

Stefan Müller

**Strukturen und Stabilitäten von  
Phosphasilenen, Phosphagermenen und  
Phosphastannenen**

**MASTERARBEIT**

zur Erlangung des akademischen Grades eines  
Master of Science

der Studienrichtung Master Chemie  
erreicht an der

Technischen Universität Graz

Betreuerin: Assoc.Prof. DI Dr. techn. Michaela Flock  
Institut für Anorganische Chemie

2011



„Aber beim Universum bin ich mir nicht ganz sicher.“ - Einstein

Deutsche Fassung:  
Beschluss der Curricula-Kommission für Bachelor-, Master- und Diplomstudien vom 10.11.2008  
Genehmigung des Senates am 1.12.2008

## EIDESSTÄTLICHE ERKLÄRUNG

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen/Hilfsmittel nicht benutzt, und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommene Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Graz, am .....

.....  
(Unterschrift)

Englische Fassung:

## STATUTORY DECLARATION

I declare that I have authored this thesis independently, that I have not used other than the declared sources / resources, and that I have explicitly marked all material which has been quoted either literally or by content from the used sources.

.....  
date

.....  
(signature)

## Kurzfassung

Ungesättigte Verbindungen zwischen Elementen der 14. und 15. Gruppe besitzen durch die Doppelbindung und das einsame Elektronenpaar am Gruppe 15 Element zwei reaktive Stellen im Molekül.

Einige Phosphasilene, Phosphagermene und Phosphastannene konnten in den letzten Jahren erfolgreich synthetisiert werden. Durch die Elektronegativitätsdifferenz zwischen Si/Ge/Sn und P sind die Bindungen sehr polar und haben damit erhöhte Reaktivität. Die Stabilisierung erfolgt für gewöhnlich über sterisch anspruchsvolle Substituenten.

Im Rahmen dieser Masterarbeit wurden Substanzen mit der allgemeinen Formel  $R-P=Si/Ge/Sn-R'_2$  mit  $R, R' = H, Me, SiMe_3$  und Phenyl mittels computerchemischer Berechnungen auf dem Niveau der Dichtefunktionaltheorie (B3-LYP) und mittels eines Triple- $\zeta$  Basissatzes untersucht. Besonders interessant ist dabei die Stabilität gegenüber Dimerisierung und Komplexierung mit  $W(CO)_5$  in Abhängigkeit der verwendeten Substituenten.

Alle Strukturen wurden bezüglich ihrer spektroskopischen Eigenschaften (IR, Raman, NMR, UV) voll charakterisiert, um eine leichtere Identifizierbarkeit bei experimentellen Messungen zu gewährleisten. Die Dimerisierung stellt sich als energetisch am günstigsten dar. Über die in der Gasphase weniger favorisierte Komplexbildung lässt sich Regioselektivität für Folgereaktionen erreichen.

## Abstract

Unsaturated compounds containing a double-bond between pnictides and higher group 14 elements have two reactive sites: the mentioned double bond and the lone pair at the group 15 element.

Some phosphasilenes, phosphagermenes and phosphastannenes have been successfully synthesized in the past. Due to the difference of electronegativity between Si/Ge/Sn and P, these bonds show high polarity and therefore higher reactivity. Sterically demanding substituents are able to provide a certain amount of stabilization.

In the course of this master thesis substances with the general formula  $R-P=Si/Ge/Sn-R'_2$ , ( $R,R' = H, Me, SiMe_3, Ph$ ) have been investigated via computational chemistry, e.g. calculations at the level of density functional theory. The hybrid functional B3-LYP has been used together with Ahlrichs def2-basis sets. The stability versus dimerization as well as the formation of complexes with  $W(CO)_5$  in correlation with the size of the substituents is of special interest.

All structures are fully analyzed regarding their spectroscopic attributes (IR, Raman, NMR, UV) to provide a basis for experimental measurements. The formation of dimers proves to be energetically more favorable than the complexation reaction. The formation of the complex could however lead to improved regioselectivity of follow-up reactions.

# Danksagung

Großer Dank geht an meine Betreuerin Dr. Michaela Flock, die mein Interesse für das chemische Rechnen endgültig entfesselt hat, mir immer mit Rat, Tat und Ideen zur Seite stand und mir gleichzeitig die nötigen Freiheiten gegeben hat, den Arbeitsalltag nach meinen eigenen Wünschen zu gestalten.

Für bestmögliche Kollegialität und gutes Arbeitsklima werden Bürokollegen des Raumes 5110, die Mitglieder der Arbeitsgruppe Uhlig/Flock/Fischer und die gesamte Besatzung des Instituts für Anorganische Chemie verantwortlich gemacht.

Für 25 Jahre geprägt von Unterstützung jedes auch noch so absurden Planes, Rückhalt in jeder erdenklicher Situation, zeitweiser Halb- bis Vollpension, finanzieller Absicherung und zinsfreier Kredite, und nicht zuletzt einer ganz akzeptablen Erziehung: Danke Familie.

Für emotionale Freudentänze, Bereicherung meiner nichtchemischen Welt und Liebe ganz generell: Danke Svenja.

Stefan Müller  
Graz, August 2011

# Inhaltsverzeichnis

<b>Danksagung</b>	<b>iv</b>
<b>Inhaltsverzeichnis</b>	<b>vii</b>
<b>Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>viii</b>
<b>1 Einleitung und Ziele</b>	<b>1</b>
<b>2 Theoretische Grundlagen</b>	<b>4</b>
<b>2.1 Überblick über Methoden der Quantenchemie</b> . . . . .	<b>4</b>
<b>2.2 Dichtefunktionaltheorie</b> . . . . .	<b>5</b>
2.2.1 Generelles . . . . .	5
2.2.2 Die Hohenberg-Kohn Theoreme . . . . .	6
2.2.3 Die Kohn-Sham Methode . . . . .	7
2.2.4 Abschätzungsmethoden für die Austausch-Korrelations-Energie .	9
<b>2.3 Basissätze</b> . . . . .	<b>13</b>
2.3.1 Orbitaltypen . . . . .	13
2.3.2 Größe des Basissatzes . . . . .	14
2.3.3 Split-Valence Basissätze . . . . .	16
2.3.4 Polarisationsfunktionen . . . . .	16
2.3.5 Diffuse Funktionen . . . . .	17
2.3.6 Effective Core Potentials (ECPs) . . . . .	17
<b>2.4 Ablauf einer DFT-Rechnung</b> . . . . .	<b>18</b>
2.4.1 Genereller Ablauf . . . . .	18
2.4.2 Optimierungen . . . . .	18
2.4.3 Frequenzrechnungen . . . . .	19
2.4.4 Nuclear Magnetic Resonance (NMR)-Rechnungen . . . . .	20
<b>3 Nomenklatur</b>	<b>22</b>

<b>4</b>	<b>Details der Berechnungen</b>	<b>23</b>
4.1	Programme . . . . .	23
4.2	Basissätze . . . . .	23
4.3	Funktional . . . . .	24
4.4	Berechnung der NMR-Spektren . . . . .	25
<b>5</b>	<b>Ergebnisse</b>	<b>26</b>
5.1	Geometrien . . . . .	26
5.1.1	Monomere . . . . .	28
5.1.2	Phosphorgebundene Komplexe . . . . .	31
5.1.3	$\eta^2$ -Komplexe . . . . .	36
5.1.4	Dimere . . . . .	36
5.2	Freie Reaktionsenergien . . . . .	40
5.3	Grenzorbitale . . . . .	43
5.4	Infrarot-Spektren . . . . .	50
5.5	Raman-Spektroskopie . . . . .	56
5.6	UV/VIS-Spektren . . . . .	59
5.7	NMR . . . . .	64
5.7.1	Verschiebungen des $^{29}\text{Si}$ -Kerns . . . . .	64
5.7.2	Verschiebungen des $^{31}\text{P}$ -Kerns . . . . .	65
<b>6</b>	<b>Diskussion und Ausblick</b>	<b>68</b>
6.1	Diskussion . . . . .	68
6.2	Ausblick . . . . .	70
	<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>72</b>
	<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>73</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>I</b>
<b>A</b>	<b>Geometrien</b>	<b>III</b>
A.1	Silizium . . . . .	III
A.1.1	Monomere . . . . .	III



A.1.2	Komplexe koordiniert an das Phosphoratom . . . . .	XI
A.1.3	Komplexe koordiniert an die Doppelbindung . . . . .	XXI
A.1.4	Dimere . . . . .	XXXII
<b>A.2</b>	<b>Germanium</b> . . . . .	<b>XLV</b>
A.2.1	Monomere . . . . .	XLV
<b>A.3</b>	<b>Zinn</b> . . . . .	<b>LIII</b>
A.3.1	Monomere . . . . .	LIII
<b>A.4</b>	<b>W(CO)<sub>5</sub></b> . . . . .	<b>LXI</b>

# Abkürzungsverzeichnis

<b>Abb</b>	Abbildung
<b>B</b>	Beckes B88 Funktional
<b>B3</b>	Beckes 3-Parameter Hybridfunktional
<b>CGTO</b>	Contracted Gauss-Type Orbitals
<b>DFT</b>	Dichtefunktionaltheorie
<b>DZ</b>	Double Zeta Basis
<b>ECP</b>	Effective Core Potential, Pseudopotential
<b>eV</b>	Elektronenvolt
<b>GGA</b>	Generalized Gradient Approximation
<b>GTF</b>	Gauss-Typ Funktion
<b>HF</b>	Hartree-Fock (Rechnung)
<b>HOMO</b>	Highest Occupied Molecular Orbital, Höchstes besetztes Molekülorbital
<b>I</b>	Intensität
<b>IR</b>	Infrarot
<b>K</b>	Kelvin
<b>KS</b>	Kohn-Sham
<b>LDA</b>	Lokale Dichte Approximation
<b>LSDA</b>	Lokale Spin Dichte Approximation
<b>LUMO</b>	Lowest Unoccupied Molecular Orbital, Niedrigstes unbesetztes Molekülorbital
<b>LYP</b>	Korrelationsfunktional von Lee, Yang, Paar
<b>m-</b>	meta
<b>MO</b>	Molekülorbital
<b>NMR</b>	Nuclear Magnetic Resonance, Kernspinresonanz
<b>ppm</b>	Parts per Million, Teile einer Million

<b>SCF</b>	Self Consistent Field
<b>STO</b>	Slater-Typ Orbitale
<b>T</b>	Kinetische Energie (des Elektrons)
<b>TMS</b>	Tetramethylsilan
<b>TPSS</b>	Tao-Perdew-Staroverov-Scuseria-m-GGA Funktional
<b>TZ</b>	Triple Zeta Basis
<b>UV</b>	Ultraviolett
<b>V</b>	potentielle Energie
<b>VIS</b>	visible, sichtbares Licht
<b>VWN</b>	LDA Funktional von Vosko, Wilk, Nusair
$E$	Energie, Energiefunktion
$\hat{H}$	Hamiltonoperator
$\hat{T}$	Operator der kinetischen Energie
$\hat{V}$	Operator der potentiellen Energie
$\phi$	Wellenfunktion eines Orbitals
$\Psi$	Gesamtwellenfunktion des Systems
$r$	Ortskoordinaten, Abstand
$\rho$	Elektronendichte
$\nabla$	Differentialoperator
$\nabla^2$	Differentialoperator zweiter Ordnung

## Kapitel 1

# Einleitung und Ziele

In den letzten Jahren konnten einige Phosphastannene, Phosphasilene und Phosphagermene erfolgreich synthetisiert werden.<sup>1</sup>In dieser Arbeit werden Verbindungen mit R, R' = H, Me, SiMe<sub>3</sub> und Ph in allen Permutationen bezüglich ihrer Struktur und Eigenschaften quantenchemisch analysiert.

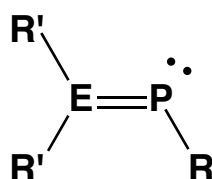


Abbildung 1.1.: Grundstruktur der in der Masterarbeit behandelten Moleküle. E = Si, Ge, Sn; R,R' = H, Me, SiMe<sub>3</sub>, Ph

Doppelbindungen zwischen Phosphor und höheren Gruppe 14 Elementen gehören zu den weniger untersuchten Verbindungen in der Chemie. Ungesättigte Bindungen von Phosphor an Silizium<sup>2</sup>, Germanium<sup>3</sup> und Zinn<sup>4</sup> sind schon seit rund 20 Jahren bekannt, aber vor allem die beiden höheren Homologen spannen ein Feld auf, das, vor allem experimentell, noch weitgehend unerforscht ist. Gemeinsam haben alle drei Arten der Bindung die Stabilisierung durch große Substituenten wie 2,4,6-Triisopropylphenyl oder Mesityl-Derivate.

V. Y. Lee et. al.<sup>5</sup> synthetisierten diese Strukturen, mit Bu<sub>2</sub>MeSi-Substituenten am Gruppe 14 Element und einer Mes\*-Gruppe (2,4,6-<sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>) am Phosphor. Vor kurzem haben Driess et. al. ein Phosphasilen mit je einem

(SiMe<sub>3</sub>)-Substituenten am Phosphor und am Silizium sowie einem größeren, zweizähligen Stickstoffliganden realisiert<sup>6</sup> und weiter auch gezeigt, dass Dimerisierung (in diesem Fall unter Abspaltung der (SiMe<sub>3</sub>)-Gruppen) eine durchaus mögliche Folgereaktion ist.

Es gibt sehr wenige Daten zu kleineren Molekülen dieser Art, kleinere Substituenten sind aber von speziellem Interesse, da diese, im Gegensatz zu sperrigen Substituenten, die funktionellen Gruppen der Verbindungen für Folgereaktionen nicht komplett abschirmen. Eine Möglichkeit der Stabilisierung von kleineren Verbindungen wäre durch eine Komplexierung mit Übergangsmetallen denkbar, entweder über das freie Elektronenpaar des Phosphors oder die  $\pi$ -Bindung zwischen Phosphor und Gruppe 14 Element.

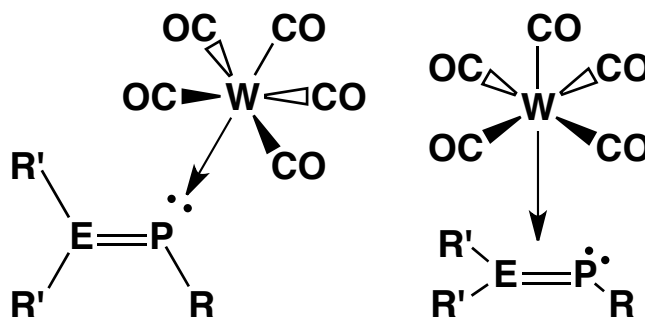


Abbildung 1.2.: Die zwei möglichen Koordinationsstellen des Wolframkomplexes

Die Stabilisierung durch einen Wolframkomplex W(CO)<sub>5</sub>, der an diesen zwei verschiedenen Stellen im Molekül koordinieren kann und der Vergleich zur Dimerisierung sind chemisch besonders interessant. Die Substituenten am Phosphor und am Element der 14. Gruppe werden in allen möglichen Kombinationen berechnet, um klare Aussagen über Trends von Eigenschaften und Geometrieaspekten treffen zu können. Das Level der Dichtefunktionaltheorie stellt ein adäquates Mittel zur Untersuchung einer großen Anzahl von Molekülen in zufriedenstellender Qualität dar.

Für den Fall einer Synthese ausgewählter Verbindungen werden UV/VIS-, Raman- und Infrarot- und NMR-Spektren berechnet, um eine Identifikation der einzelnen Stoffe zu erleichtern. Diese Arbeit soll eine Basis für den synthetisierenden Chemiker darstellen, ein Datenset, um bei der Analyse solcher Verbindungen

dungen klare Anhaltspunkte zu geben. Besonderes Augenmerk liegt auf der Unterscheidung der einzelnen Verbindungen, ob es sich um eine komplexiertes Produkt (und wenn ja, um welches) handelt, oder doch um das Dimer der Grundverbindung.

## Kapitel 2

# Theoretische Grundlagen

Diese Einführung basiert auf Ira N. Levines "Quantum Chemistry"<sup>7</sup> mit Ergänzungen aus Peter W. Atkins' "Physikalische Chemie"<sup>8</sup> und Attila Szabos und Neil S. Ostlunds "Modern Quantum Chemistry"<sup>9</sup>.

### 2.1. Überblick über Methoden der Quantenchemie

Das Aushängeschild der Quantenchemie ist praktisch seit dem Postulat durch den Wiener Erwin Schrödinger die Schrödingergleichung:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (2.1)$$

Seit der Begründung der Quantenmechanik und ausgehend von obiger Gleichung, wurden im vorigen Jahrhundert eine Reihe von verschiedenen Methoden entwickelt, um Substanzen auf atomarer Ebene zu simulieren. Die Zentralaufgabe ist die Ermittlung der Energieeigenwerte  $E$  über das Wirken des Operators  $\hat{H}$  auf die das System beschreibende Wellenfunktion  $\Psi$ . Das Spektrum dies zu bewerkstelligen ist ein vielfältiges; die einfachsten der Methoden basieren auf dem recht simplen Ansatz, jedes Atom durch ein Kraftfeld zu beschreiben und die Wirkung der Kraftfelder aufeinander zu simulieren. Als bis dato bekannteste Methode gilt die Hartree-Fock Self-Consistent Field (HF-SCF) Rechnung, die Wellenfunktionen eines Elektrons unter Mittelung aller anderer Elektronen zu einem Energieminimum optimiert. Zu den aufwändigsten Varianten der Simulation gehört zum Beispiel die Full-CI Rechnung (Configura-

tion Interaction), die alle möglichen Elektronenkonfigurationen berücksichtigt, und sogenannte Coupled-Cluster Rechnungen.

Die Methode der Wahl für diese Arbeit ist die Dichtefunktionaltheorie, die, bezogen auf das behandelte Problem, einige Vorteile gegenüber den zuvor genannten Methoden hat (weitaus geringe Rechenkosten, also benötigte Rechenzeit, bei akzeptabel guten Ergebnissen) und generell derzeit als Standardmethode für quantenchemische Untersuchungen gilt. Die Basis dieser Methode ist das Finden der realen Elektronendichte eines Systems, aus der dann die Kohn-Sham-Wellenfunktion errechnet wird.

## 2.2. Dichtefunktionaltheorie

### 2.2.1. Generelles

Der Hamiltonoperator  $\hat{H}$  aus Gleichung (2.1) ist in zwei Teile zerlegbar, den Operator für die kinetische Energie  $\hat{T}$  und jenen für die potentielle Energie  $\hat{V}$ :

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} \quad (2.2)$$

Die Bewegungen der Elektronen ist im Vergleich zu jenen der Kerne bei weitem schneller. Dies ist mit den großen Unterschieden in der Masse (Faktor 1000) erklärbar. Auf Grund dieses großen Unterschiedes ist die Vereinfachung legitim, nur die Energietherme der Elektronen zu behandeln und Kern-Kern Wechselwirkungen zu vernachlässigen.  $\hat{T}$  behandelt also die kinetische Energie der Elektronen und  $\hat{V}$  die potentiellen Energien der Elektronen innerhalb des Systems. Daraus ergibt sich, dass auch die Energie die Summe von Einzelbeiträgen ist, also

$$E = T + V \quad (2.3)$$

Den Anteil der potenziellen Energien kann man durch drei Einzelkomponenten ausdrücken ( $V_{ee}$ ,  $V_{Ke}$  und  $V_{XC}$ ).  $V_{ee}$  repräsentiert die durch gegenseitige Abstossung der Elektronen,  $V_{Ke}$  kommt durch die Anziehung von Elektronen und Atomkernen zustande,  $V_{XC}$  steht für restliche Beiträge durch Korrelation und Austausch von Elektronen.



Eine Wellenfunktion, die einen Zustand im System beschreiben soll, muss eine Eigenfunktion des Hamiltonoperators sein, um diese Gleichung zu erfüllen und damit einen Energiewert zu liefern. Zusammen mit der oben beschriebenen Spaltung des Operators der potenziellen Energie würde sich so für den Grundzustand  $E_0$  im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie zum Beispiel gelten

$$\hat{H}\Psi_0^{KS} = E_0\Psi_0^{KS} \quad (2.4)$$

und dementsprechend

$$\begin{aligned} (\hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{Ke} + \hat{V}_{XC})\Psi_0^{KS} = \\ (T_0 + V_{0,ee} + V_{0,Ke} + V_{0,XC})\Psi_0^{KS} \end{aligned} \quad (2.5)$$

### 2.2.2. Die Hohenberg-Kohn Theoreme

Das Fundament, auf dem die Dichtefunktionaltheorie (DFT) gebaut ist, ist ein inzwischen fast 100 Jahre altes. So wurden Elektronen in Atomen schon seit den 1920er Jahren von Thomas und Fermi durch eine statistische Verteilung und damit gewissermaßen mit einer Dichte beschrieben. Die eigentliche Geburtsstunde der modernen Dichtefunktionaltheorie schlug mit der 1964 von Hohenberg und Kohn<sup>10</sup> verfassten Publikation mit dem Titel "Inhomogeneous Electron Gas". Das erste hier postulierte Theorem besagt, dass die Energie des Zustands als Funktional der korrespondierenden Elektronendichte ausgedrückt werden kann. Für den Grundzustand gilt also

$$\begin{aligned} E_0 = E_v[\rho_0(r)] = \bar{T}[\rho_0(r)] + \bar{V}_{Ke}[\rho_0(r)] + \\ \bar{V}_{ee}[\rho_0(r)] + \bar{V}_{XC}[\rho_0(r)] \end{aligned} \quad (2.6)$$

$E_v[\rho(r)]$  zeigt neben der Abhängigkeit der Energie von der Elektronendichte (und den Koordinaten  $r$ ) noch einen anderen wichtigen Punkt:  $v$ .  $v$  steht für die Korrelation der Elektronendichte zum äußeren Potenzial. Der Ausdruck "äußeres Potenzial" bezieht sich hierbei auf die Quelle des Potenzials, nämlich

die Atomkerne, die verständlicherweise außerhalb des Elektronensystems liegen. Die Schrödingergleichung wird in Simulationen für fixierte Koordinaten der Kerne gelöst, womit  $v$  keine Funktion der Kernkoordinaten, sondern nur von der Position des Elektrons abhängig ist. Das zweite zugehörige Theorem macht den ersten Teil praktikabel; das Hohenberg-Kohn-Variationstheorem besagt, dass eine Näherung an die reale Elektronendichte eine Minimierung der Energie mit sich bringt, also die wahre Elektronendichte das Energieminimum ergibt. Weiters gibt es für jedes äußere Potenzial genau eine wahre Elektronendichte. Ausgehend davon heißt das, dass es grundsätzlich möglich ist, Eigenschaften, allen voran die Energie, des Moleküls mit der Optimierung der Elektronendichte zu berechnen, ohne die eigentliche Wellenfunktion zu kennen (eine Voraussetzung bei HF-SCF).

### 2.2.3. Die Kohn-Sham Methode

Die Hohenberg-Kohn-Theoreme besagen, dass es möglich ist, die Grundzustandseigenschaften eines Moleküls zu berechnen, nicht aber, wie das in der Praxis realisiert werden kann. Erst der im darauf folgendem Jahr erschienene Übersichtsartikel mit dem Titel "Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects" von W. Kohn und L.J. Sham<sup>11</sup> gab dafür Ideen. Der Denkansatz war folgender: Es wird ein fiktives Referenzsystem  $s$  angenommen, in dem keinerlei Elektronen interagieren, aber das dasselbe äußere Potenzial und damit die selbe Elektronendichte wie das reale System besitzt. Der Hamiltonoperator in atomaren Einheiten für ein solches System ist:

$$\hat{H}_s = \sum_{i=1}^n \left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + v_s(r_i) \right] \equiv \sum_{i=1}^n \hat{h}_i^{KS} \quad (2.7)$$

also für die einzelnen Energieorbitale

$$(\hat{h}_i^{KS}) \phi_i^{KS} = \varepsilon_i \phi_i^{KS} \quad (2.8)$$

mit

$$\rho = \sum_{i=1}^n |\phi_i^{KS}|^2 \quad (2.9)$$

$\phi_i^{KS}$  notiert dabei die sogenannten Kohn-Sham-Orbitale, die abgesehen davon, dass die Summe ihrer Quadrate die Elektronendichte ergeben, nach derzeitigem Wissensstand keinerlei physikalische Bedeutung haben. Generell dienen Orbitalenergien  $\varepsilon_i$ , im Gegensatz zu den Orbitalen der HF-SCF Rechnung, nicht zur Bestimmung der Ionisationspotenziale, wobei darüber aktuell diskutiert wird. Auch sind die Orbitalenergien von HF und DFT Rechnungen nicht vergleichbar. Die Ausnahme zu beiden Aussagen stellt das höchste besetzte Molekülorbital dar ( $\varepsilon_{HOMO}$ ).

$v_s(r_i)$  aus 2.7 setzt sich aus mehreren Termen zusammen, wie auch schon in Gleichung (2.6) explizit ausgedrückt:

$$v_s(r_i) = v_{Ke}(r_i) + \int \frac{\rho(r_j)}{|r_i - r_j|} + V_{XC} \quad (2.10)$$

$v_{Ke}(r_i)$  bzw.  $\int \frac{\rho(r_j)}{|r_i - r_j|}$  stehen dabei für die nur von den Elektronenkoordinaten abhängige Kern-Elektron Anziehung bzw. für die von  $r_i$  und  $r_j$  abhängige Elektron-Elektron Abstoßung. Diese ersten zwei Terme bilden den Hauptteil der zu errechnenden Energiebeiträge, aber auch der Term für die Austausch-Korrelation  $V_{XC}$  ist von speziellem Interesse. Er ist vergleichsweise schwierig zu berechnen bzw. abzuschätzen, hat aber einen relativ kleinen Anteil an der Gesamtenergie. Eine möglichst gute Abschätzung von  $V_{XC}$ , wenn möglich mit nicht allzu hohen Kosten, ist deshalb für ein möglichst gutes Ergebnis der DFT-Rechnung essentiell.  $V_{XC}$  wurde als Ableitung der Austausch-Korrelations-Energie nach der Elektronendichte gefunden:

$$V_{XC} = \frac{\delta E_{XC}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (2.11)$$

Wie aus Gleichung 2.11 ersichtlich, ist  $E_{XC}$  ein Funktional der Elektronendichte, die wie schon zuvor erwähnt, eine Funktion der Koordinaten  $x, y$  und  $z$  ist. Also ist das Austausch-Korrelations-Potenzial nur von der Änderung der Austausch-Korrelations-Energie mit dem Ort abhängig. Die Problematik dabei ist, dass die korrekte Form des Funktionals  $E_{XC}$  nicht bekannt ist. Es gibt nun mehrere verschiedene Methoden, um dieses Funktional abzuschätzen. Die nächsten Kapitel sollen einen Überblick über die verschiedenen Möglichkeiten geben.

## 2.2.4. Abschätzungsmethoden für die Austausch-Korrelations-Energie

### 2.2.4.1. Local Density Approximation, LDA

Hohenberg und Kohn haben gezeigt, dass schon ein recht einfacher Zugang zum Erfolg führen kann. Unter der Voraussetzung, dass  $\rho(r)$  sehr langsam mit Änderung des Ortes variiert, kann man die Austausch-Korrelations-Energie eines Systems als Integral ausdrücken, welches nur von der Elektronendichte  $\rho(r)$  und der Austausch-Korrelations-Energie eines Elektrons  $\varepsilon_{XC}(\rho)$  in einem fiktiven, homogenen Elektronengas mit der gleichen Dichte  $\rho(r)$  abhängt.

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}(\rho) dr \quad (2.12)$$

Man kann zeigen, dass  $\varepsilon_{XC}(\rho)$  als Summe der Austauschenergie  $\varepsilon_X(\rho)$  und der Korrelationsenergie  $\varepsilon_C(\rho)$  ausgedrückt werden kann. Für dieses fiktive System mit homogenem Elektronengas kann man  $\varepsilon_X(\rho)$  wie in Gleichung 2.13 ausdrücken.

$$\varepsilon_X(\rho) = -\frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} [\rho(r)]^{\frac{1}{3}} \quad (2.13)$$

Für die gesamte Austauschenergie gilt:

$$E_X^{LDA}(\rho) = \int \rho(r) \varepsilon_X(\rho) dr = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \int [\rho(r)]^{\frac{4}{3}} dr \quad (2.14)$$

Die Korrelationsenergie  $\varepsilon_C(\rho)$  ist schwieriger zu bestimmen; zur Bestimmung haben Vosko, Wilk und Nusair (VWN) recht komplizierte Funktionen der Elektronendichte errechnet.<sup>12</sup> In dieser Ausführung der LDA, auch nach den Namensgebern als VWN bekannt, wird  $\varepsilon_C(\rho)$  manchmal als  $\varepsilon_C^{VWN}(\rho)$  bezeichnet. Es gibt noch einige andere Varianten zur Bestimmung von  $\varepsilon_C(\rho)$ , die zu unterschiedlichen Ergebnissen führen, beispielsweise CP (Cole-Perdew) und PW (Perdew-Wang).

#### 2.2.4.2. Local Spin Density Approximation

DFT-Rechnungen, die nicht von geschlossenen Schalen und damit nicht nur von gepaarten Elektronen ausgeht, nennt man spin-DFT-Rechnungen. Die Local Density Approximation wird zur Local Spin Density Approximation "LSDA" und liefert vor allem für Moleküle, die Nahe an der Dissoziation stehen oder unter Umständen keinen Singlett-Grundzustand (Beispiel Sauerstoff-Molekül O<sub>2</sub>, Triplett-Grundzustand) besitzen, weit bessere Ergebnisse als LDA. So ist die Austausch-Korrelations-Energie  $E_{XC}$  hier ein Funktional von zwei Parametern: der Dichte der Spin- $\alpha$ -Elektronen und der Dichte der Spin- $\beta$ -Elektronen.

$$E_{XC}^{LSDA} = E_{XC}^{LSDA}[\rho_\alpha, \rho_\beta] \quad (2.15)$$

Für Systeme, die gleich viele Spin- $\alpha$ - wie Spin- $\beta$ -Elektronen besitzen, ist LSDA mit LDA äquivalent.

Die Einleitung von Kapitel 2.2.4.1 beinhaltet auch schon die große Problematik von LDA und LSDA: die Annahme, dass sich die Elektronendichte nur langsam mit dem Ort ändert, ist sehr realitätsfremd. Es braucht daher andere, bessere Abschätzungen von  $V_{XC}$  und damit von  $E_{XC}$ , um Ergebnisse zu liefern, die mehr als die Minimalansprüche befriedigen. Ein Schritt in diese Richtung ist,

nicht nur die Elektronendichte zu verwenden, sondern auch die Änderung derselbigen.

### 2.2.4.3. Generalized Gradient Approximation

Die Generalized Gradient Approximation (GGA) ist eine Weiterentwicklung der LDA und erweitert sie insofern, als dass auch die erste Ableitung der Elektronendichte berücksichtigt wird. Die zuvor aufgestellte Bedingung, dass sich die Elektronendichte nur langsam ändern darf, wird damit obsolet.

$$E_{XC}^{GGA} = E_{XC}^{GGA}[\rho_\alpha, \rho_\beta, \nabla\rho_\alpha, \nabla\rho_\beta] \quad (2.16)$$

Wie bei der LDA kann  $E_{XC}^{GGA}$  wieder als Summe von Austausch- und Korrelationsenergie ausgedrückt werden. Es gibt einige unterschiedliche, teils mit empirischen Daten optimierte Funktionale, die komplexere Formen annehmen. Als Beispiel hierfür soll Beckes B88-Austauschfunktional (auch B, B<sub>x</sub>88 genannt) dienen:

$$E_X^{B88} = E_X^{LSDA} - b \sum_{\sigma=\alpha,\beta} \int \frac{(\rho^\sigma)^{\frac{4}{3}} A_\sigma^2}{1 + 6bA_\sigma \ln[A_\sigma + (A_\sigma^2 + 1)^{\frac{1}{2}}]} dr \quad (2.17)$$

mit

$$E_X^{LSDA} = -\frac{3}{4} \left(\frac{6}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \int [(\rho^\alpha)^{\frac{4}{3}} + (\rho^\beta)^{\frac{4}{3}}] dr \quad (2.18)$$

und

$$A_\sigma = \frac{|\nabla\rho^\sigma|}{(\rho^\sigma)^{\frac{4}{3}}} \quad (2.19)$$

$b$  ist ein empirischer, durch Näherung an vergleichbare Hartree-Fock-Rechnungen bestimmter, Parameter.  $\sigma$  steht als Index für die beiden Ausrichtungen des Elektronenspins,  $\alpha$  und  $\beta$ .

Verschiedene Näherungen für Austausch- und Korrelationsenergien können miteinander kombiniert und dann als Kombination der beiden Beträge darge-

stellt werden. So steht BLYP zum Beispiel für die Verwendung des oben genannten Funktionals in Verbindung mit dem von Lee, Yang und Paar entwickelten Funktional zur Bestimmung von  $E_C$ . Es gibt auch Funktionale, die für beide Energieterme verfügbar sind, wie PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) oder PW91 (Perdew-Wang 1991). Größenordnungsmäßig ist  $E_X$  im einstelligen und  $E_C$  im Sub-Prozent Bereich der Gesamtenergie anzusiedeln.

#### 2.2.4.4. meta-Generalized Gradient Approximation, m-GGA

Die logische Weiterführung von GGA ist auch die Berücksichtigung der zweiten Ableitung der Elektronendichte. Für die meisten m-GGA Funktionale ist es aber üblich, stattdessen die zweite Ableitung der Kohn-Sham-Orbitale als erweiternden Faktor zu benutzen.

$$\tau_\sigma = \frac{1}{2} \sum_i |\nabla \theta_{i\alpha}^{KS}|^2, \sigma = \alpha, \beta \quad (2.20)$$

Bekannte Vertreter sind Beckes B98-Funktional und TPSS (Tao-Perdew-Staroverov-Scuseria).

#### 2.2.4.5. Hybridfunktionale

Hybridfunktionale sind die mit Abstand populärsten Funktionale der DFT-Rechnung in den letzten Jahren. Nicht zuletzt wurden auch sämtliche Rechnungen dieser Arbeit mit einem solchen durchgeführt. Wie der Name vermuten lässt, handelt es sich um Mischfunktionale; es wird die aus Hartree-Fock Rechnungen exakt bestimmbare Austauschenergie zu den Energien  $E_X^{GGA}$  und  $E_C^{GGA}$  aus (m-)GGA Funktionalen hinzugefügt.

$$\begin{aligned} E_X^{hybrid} = & (1 - a_{X,GGA} - a_{X,HF}) E_X^{LSDA} + a_{X,GGA} E_X^{GGA} \\ & + a_{X,HF} E_X^{HF} + (1 - a_{C,GGA}) E_C^{LSDA} + a_{C,GGA} E_C^{GGA} \end{aligned} \quad (2.21)$$

Aus dem grundsätzlichen Aufbau für  $E_X^{hybrid}$  ergeben sich viele verschiedene Gewichtungen für die Vorfaktoren  $a$  im Bereich von 0-1. Je nachdem, welches

Funktional verwendet wird, ändern sich sowohl diese Vorfaktoren als auch die verwendeten GGA-Funktionale. Für Beckes B3 (3-Parameter) Funktional gilt beispielsweise  $E_X^{GGA} = E_X^{B88}$ , für  $E_C^{LSDA} = E_C^{VWN}$  und für  $E_C^{GGA} = E_C^{LYP}$ . Die Gewichtungsfaktoren  $a$  können auch mit der Implementierung in verschiedenen Programmen leicht variieren.

Die einzelnen Parameter werden von Funktional zu Funktional mit der Optimierung an Testsets bestimmt. Es gibt auch Funktionale, die für spezielle Anwendungen, wie zum Beispiel zur Bestimmung von Reaktionsbarrieren, optimiert worden sind. Man kann Hybridfunktionale unter Verwendung von MP2 (Møller-Plesset Störungstheorie) Rechnungen zu Doppel-Hybridfunktionalen erweitern, hier wird darauf aber nicht genauer eingegangen. Neben B3-LYP zählen PBE0 und TPSSh (jeweils die Hybridvarianten ihrer GGA/m-GGA Analoge) zu bekannten Hybridfunktionalen, als Vertreter der Doppel-Hybridfunktionale sei Stefan Grimmes B2-PLYP genannt. Kriterien zur Auswahl des Funktionals sind in Sektion 4.3 zu finden.

## 2.3. Basissätze

### 2.3.1. Orbitaltypen

Zur Berechnung müssen Orbitale in Atomen und folglich auch in Molekülen mathematisch beschrieben werden. Dies passiert durch Linearkombination von Funktionen, die das zu beschreibende Orbital  $\phi$  möglichst gut repräsentieren sollen.

$$\phi = \sum_i c_{ri} \chi_r \quad (2.22)$$

Orbitale, die auf Slater-Funktionen  $\chi$  (Slater Type Orbitals, STOs) basieren, beschreiben den Orbitalverlauf mit den Raumkoordinaten gut. Durch Kombination von einzelnen STOs, deren Zentrum auf den einzelnen Atomen liegt, können Molekülorbitale gebildet werden (Linear Combination of Atomic Orbitals, LCAO-Ansatz). Ein STO hat die Form

$$\chi_{i,j,k}^{SLATER} = N x^a y^b z^c e^{-\xi r} \quad (2.23)$$



wobei  $N$  eine Normalisierungskonstante ist, und die Summe von  $i$ ,  $j$  und  $k$  die Drehimpulsquantenzahl gibt.  $\xi$  gibt den Abfall des Orbitals mit Abstand zum Kern an; kleine Werte ergeben dabei eine weitläufige Funktion.

Die Problematik mit diesem Typ kommt zum Vorschein, sobald mehr als 3 Atome im Molekül vorhanden sind. Zur Berechnung von Elektron-Elektron Wechselwirkung müssen 4-Zentren Integrale ausgewertet werden, was ein sehr kostenintensiver Schritt ist.

Dieses Problem kann durch die Verwendung von Gauss-Typ Funktionen (GTFs) umgangen werden.

$$\chi_{i,j,k}^{GAUSS} = N x^a y^b z^c e^{-\xi r^2} \quad (2.24)$$

Integrale wie in Gleichung 2.25 werden durch den Fakt, dass das Produkt zweier Gauss-Funktionen wieder eine Gauss-Funktion ist, von einem maximal vier-Zentren auf ein zwei-Zentren Integral reduziert.

$$V_{ee} = \iint \frac{\chi_r^*(1)\chi_s(1)\chi_t^*(2)\chi_u(2)}{r_{12}} dv_1 dv_2 \quad (2.25)$$

Nun haben Gaussfunktionen durch den quadratischen Term im Exponenten (siehe Gleichung 2.24) in Kernnähe nicht das gewünschte Verhalten. Eine Lösung dieses Problems ist, mehrere Gaussfunktionen (zu Contracted Gauss-Type Orbitals, CGTO) linear zu kombinieren, um eine Slater Funktionen zu beschreiben. In Summe müssen also mehr Integrale ausgewertet werden. Trotzdem ist der Zeitgewinn durch das Reduzieren der Komplexität der Integrale ein größerer als der Zeitverlust durch die größere Anzahl der Integrale.

### 2.3.2. Größe des Basissatzes

Die Größe des Basissatzes ist nach unten hin klar begrenzt. Die kleinste zur Beschreibung eines Atom taugliche Größe wird Minimalbasis genannt. Dabei werden für jedes Orbital genau so viele STOs (oder CGTOs, die die STOs

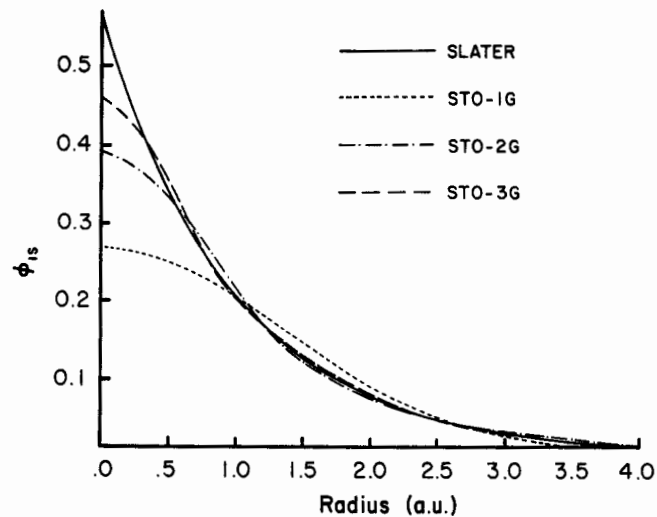


Abbildung 2.1.: Vergleich der Form von Slater- und Gaussfunktionen. Das  $n$  in STO- $n$ G beschreibt die Anzahl der verwendeten Gauss-Funktionen. Aus Attila Szabos "Modern Quantum Chemistry"<sup>9</sup>

annähern), wie Orbitale von der Periode besetzt werden, benötigt. Beispielsweise wäre die Minimalbasis für ein Wasserstoffatom ein 1s-Orbital, für Kohlenstoff sind es bereits fünf (1s, 2s, 2p<sub>x</sub>, 2p<sub>y</sub>, 2p<sub>z</sub>) und für Schwefel neun (1s, 2s, 2p<sub>x</sub>, 2p<sub>y</sub>, 2p<sub>z</sub>, 3s, 3p<sub>x</sub>, 3p<sub>y</sub>, 3p<sub>z</sub>).

Basissätze, die doppelt so viele Funktionen wie der Minimalbasissatz beinhaltet, wird Double- $\zeta$  (DZ) genannt, mit dreifachen Funktionen Triple- $\zeta$  (TZ), und so weiter: (Quadrupel- $\zeta$  QZ, 5Z, 6Z). Theoretisch ist es möglich, unbegrenzt viele Funktionen zur Beschreibung der Orbitale zu verwenden, die limitierende Komponente ist hier die Computerinfrastruktur. Während für aufwendige Post-Hartree-Fock Methoden 5Z und 6Z Basissätze durchaus noch eine Daseinsberechtigung haben und ein Unterschiede zu beobachten sind, bewegt man sich bei DFT-Rechnungen schon mit einem TZ-Basissatz bei den Geometrien am so genannten Basissatzlimit. Das heißt, eine Vergrößerung auf QZ würde keine nennenswerte Veränderung der Geometrien mit sich bringen. Für einige der berechneten Eigenschaften könnten mit einem größeren Basissatz bessere Ergebnisse erzielt werden, eine TZ-Basis stellt aber einen guten Kompromiss zwischen Kosten und Qualität der Ergebnisse dar.

### 2.3.3. Split-Valence Basissätze

Einen Kompromiss zwischen Rechenaufwand und Genauigkeit stellen Split-Valence Basissätze dar. Hier werden alle inneren Schalen mit einem Minimalbasissatz beschrieben, nur die äußerste, die Valenzschale, wird mit mindestens DZ beschrieben. Split-Valence Basissätze werden mit einem zusätzlichen V gekennzeichnet, das der Bezeichnung für die Größe vor- oder nachgestellt ist, nur DZV wird als simples SV (Split-Valence) bezeichnet. Eine TZV-Basis für Kohlenstoff beinhaltet somit 13 Basisfunktionen (1s, 3x(2s, 2p<sub>x</sub>, 2p<sub>y</sub>, 2p<sub>z</sub>)), im Vergleich zu 15 Basisfunktionen (auch 1s wird durch 3 Funktionen ausgedrückt) eines TZ-Satzes. Bei Kohlenstoff ist diese Maßnahme noch eine recht kleine, da sich nur die Funktionen des 1s-Orbitals ändern. Je höher die Hauptquantenzahl des Atoms ist, desto drastischer ist jedoch der Unterschied. Beispielsweise ergibt sich für Germanium ein Unterschied von 54 (TZ) zu 36 (TZV) Funktionen.

### 2.3.4. Polarisationsfunktionen

Polarisation ist ein in der Realität ständig vorkommendes Phänomen, das mit der obigen Definition des Basissatzes nicht beschrieben werden kann. Am Beispiel Wasserstoff ist dies leicht zu sehen: während die bisherigen Basissätze nur kugelsymmetrische s-Orbitale vorsehen, wird sich dieses Orbital in einem realen Molekül den Umgebungsgegebenheiten anpassen und sich verformen. Um dem auch mathematisch Rechnung zu tragen, wurden Polarisationsfunktionen eingeführt, die sich durch eine um 1 höhere Drehimpulsquantenzahl als die höchste im Atom vorkommende charakterisieren. So wird ein Wasserstoffatom zusätzlich durch p-Orbitale beschrieben, dem Kohlenstoffbasissatz werden d-Orbitale hinzugefügt, und so weiter. Polarisationsfunktionen werden durch ein nachgestelltes P oder einem \* gekennzeichnet, ein Split-Valence Quadrupel- $\zeta$  Basissatz mit Polarisationsfunktionen wird also QZVP bezeichnet.

### 2.3.5. Diffuse Funktionen

Zur Beschreibung von Anionen und Atomen mit sehr hoher Elektronegativität wie z.B. Fluor ist es notwendig, die Ausdehnung des Orbitals in den Raum zu berücksichtigen. Dazu werden Funktionen mit sehr kleinem  $\zeta$ -Wert in Gleichung 2.24 in den Basissatz aufgenommen. Diese Funktionen fallen sehr langsam mit dem Abstand zum Kern ab und sind daher gut geeignet, den für diese Atomklassen wichtigen, weiter vom Kern entfernten, Bereich zu beschreiben. Denotiert werden solche Basissätze mit einem nachgestellten D(oder auch einem +), z.B. TZVPD.

### 2.3.6. Effective Core Potentials (ECPs)

Durch die bei Elementen mit höherer Ordnungszahl steigende Anzahl an Elektronen ergibt sich eine natürliche Vergrößerung des benötigten Basissatz, beispielsweise müssen bei einem Wolfram-Atom 74 Elektronen und ihre Orbitale beschrieben werden. Um den Rechenaufwand, ohne großen Verlust in der Qualität der Ergebnisse, zu verringern, kann eine in den 1930er Jahren eingeführte Methode verwendet werden. Diese basiert darauf, die kernnahen, in vollen Orbitalen befindlichen Elektronen getrennt von den Valenzelektronen zu behandeln. Diese Elektronen der inneren Schalen verändern sich nur minimal mit der chemischen Umgebung, und können daher durch ein effektives Potenzial beschrieben werden. Das Potenzial entspricht ab einem gewissen Abstand zum Kern, dem "Cut-Off-Radius", dem realen Verlauf der Potenzialkurve.

Dadurch ergeben sich einige Vorteile. Der benötigte Basissatz und die Menge an zu berechnenden Elektronen werden erheblich verkleinert, und es können relativistische Effekte, die vor allem bei größeren Kernen nicht mehr zu vernachlässigen sind, inkludiert werden. Dem gegenüber steht, dass Eigenschaften, bei denen die kernnahe Region eine wichtige Rolle spielt (wie zum Beispiel bei NMR-Rechnungen), so nicht berechnet werden können. Verwendet ein Basissatz ein ECP (auch "Pseudopotenzial"), kann das mit einem vorgestellten ecp- gekennzeichnet sein.

## 2.4. Ablauf einer DFT-Rechnung

### 2.4.1. Genereller Ablauf

Nach der Eingabe der Geometriedaten und Rechenparameter ist der erste vom Rechner durchgeführte Schritt einer DFT-Rechnung ein Abschätzen der Elektronendichte  $\rho$ , was durch Superposition von einzelnen Atomelektronendichten realisiert wird. Diese Elektronendichte wird dann, je nach verwendetem Funktional, zur Berechnung der Austausch-Korrelations-Energie  $E_{XC}$  und somit des Austauschpotentials  $V_{XC}$  (Gleichung 2.11) herangezogen. Eine Variable, die hier eine tragende Rolle spielt, ist die Größe des Gitters, an dem  $E_{XC}$  numerisch integriert wird. Über Gleichungen, die Hartree-Fock-Roothan Gleichungen der klassischen HF-Rechnung sehr ähnlich sind, lassen sich die ersten Kohn-Sham-Orbitale, beschrieben durch die Basisfunktionen des gewählten Basissatzes, berechnen. Nach Gleichung 2.9 lässt sich wieder eine neue Elektronendichte berechnen. Dieser Vorgang, der grob dem SCF-Zyklus einer HF-Rechnung entspricht, wird so lange wiederholt, bis sich weder die Elektronendichte noch die berechnete Energie signifikant ändern.

### 2.4.2. Optimierungen

Zur Bestimmung eines kritischen Punktes (Minimum, Maximum oder Sattelpunkt) auf der Energiepotenzialfläche ist es notwendig, nicht nur die Energie eines Systems zu berechnen, sondern auch die erste Ableitung, den Gradienten davon:  $\nabla E$ . Mit der Annäherung an einen kritischen Punkt geht  $\nabla E$  gegen 0. So wird die Änderung der Geometrie vom Rechenprogramm so vorgenommen, dass sich der Gradient verkleinert und schließlich gegen 0 konvergiert.

Eine Optimierung mit dem Ziel, ein Minimum auf der Potenzialfläche zu finden, kann unterschiedliche Ergebnisse liefern. Je nach dem, welche Startgeometrie verwendet wird, können verschiedene, lokale Minima (mit unterschiedlichen Konformationen) gefunden werden. Um das globale Minimum einer Struktur zu erhalten, müssen alle lokale Minima gefunden und energetisch verglichen werden.

Zur Überprüfung, um welche Art eines kritischen Punktes es sich handelt, muss eine Bestimmung der Vibrationsfrequenzen durchgeführt werden.

### 2.4.3. Frequenzrechnungen

Moleküle sind auch in ihrem Minimum gewissen Schwingungen unterworfen. Diese Schwingungen haben auch auf die Gesamtenergie des Systems Einfluss und dürfen daher für eine realistische Energieabschätzung nicht ignoriert werden. Um die korrekte Energie im Grundzustand, die Nullpunktsenergie  $E_{ZPE}$ , zu erhalten, muss somit die Energie dieser Schwingungen berechnet werden. Unter Berücksichtigung der 6 Freiheitsgrade (5 bei linearen Molekülen) und dem Fakt, dass jedes der  $N$  Atome in alle Raumrichtungen schwingen kann, gibt es  $3N - 6$  mögliche Frequenzen. Aus diesen Frequenzen ergibt sich die Energie der Schwingungen  $E_{vib}$ :

$$E_{vib} \approx \sum_{k=1}^{3N-6} \left( v_k + \frac{1}{2} \right) h\nu_k \quad (2.26)$$

Für  $v_k = 0$ , also im Grundzustand erhält man die Nullpunktsenergie  $E_{ZPE}$ , hier in der Approximation des harmonischen Oszillators:

$$E_{ZPE} \approx \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{3N-6} h\nu_k \quad (2.27)$$

Zu Berechnung der in Gleichung 2.26 und 2.27 verwendeten Frequenzen muss nach der Geometrieoptimierung die Hessematrix, also die Matrix der zweiten Ableitungen der Energie nach dem Ort, aufgestellt werden. Das ist der teuerste Schritt der gesamten Frequenzrechnung. Danach werden die Matrixelemente nach der Masse der beteiligten Atome gewichtet und ein Gleichungssystem gelöst. Als Resultat erhält man die gesuchten Frequenzen (siehe Ira N. Levines "Quantum Chemistry"<sup>7</sup> für Details). Sechs dieser Frequenzen repräsentieren die 3 Rotations- und 3 Translationsfreiheitsgrade des Moleküls.

Aus dem zuvor aufgestellten Gleichungssystem lassen sich dann auch noch die Oszillatorstärken berechnen und somit das Vibrationspektrum.

Ist die niedrigste Frequenz des Spektrums eine imaginäre, handelt es sich bei dem zuvor berechneten kritischen Punkt nicht um ein Minimum, sondern um einen Sattelpunkt erster Ordnung. Sattelpunkte zweiter Ordnung besitzen zwei imaginäre Frequenzen, dritter Ordnung drei, usw.

Mit diesen Informationen lassen sich Minima klar als solche klassifizieren. Sattelpunkte erster Ordnung sind vor allem bei der Suche nach Übergangszuständen interessant, da sich der Schwingungsmodus der Imaginärfrequenz entlang der Reaktionskoordinate bewegt.

#### **2.4.4. Nuclear Magnetic Resonance (NMR)-Rechnungen**

Dieser Abschnitt basiert auf "Essentials of Computational Chemistry", Kapitel 9.3.<sup>13</sup>

Nuclear Magnetic Resonance (NMR)-Spektren visualisieren die Abweichung der magnetischen Abschirmung eines Atoms von der einer Referenz. Diese magnetische Abschirmung ist mathematisch proportional zur zweiten Ableitung der Energieänderung zwischen den Zuständen mit vorhandenem bzw. abwesendem äußeren Magnetfeld. Während elektrische Felder auf den Operator der potentiellen Energie wirken, beeinflussen Magnetfelder den Operator der kinetischen Energie.

Dieser ist aber von den Koordinaten abhängig, also ist es notwendig, irgendwo im Molekül den Ursprung des Koordinatensystems festzulegen. Ein Magnetfeld, das von außen während eines NMR-Experiments auf ein Molekül wirkt, ist in dieser Hinsicht ortsunabhängig. Die Abhängigkeit der berechneten Shifts vom Ort bringt, außer unter ganz speziellen Bedingungen, falsche Ergebnisse. Zu diesen Bedingungen gehören entweder die Berechnung mit der exakten Wellenfunktion (was sehr selten der Fall ist, nur z.B. beim Wasserstoffatom und beim He<sup>+</sup>-Ion) oder die Verwendung eines unendlich großen Basissatzes, was in der praktischen Computerchemie nicht möglich ist.

Ein Lösungsansatz, der in den meisten Programmen enthalten und auch oft (auch in dieser Arbeit) angewendet wird, ist der GIAO-Ansatz. GIAO steht hierbei für "Gauge Invariant/Independent Atomic Orbitals" und basiert darauf, die Ortsabhängigkeit der kinetischen Energie mit den Basisfunktionen zu kompensieren, was de facto jeden berechneten Kern zum Ursprung und die Rechnung damit ortsunabhängig macht.



## Kapitel 3

# Nomenklatur

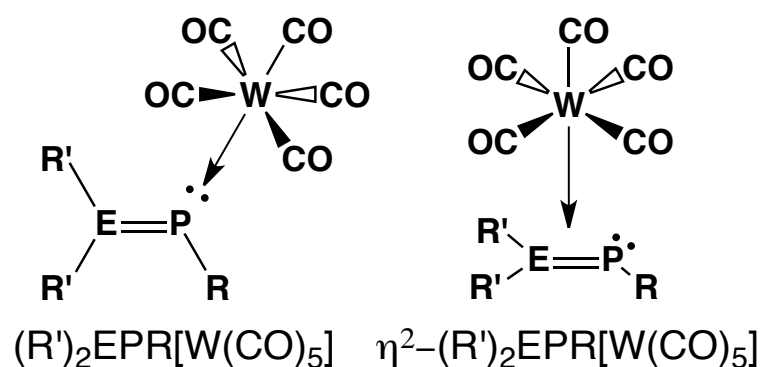


Abbildung 3.1.: Leitfaden zur Kurzschreibweise der bearbeiteten Moleküle

Die verwendete Nomenklatur der Verbindungen folgt dem grundsätzlichen Aufbau  $(R')_2EPR$ .  $(R')_2$  stellt den Substituenten am Gruppe 14-Atom E dar, P steht für Phosphor und R für den zugehörigen Substituenten. Handelt es sich bei der Verbindung um die komplexgebundene Variante, wird dem Molekülnamen  $[W(CO)_5]$  nachgestellt oder es wird im Text explizit darauf hingewiesen. Zur Unterscheidung der beiden Bindungsmöglichkeiten werden Moleküle, bei denen die Komplexierung über die  $\pi$ -Bindung und somit an P und E erfolgt, mit einem vorgestellten  $\eta^2$  gekennzeichnet, beispielsweise  $\eta^2\text{-Ph}_2\text{SiPH}$ . In Tabellen und Diagrammen wird die Bezeichnung ohne Molekülnamen verwendet, d.h.  $[W(CO)_5]$  und  $\eta^2\text{-}[W(CO)_5]$ .  $(\text{Me}_2\text{SiPH}_2)_2$  sei repräsentativ für die Schreibweise von Dimeren.

## Kapitel 4

# Details der Berechnungen

### 4.1. Programme

Die Rechnungen dieser Arbeit wurden mit Turbomole in der Version 6.3<sup>14</sup> auf dem Level der Dichtefunktionaltheorie (DFT) durchgeführt. Als Rechenmaschine diente ein Großrechner der Technischen Universität Graz basierend auf dem Debian GNU/Linux Betriebssystem. Es standen 44 Rechenknoten mit jeweils zwei Prozessoren und 2 Gigabyte Arbeitsspeicher zur Verfügung.

### 4.2. Basissätze

Die Anzahl der für dieses Projekt in Frage kommenden Basissätze ist aufgrund der Anforderungen an dieselbigen sehr klein. Neben der Verfügbarkeit für alle in den untersuchten Verbindungen vorkommenden Atome (Wasserstoff, Kohlenstoff, Sauerstoff, Silizium, Phosphor, Germanium, Zinn und Wolfram) war auch eine Größe, die sehr genaue Ergebnisse ermöglicht von Interesse. Diesen beiden Anforderungen entspricht der def2-TZVPP Basissatz, publiziert von Weigend und Ahlrichs.<sup>15</sup> Bei Zinn und Wolfram werden Pseudopotentiale (ECPs) zur Beschreibung der kernnahen Elektronen verwendet, die zusätzlich zur Kompensation von relativistischen Effekten der schwereren Nuklei dienen. Der Schritt auf einen 4- $\zeta$  Basissatz, z.B. def2-QZVP derselben Autoren, würde auf dem Level der DFT im Vergleich zu den Rechenkosten keine nennenswerte Verbesserung der Ergebnisse, sondern nur das Erreichen des Basissatzlimits

mit sich bringen. Die def2-TZVPP Basis bewegt sich bereits am Basissatzlimit und ist für quantitative Aussagen bei DFT-Rechnungen geeignet.<sup>15,16</sup>

Die Verwendung der erweiterten Polarisationsfunktionen ist eher kosmetischer Natur, nur bei Wolfram und Wasserstoff beinhaltet das Set mehr Funktionen als der def2-TZVP Satz, also ist durch diese Wahl weder eine Erhöhung der Kosten noch eine drastische Verbesserung der Ergebnisse zu erwarten. Für die Berechnung der chemischen Abschirmung wurde der IGLO-II Basissatz verwendet.

### 4.3. Funktional

Die Wahl des Funktionals stellt sich ungleich schwieriger als die des Basissatzes dar. Auf dem Level der Dichtefunktionaltheorie gibt es eine Unmenge an verschiedenen Funktionalen (siehe Kapitel 2.2.4) Für die meisten Eigenschaften geben Hybridfunktionale, die einen Anteil an klassischer Hartree-Fock Rechnung beinhalten (Kapitel 2.2.4.5), bessere Ergebnisse, als diejenigen, die nur auf der Elektronendichte (LDA) (Kapitel 2.2.4.1) basieren oder gegebenenfalls noch den Gradienten der Dichte (GGA) miteinbeziehen (2.2.4.3)<sup>17</sup>. Der zitierte Übersichtsartikel von Maria João Ramos et.al. zeigt auch einen anderen sehr interessanten Trend: unter allen Funktionalen hat sich in den letzten Jahren B3-LYP als genereller Favorit herauskristallisiert. Es wird in mehr als 80% aller Veröffentlichungen, die sich in irgendeiner Weise mit Quantenchemie beschäftigen, verwendet. Die dabei geleistete Performance variiert dabei stark. Bei der in dieser Veröffentlichung publizierten Vergleichsliste von B3-LYP mit einer Reihe von anderen Funktionalen zeigt sich, dass jedes Funktional individuelle Stärken und Schwächen hat. B3-LYP ist hier keine Ausnahme. Das M06-2X Funktional von Zhao und Truhlar<sup>18</sup> hat in allen Feldern der Chemie gute Ergebnisse gezeigt, war aber nicht in den verwendeten Programmen enthalten.

Bindungsenergien und Bindungslängen und -winkel zeigen gute bis durchschnittliche Performance von B3-LYP, wobei sich auch kein anderes Funktional als herausragend darstellt. Truhlar et. al.<sup>19</sup> kommen in einer umfangreichen Auswertung von mehreren Datenbanken zu dem Schluss, dass Hybridfunktionale für metallorganische Verbindungen im Vergleich zu GGA Methoden

schwankende Performance zeigen. Leij und Adamo<sup>20</sup> haben hingegen einige Zeit davor an Hand des Beispiels B3-LYP festgestellt, dass sich Hybridfunktionale sehr gut für die Analyse von Übergangsmetall-Carbonyl-Verbindungen, die ja auch in größerem Umfang Teil dieser Arbeit sind, eignen. Hybridfunktionale können ähnliche Ergebnisse wie weit aufwendigere Post-Hartree-Fock Methoden liefern.

Die Wahl fiel schließlich aus mehreren Gründen auf das B3-LYP Funktional. Vergleichsrechnungen gegen andere DFT-Funktionale haben ähnliche Ergebnisse für Levels höher als LDA gezeigt. Die Hauptauswahlkriterien waren somit Verfügbarkeit, die Limitierung auf ein Hybridfunktional, konsistente Ergebnisse und Vergleichbarkeit mit der Literatur. B3-LYP erfüllte diese Kriterien sehr gut.

Das B3-LYP Funktional ist in TURBOMOLE folgendermaßen implementiert:  $0.8 \cdot \text{LDA}$ ,  $0.72 \cdot \text{B88}$ ,  $0.2 \cdot \text{Hartree-Fock}$  als Beiträge für  $E_X$ ; die Ermittlung von  $E_C$  erfolgt aus Zusammensetzung der ermittelten Energien aus  $0.19 \cdot \text{LDA(VWN)}$  und  $0.81 \cdot \text{LYP}$ .

#### 4.4. Berechnung der NMR-Spektren

Zur Berechnung der NMR-Spektren wurde für alle Atome außer Germanium, Zinn und Wolfram der IGLO-III<sup>21</sup> Basissatz verwendet. Zinn und Germanium wurden mittels des IGLO-II Basissatzes dargestellt, die Shifts für Wolfram wurden nicht berechnet, da keine IGLO Basis verfügbar war. Hier wurde wie für die sonstigen Rechnungen die def2-TZVPP-Basis verwendet.

## Kapitel 5

# Ergebnisse

### 5.1. Geometrien

Die Geometrien der untersuchten Moleküle und folglich auch deren Eigenschaften wurden in der Gasphase, ohne Einfluss eines Lösungsmittels, berechnet. Werden Komplexierungs- und Dimerisierungsreaktionen experimentell durchgeführt, ist der Einfluss des Lösungsmittels keines Falles zu ignorieren.

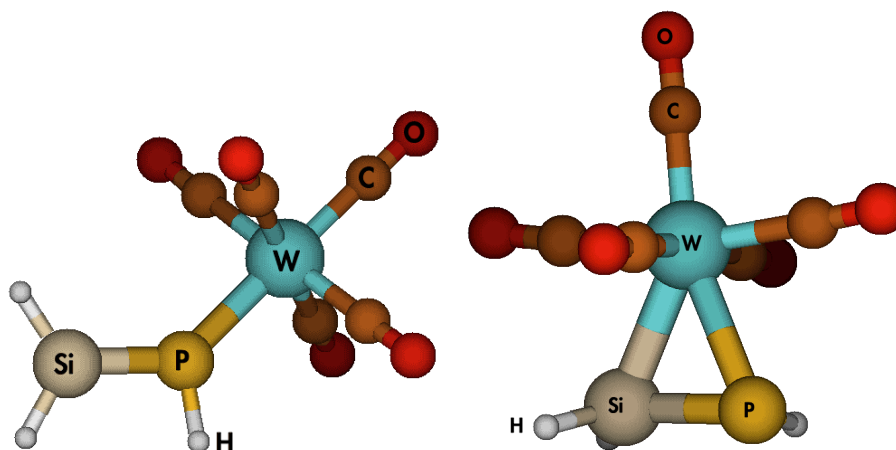


Abbildung 5.1.: Grundsätzlicher Aufbau der phosphorkoordinierten (links) und  $\eta^2$ -Komplexe (rechts)

Der große Elektronegativitätsunterschied zwischen dem Gruppe-14-Element und Phosphor macht eine Wechselwirkung mit polarem Lösungsmittel und da-

mit einhergehend eine Veränderung der Reaktionsverhältnisse wahrscheinlich. Allerdings sollten die erhaltenen Strukturen die Verhältnisse in apolarer Umgebung gut widerspiegeln.

Es handelt sich bei beiden in der Aufgabenstellung postulierten Möglichkeiten der Komplexierung tatsächlich um lokale Minima, beide Strukturen konvergierten zuverlässig zu einem Grundzustand. Die Dimerisierung erfolgt unter Bildung eines Vierring-Systems, die offene Dimerisierung stellte sich in Testrechnungen als energetisch sehr ungünstig dar und wurde nicht weiter berechnet.

Basis für alle Rechnungen mit phosphorgebundenem Komplex waren Strukturen, die über die Optimierung des Stamm-Moleküls  $\text{H}_2\text{SiPH}[\text{W}(\text{CO})_5]$  ermittelt wurden. Der Abstand des Wolframzentralatoms zum in der Verbindung enthaltenen Phosphor betrug 2.5 Ångström, der Winkel (Si-P-W) betrug  $138^\circ$ . Der Diederwinkel der vier Carbonylgruppen der Äquatorebene des Komplexes zur Si-P Bindung betrug jeweils  $45^\circ$ .

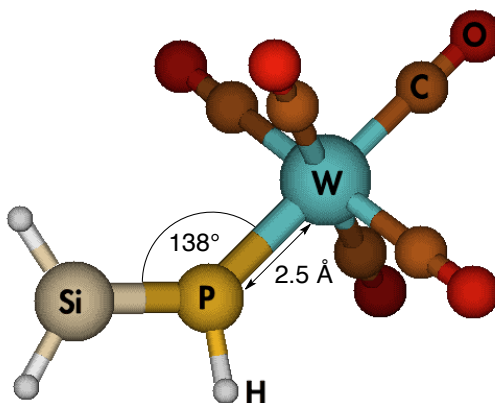


Abbildung 5.2.: Ausgangsstruktur der phosphorkoordinierten Komplexe

Die Ausgangsstruktur für die Monomere, die durch  $\eta^2$ -Komplexierung stabilisiert werden, wurde aus der Struktur der vollständig mit Wasserstoff substituierten Stamm-Verbindung  $\eta^2\text{-H}_2\text{SiPH}[\text{W}(\text{CO})_5]$  abgeleitet. Der Diederwinkel zwischen der Si=P Doppelbindung und den vier Carbonylgruppen der Äquatorebene des Komplexes betrug  $0^\circ$  bzw.  $90^\circ$ . Der Abstand des Wolframzentralatoms zum Zentrum der Doppelbindung betrug 2.5 Å.

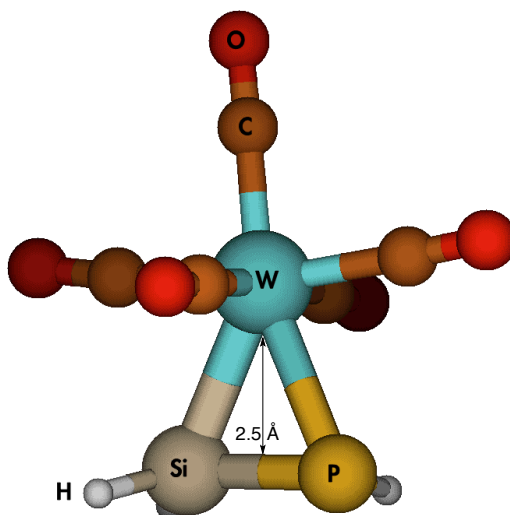


Abbildung 5.3.: Ausgangsstruktur der  $\eta^2$ -Komplexe

Die Größe der Substituenten wird in der folgenden Diskussion wie folgt definiert:  $H < Me < Ph < SiMe_3$ . Die Klassifizierung von Wasserstoff und Methylgruppen als die kleinsten Gruppen ist leicht einsehbar. Die Phenylgruppe hat, abgesehen von einer etwas kleineren Atomanzahl, einen viel geringeren räumlichen Anspruch als die Trimethylsilylgruppe. Diese ist im Vergleich zum drehbaren Phenylring sehr unflexibel in der Ausrichtung zum restlichen Molekül und wird darum im Zuge dieser Diskussion als "größer" bezeichnet.

### 5.1.1. Monomere

Die Länge der Doppelbindung im Zentrum jedes Monomeres steht in klarer Relation zu den Substituenten am Gruppe-14-Element. Der interatomare Abstand wächst mit der oben definierten Größe des Substituenten. Trimethylsilylgruppen am Silizium (bzw. Germanium/Zinn) sind somit für die größten Bindungsabstände in jeder Untergruppe mit gleichen Phosphorsubstituenten verantwortlich. Die Bindungslängen variieren dabei im Pikometerbereich mit einem maximalen Unterschied von  $\sim 4$  pm zwischen H und  $SiMe_3$ .

Betrachtet man die Abhängigkeit von der Gruppe am Phosphor, zeigen sich nur kleinere (unter 1 pm) Unterschiede. Die Trimethylsilylgruppe bewirkt eine Verkürzung der Bindung, während Phenylgruppen zu den größten Bin-

bindungsängen führen. Diese Trends sind unabhängig davon, ob es sich um eine Verbindung mit Silizium, Germanium oder Zinn handelt.

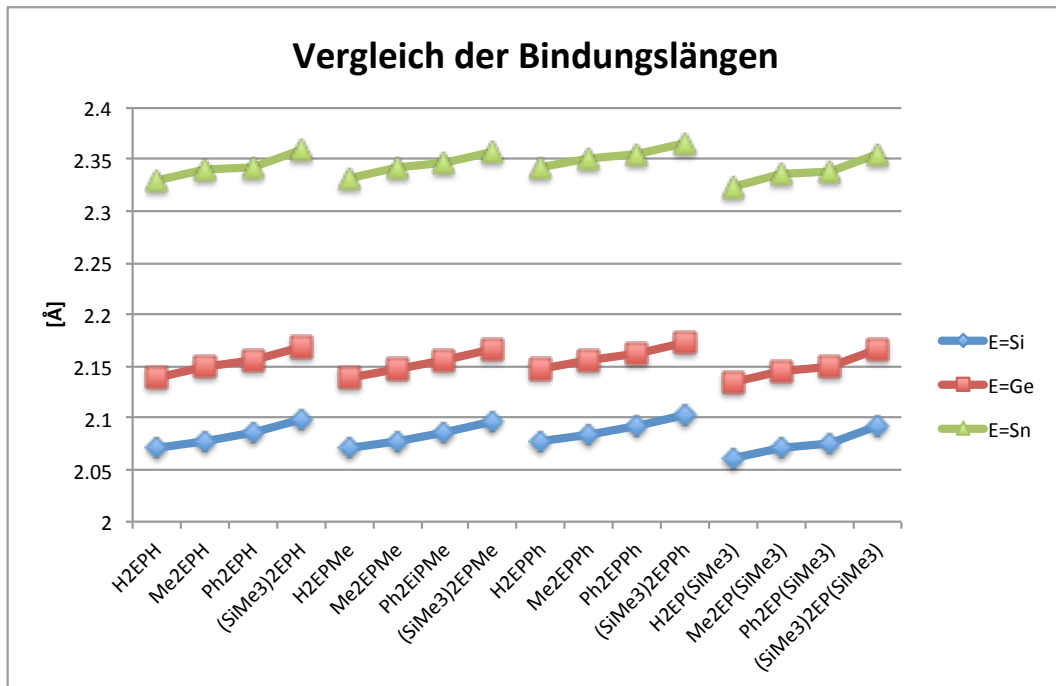


Abbildung 5.4.: Vergleich der Bindungsängen [Å] der Monomere, unter Variation der Siliziumsubstituenten vor dem Phosphorsubstituenten



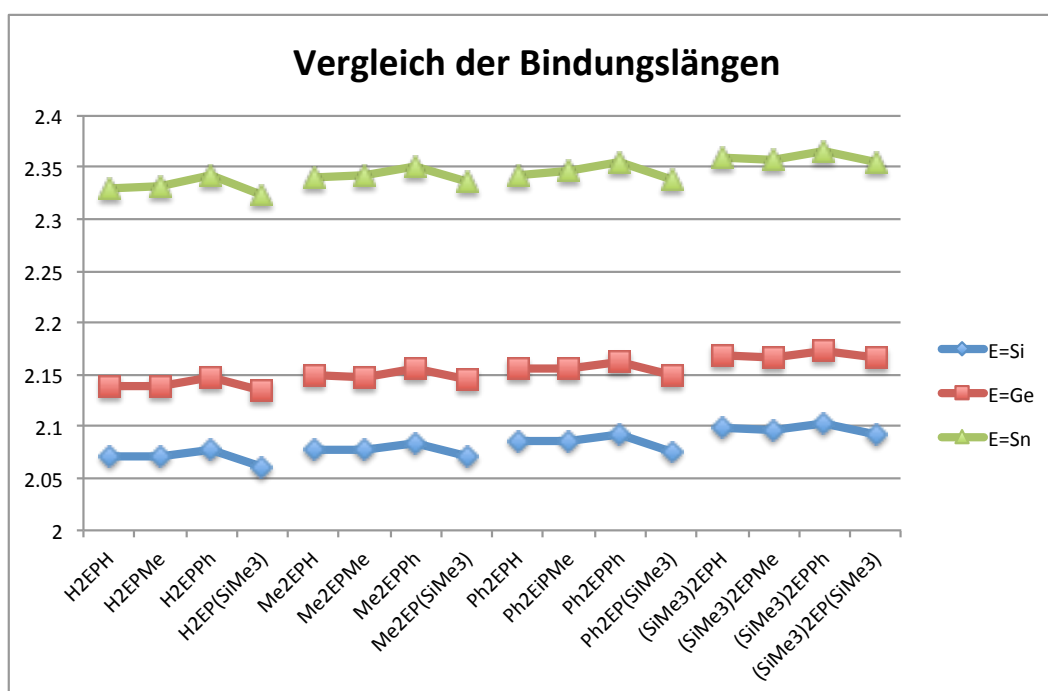


Abbildung 5.5.: Vergleich der Bindungslängen [Å] der Monomere, unter Variation des Phosphorsubstituenten vor den Siliziumsubstituenten

Tabelle 5.1.: Vergleich der Bindungslängen [Å] der Monomere

Molekül	E=Si [Å]	E=Ge [Å]	E=Sn [Å]
H <sub>2</sub> EPH	2.0719	2.1398	2.3290
Me <sub>2</sub> EPH	2.0780	2.1488	2.3392
Ph <sub>2</sub> EPH	2.0859	2.1556	2.3430
(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> EPH	2.0987	2.1682	2.3583
H <sub>2</sub> EPMe	2.0721	2.1392	2.3316
Me <sub>2</sub> EPMe	2.0780	2.1481	2.3412
Ph <sub>2</sub> EPMe	2.0866	2.1555	2.3466
(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> EPMe	2.0974	2.1657	2.3577
H <sub>2</sub> EPPh	2.0785	2.1469	2.3411
Me <sub>2</sub> EPPh	2.0830	2.1551	2.3506
Ph <sub>2</sub> EPPh	2.0928	2.1628	2.3552
(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> EPPh	2.1024	2.1722	2.3660
H <sub>2</sub> EP(SiMe <sub>3</sub> )	2.0614	2.1339	2.3232
Me <sub>2</sub> EP(SiMe <sub>3</sub> )	2.0706	2.1454	2.3354
Ph <sub>2</sub> EP(SiMe <sub>3</sub> )	2.0761	2.1498	2.3377
(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> EP(SiMe <sub>3</sub> )	2.0933	2.1672	2.3553

## 5.1.2. Phosphorgebundene Komplexe

Die Reaktion erfolgt ausschließlich über das freie Elektronenpaar des Phosphors und hat praktisch keinen Einfluss auf die  $\pi$ -Elektronen der Doppelbindung, folglich wird auch die Bindungslänge der Silizium-Phosphor Bindung durch diesen Typ der Komplexierung nur geringfügig beeinflusst. Die meisten untersuchten Moleküle weisen eine Änderung der Bindungslänge von unter 0.01 Ångström auf, nur die Verbindungen mit einem Trimethylsilylsubstituenten am Phosphor weisen eine etwas höhere Bindungslänge als die Monomere auf. Die Absolutwerte des Si=P Abstandes liegen zwischen 2.069 Å ( $\text{H}_2\text{SiP}(\text{SiMe}_3)$ ) und 2.113 Å ( $(\text{SiMe}_3)_2\text{SiP}(\text{SiMe}_3)$ ). Für Folgereaktionen wäre somit, sofern sterisch zugänglich, die Si-P Bindung als vollwertige Doppelbindung zu betrachten.

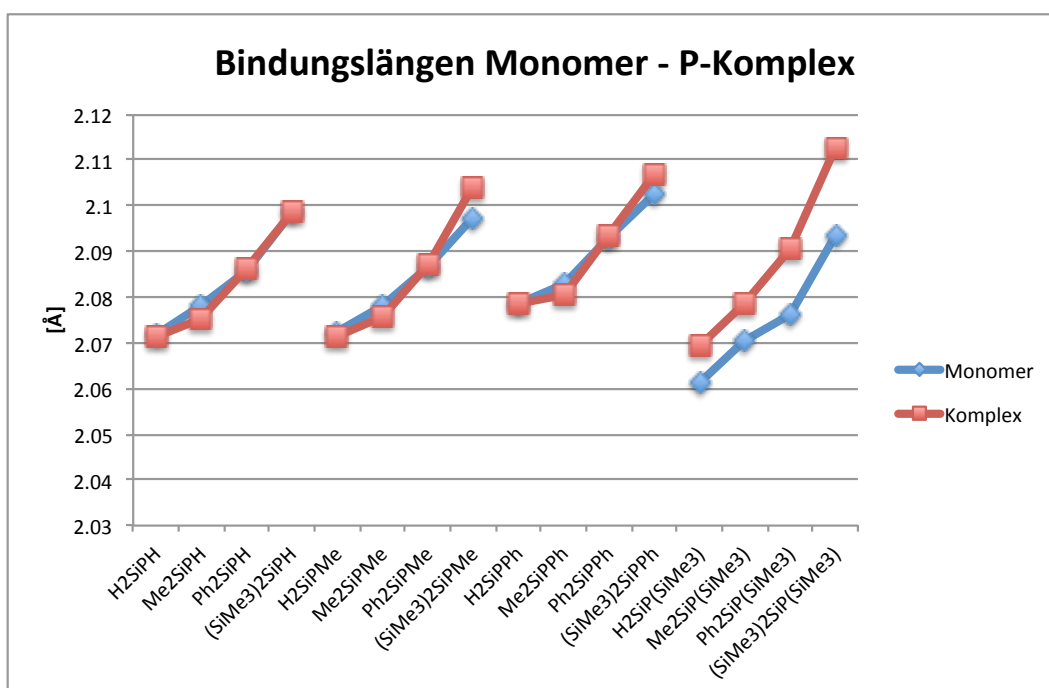


Abbildung 5.6.: Längen der Doppelbindung in [Å] der phosphorgebundenen Komplexe im Vergleich zum Monomer, unter Variation der Siliziumsubstituenten vor dem Phosphorsubstituenten

Die Komplexierung am Phosphor erfolgt unter einem Winkel von 124 bis 142 Grad. Der Winkel wächst mit der Größe der Substituenten am Silizium, wird

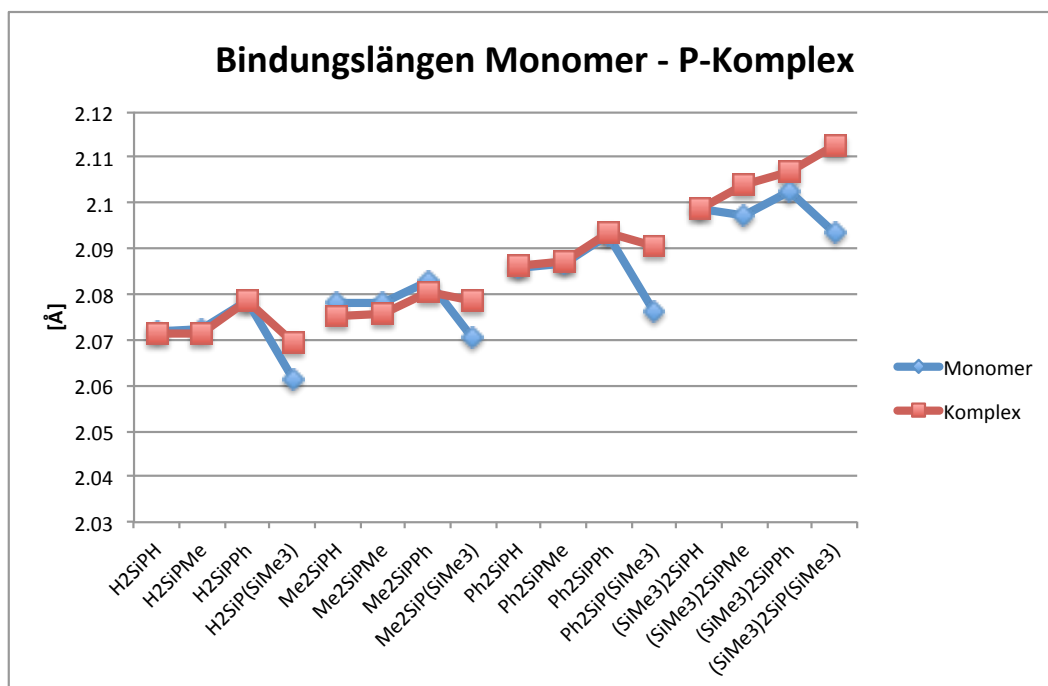


Abbildung 5.7.: Längen der Doppelbindung in [Å] der phosphorgebunden Komplexe im Vergleich zum Monomer, unter Variation des Phosphorsubstituenten vor den Siliziumsubstituenten

Tabelle 5.2.: Längen der Doppelbindung in [Å] der phosphorgebunden Komplexe im Vergleich zum Monomer

Molekül	Monomer r(Si=P) [Å]	[W(CO) <sub>5</sub> ] r(Si=P) [Å]
H <sub>2</sub> SiPH	2.0719	2.0713
Me <sub>2</sub> SiPH	2.0780	2.0752
Ph <sub>2</sub> SiPH	2.0859	2.0861
(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiPH	2.0987	2.0985
H <sub>2</sub> SiPMe	2.0721	2.0714
Me <sub>2</sub> SiPMe	2.0780	2.0756
Ph <sub>2</sub> SiPMe	2.0866	2.0873
(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiPMe	2.0974	2.1038
H <sub>2</sub> SiPPh	2.0785	2.0788
Me <sub>2</sub> SiPPh	2.0830	2.0805
Ph <sub>2</sub> SiPPh	2.0928	2.0932
(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiPPh	2.1024	2.1068
H <sub>2</sub> SiP(SiMe <sub>3</sub> )	2.0614	2.0694
Me <sub>2</sub> SiP(SiMe <sub>3</sub> )	2.0706	2.0788
Ph <sub>2</sub> SiP(SiMe <sub>3</sub> )	2.0761	2.0905
(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiP(SiMe <sub>3</sub> )	2.0933	2.1126

aber mit Vergrößerung des Phosphorsubstituenten kleiner, was sterisch leicht zu sehen bzw. zu erklären ist. Der Abstand zwischen Wolfram und Phosphor hingegen zeigt umgekehrte Abhängigkeiten. Im Gegensatz zum Win-

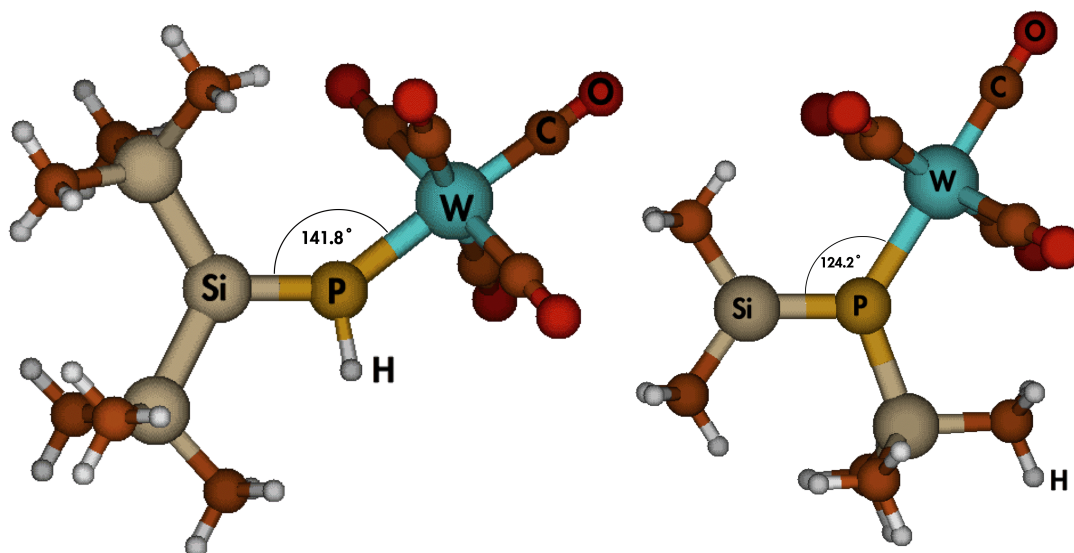


Abbildung 5.8.: Vergleich der Bindungswinkel Si-P-W in Abhängigkeit der Substituenten,  $((\text{SiMe}_3)_2\text{SiPH}[\text{W}(\text{CO})_5]$  links,  $\text{Me}_2\text{SiP}(\text{SiMe}_3)[\text{W}(\text{CO})_5]$  rechts)

kel ist bezüglich des Bindungsabstandes des Phosphors zum Wolframzentrum der Siliziumsubstituent von entscheidender Bedeutung. Mit Änderung des Phosphorsubstituenten ändert sich die Bindungslänge nur geringfügig (maximal 0.02 Å); eine Ausnahme stellt die räumlich sehr anspruchsvolle Trimethylsilylgruppe dar. Diese ist auf Grund ihrer Größe für eine sterische Wechselwirkung mit  $[\text{W}(\text{CO})_5]$  verantwortlich und führt zu einer leichten Verlängerung der Bindung ( $\sim 0.07$  Å), unter Verkleinerung des Winkels (Si-P-W) ( $\sim 5^\circ$ - $15^\circ$ ). So ist auch der Trend der Monomere, der Verbindungen mit einer Phenylgruppe am Phosphor als die längsten Bindungen vorhersagt, abgeschwächt (Siliziumsubstituenten = H, Me, Ph) oder nicht mehr gültig (Siliziumsubstituenten =  $\text{SiMe}_3$ ).

Die Komplexierung erfolgt in axialer Position des Oktaeders, der von den 5 Carbonylgruppen und dem Phosphoratom gebildet wird. Die vier Carbonylgruppen der Äquatorialebene des Komplexes weisen eine Wolfram-Kohlenstoff-Distanz von 2.06-2.07 Å auf, der dem Phosphoratom gegenüberliegende Kohlenstoff ist 2.00-2.02 Å vom Wolframzentrum entfernt.

Für alle vier verschiedenen Phosphorsubstituenten sind mit der Änderung der beiden Siliziumliganden die gleichen Trends beobachtbar, wobei besonders Phenylgruppen am Silizium zu einer Verlängerung der Bindung beitragen. Wasserstoffsubstituenten am Silizium ergeben erwartungsgemäß die kürzesten Bindungslängen.

Tabelle 5.3.: Bindungslängen und -winkel der phosphorgebundenen Komplexe

<b>Molekül</b>	<b>r(W-P) [Å]</b>	<b>∠(W-P-Si) [°]</b>
H <sub>2</sub> SiPH	2.5339	137.8
Me <sub>2</sub> SiPH	2.5693	136.8
Ph <sub>2</sub> SiPH	2.5761	140.2
(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiPH	2.5540	141.8
H <sub>2</sub> SiPMe	2.5344	131.6
Me <sub>2</sub> SiPMe	2.5699	131.0
Ph <sub>2</sub> SiPMe	2.5762	134.5
(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiPMe	2.5654	137.2
H <sub>2</sub> SiPPh	2.5474	128.9
Me <sub>2</sub> SiPPh	2.5812	130.3
Ph <sub>2</sub> SiPPh	2.5872	132.7
(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiPPh	2.5736	136.1
H <sub>2</sub> SiP(SiMe <sub>3</sub> )	2.5968	124.2
Me <sub>2</sub> SiP(SiMe <sub>3</sub> )	2.6380	123.6
Ph <sub>2</sub> SiP(SiMe <sub>3</sub> )	2.6476	126.7
(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiP(SiMe <sub>3</sub> )	2.6309	128.9

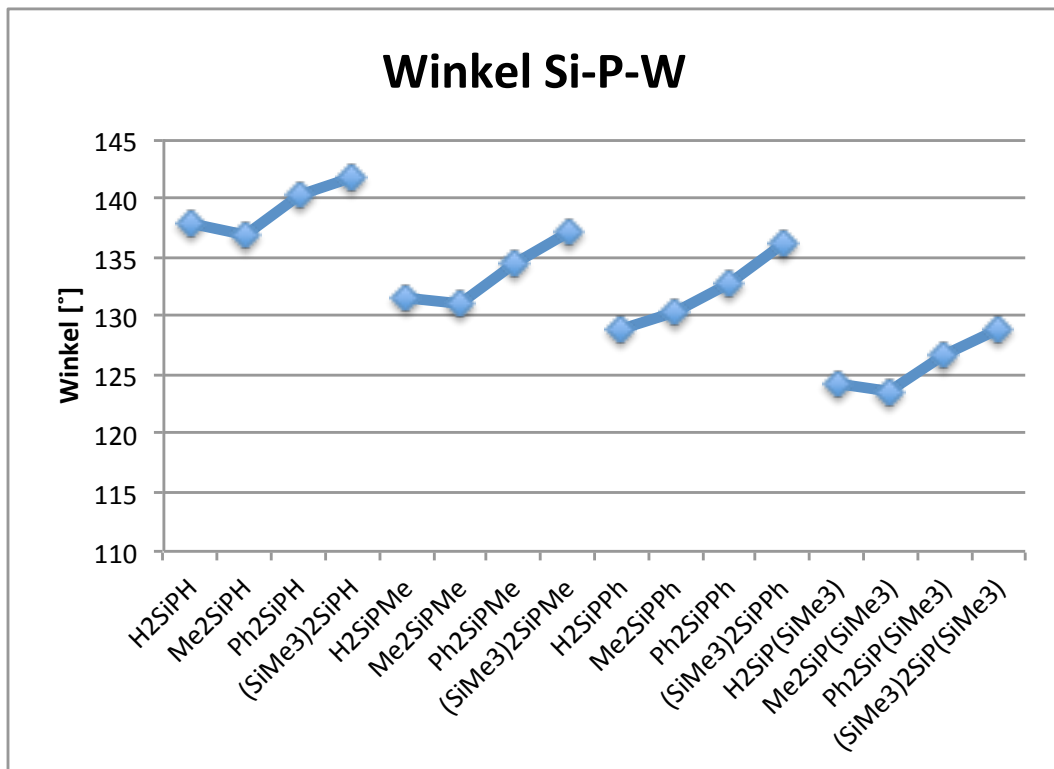


Abbildung 5.9.: Bindungswinkel der phosphorgebundenen Komplexe

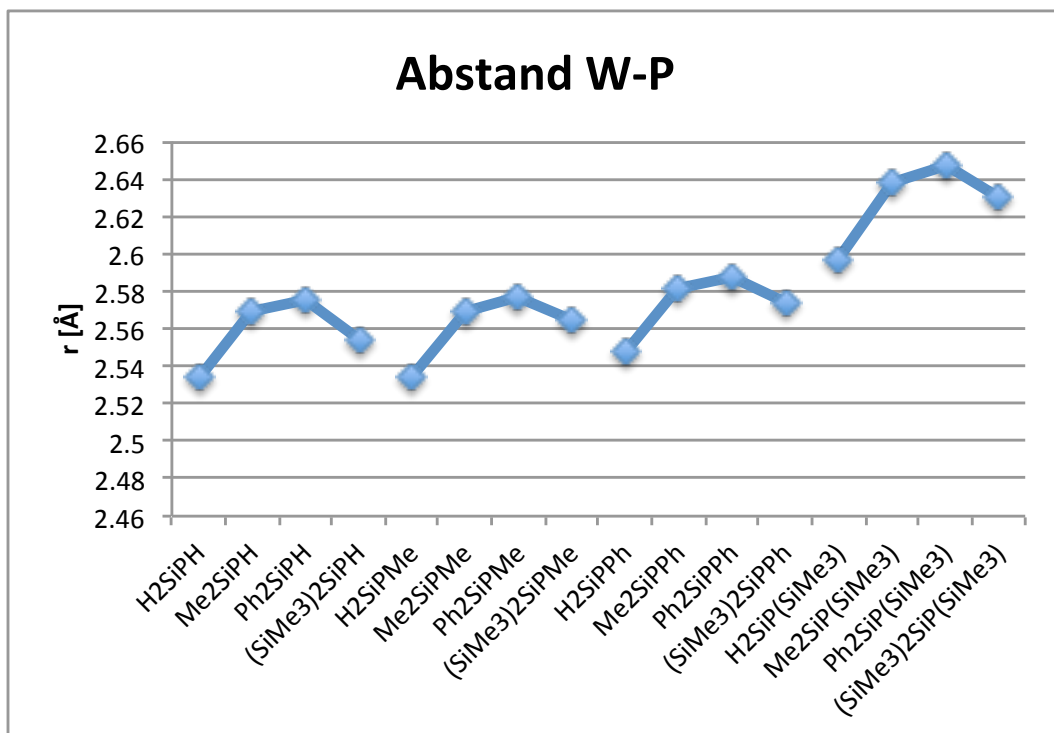


Abbildung 5.10.: Bindungslängen der phosphorgebundenen Komplexe

### 5.1.3. $\eta^2$ -Komplexe

Die Komplexierung erfolgt über die  $\pi$ -Elektronen der Si=P Doppelbindung. Die Stabilisierung der Monomere über den  $\eta^2$ -[W(CO)<sub>5</sub>]-Komplex geht mit einer Verlängerung der Si-Doppelbindung um  $\sim 0.1$  Å einher. Diese Verlängerung der Bindung ist konstant und praktisch unabhängig von allen Substituenten (Siehe Tabelle (5.4) und Abbildung (5.12)). Der Abstand vom Wolframatom zur Doppelbindung beträgt 2.54 (+/- 0.04) Å.

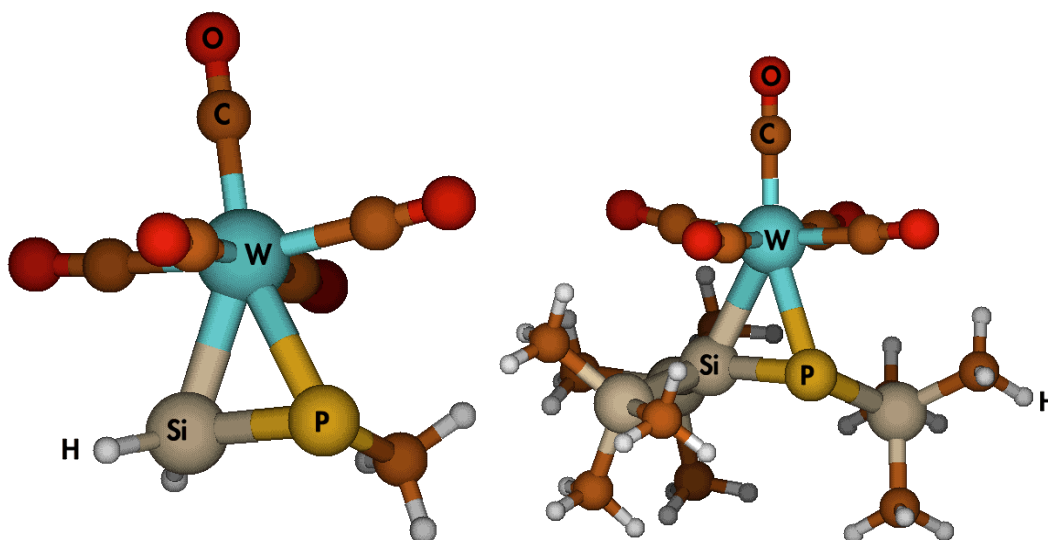


Abbildung 5.11.: Beispiele für  $\eta^2$ -Komplexe mit verschiedenen Substituenten ( $\eta^2$ -H<sub>2</sub>SiPMe[W(CO)<sub>5</sub>] links,  $\eta^2$ -(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiP(SiMe<sub>3</sub>)W(CO)<sub>5</sub>] rechts)

Die Größe der Winkel (Si-P-W) und (P-Si-W) steht im direkten Zusammenhang mit den Substituenten am Siliziumatom, während der Phosphorsubstituent vor allem auf (P-Si-W) nur sehr geringen Einfluss hat. Interessant ist der Winkel mit Scheitel im Wolframzentrum (Si-W-P): dieser ist annähernd konstant mit einem Schwankungsbereich von etwa einem Grad zwischen 46.0° ( $\eta^2$ -Me<sub>2</sub>SiP(SiMe<sub>3</sub>),  $\eta^2$ -Ph<sub>2</sub>SiP(SiMe<sub>3</sub>)) und 47.1° ( $\eta^2$ -H<sub>2</sub>SiPH).

### 5.1.4. Dimere

Die Dimerisierung erfolgt über eine [2+2]-Cycloaddition<sup>22</sup> unter Bildung eines Vierrings Si-P-Si-P. Der Ring ist mit kleineren Substituenten, vor allem an den Siliziumatomen, gewinkelt und wird mit Größe der Substituenten zunehmend

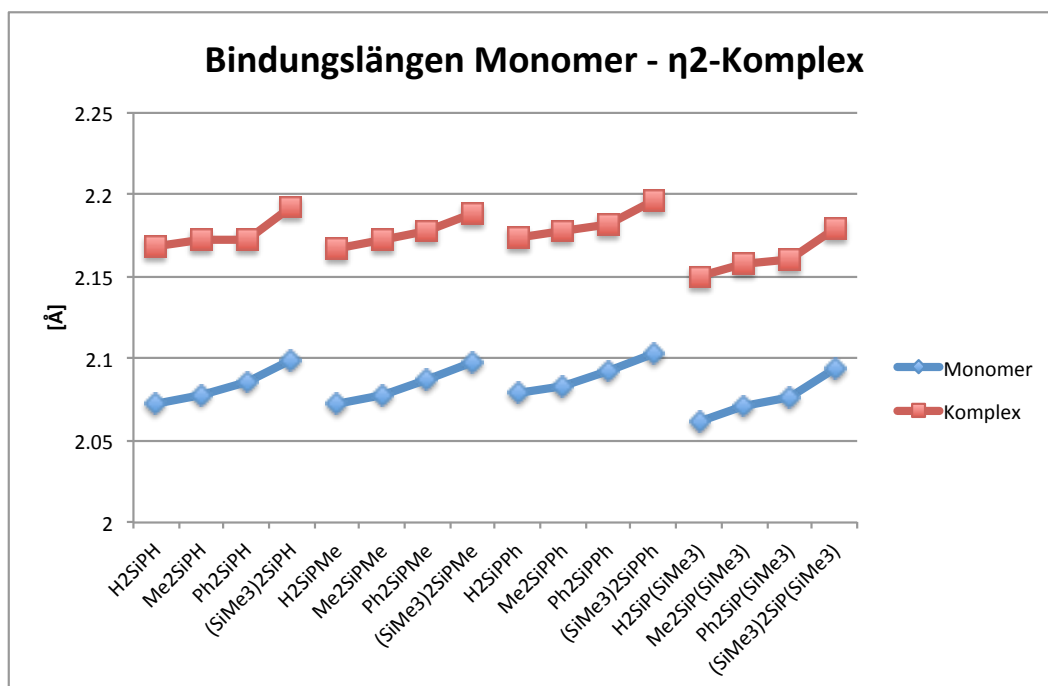


Abbildung 5.12.: Längen der Doppelbindung in [Å] der  $\eta^2$ -Komplexe im Vergleich zum Monomer

Tabelle 5.4.: Längen der Doppelbindung der  $\eta^2$ -Komplexe im Vergleich zum Monomer

Molekül	Monomer r(Si=P) [Å]	$\eta^2$ -[W(CO) <sub>5</sub> ] r(Si=P) [Å]
H <sub>2</sub> SiPH	2.0719	2.1688
Me <sub>2</sub> SiPH	2.0780	2.1725
Ph <sub>2</sub> SiPH	2.0859	2.1722
(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiPH	2.0987	2.1925
H <sub>2</sub> SiPMe	2.0721	2.1663
Me <sub>2</sub> SiPMe	2.0780	2.1719
Ph <sub>2</sub> SiPMe	2.0866	2.1772
(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiPMe	2.0974	2.1879
H <sub>2</sub> SiPPh	2.0785	2.1736
Me <sub>2</sub> SiPPh	2.0830	2.1780
Ph <sub>2</sub> SiPPh	2.0928	2.1813
(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiPPh	2.1024	2.1958
H <sub>2</sub> SiP(SiMe <sub>3</sub> )	2.0614	2.1501
Me <sub>2</sub> SiP(SiMe <sub>3</sub> )	2.0706	2.1582
Ph <sub>2</sub> SiP(SiMe <sub>3</sub> )	2.0761	2.1602
(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiP(SiMe <sub>3</sub> )	2.0933	2.1793



planarer. Die Stereochemie ist für die beiden im Ring vorhandenen Phosphor- atome nicht ident. Dies gilt für alle Substituenten außer  $\text{SiMe}_3$  am Phosphor, die sterisch nicht von großen (vor allem  $\text{SiMe}_3$ ) Siliziumsubstituenten beeinflusst werden. Einer der Substituenten richtet sich äquatorial aus, der andere axial. Dieser Effekt schwindet mit zunehmender Planarität des Vierrings. Die Konformation, mit den beiden Phosphorsubstituenten in *cis*-Stellung und den gleichen Bindungslängen bei gegenüberliegenden Bindungen, ist energetisch ungünstig.

Die Bindungslängen der 4 Si-P Bindungen lassen sich in 2 Gruppen teilen: die beiden am axial substituierten Phosphor (Bindungen 1,2 in Abbildung 5.13, links) und jene am äquatorial substituierten Phosphor (Bindungen 3,4 in Abbildung 5.13, links). Dabei sind jeweils nebeneinander liegende Bindungen (1 und 2 bzw. 3 und 4) von ähnlicher (bis identischer) Länge, mit klar erkennbaren Unterschieden zum anderen Bindungspaar. Synchron mit der Näherung an ein planeres Ringsystem nähern sich auch die Bindungslängen 1,2 und 3,4 einander an, mit beinahe identischen Bindungslängen bei  $((\text{SiMe}_3)_2\text{SiP}(\text{SiMe}_3))_2$ . Im Vergleich zu den Monomeren und auch den komplexierten Varianten sind die Bindungslängen stark verlängert und können nicht mehr als Doppelbindungen betrachtet werden.

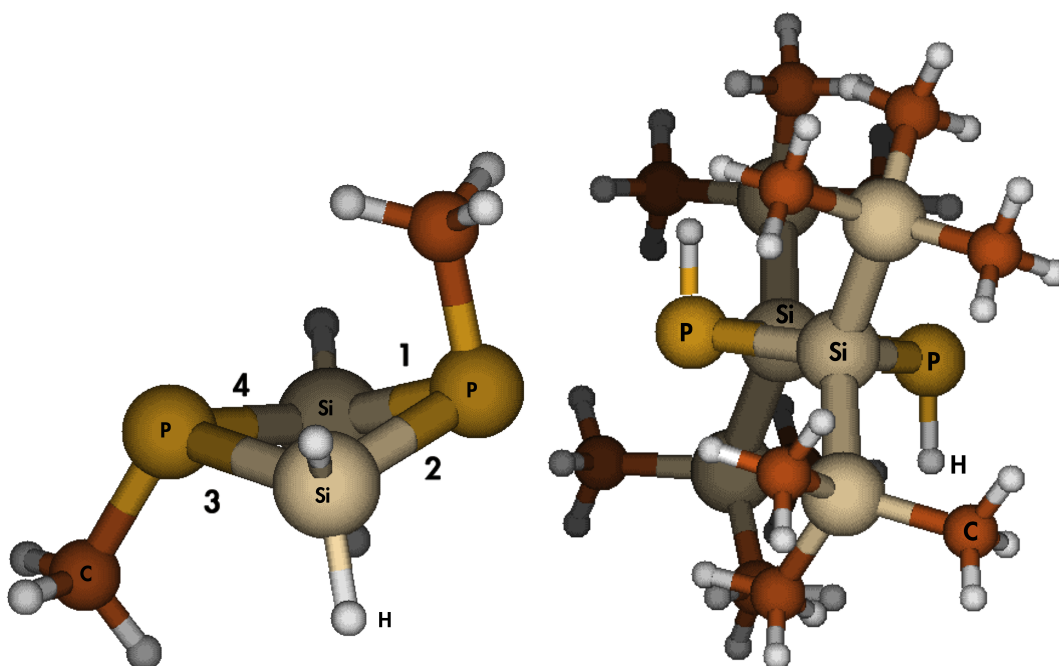


Abbildung 5.13.: Vergleich der Ringkonformationen in Abhängigkeit der Substituenten

Tabelle 5.5.: Tabelle der Bindungslängen der Dimere (nach Abb. 5.13)

<b>Molekül</b>	<b>Monomer [Å]</b>	<b>r(1) [Å]</b>	<b>r(2) [Å]</b>	<b>r(3) [Å]</b>	<b>r(4) [Å]</b>
H <sub>2</sub> SiPH	2.0719	2.2891	2.2891	2.8301	2.8301
Me <sub>2</sub> SiPH	2.0780	2.2957	2.2957	2.2927	2.2926
Ph <sub>2</sub> SiPH	2.0859	2.2984	2.2957	2.2942	2.2955
(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiPH	2.0987	2.3172	2.3162	2.3161	2.3172
H <sub>2</sub> SiPMe	2.0721	2.2865	2.2866	2.2762	2.2762
Me <sub>2</sub> SiPMe	2.0780	2.2934	2.2933	2.2808	2.2808
Ph <sub>2</sub> SiPMe	2.0866	2.2945	2.2936	2.2852	2.2846
(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiPMe	2.0974	2.3097	2.3111	2.3109	2.3098
H <sub>2</sub> SiPPh	2.0785	2.2908	2.2903	2.2735	2.2741
Me <sub>2</sub> SiPPh	2.0830	2.2973	2.2971	2.2800	2.2799
Ph <sub>2</sub> SiPPh	2.0928	2.3059	2.2306	2.2696	2.2698
(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiPPh	2.1024	2.3053	2.3030	2.3035	2.3060
H <sub>2</sub> SiP(SiMe <sub>3</sub> )	2.0614	2.2712	2.2712	2.2706	2.2707
Me <sub>2</sub> SiP(SiMe <sub>3</sub> )	2.0706	2.2851	2.2851	2.2694	2.2693
Ph <sub>2</sub> SiP(SiMe <sub>3</sub> )	2.0761	2.2723	2.2722	2.2726	2.2725
(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiP(SiMe <sub>3</sub> )	2.0933	2.2958	2.2960	2.2958	2.2958

## 5.2. Freie Reaktionsenergien

Die freien Energien der einzelnen Reaktionen wurden nach Formel 5.1 bei 1 bar und 298.15 K berechnet.

$$\Delta G_{reak.} = \Delta E_{elek.} + \Delta E_{ZPE} - T\Delta S \quad (5.1)$$

Für Dimerisierungsreaktionen gilt für  $\Delta E_{elek.}$  (und Analog für  $\Delta E_{ZPE}$  und  $\Delta S$ ):

$$\Delta E_{elek.} = E_{elek.,Dimer} - 2 * E_{elek.,Monomer} \quad (5.2)$$

Die Grundlage der Berechnung der Reaktionsenergien zu einem der beiden Komplexvarianten geht von der Reaktion des Monomers mit einem quadratisch pyramidalem  $[W(CO)_5]$ -Molekül aus. Dieses wird experimentell durch Abspalten einer Abgangsgruppe zur Verfügung gestellt. Diese Konformation entspricht am ehesten der in der Reaktion für das Monomer zugänglichen und wird daher als Basis der Berechnung der Reaktionsenergien verwendet.  $\Delta E_{elek.}$  wurde für Komplexierungsreaktionen nach Formel (5.3) berechnet. Diese Formel steht wieder repräsentativ für  $\Delta E_{ZPE}$  und  $\Delta S$ .

$$\Delta E_{elek.} = E_{elek.,Komplex} - E_{elek.,Monomer} - E_{elek.,W(CO)_5} \quad (5.3)$$

Bei der Berechnung der Nullpunktsenergien  $E_{ZPE}$  und Entropien  $S$  mittels des FreeH Subprogramms des Turbomole-Pakets<sup>14</sup> wurde ein Skalierungsfaktor von 0.916 angewandt. Der aus einer Veröffentlichung von Anthony P. Scott und Leo Radom<sup>23</sup> entnommene Zahlenwert wurde mit einem kleineren Basissatz (SVP) ermittelt, entspricht aber am ehesten der verwendeten Funktional/Basissatz-Kombination (B3-LYP, Triple- $\zeta$ -Valenz-Basis). Tabelle ?? zeigt die Reaktionsenergien der beiden Möglichkeiten der Komplexierung (über das alleinstehende Elektronenpaar des Phosphors und an die Doppelbindung ( $\eta^2$ )) sowie gegenüber der Dimerisierung für die Silizium-Derivate der untersuchten Moleküle.

Tabelle 5.6.: Auflistung der Freien Reaktionsenergie in [kJ/mol] gegenüber Komplexierung und Dimerisierung

Molekül	[W(CO) <sub>5</sub> ]	$\eta^2$ -[W(CO) <sub>5</sub> ]	Dimer
	$\Delta G_{reak.} \frac{kJ}{mol}$	$\Delta G_{reak.} \frac{kJ}{mol}$	$\Delta G_{reak.} \frac{kJ}{mol}$
H <sub>2</sub> SiPH	-65.99	-117.73	-189.00
Me <sub>2</sub> SiPH	-65.16	-108.57	-172.86
Ph <sub>2</sub> SiPH	-54.53	-93.02	-157.48
(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiPH	-76.68	-94.48	-137.55
H <sub>2</sub> SiPMe	-86.60	-121.93	-199.68
Me <sub>2</sub> SiPMe	-87.81	-111.91	-178.23
Ph <sub>2</sub> SiPMe	-81.41	-92.75	.. <sup>a</sup>
(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiPMe	-77.87	-83.60	.. <sup>a</sup>
H <sub>2</sub> SiPPh	-87.00	-112.23	-176.86
Me <sub>2</sub> SiPPh	-70.43	-104.67	.. <sup>a</sup>
Ph <sub>2</sub> SiPPh	-72.07	-80.65	.. <sup>a</sup>
(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiPPh	-71.51	-65.37	.. <sup>a</sup>
H <sub>2</sub> SiP(SiMe <sub>3</sub> )	-115.77	-157.59	-298.64
Me <sub>2</sub> SiP(SiMe <sub>3</sub> )	-117.68	-135.18	-256.49
Ph <sub>2</sub> SiP(SiMe <sub>3</sub> )	-60.07	-128.44	.. <sup>a</sup>
(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiP(SiMe <sub>3</sub> )	-45.77	-73.54	.. <sup>a</sup>

<sup>a</sup> keine Konvergenz

Der generelle Trend sieht die Dimerisierung als energetisch günstigste Reaktionsvariante, gefolgt von der Bildung des  $\eta^2$ -Komplexes. Gerade bei kleinen Substituenten an Silizium und Phosphor ist die Variante, in der die Stabilisierung über das freie Elektronenpaar am Phosphor erfolgt, die am wenigsten energiebringende. Im polaren Lösungsmittel könnte allerdings durchaus auf Grund der hier nicht berücksichtigten Lösungsmittelleffekte die Dimerisierung nicht die energetisch günstigste Art der Stabilisierung sein.

Der Unterschied in den freien Reaktionsenergien von (SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiPPh (1), Ph<sub>2</sub>SiPPh (2) und (SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiPMe (3) ( $\Delta\Delta G_{reak.} = -7$  kJ/mol (1), 9 kJ/mol (2), 6 kJ/mol (3)) und die Extrapolation des Energieverlaufs mit den Substituenten zeigen, dass die Reaktionsroute über die Substituenten steuerbar ist, ist doch der  $\eta^2$ -Komplex bei (SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiPPh sogar die geringfügig weniger günstige Variante.

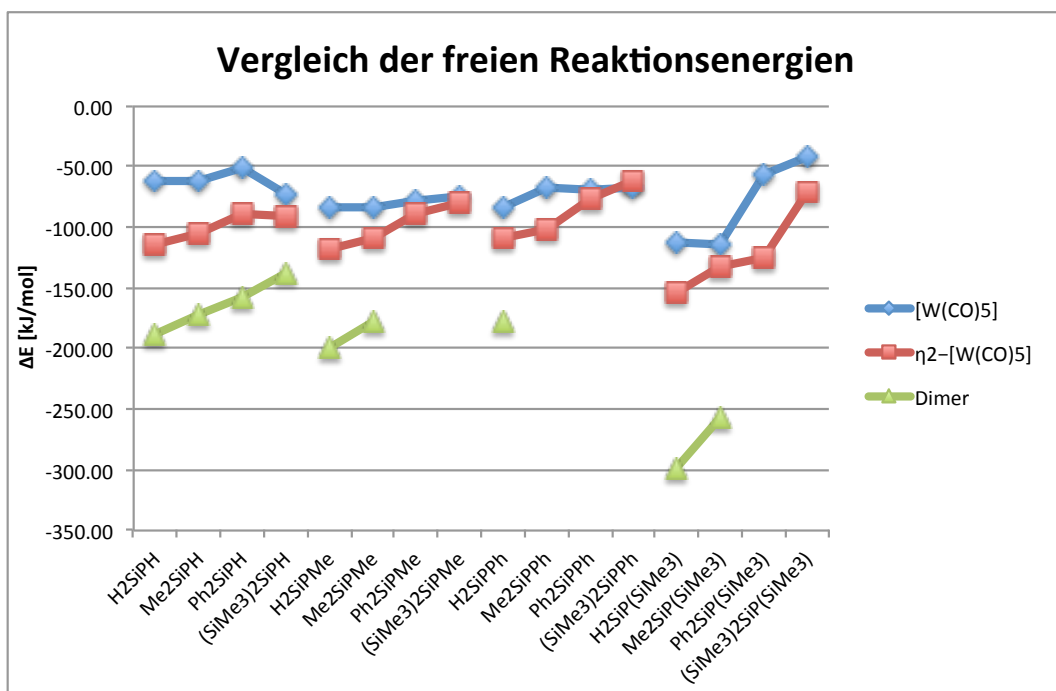


Abbildung 5.14.: Enthalpien [kJ/mol] der verschiedenen Reaktionsmöglichkeiten

### 5.3. Grenzorbitale

Die Grenzorbitale der Monomere bestätigen den Trend, den die freien Reaktionsenergien zeigen. Bei den meisten Monomeren liegt das höchste besetzte Orbital auf der Doppelbindung zwischen Gruppe-14-Element und Phosphor. Beim zweithöchsten besetzten Molekülorbital (HOMO-1) handelt es sich um das freie Elektronenpaar des Phosphors.

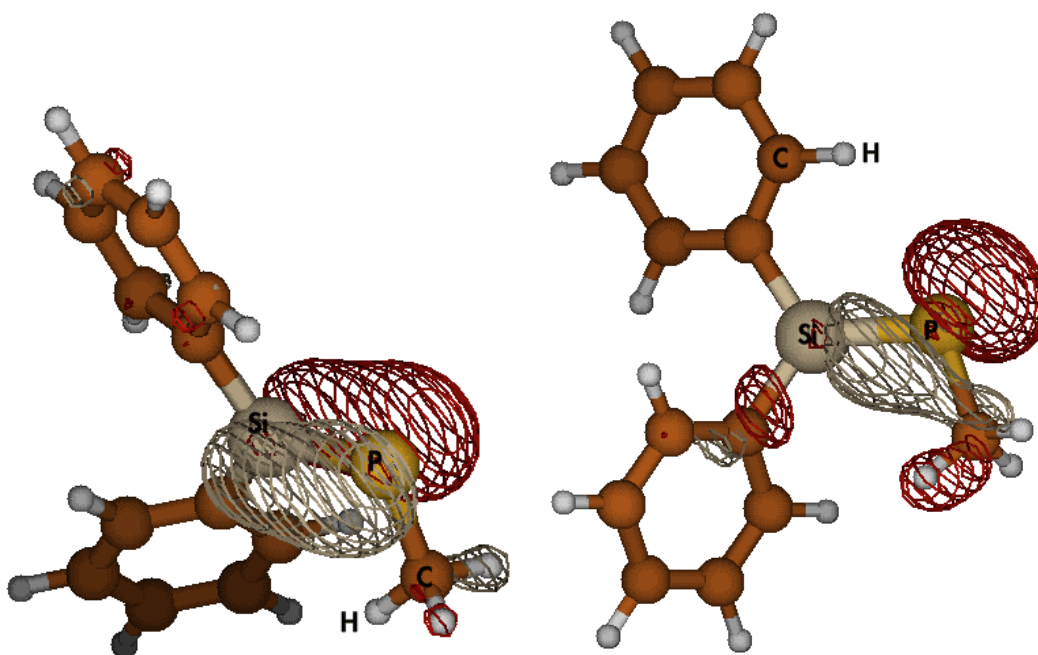


Abbildung 5.15.: Vergleich von HOMO (links) und HOMO-1 (rechts) eines Monomers

Diese klare Unterscheidung der Lage dieser beiden Grenzorbitale kann bei sehr großen Substituenten etwas verschwimmen,  $(\text{SiMe}_3)_2\text{SiPPh}$  zeigt eine Überlappung der Orbitale, während bei  $(\text{SiMe}_3)_2\text{SiP}(\text{SiMe}_3)$  schon von Mischorbitalen gesprochen werden kann. Der Unterschied der Orbitalenergien nimmt mit dem Abweichen von den klar auf einer der beiden funktionellen Gruppen lokalisierten Orbitalen (wie in Abbildung 5.15) ab. Die Extremfälle sind das oben genannte  $(\text{SiMe}_3)_2\text{SiP}(\text{SiMe}_3)$  mit dem kleinsten und  $\text{Ph}_2\text{SiPH}$  mit größtem relativen Energieunterschied.

Mit den oben beschriebenen MOs der Monomere und dem in Abbildung (5.16) dargestellten LUMO des  $[\text{W}(\text{CO})_5]$ -Molekül lassen sich die postulierten Reaktionsmöglichkeiten nach der Grenzorbitaltheorie gut untermauern. Eine che-

mische Reaktion findet in den Bereichen des Moleküls statt, auf denen die Grenzorbitale lokalisiert sind. Grenzorbitale sind Orbitale, die der HOMO-LUMO Grenze energetisch am nächsten ist. Die Reaktion des HOMOs (bzw. HOMO-1) der Monomere mit dem LUMO der Wolframverbindung ist somit eine legitime Reaktionsvariante.

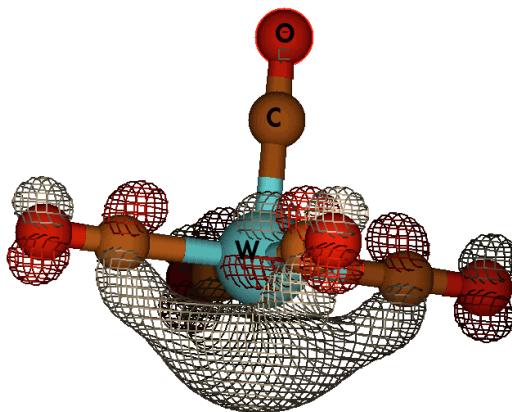


Abbildung 5.16.: Niedrigstes unbesetztes Molekülorbital von  $[W(CO)_5]$

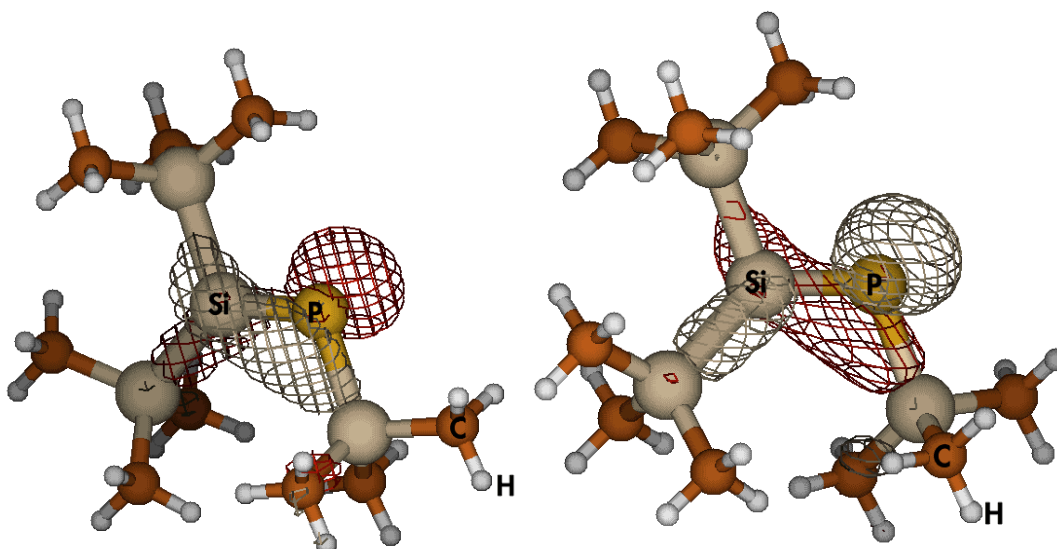


Abbildung 5.17.: Mischgrenzorbitale (HOMO (l.) und HOMO-1(r.)) eines Monomers

Nach erfolgter Reaktion zu einem der beiden Komplexe ändern sich auch die Grenzorbitale. Nach Bildung des  $\eta^2$ -Komplexes liegt das HOMO auf dem freien Elektronenpaar des Phosphors, entsprechend wird bei der Koordination an dieses freie Elektronenpaar das  $\pi$ -Orbital der Si-P-Bindung zum höchsten besetzten Orbital. Teile der Elektronendichte des Orbitals liegen bei beiden Varianten

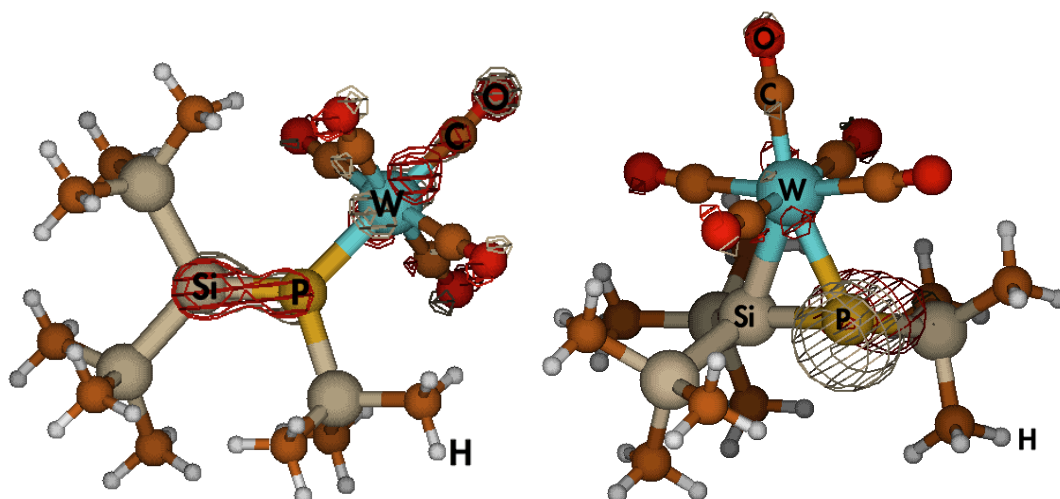


Abbildung 5.18.: HOMOs der beiden Komplexvarianten (phosphorkoordinierter Komplex links,  $\eta^2$ -Komplex rechts)

auf der Carbonylgruppe. Bei den Monomeren kann sich, wie oben beschrieben, die Lokalisierung der einzelnen Orbitale mit Änderung der Substituenten verschieben. Bei den über Komplexierung stabilisierten Strukturen ist hingegen selbst beim Monomer-Extremfall  $(\text{SiMe}_3)_2\text{SiP}(\text{SiMe}_3)$  wieder je nach Art der Stabilisierung klar eine funktionelle Gruppe die Basis des höchsten besetzten Orbitals. Das bedeutet, durch die Bildung des Komplexes kommt es zu einer Aktivierung der jeweils nicht genutzten reaktiven Stelle im Molekül, was zur Reaktionskontrolle bezüglich der Regioselektivität der Folgereaktionen genutzt werden kann.

Der Verlauf der Grenzorbitalenergien und des Energieabstandes zwischen HOMO und LUMO unterliegt Änderungen, in Abhängigkeit der Komplexierungsvariante und der Substituenten. Der Unterschied zwischen dem höchsten besetzten und dem niedrigsten unbesetzten Molekülorbital ist bei kleineren Substituenten (H, Me) am Silizium bei Monomeren am größten. Bei großen Si-Substituenten (Ph,  $(\text{SiMe}_3)$ ) sind die Energieunterschiede bei den  $\eta^2$ -Komplexen teils größer. Über den Phosphor stabilisierte Verbindungen weisen durchgängig den kleinsten HOMO-LUMO-Unterschied auf. Methylgruppen am Silizium verursachen auch innerhalb der einzelnen Verbindungstypen den größten Energieunterschied, die großen Substituenten die kleinsten.



Betrachtet man auch energetisch höhere (LUMO+1, LUMO+2) und niedrigere (HOMO-1, HOMO-2) Orbitale, kann die oben genannte Bildung von Mischorbitalen bei  $(\text{SiMe}_3)_2\text{SiP}(\text{SiMe}_3)$  (Abb. 5.17) auch numerisch untermauert werden. So kommt es bei der Monomervariante des Moleküls zu einer sehr starken Annäherung von HOMO und HOMO-1, die mit erfolgter Komplexierung wieder aufgehoben wird (Abb. 5.20, 5.21, 5.22; Tabelle 5.8). Generell werden die besetzten und unbesetzten Orbitale mit der Komplexierung energetisch angenähert. Zur Veranschaulichung wurde die Molekülserie  $\text{R}_2\text{SiP}(\text{SiMe}_3)$  mit ( $\text{R} = \text{H, Me, Ph}$  und  $(\text{SiMe}_3)$ ) ausgewählt, um die Orbitalenergien zu visualisieren.

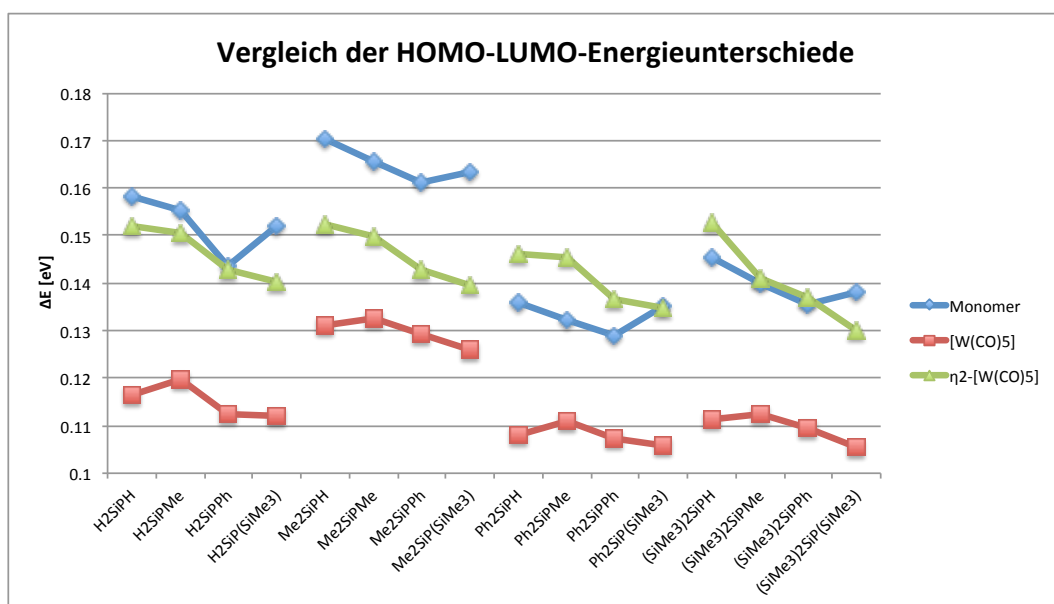
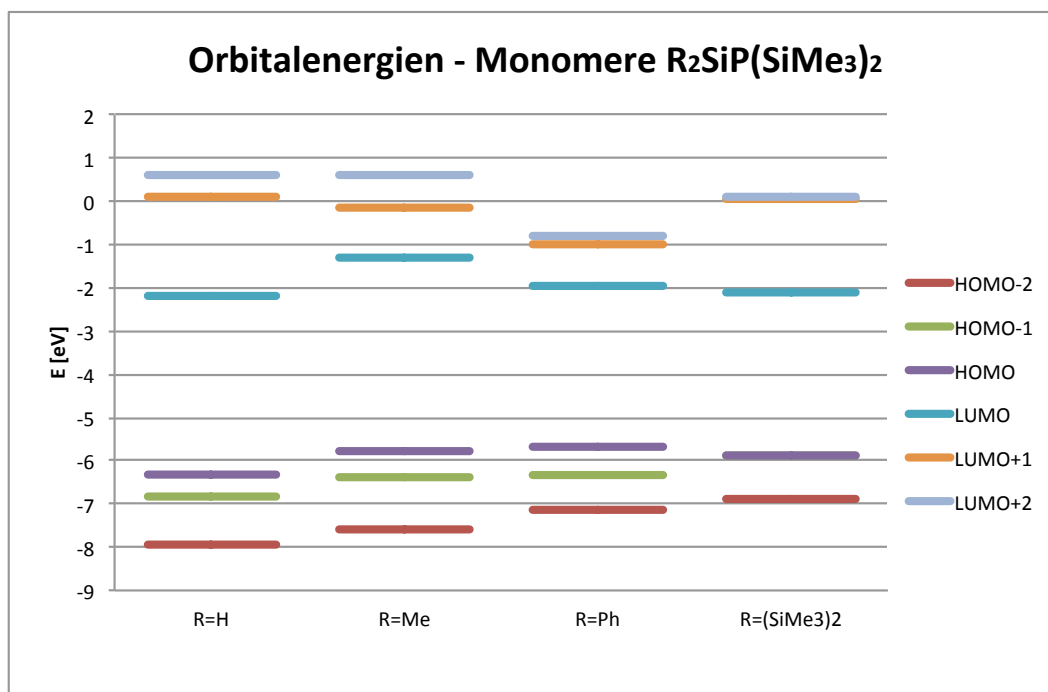


Abbildung 5.19.: Verlauf des HOMO-LUMO-Energieunterschiedes [eV] nach Komplexierungsart und Substituent

Tabelle 5.7.: Verlauf des HOMO-LUMO-Energieunterschiedes [eV] nach Komplexierungsart und Substituent

Molekül	Monomer $\Delta E_{\text{LUMO-HOMO}}$ [eV]	$[\text{W}(\text{CO})_5]$ $\Delta E_{\text{LUMO-HOMO}}$ [eV]	$\eta^2\text{-}[\text{W}(\text{CO})_5]$ $\Delta E_{\text{LUMO-HOMO}}$ [eV]
H <sub>2</sub> SiPH	0.158	0.116	0.152
Me <sub>2</sub> SiPH	0.170	0.131	0.153
Ph <sub>2</sub> SiPH	0.136	0.108	0.146
(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiPH	0.145	0.111	0.153
H <sub>2</sub> SiPMe	0.155	0.120	0.150
Me <sub>2</sub> SiPMe	0.165	0.133	0.150
Ph <sub>2</sub> SiPMe	0.132	0.111	0.145
(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiPMe	0.140	0.113	0.141
H <sub>2</sub> SiPPh	0.144	0.112	0.143
Me <sub>2</sub> SiPPh	0.161	0.129	0.143
Ph <sub>2</sub> SiPPh	0.129	0.107	0.137
(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiPPh	0.135	0.109	0.137
H <sub>2</sub> SiP(SiMe <sub>3</sub> )	0.152	0.112	0.140
Me <sub>2</sub> SiP(SiMe <sub>3</sub> )	0.163	0.126	0.139
Ph <sub>2</sub> SiP(SiMe <sub>3</sub> )	0.135	0.106	0.135
(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiP(SiMe <sub>3</sub> )	0.138	0.105	0.130

Abbildung 5.20.: Energieverlauf [eV] mehrerer Grenzorbitale mit der Änderung der Silizium-Substituenten des R<sub>2</sub>SiP(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Monomers

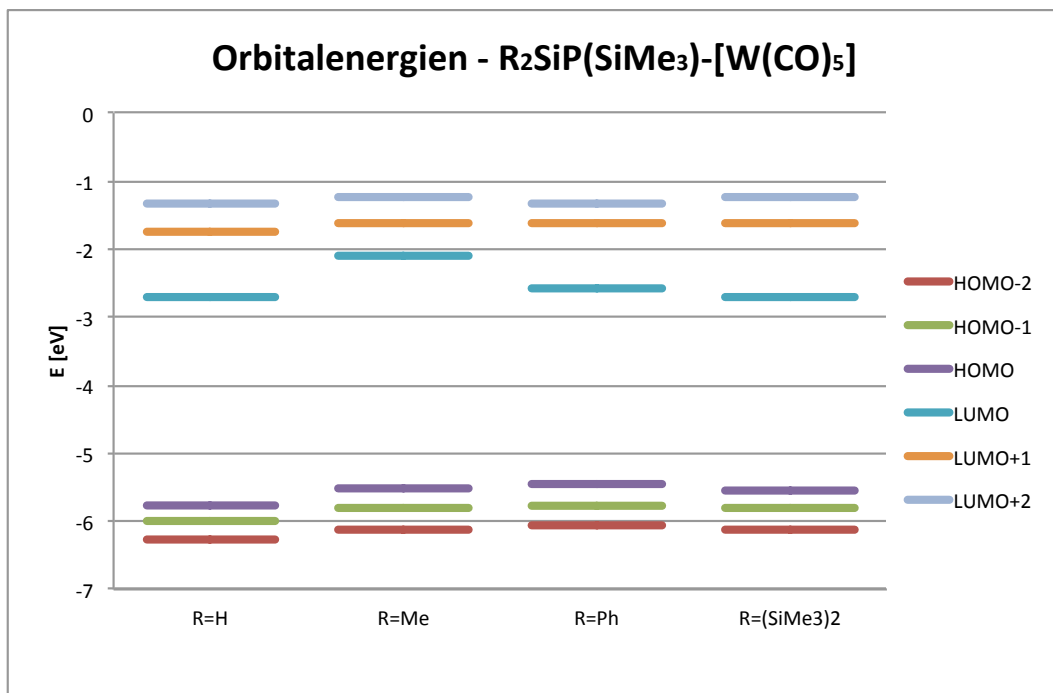


Abbildung 5.21.: Energieverlauf mehrerer Grenzorbitale mit der Änderung der Silizium-Substituenten des  $R_2SiP(SiMe_3)[W(CO)_5]$ -Komplexes

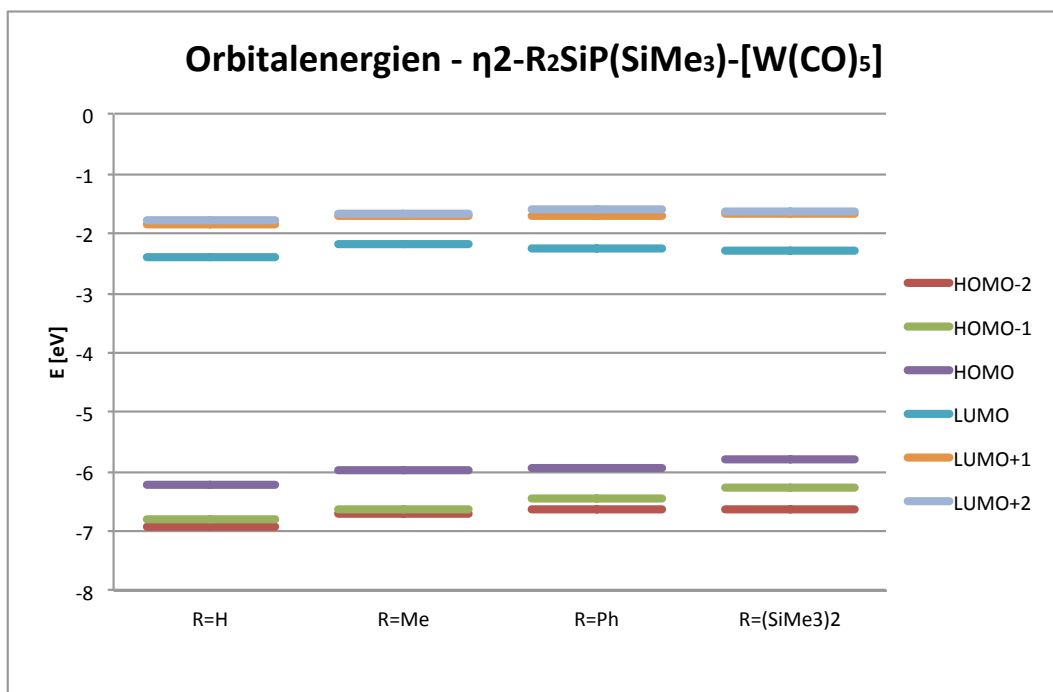


Abbildung 5.22.: Energieverlauf mehrerer Grenzorbitale mit der Änderung der Silizium-Substituenten des  $\eta^2-R_2SiP(SiMe_3)[W(CO)_5]$ -Komplexes

Tabelle 5.8.: Energieverlauf [eV] mehrerer Grenzorbitale mit der Änderung der Silizium-Substituenten des Moleküls  $R_2SiP(SiMe_3)$ 

<b><math>R_2SiP(SiMe_3)</math></b>				
<b>Monomer</b>	<b>R=H</b>	<b>R=Me</b>	<b>R=Ph</b>	<b>R=(SiMe<sub>3</sub>)</b>
HOMO-2	-7.95	-7.57	-7.16	-6.87
HOMO-1	-6.83	-6.38	-6.34	-5.90
HOMO	-6.32	-5.76	-5.65	-5.86
LUMO	-2.19	-1.31	-1.97	-2.10
LUMO+1	0.10	-0.17	-0.99	0.08
LUMO+2	0.63	0.60	-0.81	0.09
<b><math>[W(CO)_5]</math></b>				
<b>R=H</b>	<b>R=Me</b>	<b>R=Ph</b>	<b>R=(SiMe<sub>3</sub>)</b>	
HOMO-2	-6.27	-6.12	-6.06	-6.13
HOMO-1	-6.00	-5.80	-5.76	-5.79
HOMO	-5.77	-5.52	-5.44	-5.56
LUMO	-2.71	-2.09	-2.56	-2.69
LUMO+1	-1.74	-1.63	-1.62	-1.63
LUMO+2	-1.33	-1.22	-1.33	-1.24
<b><math>\eta^2-[W(CO)_5]</math></b>				
<b>R=H</b>	<b>R=Me</b>	<b>R=Ph</b>	<b>R=(SiMe<sub>3</sub>)</b>	
HOMO-2	-6.94	-6.70	-6.64	-6.64
HOMO-1	-6.80	-6.64	-6.43	-6.26
HOMO	-6.22	-5.98	-5.93	-5.81
LUMO	-2.40	-2.19	-2.26	-2.27
LUMO+1	-1.84	-1.71	-1.70	-1.67
LUMO+2	-1.78	-1.65	-1.60	-1.63

## 5.4. Infrarot-Spektren

Die Ergebnisse der Berechnung der Infrarotspektren lässt zu dem Schluss kommen, dass sich diese Form der Analyse bedingt zur Reaktionskontrolle eignet. Monomere zeichnen sich durch Schwingungen geringer Intensität quer durch den Messbereich aus. Die Schwingungen von etwaigen Methylgruppen generell und von Trimethylsilyl-Gruppen im speziellen stechen im Vergleich zu den restlichen Schwingungen hervor. Weitere signifikante Peaks kommen vor allem durch Wasserstoffsubstituenten am Siliziumatom zustande.

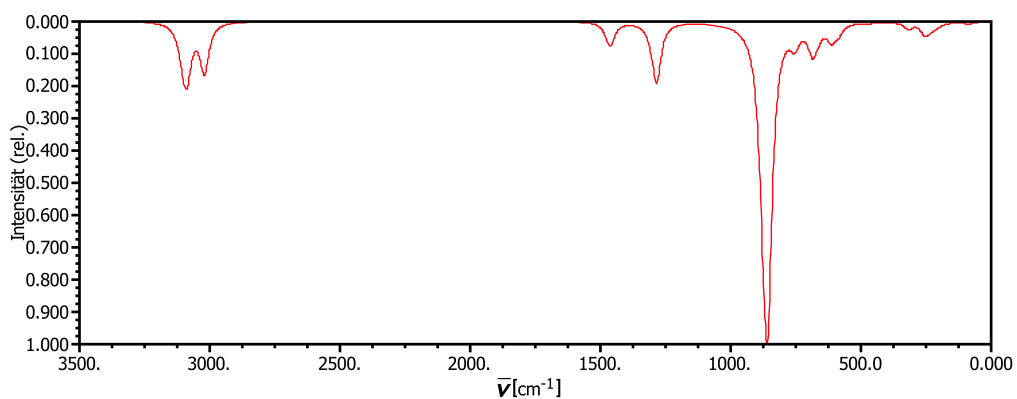


Abbildung 5.23.: Infrarotspektrum von  $(\text{SiMe}_3)_2\text{SiPMe}$ , auf die größte Intensität normiert

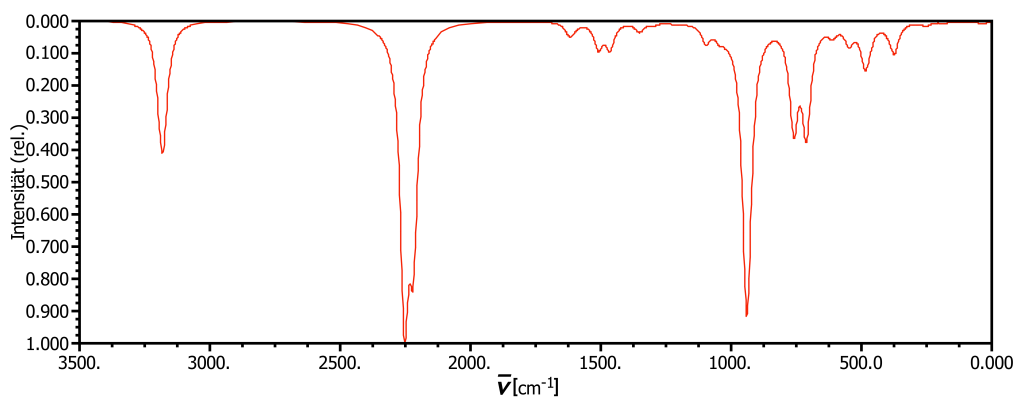


Abbildung 5.24.: Infrarotspektrum von  $(\text{H})_2\text{SiPPh}$ , auf die größte Intensität normiert

Am interessantesten sind aber die Streckerschwingungen der Metallocarbonylverbindung  $[\text{W}(\text{CO})_5]$ . In der Ebene, die vier CO-Gruppen enthält, schwingen jeweils 2 gegenüberliegende gleichzeitig. Beide Schwingungen sind bezüglich der Frequenz identisch und im alleinstehenden  $[\text{W}(\text{CO})_5]$ -Molekül bei

2038  $\text{cm}^{-1}$  in einem scharfen, sehr intensiven und für Carbonylgruppen im typischen Wellenzahlenbereich liegenden<sup>24</sup> Peak beobachtbar. Andere Kombinationen der Schwingungen sind mit weit geringerer Intensität in diesem Peak enthalten. Nach erfolgter Komplexierung der Monomere hat sich auch

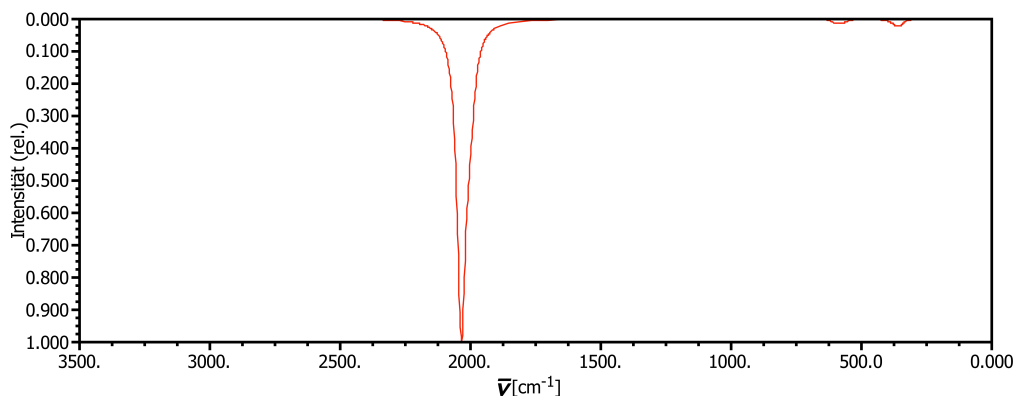


Abbildung 5.25.: Infrarotspektrum von  $\text{W}(\text{CO})_5$ , auf die größte Intensität normiert

deren Spektrum stark verändert. Die Schwingungen der Carbonylgruppen sind bei weitem intensiver als die Schwingungen des entsprechenden Monomers. Der im Vergleich zum noch nicht reagierten  $[\text{W}(\text{CO})_5]$ -Molekül je nach Substituenten ein wenig zu anderen Wellenzahlen verschobene Hauptpeak kommt wieder durch Schwingungen der Carbonylgruppen zustande. Es sind aber nicht mehr nur Schwingungen von genau zwei Carbonylgruppen für das Peakmaximum verantwortlich. Die Beiträge der anderen Schwingungsmoden der CO-Liganden sind weit größer, je nach Komplexierungsart unterschiedlich gewichtet und bewirken eine leichte Verbreiterung des Hauptpeaks. Bei den Spektren des  $\eta^2$ -Komplex dominieren tendenziell die Carbonylgruppen, die nicht in der Ebene des Wolfram-Phosphor-Silizium-Dreirings liegen. Für den Komplex am freien Elektronenpaar des Phosphors liefern die am weitesten vom restlichen Molekül entfernten CO-Gruppen den Hauptbeitrag.

Zusätzlich dazu ist ein neuer klar sichtbarer Peak bei leicht höheren Wellenzahlen als der Hauptpeak ( $2150 \text{ cm}^{-1}$ ) beobachtbar und zeigt die symmetrische Schwingung aller Kohlenstoffatome zwischen Sauerstoff und Wolframzentralatom. Das Verhältnis der Intensitäten dieses zusätzlichen Peaks zum Hauptpeak um  $2000 \text{ cm}^{-1}$  wäre eine Möglichkeit zur Unterscheidung der beiden Komplexe. Nach der Reaktion zum  $\eta^2$ -Komplex lassen sich kleinere Inten-

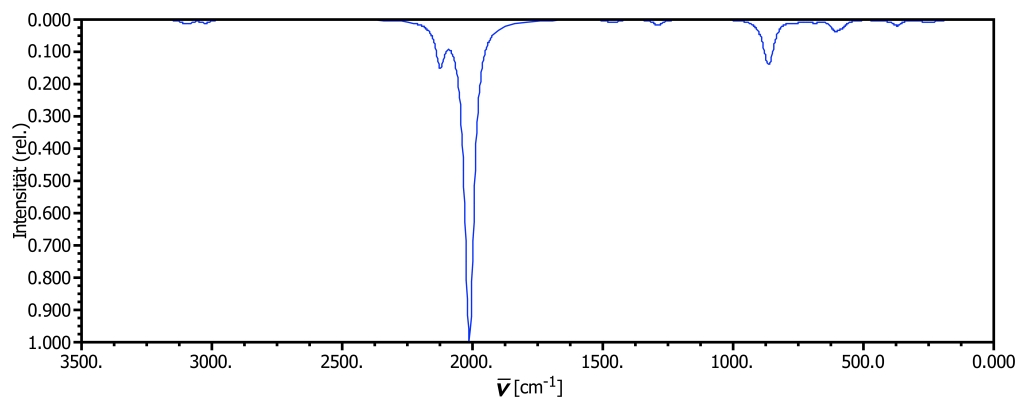


Abbildung 5.26.: Infrarotspektrum von  $(\text{SiMe}_3)_2\text{SiPMe}[\text{W}(\text{CO})_5]$ , auf die größte Intensität normiert

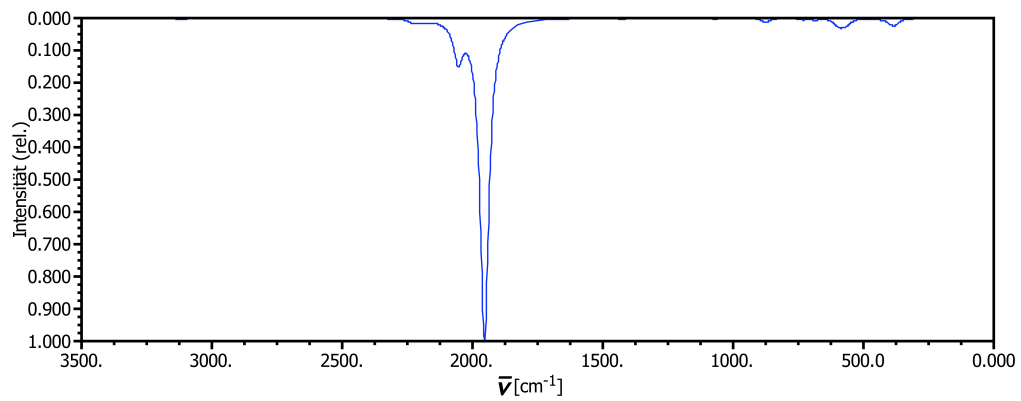


Abbildung 5.27.: Infrarotspektrum von  $(\text{H})_2\text{SiPPh}[\text{W}(\text{CO})_5]$ , auf die größte Intensität normiert

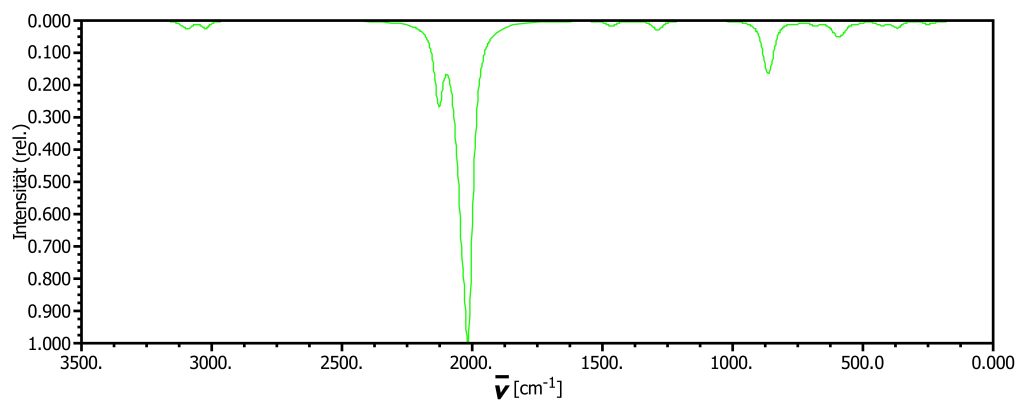


Abbildung 5.28.: Infrarotspektrum von  $(\text{SiMe}_3)_2\text{SiPMe}[\text{W}(\text{CO})_5]$ , auf die größte Intensität normiert

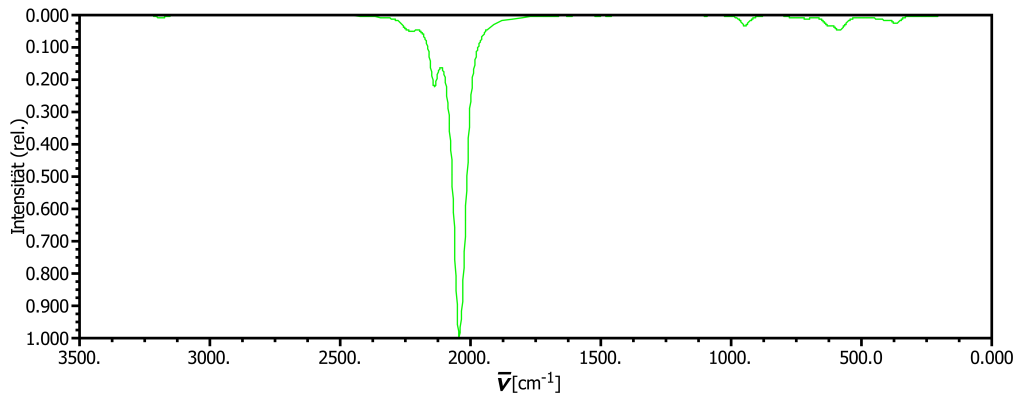


Abbildung 5.29.: Infrarotspektrum von  $(\text{H})_2\text{SiPPh}[\text{W}(\text{CO})_5]$ , auf die größte Intensität normiert

sitätsunterschiede der beiden Carbonylpeaks beobachten als bei der über das freie Elektronenpaar des Phosphors stabilisierten Variante.

In der Praxis ist ein Intensitätsvergleich aber schwierig, sofern man keine Möglichkeit hat, die IR-Spektren der beiden verschiedenen Komplexbindungsmöglichkeiten zu vergleichen. Die charakteristischen Peaks liegen zusätzlich in einem sehr engen Wellenzahlenbereich und ändern sich mit den verschiedenen Reaktionsmöglichkeiten nur geringfügig. IR-Spektroskopie kann somit einerseits zur Kontrolle dienen, ob überhaupt eine Reaktion zu einem Komplex stattgefunden hat, aber andererseits kann keine definitive Aussage darüber, um welche der beiden Varianten es sich handelt, getätigt werden.

Die berechneten Infrarotspektren von einigen Dimeren zeigen ähnliche Intensitätsverteilungen wie die entsprechenden Monomere und haben als Hauptcharakteristikum die Abstinenz des  $[\text{W}(\text{CO})_5]$ -Peaks, können somit zur negativen Reaktionskontrolle bezüglich der Komplexbildung herangezogen werden.



Tabelle 5.9.: Tabelle der Maxima der Haupt- und Nebenpeaks des phosphorgebundenen Komplex

Molekül	$\bar{\nu}$ [cm <sup>-1</sup> ] / I [ $\frac{km}{mol}$ ]	$\bar{\nu}$ [cm <sup>-1</sup> ] / I [ $\frac{km}{mol}$ ]
<b>[W(CO)<sub>5</sub>]</b>	<b>2038 / 2364</b>	-
H <sub>2</sub> SiPH	2032 / 2120	2138 / 454
Me <sub>2</sub> SiPH	2021 / 2054	2134 / 385
Ph <sub>2</sub> SiPH	2024 / 2054	2131 / 605
(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiPH	2023 / 1979	2130 / 646
H <sub>2</sub> SiPMe	2026 / 1901	2135 / 439
Me <sub>2</sub> SiPMe	2016 / 2125	2129 / 376
Ph <sub>2</sub> SiPMe	2018 / 2008	2128 / 565
(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiPMe	2014 / 1959	2126 / 612
H <sub>2</sub> SiPPh	2027 / 1932	2135 / 491
Me <sub>2</sub> SiPPh	2014 / 1989	2129 / 417
Ph <sub>2</sub> SiPPh	2010 / 1856	2128 / 576
(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiPPh	2017 / 1785	2127 / 636
H <sub>2</sub> SiP(SiMe <sub>3</sub> )	2018 / 2002	2130 / 435
Me <sub>2</sub> SiP(SiMe <sub>3</sub> )	2009 / 2038	2126 / 355
Ph <sub>2</sub> SiP(SiMe <sub>3</sub> )	2014 / 1913	2124 / 499
(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiP(SiMe <sub>3</sub> )	2011 / 1871	2123 / 617

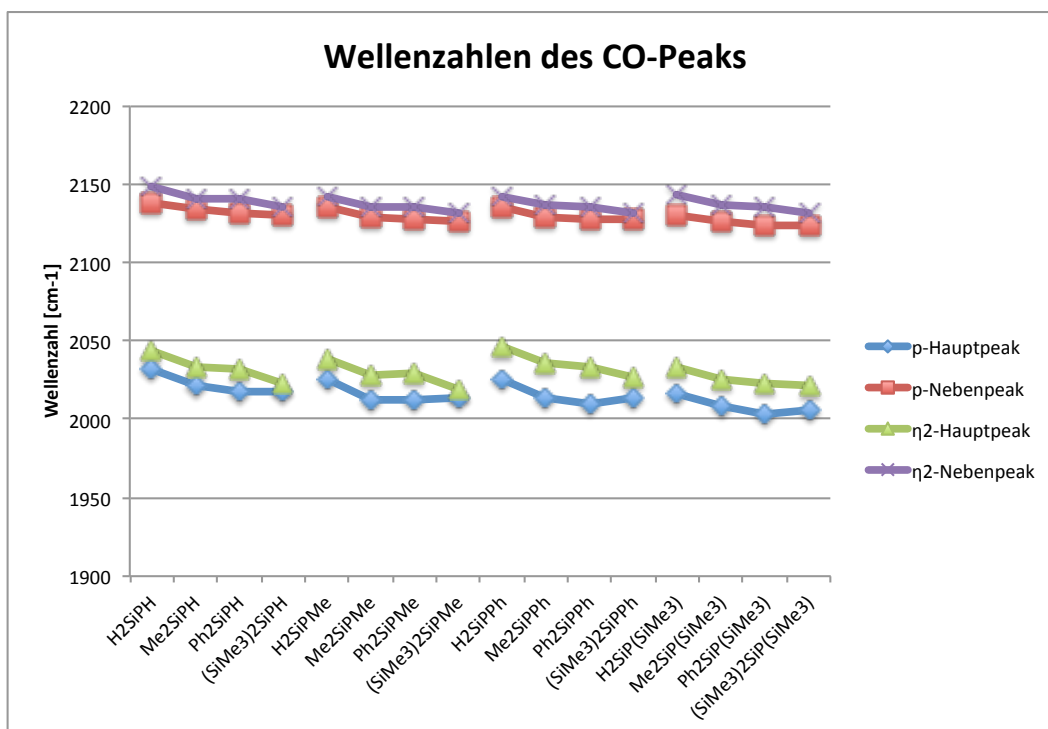


Abbildung 5.30.: Vergleich der Peakmaxima der komplexierten Moleküle

Tabelle 5.10.: Tabelle der Maxima der Haupt- und Nebenpeaks des  $\eta^2$ -Komplex

Molekül	$\bar{\nu}$ [cm <sup>-1</sup> ] / I [ $\frac{km}{mol}$ ]	$\bar{\nu}$ [cm <sup>-1</sup> ] / I [ $\frac{km}{mol}$ ]
<b>[W(CO)<sub>5</sub>]</b>	<b>2038 / 2364</b>	-
H <sub>2</sub> SiPH	2044 / 1920	2148 / 479
Me <sub>2</sub> SiPH	2033 / 1906	2141 / 526
Ph <sub>2</sub> SiPH	2032 / 1669	2140 / 707
(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiPH	2023 / 1782	2135 / 716
H <sub>2</sub> SiPMe	2039 / 1824	2142 / 521
Me <sub>2</sub> SiPMe	2028 / 1812	2135 / 543
Ph <sub>2</sub> SiPMe	2029 / 1615	2136 / 707
(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiPMe	2019 / 1541	2131 / 722
H <sub>2</sub> SiPPh	2046 / 1767	2142 / 572
Me <sub>2</sub> SiPPh	2036 / 1778	2137 / 575
Ph <sub>2</sub> SiPPh	2033 / 1570	2136 / 733
(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiPPh	2027 / 1575	2131 / 701
H <sub>2</sub> SiP(SiMe <sub>3</sub> )	2033 / 1621	2143 / 553
Me <sub>2</sub> SiP(SiMe <sub>3</sub> )	2025 / 1664	2137 / 563
Ph <sub>2</sub> SiP(SiMe <sub>3</sub> )	2023 / 1463	2137 / 690
(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiP(SiMe <sub>3</sub> )	2021 / 1649	2131 / 735

## 5.5. Raman-Spektroskopie

Für Ramanspektroskopie gelten prinzipiell im Zuge dieser Arbeit die gleichen Aussagen wie für die Infrarotspektroskopie. Eine Unterscheidung der beiden Komplexe stellt sich als schwierig dar. Zur generellen Kontrolle, ob eine Komplexbildungsreaktion stattgefunden hat, kann Ramanspektroskopie aber dienlich sein, wenn auch nicht in einer Eindeutigkeit, wie sie IR bietet.

Ab einer gewissen Größe (alle Monomere außer  $\text{H}_2\text{SiPH}$ ,  $\text{Me}_2\text{SiPH}$ ,  $\text{H}_2\text{SiPMe}$ ) ist das dominanteste Signal der Ramanspektren im sehr niedrigen Wellenzahlenbereich bis  $\sim 350 \text{ cm}^{-1}$  zu finden. Dieses Signal wächst zwar in der Intensität mit erfolgter Reaktion, hat aber ansonsten keine eindeutige Aussagekraft.

Diese besitzt ein Peak im gleichen Wellenlängenbereich wie bei der IR-Spektroskopie um 2000 Wellenzahlen. Verursacht durch die Carbonylgruppen um das Wolframzentralatom ist er nur in Verbindungen, die über diesen Komplex stabilisiert sind, zu finden. Im Vergleich zu den hohen Intensitäten im niedrigen Wellenzahlenbereich ist die Intensität des Carbonylsignals einigermaßen gering, so dass die Änderung des Spektrums nicht so offensichtlich wie bei der Infrarotspektroskopie ist.

Unterschiede zwischen dem über das freie Elektronenpaar des Phosphors koordinierten Komplex und dem  $\eta^2$ -Komplex lassen sich nur in der Intensität ausmachen und sind ohne Vergleichsbasis nicht eindeutig genug, um die Konformation des Moleküls zu bestimmen.

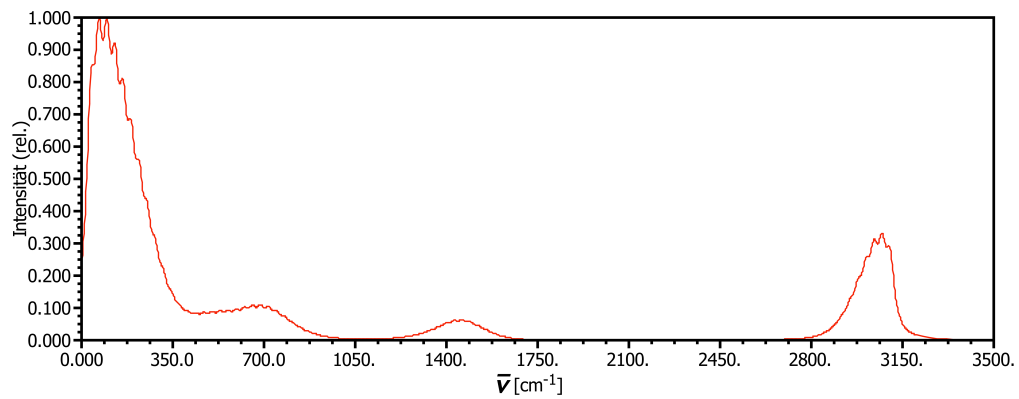
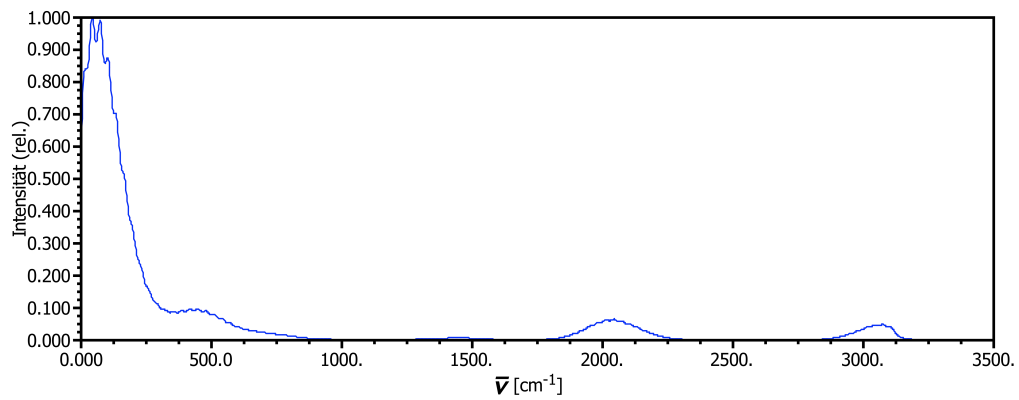
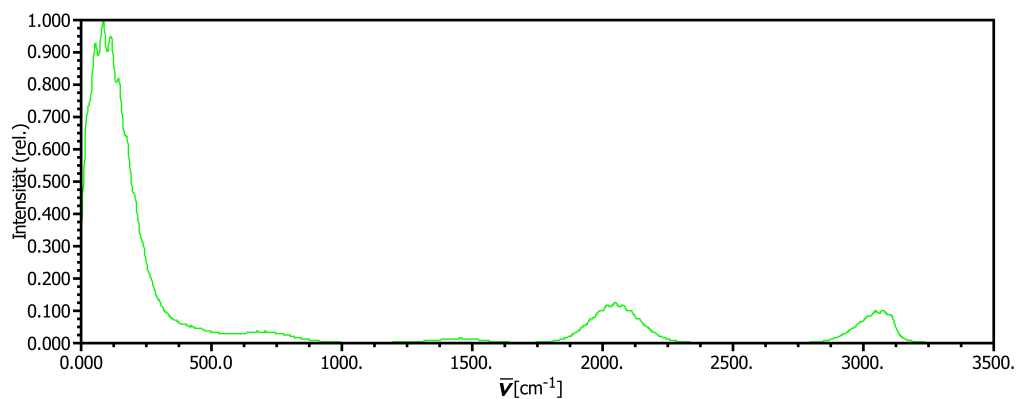
Abbildung 5.31.: Raman-Spektrum von  $\text{Me}_2\text{SiP}(\text{SiMe}_3)$ , normiert auf die größte IntensitätAbbildung 5.32.: Raman-Spektrum von  $\text{Me}_2\text{SiP}(\text{SiMe}_3)[\text{W}(\text{CO})_5]$ , normiert auf die größte IntensitätAbbildung 5.33.: Raman-Spektrum von  $\eta^2\text{-Me}_2\text{SiP}(\text{SiMe}_3)[\text{W}(\text{CO})_5]$ , normiert auf die größte Intensität

Tabelle 5.11.: Wellenzahlbereich [ $\text{cm}^{-1}$ ] der Ramanschwingungen verursacht durch Carbonylgruppen der komplexierten Verbindungen

<b>Molekül</b>	<b>[W(CO)<sub>5</sub>] <math>\bar{\nu}</math> [<math>\text{cm}^{-1}</math>]</b>	<b><math>\eta^2</math>-[W(CO)<sub>5</sub>] <math>\bar{\nu}</math> [<math>\text{cm}^{-1}</math>]</b>
H <sub>2</sub> SiPH	2031-2140	2031-2148
Me <sub>2</sub> SiPH	2013 -2137	2005-2141
Ph <sub>2</sub> SiPH	2011-2132	2011-2140
(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiPH	2013-2129	2017-2135
H <sub>2</sub> SiPMe	2023-2135	2030-2142
Me <sub>2</sub> SiPMe	2012-2129	2005-2135
Ph <sub>2</sub> SiPMe	2009-2128	- <sup>a</sup>
(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiPMe	2010-2127	2015-2131
H <sub>2</sub> SiPPh	2022-2134	2029-2142
Me <sub>2</sub> SiPPh	- <sup>a</sup>	2004-2137
Ph <sub>2</sub> SiPPh	- <sup>a</sup>	- <sup>a</sup>
(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiPPh	2010-2127	- <sup>a</sup>
H <sub>2</sub> SiP(SiMe <sub>3</sub> )	- <sup>a</sup>	2027-2143
Me <sub>2</sub> SiP(SiMe <sub>3</sub> )	2004-2126	2005-2137
Ph <sub>2</sub> SiP(SiMe <sub>3</sub> )	- <sup>a</sup>	- <sup>a</sup>
(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiP(SiMe <sub>3</sub> )	- <sup>a</sup>	- <sup>a</sup>

<sup>a</sup> keine Konvergenz

## 5.6. UV/VIS-Spektren

Anregungsspektroskopie im Ultraviolett- und sichtbaren Bereich (UV/VIS) stellt eine gute Methode der Reaktionskontrolle bezüglich der beiden Komplexisomere dar.

Generell sind bei den durch Komplexe stabilisierten Molekülen höhere Wellenlängen als bei den Monomeren zu beobachten. Eine derart charakteristische Änderung der Spektren, wie sie im Infrarotbereich auftritt, ist aber nicht zu beobachten. Die Anregungen der komplexierten Verbindungen reichen bis in den sichtbaren Bereich. Somit ist auch eine rein optische Reaktionskontrolle durch Beobachtung einer Farbänderung mit fortschreitender Reaktion denkbar.

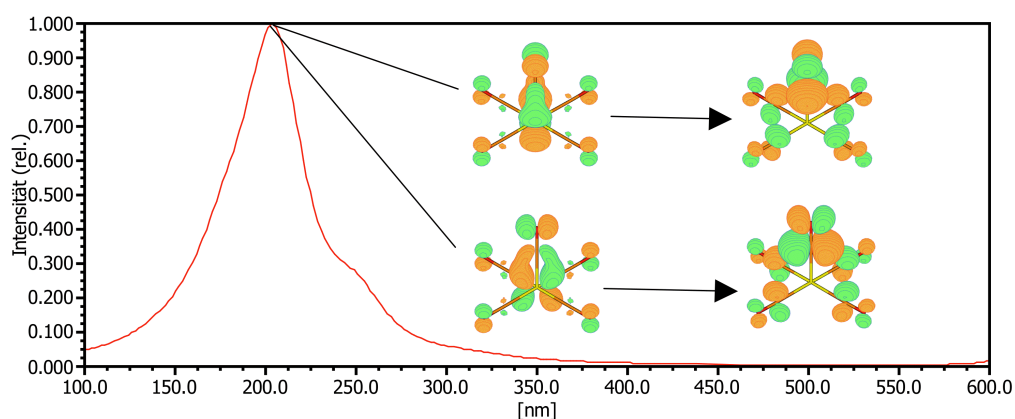


Abbildung 5.34.: UV/VIS-Spektrum von  $[W(CO)_5]$ , normiert auf die größte Intensität

Durch die in Sektion 5.3 beschriebene Lokalisierung der Grenzorbitale auf die beiden funktionellen Gruppen (Doppelbindung bzw. freies Elektronenpaar des Phosphors), die mit der Komplexierung einhergeht, werden HOMO-LUMO-Übergänge an diesen Stellen begünstigt. Besonderen Einfluss hat das auf Verbindungen, die über das freie Elektronenpaar des Phosphors stabilisiert sind. Der HOMO-LUMO-Übergang vom bindenden  $\pi$ -Orbital der Doppelbindung zwischen Silizium und Phosphor auf das antibindende  $\pi^*$ -Orbital an der gleichen Stelle findet bei geringen Anregungsenergien, also (im Vergleich zu den restlichen Anregungen) hohen Wellenlängen statt. Diese Spezies der Komplexierung lassen sich somit durch einen neuen, sehr intensiven Peak im Bereich

von ca. 400-500 nm identifizieren.

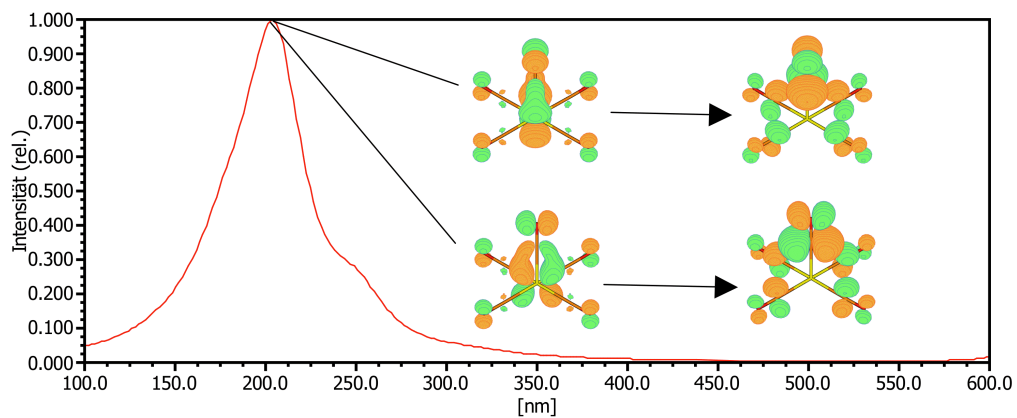


Abbildung 5.35.: UV/VIS-Spektrum von  $\text{H}_2\text{SiP}(\text{SiMe}_3)$ , normiert auf die größte Intensität

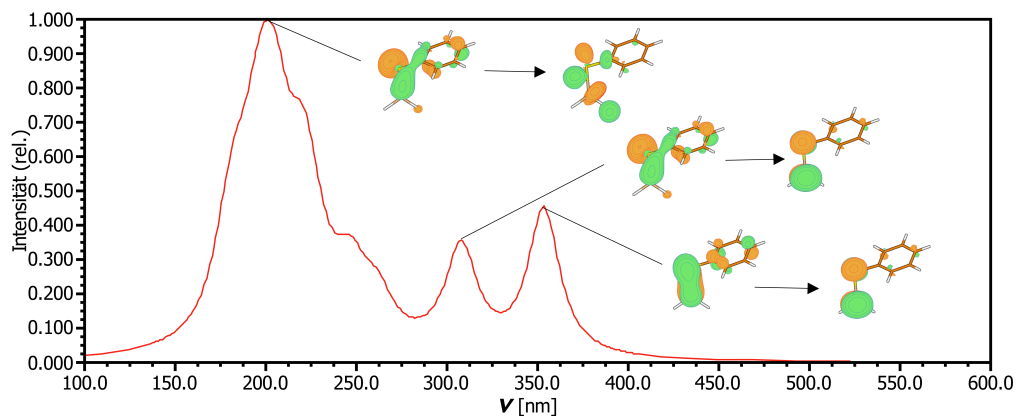


Abbildung 5.36.: UV/VIS-Spektrum von  $\text{H}_2\text{SiPPh}$ , normiert auf die größte Intensität

Bei Monomeren sind Anregungen in diesem Wellenlängenbereich nicht zu beobachten. Anregungen aus und in eventuell vorhandene Phenylgruppen sind für zusätzliche Banden höherer Wellenlängen verantwortlich, weiters verschiebt die alleinige Anwesenheit dieser Gruppen das Spektrum zu höheren Wellenlängen.  $\eta^2$ -koordinierte Verbindungen zeichnen sich eher durch eine kontinuierliche Überlagerung der einzelnen Anregungen zwischen 200 nm und 400 nm aus. Phosphorkoordinierte Komplexe unterscheiden sich durch einen charakteristischen Peak,  $\eta^2$ -Komplexe durch eine andere Form des Spektrums von den Monomeren. Vor allem bei  $\eta^2$  Komplexen ist der HOMO-LUMO

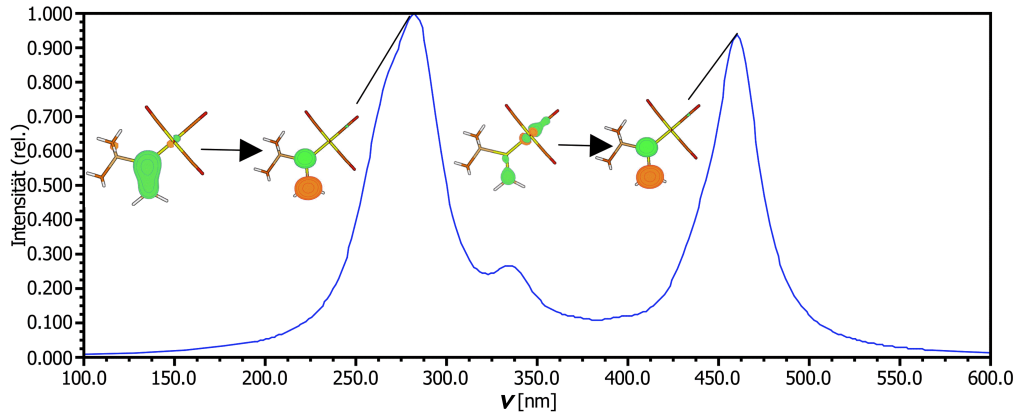


Abbildung 5.37.: UV/VIS-Spektrum von  $\text{H}_2\text{SiP}(\text{SiMe}_3)[\text{W}(\text{CO})_5]$ , normiert auf die größte Intensität

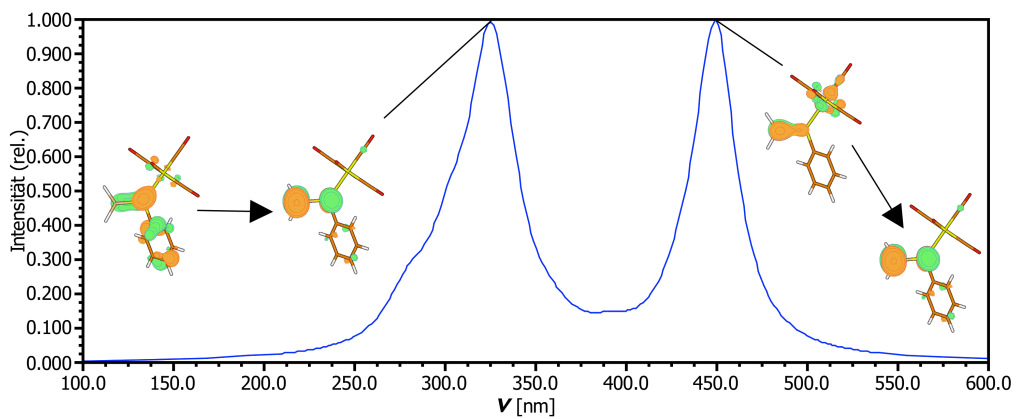


Abbildung 5.38.: UV/VIS-Spektrum von  $\text{H}_2\text{SiPPh}[\text{W}(\text{CO})_5]$ , normiert auf die größte Intensität



Übergang zwar der langwelligste, aber im Vergleich zu den signifikanten Peaks äußerst gering in der Intensität und würde bei Messungen keine bzw. nur geringe Signale verursachen.

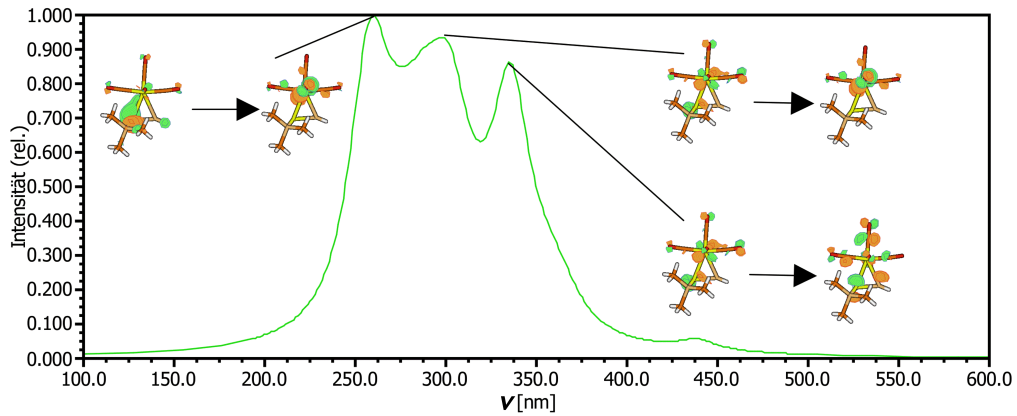


Abbildung 5.39.: UV/VIS-Spektrum von  $\eta^2\text{-H}_2\text{SiP}(\text{SiMe}_3[\text{W}(\text{CO})_5])$ , normiert auf die größte Intensität

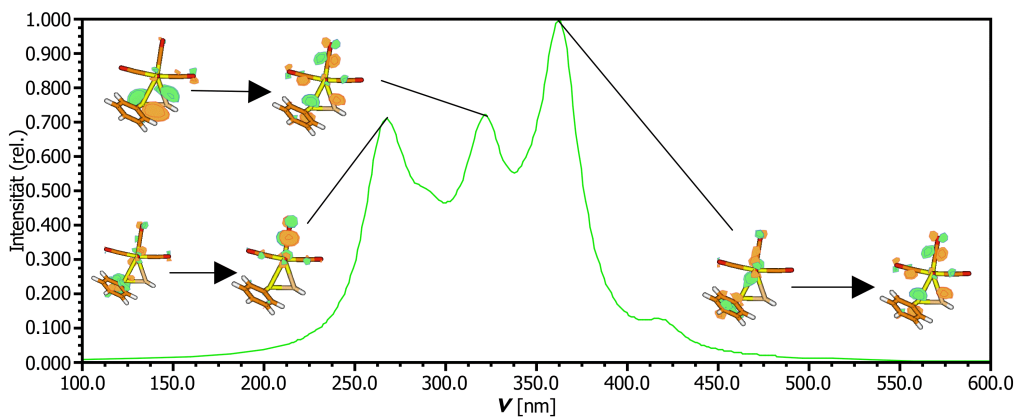


Abbildung 5.40.: UV/VIS-Spektrum von  $\eta^2\text{-H}_2\text{SiPPh}[\text{W}(\text{CO})_5]$ , normiert auf die größte Intensität

Tabelle 5.12.: Wellenlänge [nm] der ersten (langwelligsten) signifikanten Peakmaxima des Absorptionsspektrums

<b>Molekül</b>	<b>Monomer</b> $\nu$ [nm]	<b>[W(CO)<sub>5</sub>]</b> $\nu$ [nm]	<b><math>\eta^2</math>-[W(CO)<sub>5</sub>]</b> $\nu$ [nm]
H <sub>2</sub> SiPH	290	438	340
Me <sub>2</sub> SiPH	276	405	337
Ph <sub>2</sub> SiPH	357	481	362
(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiPH	322	456	344
H <sub>2</sub> SiPMe	301	425	336
Me <sub>2</sub> SiPMe	287	405	341
Ph <sub>2</sub> SiPMe	370	472	- <sup>a</sup>
(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiPMe	335	452	394
H <sub>2</sub> SiPPh	353	449	363
Me <sub>2</sub> SiPPh	294	402	368
Ph <sub>2</sub> SiPPh	396	491	428
(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiPPh	343	466	- <sup>a</sup>
H <sub>2</sub> SiP(SiMe <sub>3</sub> )	312	461	337
Me <sub>2</sub> SiP(SiMe <sub>3</sub> )	297	422	344
Ph <sub>2</sub> SiP(SiMe <sub>3</sub> )	373	513	360
(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiP(SiMe <sub>3</sub> )	348	497	354

<sup>a</sup> keine Konvergenz

## 5.7. NMR

Als Standards der Berechnung der chemischen Verschiebungen wurden Tetramethylsilan (TMS,  $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ ) für Silizium und Monophosphan ( $\text{PH}_3$ ) für Phosphor verwendet. Zur Vergleichbarkeit mit dem Standard, der für Phosphor experimentell verwendet wird (85%  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) wurde ein Korrekturwert von -266.1 ppm angewandt.<sup>25</sup> Die Vergleichbarkeit der berechneten mit experimentellen Verschiebungen ist gegeben, zeigen die beiden untersuchten Kerne doch ähnliche Verschiebungen in der Klasse der Monomere mit bereits synthetisierten Verbindungen.<sup>22</sup>  $\delta$   $^{29}\text{Si}$

Tabelle 5.13.: Abschirmungen der Referenzmoleküle für  $^{29}\text{Si}$  und Verschiebungen des  $^{31}\text{P}$ -Kerns

Referenz	$\sigma$
TMS ( $^{29}\text{Si}$ )	330.6
$\text{PH}_3$ ( $^{31}\text{P}$ )	549.7
$\text{PH}_3$ korrigiert	283.6

### 5.7.1. Verschiebungen des $^{29}\text{Si}$ -Kerns

Nuklearmagnetresonanzspektroskopie (NMR) teilt die untersuchten Moleküle in zwei Gruppen: Monomere und über das freie Elektronenpaar des Phosphors stabilisierte Verbindungen einerseits,  $\eta^2$ -Komplexe und Dimere andererseits. Erwartungsgemäß zeigen die chemischen Verschiebungen des  $^{29}\text{Si}$ -Kerns der Doppelbindung eine große Abhängigkeit von Substituten an eben diesem Siliziumatom. Eine Variation des Phosphorsubstituenten führt zu Unterschieden von maximal 50 ppm.

Die Reaktion zum Phosphor-Komplex bringt nur eine geringe Änderung der chemischen Verschiebung mit sich. Bei Wasserstoff- und Trimethylsilylsubstituenten ist die Änderung groß genug, um die Reaktion verfolgen zu können, während Methyl und Phenyl am Silizium teilweise zu Überlappung der Verschiebungen führen und sich so unter Umständen keine genauen Aussagen treffen lassen könnten.

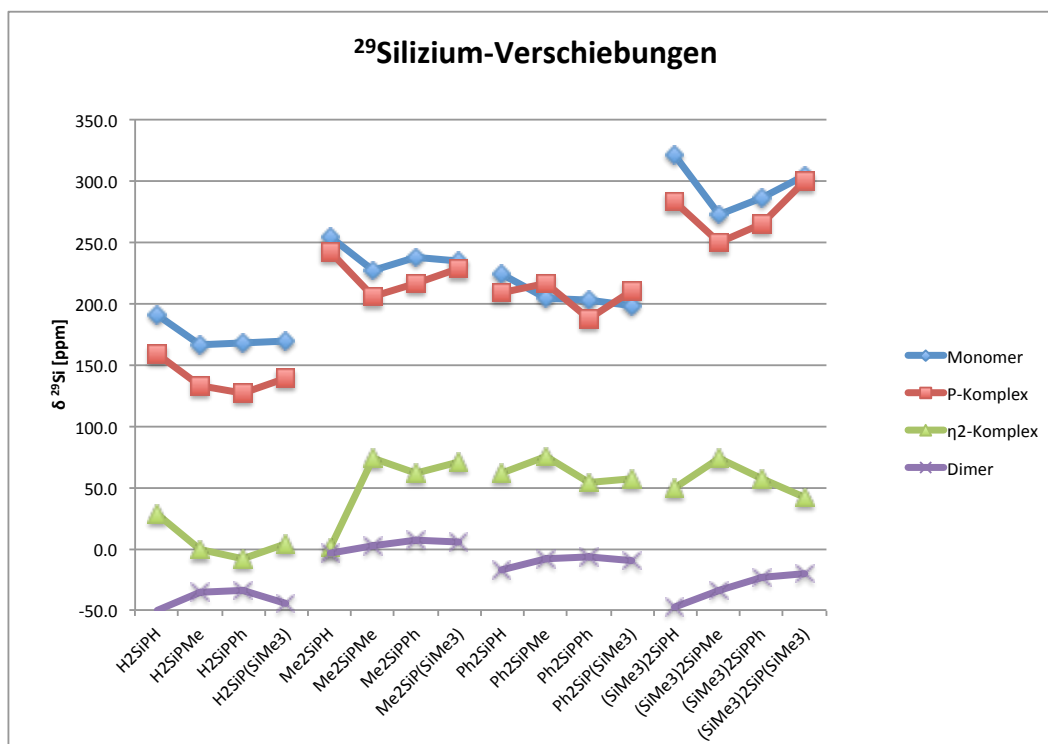


Abbildung 5.41.:  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Verschiebungen in [ppm], in Abhängigkeit von Substituent und Reaktionsvariante, Dimerwerte gemittelt

Anders die Situation bei der stabileren Art der Komplexbildung für die untersuchten Moleküle. Durch die Reaktion zum  $\eta^2$ -Komplex ändert sich die Verschiebung massiv, mit Änderungen von teils über 150 ppm. Mit Ausnahme von am Silizium wasserstoffsubstituierten Verbindungen sind die erhaltenen Werte in einem konstanten Bereich um 60 ppm. Nach der Dimerisierungsreaktion sind die Signale des  $^{29}\text{Si}$ -Kerns noch weiter hochfeldverschoben, die meisten Dimere zeigen dabei eine negative Verschiebung im Vergleich zum Standard TMS.

### 5.7.2. Verschiebungen des $^{31}\text{P}$ -Kerns

Die Verschiebungen des  $^{31}\text{P}$ -Kerns sind von allen im Molekül vorhandenen Substituenten abhängig. Methyl- und Phenylgruppen am Phosphor sorgen für Tieffeldverschiebung, am Silizium haben diese Gruppen den gegenteiligen Effekt. Für Wasserstoff- und Trimethylsilylsubstituenten sind dementsprechend die umgekehrten Trends beobachtbar. Diese Abhängigkeiten sind für Monomere und Komplexe über das freie Elektronenpaar klar beobachtbar.  $\eta^2$ -Komplexe

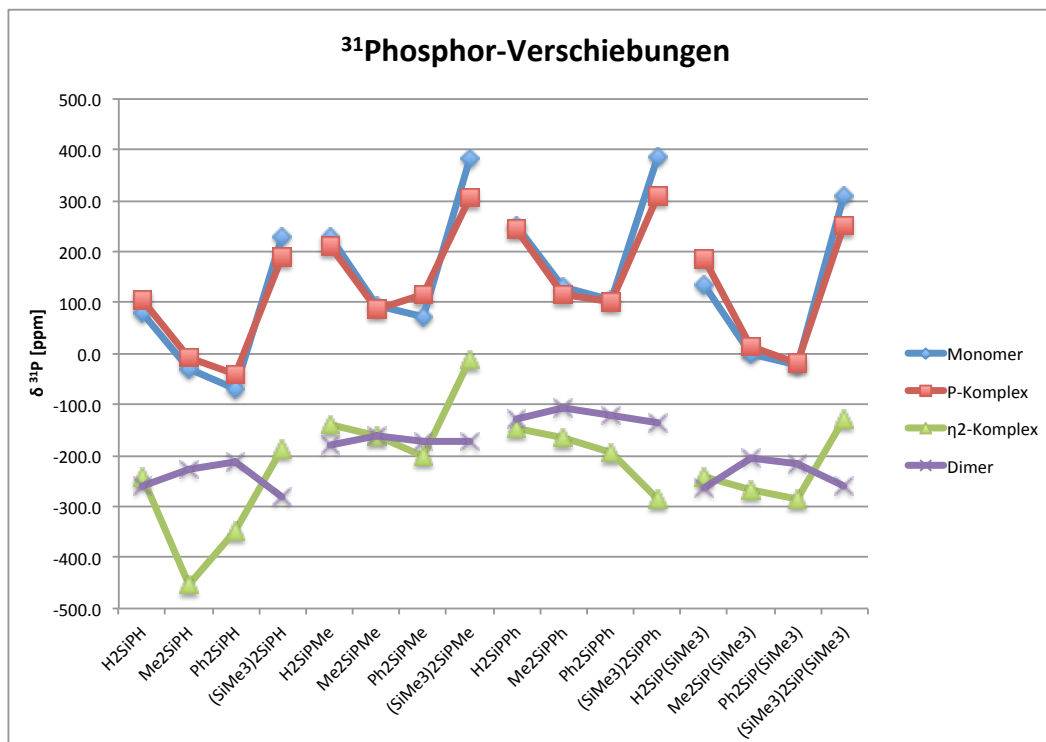


Abbildung 5.42.:  $^{31}\text{P}$ -NMR-Verschiebungen in [ppm], in Abhängigkeit von Substituent und Reaktionsvariante, Dimerwerte gemittelt

zeigen großteils noch die gleichen Trends, allerdings nicht mehr so klar, für Dimere ist die Abhängigkeit der Verschiebung von den Substituenten invertiert. Weiters sind auf Grund der leicht unterschiedlichen Umgebung (Siehe Sektion 5.1.4) für einige Dimere zwei diskrete Verschiebungen mit Unterschieden von bis zu 30 ppm zu beobachten. Die Komplexbildung über das freie Elektronenpaar verursacht wieder wenig bis keine Änderung der Verschiebung im Vergleich zum Monomer, für einige Verbindungen sollte aber dennoch Reaktionskontrolle möglich sein. Die  $^{31}\text{P}$ -Signale der  $\eta^2$ -Komplexe und Dimere sind weit ins Hochfeld verschoben, mit Maximalhochfeldverschiebungen von ca. -500 ppm.

Eine Unterscheidung zwischen Monomer/Phosphorkomplex einerseits und  $\eta^2$ -Komplex/Dimer andererseits ist also ohne Probleme möglich. In diesen Subgruppen sind die chemischen Verschiebungen sehr ähnlich und es muss eventuell auf andere Methoden zurückgegriffen werden.

Tabelle 5.14.: Tabelle der <sup>29</sup>Si-Verschiebungen [ppm]

Molekül	Mono.	[W(CO) <sub>5</sub> ]	$\eta^2$ -[W(CO) <sub>5</sub> ]	Dimer1	Dimer2
H <sub>2</sub> SiPH	191.4	159.3	28.8	-50.3	-50.3
Me <sub>2</sub> SiPH	254.2	241.7	1.1	-3.5	-3.5
Ph <sub>2</sub> SiPH	224.3	208.5	62.3	-17.0	-17.8
(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiPH	321.0	283.5	49.4	-47.7	-48.0
H <sub>2</sub> SiPMe	166.2	132.3	-1.1	-36.2	-36.2
Me <sub>2</sub> SiPMe	227.5	206.0	73.7	2.6	2.6
Ph <sub>2</sub> SiPMe	204.3	216.4	74.7	-8.3	-9.4
(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiPMe	273.3	250.6	73.9	-33.9	-34.7
H <sub>2</sub> SiPPh	167.2	126.3	-8.6	-33.7	-34.9
Me <sub>2</sub> SiPPh	238.1	216.4	61.5	7.0	6.8
Ph <sub>2</sub> SiPPh	202.1	188.1	54.8	-6.4	-7.0
(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiPPh	286.7	264.5	57.0	-20.0	-25.3
H <sub>2</sub> SiP(SiMe <sub>3</sub> )	169.2	139.7	3.4	-44.7	-44.7
Me <sub>2</sub> SiP(SiMe <sub>3</sub> )	234.6	229.3	71.0	6.2	6.1
Ph <sub>2</sub> SiP(SiMe <sub>3</sub> )	197.8	210.7	57.0	-9.0	-9.3
(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiP(SiMe <sub>3</sub> )	304.8	300.5	42.1	-20.1	-20.6

Tabelle 5.15.: Tabelle der <sup>31</sup>P-Verschiebungen [ppm]

Molekül	Mono.	[W(CO) <sub>5</sub> ]	$\eta^2$ -[W(CO) <sub>5</sub> ]	Dimer1	Dimer2
H <sub>2</sub> SiPH	79.9	104.9	-242.7	-255.3	-261.5
Me <sub>2</sub> SiPH	-28.5	-7.5	-454.9	-225.5	-230.1
Ph <sub>2</sub> SiPH	-69.5	-40.7	-346.9	-209.6	-215.5
(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiPH	230.4	190.5	-188.2	-281.1	-281.4
H <sub>2</sub> SiPMe	228.6	211.6	-137.7	-173.3	-189.3
Me <sub>2</sub> SiPMe	94.1	88.0	-162.6	-154.4	-168.0
Ph <sub>2</sub> SiPMe	73.1	117.1	-200.9	-168.0	-174.3
(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiPMe	381.7	305.8	-12.6	-174.0	-174.0
H <sub>2</sub> SiPPh	251.6	244.9	-145.9	-119.8	-139.8
Me <sub>2</sub> SiPPh	131.3	117.1	-165.7	-90.8	-119.8
Ph <sub>2</sub> SiPPh	104.3	99.8	-195.7	-116.6	-122.5
(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiPPh	386.9	308.0	-284.3	-133.4	-136.0
H <sub>2</sub> SiP(SiMe <sub>3</sub> )	133.7	187.1	-243.4	-261.7	-262.8
Me <sub>2</sub> SiP(SiMe <sub>3</sub> )	-0.2	14.2	-266.0	-202.5	-208.7
Ph <sub>2</sub> SiP(SiMe <sub>3</sub> )	-23.3	-18.2	-284.3	-217.1	-217.3
(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiP(SiMe <sub>3</sub> )	308.8	250.0	-128.7	-258.1	-259.0

## Kapitel 6

# Diskussion und Ausblick

### 6.1. Diskussion

Silizium-Phosphor Doppelbindungen stellen eine sehr interessante Verbindungsklasse da, die ein weites Feld von Folgereaktionen aufspannen kann. Die Ergebnisse dieser Arbeit haben gezeigt, dass eine aktivierte Variante dieser Doppelbindung unter den bei der Berechnung herrschenden Bedingungen schwierig zugänglich sein könnte. Die Dimerisierung als unerwünschte Nebenreaktion stellt sich als thermodynamisch günstigste Reaktionsvariante in der Gasphase und gegebenenfalls im apolaren Lösungsmittel dar.

Dieses eindeutige Ergebnis muss nicht unbedingt der Realität entsprechen. Über die Kinetik der verschiedenen Reaktionsmöglichkeiten wurde keine Aussage getroffen. So könnte, bei entsprechenden Übergangszuständen, der Reaktionsweg der Dimerisierung im Vergleich zur Komplexierung energetisch weit anspruchsvoller und die thermodynamische Begünstigung somit nicht ausschlaggebend sein.

Reaktionsenergien wurden quantenchemisch in der Gasphase berechnet. Experimentell werden diese Reaktionen hingegen in Lösungsmitteln durchgeführt. Zwar spiegeln Gasphasenrechnungen die Verhältnisse in apolaren Lösungsmitteln recht gut wider, aber auf Grund des großen Elektronegativitätsunterschiedes zwischen Silizium und Phosphor sind Wechselwirkungen mit polaren Lösungsmitteln zu erwarten. Monomere könnten so durch

Lösungsmittel gegenüber der Dimerisierung stabilisiert und die Bildung der Komplexe favorisiert werden.

Unter Beachtung dieser Faktoren zeigen die berechneten Ergebnisse dennoch einige klare Trends und Eigenschaften. Für erfolgreiche Folgechemie wäre eine gut zugänglich funktionelle Gruppe im Molekül erforderlich. Die Bildung der über das freie Elektronenpaar des Phosphors stabilisierten Komplexe würde diesen Anforderungen gut entsprechen. Die Doppelbindung im Zentrum des Moleküls wäre selektiv für weitere Reaktionen verfügbar. Der Vergleich der freien Reaktionsenergien hat auch gezeigt, dass die Reaktionsvariante durchaus mit einer guten Auswahl an Substituenten zu erreichen ist, beispielsweise mit  $(\text{SiMe}_3)_2\text{SiPPh}$ .

Die andere Variante der Komplexierung würde das freie Elektronenpaar des Phosphors für weitere Reaktionen zur Verfügung stellen, was vor allem bei kleineren Substituenten zu erfolgreicher Folgechemie führen kann.

Die Charakterisierung der einzelnen Verbindungen und vor allem die Unterscheidung der unterschiedlichen Komplexierungsvarianten sollte mit einer Kombination der gängigen Analyseverfahren unproblematisch sein. Nuklearmagnetresonanzspektroskopie der Silizium- und Phosphorkerne ( $^{29}\text{Si}$ ,  $^{31}\text{P}$ ) teilt die Verbindungsklassen in Monomer/Phosphorkomplex einerseits und  $\eta^2$ -Komplexe/Dimere andererseits. Kombiniert man diese Ergebnisse mit den Ergebnissen einer der Methoden, die die komplexierten Molekülklassen klar identifizieren (insbesondere Infrarotspektroskopie, auch Ramanspektroskopie), lassen sich einzelne Klassen klar identifizieren. Die einzigartigen Absorptionen der phosphorkoordinierten Komplexe im Ultraviolett- und sichtbaren Bereich liefert weitere klare Hinweise bezüglich der Reaktionskontrolle.

Sofern die problematische<sup>2,22</sup> Synthese der Monomere erfolgt ist, stellt die Charakterisierung der verschiedenen Folgeprodukte unter Verwendung der hier berechneten Daten kein Problem dar.



## 6.2. Ausblick

Aufgrund der beschränkten Zeit- und Rechenressourcen einer Masterarbeit lässt diese viel Platz für eine weitere Untersuchung des Themas. Allem voran wäre die Berechnung der Übergangszustände zu den drei Produktvarianten und die Analyse der Energien und Eigenschaften unter Berücksichtigung des Lösungsmiteleinflusses von Wichtigkeit. Diese Ergebnisse würden eine noch detailliertere Reaktionssteuerung und -Kontrolle möglich machen. Dies könnte auch, ausgehend von den bereits berechneten Substitutionsschemata, durch die Berechnung von weiteren Kombinationen mit anderen, vorzugsweise größeren, Substituenten erreicht werden.

Die Analyse der höheren Siliziumhomologe Zinn und Germanium war abgesehen von einigen geometrischen Daten zu umfangreich. Der Einfluss des Typs des Gruppe-14-Atoms auf Reaktionsenergien und Eigenschaften der Verbindungen wäre auf Grund der sich ändernden Abstände und sterischen Zugänglichkeiten für Reaktionen von Interesse.

# Abbildungsverzeichnis

1.1	Grundstruktur der analysierten Moleküle . . . . .	1
1.2	Koordination des Wolframkomplexes an das Molekül . . . . .	2
2.1	Vergleich Slater-Gauss Funktionen . . . . .	15
3.1	Molekülkurzschreibweise . . . . .	22
5.1	Grundsätzlicher Aufbau der phosphorkoordinierten (links) und $\eta^2$ -Komplexe (rechts) . . . . .	26
5.2	Ausgangsstruktur der phosphorkoordinierten Komplexe . . . . .	27
5.3	Ausgangsstruktur der $\eta^2$ -Komplexe . . . . .	28
5.4	Vergleich der Bindungslängen der Monomere, unter Variation des Siliziumsubstituenten vor dem Phosphorsubstituenten . . . . .	29
5.5	Vergleich der Bindungslängen der Monomere, unter Variation des Siliziumsubstituenten vor dem Phosphorsubstituenten . . . . .	30
5.6	Längen der Doppelbindung der phosphorgebundenen Komplexe im Vergleich zum Monomer, unter Variation der Siliziumsubstituenten vor dem Phosphorsubstituenten . . . . .	31
5.7	Längen der Doppelbindung der phosphorgebundenen Komplexe im Vergleich zum Monomer, unter Variation des Phosphorsubstituenten vor den Siliziumsubstituenten . . . . .	32
5.8	Vergleich der Bindungswinkel Si-P-W in Abhängigkeit der Substituenten . . . . .	33
5.9	Bindungswinkel der phosphorgebundenen Komplexe . . . . .	35
5.10	Bindungslängen der phosphorgebundenen Komplexe . . . . .	35
5.11	Beispiele für $\eta^2$ -Komplexe mit verschiedenen Substituenten . . . . .	36
5.12	Längen der Doppelbindung der $\eta^2$ -Komplexe im Vergleich zum Monomer . . . . .	37
5.13	Vergleich der Ringkonformationen in Abhängigkeit der Substituenten . . . . .	38

5.14	Enthalpien der verschiedenen Reaktionsmöglichkeiten . . . . .	42
5.15	Vergleich von HOMO und HOMO-1 eines Monomers . . . . .	43
5.16	Niedrigstes unbesetztes Molekülorbital von $W(CO)_5$ . . . . .	44
5.17	Mischgrenzorbitale (HOMO (l.) und HOMO-1(r.)) eines Monomers	44
5.18	HOMOs der beiden Komplexvarianten . . . . .	45
5.19	Verlauf des HOMO-LUMO-Energieunterschiedes nach Komple- xierungsart und Substituent . . . . .	46
5.20	Energieverlauf mehrerer Grenzorbitale mit der Änderung der Silizium-Substituenten des $R_2SiP(SiMe_3)$ -Monomers . . . . .	47
5.21	Energieverlauf mehrerer Grenzorbitale mit der Änderung der Silizium-Substituenten des $R_2SiP(SiMe_3)(W(CO)_5)$ -Komplexes .	48
5.22	Energieverlauf mehrerer Grenzorbitale mit der Änderung der Silizium-Substituenten des $\eta^2-R_2SiP(SiMe_3)(W(CO)_5)$ -Komplexes	48
5.23	Infrarotspektrum von $(SiMe_3)_2SiPMe$ . . . . .	50
5.24	Infrarotspektrum von $H_2SiPPh$ . . . . .	50
5.25	Infrarotspektrum von $W(CO)_5$ . . . . .	51
5.26	Infrarotspektrum von $(SiMe_3)_2SiPMe(W(CO)_5)$ . . . . .	52
5.27	Infrarotspektrum von $H_2SiPPh(W(CO)_5)$ . . . . .	52
5.28	Infrarotspektrum von $(W(CO)_5)(SiMe_3)_2SiPMe(W(CO)_5)$ . . . . .	52
5.29	Infrarotspektrum von $H_2SiPPh(W(CO)_5)$ . . . . .	53
5.30	Vergleich der Peakmaxima der komplexierten Moleküle . . . . .	54
5.31	Raman-Spektrum von $Me_2SiP(SiMe_3)$ . . . . .	57
5.32	Raman-Spektrum von $Me_2SiP(SiMe_3)(W(CO)_5)$ . . . . .	57
5.33	Raman-Spektrum von $\eta^2-Me_2SiP(SiMe_3)(W(CO)_5)$ . . . . .	57
5.34	UV/VIS-Spektrum von $(W(CO)_5)$ . . . . .	59
5.35	UV/VIS-Spektrum von $H_2SiP(SiMe_3)$ . . . . .	60
5.36	UV/VIS-Spektrum von $H_2SiPPh$ . . . . .	60
5.37	UV/VIS-Spektrum von $H_2SiP(SiMe_3)(W(CO)_5)$ . . . . .	61
5.38	UV/VIS-Spektrum von $H_2SiPPh(W(CO)_5)$ . . . . .	61
5.39	UV/VIS-Spektrum von $\eta^2-H_2SiP(SiMe_3)(W(CO)_5)$ . . . . .	62
5.40	UV/VIS-Spektrum von $\eta^2-H_2SiPPh(W(CO)_5)$ . . . . .	62
5.41	$^{29}Si$ -NMR-Verschiebungen nach Substituent und Reaktionsvari- ante . . . . .	65
5.42	$^{31}P$ -NMR-Verschiebungen nach Substituent und Reaktionsvari- ante . . . . .	66

# Tabellenverzeichnis

5.1	Vergleich der Bindungslängen der Monomere . . . . .	30
5.2	Längen der Doppelbindung der phosphorgebundenen Komplexe im Vergleich zum Monomer . . . . .	32
5.3	Bindungslängen und -winkel der phosphorgebundenen Komplexe	34
5.4	Längen der Doppelbindung der $\eta^2$ -Komplexe im Vergleich zum Monomer . . . . .	37
5.5	Tabelle der Bindungslängen der Dimere . . . . .	39
5.6	Tabelle der Freien Reaktionsenergien, Silizium . . . . .	41
5.7	Verlauf des HOMO-LUMO-Energieunterschiedes nach Komple- xierungsart und Substituent . . . . .	47
5.8	Energieverlauf mehrerer Grenzorbitale mit der Änderung der Silizium-Substituenten des Moleküls $R_2SiP(SiMe_3)$ . . . . .	49
5.9	Tabelle der Maxima der Haupt- und Nebenpeaks des phosphor- gebundenen Komplex . . . . .	54
5.10	Tabelle der Maxima der Haupt- und Nebenpeaks des $\eta^2$ -Komplex	55
5.11	Wellenzahlbereich der Ramanschwingungen verursacht durch Carbonylgruppen der komplexierten Verbindungen . . . . .	58
5.12	Wellenlänge der ersten (langwelligsten) signifikanten Peakmaxi- ma des Absorptionsspektrums . . . . .	63
5.13	Abschirmungen der Referenzmoleküle für $^{29}Si$ und Verschiebun- gen des $^{31}P$ -Kerns . . . . .	64
5.14	Tabelle der $^{29}Si$ -Verschiebungen . . . . .	67
5.15	Tabelle der $^{31}P$ -Verschiebungen . . . . .	67

# Literaturverzeichnis

- [1] Driess, M. *Coord. Chem. Rev.*, **1995**, 145, 1.
- [2] Smit, C.; Lock, F.; Bickelhaupt, F. *Tetrahedron Lett.*, **1984**, 25, 3011.
- [3] Escudie, J.; Couret, C.; Satge, J.; Andrianarison, M.; Andriamizaka, J.-D. *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, 107, 3378.
- [4] Ranaivonjatovo, H.; Escudie, J.; Couret, C.; Satge, J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1992**, 1047.
- [5] Lee, V. Y.; Kawai, M.; Sekiguchi, A.; Ranaivonjatovo, H.; Escudie, J. *Organometallics*, **2009**, 28, 4262.
- [6] Inoue, S.; Wang, W.; Präsang, C.; Asay, M.; Irran, E.; Driess, M. *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 2868.
- [7] Levine, I. N. *Quantum Chemistry*. Pearson International Edition, 6th edition, **2009**.
- [8] Atkins, P. W.; d. Paula, J. *Physikalische Chemie*. WILEY-VCH, 4th edition, **2006**.
- [9] Szabo, A.; Ostlund, N. S. *Modern Quantum Chemistry*. Dover Publications, Inc., **1996**.
- [10] Hohenberg, P.; Kohn, W. *Phys. Rev.*, **1964**, 136, B864.
- [11] Kohn, W.; Sham, L. J. *Phys. Rev.*, **1965**, 140, A1133.
- [12] Vosko, S. H.; Wilk, L.; Nusair, M. *Can. J. Phys.*, **1980**, 58(8), 1200.
- [13] Cramer, C. J. *Essentials of Computational Chemistry*. Wiley, 2nd edition, **2004**.

- [14] TURBOMOLE V6.3 2011, a development of University of Karlsruhe and Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 1989-2007, TURBOMOLE GmbH, since 2007; available from <http://www.turbomole.com>.
- [15] Weigend, F.; Ahlrichs, R. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2005**, 3297.
- [16] *Turbomole Documentation*.
- [17] Ramos, M. J. *J. Phys. Chem. A.*, **2007**, 111, 10439.
- [18] Zhao, Y.; Truhlar, D. *Theor. Chem. Acc.*, **2008**, 120, 215.
- [19] Schultz, N. E.; Zhao, Y.; Truhlar, D. G. *J. Chem. Phys.*, **2005**, 109(46), 11127.
- [20] Lelj, F.; Adamo, C. *J. Chem. Phys.*, **1995**, 103(24), 10605.
- [21] Kutzelnigg, W.; Fleischer, U.; Schindler, M. *NMR Basic Principles and Progress*, **1990**, 213, 165.
- [22] Džambaski, A. *New Acyclic and Cyclic Oligosilanes: Precursors for Phosphasilenes, Cyclotrisilanes, and Silylenes*. PhD thesis, Institute of Inorganic Chemistry, Graz University of Technology, **2007**.
- [23] Scott, A. P.; Radom, L. *J. Phys. Chem.*, **1996**, 100, 16502.
- [24] Hollemann-Wiberg. *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. deGruyter, 101. edition, **1995**.
- [25] Rezaei-Sameti, M. *J. Mol. Struct. THEOCHEM*, **2008**, 867, 122.

## Anhang A

# Geometrien

### A.1. Silizium

#### A.1.1. Monomere

##### H<sub>2</sub>SiPH

5  
Energy = -632.5501353852  
P -1.4854549 -0.5842086 0.0000000  
Si 0.5429375 -0.1617525 0.0000000  
H 1.1733819 1.1762003 0.0000000  
H 1.5558027 -1.2376594 0.0000000  
H -1.7866672 0.8074203 0.0000000

##### Me<sub>2</sub>SiPH

11  
Energy = -711.1852783515  
Si -0.4811162 -0.1864212 0.0000000  
P -2.5140069 -0.6171924 0.0000000  
C 0.3225203 1.5076875 0.0000000  
C 0.7981151 -1.5545817 0.0000000  
H -2.8335934 0.7705655 0.0000000  
H 1.4423384 -1.4840059 -0.8797379  
H 1.4423384 -1.4840059 0.8797379  
H 0.3218724 -2.5344662 0.0000000  
H 0.9587211 1.6284065 0.8802664  
H 0.9587211 1.6284065 -0.8802664  
H -0.4235813 2.3005686 0.0000000

##### Ph<sub>2</sub>SiPH

25  
Energy = -1094.553031417  
C -1.2627641 2.5522534 -0.6123424

C	-0.6072169	1.4662336	-0.0126845
C	0.6836178	1.6737001	0.4976607
C	1.2945187	2.9187725	0.4120026
C	0.6301941	3.9806364	-0.1918439
C	-0.6498601	3.7947119	-0.7045118
Si	-1.4620318	-0.1838140	0.1505782
P	-3.5132831	-0.5021287	0.3558207
C	-0.2974413	-1.6367013	0.1066061
C	0.9194217	-1.5970519	-0.5913413
C	1.7447689	-2.7129363	-0.6544197
C	1.3715590	-3.8922456	-0.0190512
C	0.1680798	-3.9529374	0.6766651
C	-0.6569635	-2.8380560	0.7382402
H	-3.7447483	0.9009811	0.4168019
H	1.2231038	-0.6901375	-1.0981529
H	2.6774819	-2.6627803	-1.2013322
H	2.0158374	-4.7607297	-0.0654943
H	-0.1258252	-4.8686089	1.1732692
H	-1.5895207	-2.8972639	1.2854051
H	-2.2595995	2.4209343	-1.0136906
H	-1.1699544	4.6181301	-1.1766990
H	1.1076115	4.9493895	-0.2626685
H	2.2880096	3.0600401	0.8175683
H	1.2150048	0.8596084	0.9736143

### (SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiPH

29

Energy = -1449.780770361

Si	2.4401670	2.0498293	-0.0050692
Si	1.5836102	-0.1646499	-0.0457575
Si	3.0101576	-2.0533788	0.1006152
P	-0.4640415	-0.5937217	-0.2123367
H	-0.8555359	0.7737972	-0.2778310
C	4.1014734	-2.1433182	-1.4393161
C	4.1144933	-1.9066954	1.6269347
C	1.9605866	-3.6126124	0.2242013
C	3.2368823	2.3808717	1.6753460
C	3.7418408	2.2488839	-1.3594684
C	1.0365991	3.2719977	-0.2909935
H	4.7503681	-1.0205542	1.5847519
H	4.7689800	-2.7790383	1.7033510
H	3.5261651	-1.8515079	2.5443147
H	3.5034839	-2.2422986	-2.3466430
H	4.7651209	-3.0101476	-1.3806894
H	4.7263174	-1.2551101	-1.5476715
H	1.3078066	-3.7248613	-0.6425448
H	1.3298683	-3.6011864	1.1140978
H	2.6028447	-4.4956592	0.2778570
H	2.5132867	2.2840878	2.4863005
H	3.6398457	3.3967060	1.7072366
H	4.0586286	1.6922228	1.8785156
H	1.4205474	4.2952755	-0.2687839
H	0.2679585	3.1865867	0.4782812
H	3.3219472	2.0645350	-2.3495816
H	0.5582613	3.1144358	-1.2586176
H	4.5803802	1.5644873	-1.2200044
H	4.1411401	3.2666049	-1.3512141

### H<sub>2</sub>SiPMe



8  
 Energy = -671.8501388784

C	-1.2512557	0.5581205	0.1023605
P	-0.5044605	-1.1494284	0.3431272
Si	1.4948412	-0.7775217	-0.0546453
H	2.0846201	0.5317936	-0.4219211
H	2.4985248	-1.8590361	0.0105702
H	-1.9973797	0.4989034	-0.6906625
H	-1.7654843	0.8403425	1.0216180
H	-0.5342909	1.3371233	-0.1499569

### Me<sub>2</sub>SiPMe

14  
 Energy = -750.4826700675

C	1.1678407	1.1795041	0.0000000
Si	0.3056676	-0.4898690	0.0000000
P	-1.7283904	-0.9149388	0.0000000
C	-2.5329646	0.7866466	0.0000000
C	1.5348756	-1.9048284	0.0000000
H	2.1803185	-1.8613977	-0.8803754
H	2.1803185	-1.8613977	0.8803754
H	1.0182401	-2.8641326	0.0000000
H	1.8077848	1.2740079	0.8805169
H	1.8077848	1.2740079	-0.8805169
H	0.4623905	2.0088247	0.0000000
H	-3.1708735	0.8691363	0.8805695
H	-1.8377152	1.6235836	0.0000000
H	-3.1708735	0.8691363	-0.8805695

### Ph<sub>2</sub>SiPMe

28  
 Energy = -1133.849686103

C	-0.1831981	-3.0485418	0.5770537
C	0.1865215	-1.8079686	0.0323390
C	1.4417212	-1.7078497	-0.5868167
C	2.2935118	-2.8034759	-0.6603602
C	1.9076446	-4.0235498	-0.1168872
C	0.6662818	-4.1435566	0.5011215
Si	-0.9903267	-0.3646250	0.0895687
P	-3.0306551	-0.7412357	0.3115464
C	-0.1356741	1.2912391	-0.0619991
C	-0.6630669	2.3084944	-0.8712572
C	-0.0415677	3.5484705	-0.9593261
C	1.1183466	3.7996704	-0.2347784
C	1.6570085	2.8048602	0.5747955
C	1.0381899	1.5639973	0.6578699
C	-3.7822454	0.9765262	0.4712502
H	1.7563711	-0.7673008	-1.0206250
H	3.2568991	-2.7048718	-1.1439712
H	2.5712548	-4.8768379	-0.1722143
H	0.3627780	-5.0906868	0.9282804
H	-1.1429764	-3.1531082	1.0669313
H	-1.5623819	2.1262651	-1.4455518
H	-0.4619485	4.3175737	-1.5944114
H	1.6017759	4.7656660	-0.3017405
H	2.5592556	2.9958518	1.1414155
H	1.4736697	0.8008573	1.2909328

H	-4.4719617	0.9562418	1.3156279
H	-3.0624496	1.7750595	0.6348721
H	-4.3627780	1.2028353	-0.4236658

(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiPMe

32

Energy = -1489.079290826

Si	0.1945590	1.8890837	-0.0690354
Si	-0.7146901	-0.3046464	-0.2555290
Si	0.5294599	-2.2201526	0.3745118
P	-2.6320973	-0.7745950	-0.9640085
C	-3.4439585	0.8597228	-1.4015597
C	2.1248313	-2.3128621	-0.6351490
C	0.9771676	-2.1216187	2.2083783
C	-0.4968625	-3.7687601	0.0639993
C	1.9459999	1.7842902	0.6297064
C	0.2641106	2.7069064	-1.7690228
C	-0.8635223	2.9327868	1.0947725
H	-4.3563196	0.9618483	-0.8116049
H	-2.8248267	1.7385345	-1.2392019
H	-3.7381350	0.8292886	-2.4519791
H	-0.9064646	2.4951184	2.0933753
H	-0.4416136	3.9372476	1.1872002
H	-1.8877977	3.0320936	0.7335530
H	0.6861535	3.7122070	-1.6863113
H	0.8892518	2.1378863	-2.4589777
H	-0.7260660	2.7957898	-2.2175985
H	2.3726768	2.7868824	0.7192322
H	1.9607649	1.3300511	1.6217754
H	2.6058990	1.2015914	-0.0149768
H	1.5498106	-3.0047519	2.5042395
H	1.5859080	-1.2439143	2.4322347
H	0.0845811	-2.0782452	2.8345525
H	0.0696641	-4.6567928	0.3570147
H	-1.4248590	-3.7563490	0.6367452
H	-0.7606606	-3.8692159	-0.9893974
H	2.6981859	-3.1998328	-0.3525723
H	1.9170776	-2.3773580	-1.7044363
H	2.7617723	-1.4422342	-0.4699304

H<sub>2</sub>SiPPh

15

Energy = -863.5369185031

Si	2.7514930	-1.7616997	0.1776444
P	0.8222326	-2.1856657	0.8245111
H	3.2217043	-0.5343202	-0.5020595
H	3.8372795	-2.7314035	0.4290299
C	-0.0684415	-0.6500100	0.3303179
C	-1.2741267	-0.7977797	-0.3689313
C	-2.0270228	0.3107252	-0.7345426
C	-1.5983791	1.5903941	-0.3980050
C	-0.4147664	1.7514434	0.3134098
C	0.3403251	0.6434665	0.6794168
H	-1.6199468	-1.7888022	-0.6348677
H	-2.9512295	0.1736577	-1.2811977
H	-2.1867818	2.4538680	-0.6792610
H	-0.0793032	2.7424671	0.5916025

H	1.2469633	0.7836591	1.2529324
---	-----------	-----------	-----------

### Me<sub>2</sub>SiPPh

21  
Energy = -942.1708491905

C	-0.9868707	1.1090317	1.0698069
C	-1.1965824	-0.1453439	0.4843478
C	-2.1956373	-0.2583266	-0.4904795
C	-2.9414385	0.8472444	-0.8823767
C	-2.7112165	2.0901693	-0.3021243
C	-1.7325091	2.2155744	0.6772796
P	-0.3009878	-1.6640064	1.0524046
Si	1.5842205	-1.3256792	0.2336649
C	2.1560871	0.1202025	-0.8121702
C	2.9469184	-2.5788180	0.5229437
H	-2.3867852	-1.2206891	-0.9480994
H	-3.7047838	0.7363237	-1.6422594
H	-3.2932775	2.9505038	-0.6056674
H	-1.5499398	3.1763857	1.1420941
H	-0.2384939	1.2168388	1.8442428
H	2.9674181	0.6557321	-0.3136811
H	2.5416241	-0.2380289	-1.7695244
H	1.3431840	0.8189103	-1.0009722
H	3.3178235	-2.9758800	-0.4247207
H	3.7942491	-2.1197296	1.0375360
H	2.5869975	-3.4104151	1.1277549

### Ph<sub>2</sub>SiPPh

35  
Energy = -1325.537342518

C	2.1310104	0.9039944	0.3563125
C	0.8604383	0.7009576	-0.2046430
C	0.2590779	1.7695532	-0.8864951
C	0.9074913	2.9912364	-1.0096077
C	2.1664804	3.1738723	-0.4464876
C	2.7759200	2.1290356	0.2397365
Si	-0.0090007	-0.9400550	-0.0263340
P	-2.0516257	-1.3486326	0.1749103
C	-2.7903420	0.3375521	0.3385464
C	1.1508628	-2.3979774	-0.0730184
C	0.8111320	-3.5979212	0.5725131
C	1.6399638	-4.7092345	0.4971217
C	2.8285640	-4.6462593	-0.2234362
C	3.1835331	-3.4672346	-0.8697207
C	2.3538751	-2.3554871	-0.7948396
H	2.6435663	-1.4482433	-1.3093507
H	4.1053752	-3.4138830	-1.4344874
H	3.4759594	-5.5118515	-0.2793234
H	1.3607675	-5.6240936	1.0036964
H	-0.1085388	-3.6583054	1.1404312
H	-0.7238682	1.6455785	-1.3206917
H	0.4287312	3.8019844	-1.5432031
H	2.6702173	4.1271838	-0.5411922
H	3.7535462	2.2673984	0.6832622
H	2.6212722	0.1002985	0.8910113
C	-3.7235210	0.7583610	-0.6180886
C	-4.3719275	1.9817049	-0.4955464

C	-4.1102296	2.8074545	0.5926172
C	-3.1995635	2.3955210	1.5593927
C	-2.5501662	1.1726613	1.4367125
H	-1.8528231	0.8596371	2.2024645
H	-3.9394620	0.1224427	-1.4674380
H	-5.0851339	2.2880322	-1.2504638
H	-4.6171233	3.7585962	0.6902780
H	-2.9944590	3.0261225	2.4153610

(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiPPh

39

Energy = -1680.766984035

C	-2.9846693	1.2155873	-0.1913202
C	-2.5562427	0.3063907	-1.1667298
C	-2.8317472	0.6012673	-2.5083585
C	-3.4777391	1.7792067	-2.8635472
C	-3.8823723	2.6806070	-1.8842713
C	-3.6385990	2.3902863	-0.5464321
P	-1.7754801	-1.3095290	-0.7390418
Si	0.0877562	-0.7991769	0.0904776
Si	1.0229272	1.3850359	0.2916667
C	0.6148499	2.4205040	-1.2262219
Si	1.2884887	-2.7110603	0.8197177
C	1.7564752	-2.5065585	2.6399859
C	0.2156347	-4.2455701	0.6163379
C	2.8675806	-2.9095943	-0.1987579
C	0.3757462	2.2294920	1.8506931
C	2.8987983	1.2059606	0.4333267
H	0.5882481	1.6442491	2.7467709
H	0.8518375	3.2065996	1.9698876
H	-0.7019992	2.3865596	1.7995616
H	1.0744764	3.4084862	-1.1350582
H	0.9959079	1.9571591	-2.1374095
H	-0.4598863	2.5553042	-1.3449688
H	3.3589730	2.1932358	0.5279759
H	3.1900470	0.6223390	1.3081787
H	3.3273531	0.7257615	-0.4478602
H	2.3147168	-3.3806728	2.9857843
H	2.3845278	-1.6290312	2.8034747
H	0.8719549	-2.4063021	3.2711426
H	0.7655839	-5.1320181	0.9435994
H	-0.6976233	-4.1775444	1.2085189
H	-0.0761079	-4.3952554	-0.4238304
H	3.4216740	-3.7906824	0.1358136
H	2.6432448	-3.0402347	-1.2585928
H	3.5276903	-2.0464266	-0.1002568
H	-2.8125607	0.9951983	0.8541547
H	-2.5297113	-0.0947412	-3.2809792
H	-3.6689306	1.9914887	-3.9079186
H	-4.3906687	3.5950283	-2.1606755
H	-3.9601546	3.0786509	0.2251625

H<sub>2</sub>SiP(SiMe<sub>3</sub>)

17

Energy = -1041.172002582

Si	-0.4158664	-0.0741746	0.0000000
P	0.5200411	-2.1670090	0.0000000

Si	2.5130537	-1.6404746	0.0000000
H	3.1071206	-0.2811124	0.0000000
H	3.5852522	-2.6594740	0.0000000
C	-2.2744419	-0.3834843	0.0000000
C	0.0484811	0.9054944	1.5415826
C	0.0484811	0.9054944	-1.5415826
H	-2.8205757	0.5633304	0.0000000
H	-2.5836747	-0.9482642	-0.8813862
H	-2.5836747	-0.9482642	0.8813862
H	-0.4952927	1.8538116	1.5667387
H	-0.1982696	0.3526272	2.4493322
H	1.1155812	1.1320546	1.5691497
H	-0.4952927	1.8538116	-1.5667387
H	1.1155812	1.1320546	-1.5691497
H	-0.1982696	0.3526272	-2.4493322

### Me<sub>2</sub>SiP(SiMe<sub>3</sub>)

23  
Energy = -1119.804858826

C	-2.6442967	0.7227954	-0.4773895
Si	-0.8000274	1.1032902	-0.3695719
C	-0.2889162	1.9896505	-1.9565412
P	0.1861206	-0.9338397	-0.1260267
Si	2.2044935	-0.4883133	-0.0040740
C	-0.5207111	2.2431151	1.1096401
C	3.1286519	1.1469192	-0.0677927
C	3.4393453	-1.8833186	0.2105661
H	-3.2218382	1.6432102	-0.5955464
H	-2.8664812	0.0759131	-1.3279456
H	-2.9982121	0.2179437	0.4232497
H	-1.1080704	3.1589385	0.9997599
H	-0.8288032	1.7565022	2.0364853
H	0.5257720	2.5307179	1.2204828
H	-0.8739401	2.9044116	-2.0858944
H	0.7661638	2.2668356	-1.9559523
H	-0.4624553	1.3549639	-2.8270423
H	4.1521603	-1.9003796	-0.6176998
H	4.0161118	-1.7512239	1.1294596
H	2.9349631	-2.8473358	0.2536264
H	3.6994892	1.2860113	0.8539342
H	3.8465642	1.1344351	-0.8919094
H	2.4705903	2.0026466	-0.1974407

### Ph<sub>2</sub>SiP(SiMe<sub>3</sub>)

37  
Energy = -1503.170941448

C	2.0419789	1.2027874	0.4584831
C	0.9822669	0.7863183	-0.3615794
C	0.5900416	1.6296948	-1.4098569
C	1.2315254	2.8426509	-1.6323734
C	2.2725482	3.2424018	-0.8019687
C	2.6754415	2.4209306	0.2458582
Si	0.1209301	-0.8487118	-0.0540726
P	-1.8814593	-1.2976274	0.2604556
Si	-2.9539828	0.6985212	0.4933150
C	1.3489834	-2.2534490	-0.0639606
C	0.9823045	-3.5170014	0.4274445

C	1.8734343	-4.5801598	0.3995326
C	3.1534670	-4.4052629	-0.1195386
C	3.5360585	-3.1627806	-0.6116148
C	2.6430253	-2.0981298	-0.5836407
H	2.9564012	-1.1387683	-0.9741310
H	4.5288761	-3.0221448	-1.0192936
H	3.8489444	-5.2344657	-0.1390902
H	1.5721762	-5.5458868	0.7845870
H	-0.0102455	-3.6622812	0.8345516
H	-0.2204435	1.3336032	-2.0634412
H	0.9175863	3.4754195	-2.4525124
H	2.7693871	4.1888856	-0.9712625
H	3.4841824	2.7284689	0.8961797
H	2.3758809	0.5730085	1.2741281
C	-4.5601566	0.2279617	1.3651845
C	-2.0559224	1.9692822	1.5568198
C	-3.3997323	1.4626022	-1.1735048
H	-2.6990751	2.8394606	1.7151015
H	-1.8090331	1.5538952	2.5349417
H	-1.1314289	2.3158671	1.0957430
H	-4.0786969	2.3074961	-1.0296690
H	-2.5203313	1.8299744	-1.7028984
H	-3.8989755	0.7368718	-1.8172771
H	-5.1896631	1.1099627	1.5085702
H	-5.1297111	-0.5000003	0.7847567
H	-4.3665830	-0.2093951	2.3460330

(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiP(SiMe<sub>3</sub>)

41

Energy = -1858.395542623

C	-2.4480407	0.6917634	-1.3995360
Si	-0.7200718	0.9929143	-0.7032397
C	-0.8938069	1.9962898	0.8852334
C	0.2518588	1.9689365	-1.9937279
P	0.0837044	-1.0979175	-0.2845085
Si	2.1388367	-1.0381054	0.1088090
Si	2.9779926	-3.2277172	0.5193474
Si	3.7532226	0.7275831	0.1433036
H	-2.9498769	1.6399222	-1.6093820
H	-2.4082299	0.1212775	-2.3291905
H	-3.0675453	0.1330469	-0.6959254
H	-1.3813772	2.9530773	0.6796900
H	-1.5046194	1.4598032	1.6132492
H	0.0700954	2.2017934	1.3503331
H	-0.2708891	2.9001017	-2.2284869
H	1.2549673	2.2284045	-1.6571572
H	0.3482365	1.3979570	-2.9185255
C	4.3941946	-3.6053179	-0.6770059
C	3.6223517	-3.3600455	2.2922757
C	1.6048516	-4.4907892	0.2666991
C	5.2344723	0.1489838	1.1644932
C	4.3348085	1.0702880	-1.6205457
C	3.1003135	2.3127616	0.9288965
H	3.9019764	3.0553357	0.9662550
H	2.2716397	2.7479918	0.3721002
H	2.7618438	2.1387375	1.9514150
H	5.1044814	1.8469008	-1.6160230
H	4.7661024	0.1783682	-2.0780792
H	3.5197098	1.4096401	-2.2602167
H	5.9998425	0.9297064	1.1752936
H	4.9580116	-0.0554902	2.2000175
H	5.6913512	-0.7530404	0.7555446

H	3.9911287	-4.3718184	2.4812781
H	4.4429743	-2.6675387	2.4842613
H	2.8333146	-3.1539897	3.0174585
H	4.7842441	-4.6097054	-0.4918389
H	4.0585785	-3.5663569	-1.7147128
H	5.2244136	-2.9054719	-0.5681982
H	1.9842421	-5.4974233	0.4620748
H	0.7652505	-4.3081083	0.9379918
H	1.2201530	-4.4649743	-0.7532976

## A.1.2. Komplexe koordiniert an das Phosphoratom



16  
Energy = -1266.395211823

Si	1.6521119	0.1873499	-2.9631261
P	0.7549387	-0.7090669	-1.3255475
W	-0.4428904	0.0121293	0.7876760
C	0.7933184	-1.2333763	1.8952576
C	-1.4048676	0.5428270	2.4912630
C	-1.7788269	-1.5546114	0.5356225
C	0.8899581	1.5791697	1.0432203
C	-1.6822451	1.2646215	-0.3065677
O	-2.5207968	-2.4146760	0.4089292
O	1.4654128	-1.9150210	2.5194458
O	1.6215003	2.4455396	1.1884787
O	-2.3664004	1.9594869	-0.9026383
O	-1.9482956	0.8395578	3.4567228
H	1.0030432	-2.0561711	-1.6693529
H	2.2813048	-0.5977075	-4.0382770
H	1.6827346	1.6499487	-3.1211062



22  
Energy = -1345.032452010

C	1.1838835	1.8249172	-2.0312888
Si	1.0586189	-0.0288782	-1.8890804
P	0.1525224	-0.9331910	-0.2560381
W	-1.0493193	-0.1952058	1.8908502
C	0.4504786	1.1698360	2.2995674
O	1.2742047	1.9310928	2.5290920
C	1.8102375	-0.9985090	-3.2963401
C	-2.0771010	1.2630136	0.8444946
O	-2.6447407	2.0748758	0.2702347
C	-0.0138784	-1.6556180	2.9374833
O	0.5510983	-2.4561753	3.5272266
C	-2.0046202	0.3360345	3.5880858
O	-2.5488926	0.6358954	4.5545666
C	-2.5549636	-1.5605174	1.4792107
O	-3.3929888	-2.3084684	1.2639938
H	0.3195231	-2.2838546	-0.6311327
H	0.7311904	2.3151763	-1.1707036
H	2.2288393	2.1355667	-2.0960601
H	0.6791215	2.1761429	-2.9337753
H	1.3299218	-0.7323492	-4.2404033

H	2.8738821	-0.7697564	-3.3913466
H	1.6985313	-2.0703348	-3.1409908

**Ph<sub>2</sub>SiPH[W(CO)<sub>5</sub>]**

36  
 Energy = -1728.393799659

Si	1.6782603	0.0362588	-2.8615363
P	0.9152624	-1.0970548	-1.2850331
W	-0.4868822	-0.8143200	0.8574747
C	0.5492174	-2.3951489	1.7071194
C	-1.6210802	-0.6736555	2.5202842
C	-1.8572750	-2.1473980	0.0521243
C	0.8693919	0.5151015	1.6710480
C	-1.5280044	0.7675125	0.0169923
O	-2.6210939	-2.8812342	-0.3790347
O	1.1113967	-3.2653047	2.1921261
O	1.6112597	1.2572486	2.1311558
O	-2.1150417	1.6405223	-0.4323318
O	-2.2693955	-0.5957807	3.4661032
H	1.1606089	-2.3736564	-1.8358066
C	1.8159944	1.8795632	-2.7744780
C	1.7020470	2.6592707	-3.9372641
H	1.5530442	2.1829349	-4.8988876
C	1.7681607	4.0446472	-3.8727278
H	1.6728402	4.6310520	-4.7781934
C	1.9527588	4.6770124	-2.6474495
H	2.0055865	5.7576442	-2.5982320
C	2.0703190	3.9206708	-1.4856821
H	2.2169730	4.4088125	-0.5304006
C	2.0026718	2.5354979	-1.5474378
H	2.1064042	1.9614477	-0.6355709
C	2.3332929	-0.7587444	-4.4043479
C	3.4161959	-0.1885369	-5.0925519
H	3.8647038	0.7299662	-4.7337276
C	3.9324461	-0.7931109	-6.2313108
H	4.7712678	-0.3421560	-6.7468689
C	3.3753505	-1.9759307	-6.7055775
H	3.7767462	-2.4456896	-7.5950099
C	2.2997696	-2.5535265	-6.0380821
H	1.8603908	-3.4714668	-6.4082974
C	1.7830567	-1.9514076	-4.8990918
H	0.9391837	-2.4060588	-4.3948501

**(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiPH[W(CO)<sub>5</sub>]**

40  
 Energy = -2083.631927363

Si	1.6602402	0.3147803	-3.0416580
P	0.8745814	-0.5763926	-1.3119087
W	-0.3459868	-0.0135653	0.8598653
C	1.1768766	-0.9505344	1.9107379
C	-1.2951100	0.3711631	2.6065296
C	-1.3369706	-1.8296703	0.7150645
C	0.6633895	1.7835036	0.9925556
C	-1.8836854	0.9087177	-0.1776638
O	-1.8843649	-2.8313206	0.6438070
O	2.0065496	-1.4676661	2.5041079
O	1.2251814	2.7792768	1.0688756



O	-2.7425111	1.4158511	-0.7383624
O	-1.8324142	0.5884041	3.5981537
H	1.2410465	-1.9225441	-1.5301613
Si	1.4748451	2.6610392	-3.3960225
Si	2.7793146	-1.1264089	-4.5627921
C	2.9542576	3.5120612	-2.5974374
H	2.9537658	3.3780095	-1.5150638
H	3.9013645	3.1322775	-2.9836830
H	2.9181717	4.5856408	-2.8014445
C	-0.1300516	3.3346308	-2.6878258
H	-1.0040410	2.8417199	-3.1142994
H	-0.1753015	3.2202198	-1.6051652
H	-0.2051563	4.4024019	-2.9105792
C	1.5124801	2.9402617	-5.2623212
H	2.4323760	2.5676705	-5.7159473
H	0.6709962	2.4569538	-5.7613016
H	1.4519789	4.0106912	-5.4754678
C	4.4921705	-0.4083298	-4.8966646
H	4.4377467	0.5994594	-5.3117036
H	5.0940576	-0.3638288	-3.9878230
H	5.0244714	-1.0330084	-5.6186671
C	2.9394452	-2.8549240	-3.8379757
H	1.9658475	-3.3073527	-3.6459026
H	3.4699188	-3.4982504	-4.5450289
H	3.5010926	-2.8533260	-2.9031785
C	1.7984999	-1.1937966	-6.1723620
H	2.3140970	-1.8297142	-6.8968631
H	0.8014235	-1.6078912	-6.0156167
H	1.6840905	-0.2062744	-6.6217939

### H<sub>2</sub>SiPMe[W(CO)<sub>5</sub>]

19  
Energy = -1305.701975908

Si	1.6665511	0.3047945	-2.8871228
P	0.8055090	-0.7617366	-1.3341181
W	-0.4341808	-0.0059928	0.7432227
C	0.7511471	-1.2578209	1.8925143
C	-1.4405248	0.5564047	2.4149671
C	-1.7878951	-1.5482412	0.4663660
C	0.9196302	1.5399665	1.0225128
C	-1.6178614	1.2530057	-0.4039347
O	-2.5408982	-2.3978946	0.3230889
O	1.3984189	-1.9447476	2.5390363
O	1.6632219	2.3939281	1.1800631
O	-2.2697785	1.9482661	-1.0349305
O	-2.0107703	0.8703567	3.3595130
H	2.3400147	-0.3571263	-4.0195740
H	1.6398636	1.7754125	-2.9005201
C	1.0750199	-2.5515681	-1.7221568
H	0.1075630	-3.0488429	-1.7892353
H	1.6152866	-2.6953006	-2.6556914
H	1.6385440	-3.0092622	-0.9092778

### Me<sub>2</sub>SiPMe[W(CO)<sub>5</sub>]

25  
Energy = -1384.336421507

Si	1.6589875	0.1699576	-2.9700154
----	-----------	-----------	------------

P	0.8579789	-0.8421495	-1.3445599
W	-0.4362729	0.0128450	0.7044151
C	0.6826231	-1.2528018	1.9022911
C	-1.4687626	0.6263517	2.3315013
C	-1.8281686	-1.4902775	0.4022188
C	0.9541822	1.5162434	1.0019307
C	-1.5474330	1.2801809	-0.4946696
O	-2.6060179	-2.3153837	0.2441990
O	1.2957244	-1.9457640	2.5765577
O	1.7195707	2.3513556	1.1688688
O	-2.1616021	1.9848903	-1.1562496
O	-2.0575521	0.9713938	3.2560413
C	1.5252440	2.0271464	-3.0786140
H	1.0076654	2.4341799	-2.2117834
H	2.5168856	2.4810941	-3.1322794
H	0.9769825	2.3213147	-3.9759487
C	2.5537698	-0.6363215	-4.4016600
H	2.0379028	-0.4147256	-5.3384563
H	3.5681711	-0.2400093	-4.4825558
H	2.6163111	-1.7174739	-4.2938849
C	1.1740772	-2.6551048	-1.5683739
H	0.2211292	-3.1828385	-1.5987931
H	1.7266310	-2.8748234	-2.4789543
H	1.7416018	-3.0252224	-0.7148499

### Ph<sub>2</sub>SiPMe[W(CO)<sub>5</sub>]

39

Energy = -1767.701914685

C	1.6958649	-1.7887358	-5.1221121
C	2.3576236	-0.7590951	-4.4365640
C	3.5521952	-0.2606571	-4.9801833
C	4.0698271	-0.7804831	-6.1591496
C	3.4012374	-1.8042871	-6.8223523
C	2.2123481	-2.3054998	-6.3035286
Si	1.6881124	-0.0465811	-2.8532146
C	1.7840564	1.8004119	-2.7400082
C	1.6263826	2.5782845	-3.8989047
C	1.6758120	3.9644070	-3.8372649
C	1.8879691	4.6007564	-2.6186739
C	2.0525205	3.8461350	-1.4617657
C	2.0025579	2.4599108	-1.5209504
P	0.9538894	-1.2228519	-1.2930412
W	-0.4667734	-0.7571407	0.8049608
C	-1.4562037	0.7862542	-0.1624955
O	-2.0172845	1.6348832	-0.6853323
C	0.5211259	-2.2943633	1.7724325
O	1.0607195	-3.1412277	2.3231900
C	-1.6376116	-0.5001695	2.4308820
O	-2.3068355	-0.3593925	3.3547315
C	-1.8517487	-2.1056196	0.0596298
O	-2.6280914	-2.8481209	-0.3359381
C	0.8939969	0.5894221	1.5827634
O	1.6360972	1.3378134	2.0325460
C	1.2679284	-2.9922698	-1.7571600
H	1.4604562	2.0992428	-4.8556078
H	1.5469309	4.5476825	-4.7396413
H	1.9275935	5.6812131	-2.5714192
H	2.2239224	4.3358555	-0.5122429
H	2.1470068	1.8889068	-0.6146515
H	4.0827487	0.5392966	-4.4791618
H	4.9946740	-0.3870305	-6.5601928
H	3.8033344	-2.2070565	-7.7426551

H	1.6843848	-3.0955096	-6.8213482
H	0.7635226	-2.1807832	-4.7369477
H	1.7351693	-3.4868353	-0.9057464
H	0.3236020	-3.4950473	-1.9643255
H	1.9224087	-3.0872266	-2.6198835

(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiPMe[W(CO)<sub>5</sub>]

43  
Energy = -2122.933271593

Si	1.4239683	2.4682314	-2.9875757
Si	1.5981149	0.0891102	-2.9623982
Si	2.9119773	-1.0896152	-4.5713694
P	0.6765490	-1.0240984	-1.4335682
C	1.0200486	-2.8240979	-1.7193857
W	-0.6353821	-0.5399266	0.7171770
C	-2.0683274	0.5610510	-0.2985660
O	-2.8828600	1.1507528	-0.8440191
C	0.7591543	-1.6768446	1.7401626
O	1.5197987	-2.3099163	2.3158555
C	-1.6340512	-0.2374678	2.4542091
O	-2.1968601	-0.0676560	3.4410903
C	-1.7579422	-2.2465366	0.3825504
O	-2.3847139	-3.1898074	0.2140395
C	0.5010231	1.1483945	1.0752496
O	1.1358165	2.0773486	1.2918346
C	-0.1666063	3.0791470	-2.1960299
C	2.9172029	3.1913645	-2.0920833
C	1.4436544	3.0284174	-4.7903031
C	1.8286529	-2.2323040	-5.6097690
C	3.7326413	0.1636405	-5.7175003
C	4.2690776	-2.0746590	-3.7075887
H	0.0722786	-3.3615448	-1.7524414
H	1.5610745	-3.0117321	-2.6416807
H	1.5984633	-3.2152650	-0.8820522
H	-0.2133283	4.1670015	-2.2972090
H	-1.0510754	2.6616078	-2.6768758
H	-0.2178651	2.8453383	-1.1342708
H	2.8968978	4.2824259	-2.1600038
H	2.9160055	2.9221986	-1.0352758
H	3.8584069	2.8500014	-2.5259127
H	1.3134891	4.1134007	-4.8263161
H	2.3827963	2.7929608	-5.2902337
H	0.6313815	2.5811963	-5.3654772
H	4.3911666	-0.3637914	-6.4126601
H	3.0031402	0.7163238	-6.3097473
H	4.3423152	0.8853260	-5.1719323
H	4.8928622	-2.5718882	-4.4552884
H	4.9135650	-1.4228040	-3.1161337
H	3.8744075	-2.8409632	-3.0409560
H	2.4416148	-2.7440445	-6.3564880
H	1.3290090	-2.9939937	-5.0110162
H	1.0577428	-1.6708245	-6.1394136

H<sub>2</sub>SiPPh[W(CO)<sub>5</sub>]

26  
Energy = -1497.386107135

Si	-0.5444606	2.5841925	1.4929892
----	------------	-----------	-----------

P	-0.2095130	0.6852015	0.7163975
W	0.2960621	-1.4836003	1.9533096
C	2.2814194	-1.4131275	1.3627988
C	0.6725312	-3.2219847	2.9252075
C	-0.1891362	-2.5744269	0.2586113
C	0.7805443	-0.4197711	3.6612539
C	-1.6804721	-1.5746844	2.5820868
O	-0.4553458	-3.2007485	-0.6600350
O	3.3826017	-1.3931401	1.0529092
O	1.0531814	0.1545081	4.6126655
O	-2.7639947	-1.6348054	2.9403515
O	0.8863860	-4.2076987	3.4724778
H	-0.7746015	3.7745841	0.6562259
H	-0.7001120	2.7615358	2.9454497
C	-0.2080422	0.8825123	-1.0990358
C	-1.2246393	1.5708467	-1.7721083
H	-2.0491827	1.9949244	-1.2152409
C	-1.1954875	1.6938632	-3.1556672
H	-1.9900824	2.2263091	-3.6617698
C	-0.1601710	1.1236570	-3.8874662
H	-0.1423884	1.2148144	-4.9653917
C	0.8462180	0.4247299	-3.2294337
H	1.6523975	-0.0266906	-3.7924963
C	0.8228533	0.3012304	-1.8467335
H	1.6134347	-0.2422311	-1.3473558

### Me<sub>2</sub>SiPPh[W(CO)<sub>5</sub>]

32  
Energy = -1576.021405700

Si	1.6249082	0.2446097	-3.0148354
P	0.8070150	-0.8202090	-1.4260878
W	-0.3690553	-0.0075876	0.7220297
C	0.8766625	-1.1962120	1.8737784
C	-1.3111042	0.6035039	2.3999805
C	-1.7155195	-1.5770027	0.5529673
C	0.9723953	1.5534544	0.8947068
C	-1.6161722	1.1901975	-0.4140246
O	-2.4710164	-2.4322853	0.4776272
O	1.5576249	-1.8398626	2.5313800
O	1.7125403	2.4226292	0.9931238
O	-2.3061111	1.8593838	-1.0364934
O	-1.8488556	0.9504783	3.3548176
C	1.5179466	2.1063943	-3.0624402
H	1.0018255	2.4945490	-2.1861605
H	2.5169253	2.5459731	-3.0965560
H	0.9810041	2.4365687	-3.9542542
C	2.4921817	-0.5390897	-4.4711651
H	1.9720126	-0.2979060	-5.4006266
H	3.5095570	-0.1505355	-4.5532297
H	2.5384162	-1.6214674	-4.3683932
C	1.1074653	-2.5891881	-1.8119834
C	0.3696651	-3.2520880	-2.7982772
H	-0.3833915	-2.7132296	-3.3577019
C	0.5875661	-4.6008439	-3.0580155
H	0.0076503	-5.0990831	-3.8240156
C	1.5378560	-5.3078238	-2.3310362
H	1.7044419	-6.3580491	-2.5309476
C	2.2678112	-4.6614137	-1.3390250
H	3.0057125	-5.2063993	-0.7649450
C	2.0537586	-3.3135965	-1.0785213
H	2.6266751	-2.8224723	-0.3032798

Ph<sub>2</sub>SiPPh[W(CO)<sub>5</sub>]

46

Energy = -1959.386400442

C	0.4905743	-1.0844442	-2.7688010
C	0.9928937	0.0578417	-2.1270228
C	2.0464736	0.7563654	-2.7386067
C	2.5816047	0.3237351	-3.9448454
C	2.0706930	-0.8105446	-4.5660590
C	1.0237611	-1.5121977	-3.9764801
Si	0.2980539	0.6765062	-0.5191928
C	0.3926667	2.5167098	-0.3090448
C	0.1185568	3.3640626	-1.3950600
C	0.1729826	4.7436459	-1.2522304
C	0.5073595	5.3042559	-0.0236179
C	0.7877642	4.4809603	1.0612276
C	0.7307164	3.1004531	0.9210037
P	-0.5101285	-0.5204040	0.9960009
W	-1.9347331	0.0206161	3.0868157
C	-2.6596439	1.7587448	2.2272293
O	-3.0881840	2.7168380	1.7712164
C	-1.2342492	-1.7234724	3.9579871
O	-0.8602113	-2.6799641	4.4615035
C	-3.0490430	0.3679632	4.7316664
O	-3.6835499	0.5613072	5.6708801
C	-3.5337094	-1.0127066	2.2723527
O	-4.4385057	-1.5718218	1.8478314
C	-0.3764205	1.0763655	3.9425064
O	0.4726464	1.6695686	4.4323878
C	-0.1494402	-2.2549313	0.5202507
H	-0.1427292	2.9442490	-2.3583359
H	-0.0475933	5.3813558	-2.0982508
H	0.5507509	6.3799256	0.0868116
H	1.0529685	4.9123410	2.0174404
H	0.9615222	2.4743113	1.7717548
H	2.4520423	1.6437958	-2.2700617
H	3.3963203	0.8721365	-4.3992596
H	2.4854197	-1.1458518	-5.5076804
H	0.6213299	-2.3932771	-4.4588273
H	-0.3215470	-1.6411820	-2.3218533
C	1.1631576	-2.7370339	0.4796794
C	1.4195230	-4.0661761	0.1635561
C	0.3698986	-4.9357428	-0.1083007
C	-0.9401634	-4.4704422	-0.0577233
C	-1.1994230	-3.1421981	0.2564984
H	1.9855554	-2.0710077	0.7033362
H	2.4412038	-4.4224090	0.1382863
H	0.5699781	-5.9715683	-0.3490297
H	-1.7641277	-5.1422216	-0.2605222
H	-2.2230147	-2.7944571	0.2925828

(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiPPh[W(CO)<sub>5</sub>]

50

Energy = -2314.617491372

Si	1.2801798	2.3827789	-3.0352244
Si	1.6325781	0.0303639	-2.8488792
Si	3.1084179	-1.0024336	-4.4187161
P	0.7120390	-1.0935632	-1.3230717
C	1.0544435	-2.8589922	-1.6875517
W	-0.6284094	-0.5759662	0.8120896

C	-2.0909478	0.3978841	-0.2869773
O	-2.9225176	0.9237621	-0.8710156
C	0.7766968	-1.5600597	1.9701057
O	1.5340222	-2.0947234	2.6423832
C	-1.6910759	-0.2126218	2.4950138
O	-2.2961708	-0.0056186	3.4496065
C	-1.6512452	-2.3631115	0.5552421
O	-2.2237823	-3.3451554	0.4336652
C	0.4266582	1.1755143	1.0865760
O	1.0219036	2.1400345	1.2582787
C	-0.2882895	2.9794792	-2.1915693
C	2.7766897	3.2888432	-2.3324544
C	1.1262973	2.7428623	-4.8843864
C	2.1600482	-1.5012250	-5.9708881
C	4.3939178	0.3068917	-4.8699412
C	4.0187096	-2.4830511	-3.7017944
H	0.9879218	3.8170650	-5.0332242
H	2.0102482	2.4448314	-5.4485197
H	0.2630542	2.2368209	-5.3198790
H	-0.4109019	4.0461506	-2.3994101
H	-1.1752631	2.4655203	-2.5611128
H	-0.2512743	2.8581976	-1.1105797
H	2.6651949	4.3648154	-2.4910852
H	2.8741015	3.1184305	-1.2595044
H	3.7068765	2.9777807	-2.8098631
H	4.7562817	-2.8285885	-4.4316372
H	4.5528731	-2.2208783	-2.7879563
H	3.3531111	-3.3138563	-3.4751943
H	5.1100171	-0.1211481	-5.5763833
H	3.9549924	1.1863487	-5.3412016
H	4.9549201	0.6390163	-3.9949144
H	2.8535657	-1.8865291	-6.7229990
H	1.4306042	-2.2832829	-5.7579556
H	1.6282156	-0.6563154	-6.4105251
C	1.8471427	-3.6223901	-0.8234145
C	2.0770471	-4.9681059	-1.0784210
C	1.5086145	-5.5784585	-2.1919429
C	0.7050499	-4.8347280	-3.0477897
C	0.4784096	-3.4855748	-2.7981094
H	2.2951331	-3.1633382	0.0472226
H	2.7003534	-5.5408843	-0.4042695
H	1.6844649	-6.6283595	-2.3855610
H	0.2476145	-5.3042923	-3.9089597
H	-0.1578441	-2.9168747	-3.4629211

## H<sub>2</sub>SiP(SiMe<sub>3</sub>)[W(CO)<sub>5</sub>]

28  
Energy = -1675.019799702

C	3.0078028	-3.2676956	-2.6527201
Si	1.3445575	-3.0212311	-1.8142289
C	-0.0422069	-3.2282730	-3.0623788
P	1.1405570	-0.9118527	-0.9283089
Si	2.8870790	0.1144095	-1.3503452
W	-0.8582995	0.0997264	0.3677317
C	-1.0091625	-1.5972621	1.5421230
O	-1.1180126	-2.5246282	2.2048655
C	0.4688223	0.9259457	1.7273207
O	1.1988797	1.3837387	2.4795094
C	-0.7220706	1.8054095	-0.8010282
O	-0.6474117	2.7486825	-1.4435922
C	-2.4064562	0.9107628	1.3802959
O	-3.2852822	1.3748382	1.9564849

C	-2.1998720	-0.7213083	-0.9758308
O	-2.9658646	-1.1660982	-1.7016978
C	1.1523647	-4.2298412	-0.3907910
H	4.0321569	-0.4464630	-2.0894847
H	3.0797576	1.5093723	-0.9154083
H	3.8431602	-3.1546586	-1.9613359
H	3.1578275	-2.5825363	-3.4873895
H	3.0458709	-4.2851538	-3.0513233
H	1.9496449	-4.1127439	0.3442837
H	1.1941060	-5.2538223	-0.7712173
H	0.2003684	-4.1065885	0.1256837
H	0.0566386	-2.5237818	-3.8892806
H	-1.0248389	-3.0820717	-2.6139008
H	-0.0131036	-4.2391880	-3.4774807

### Me<sub>2</sub>SiP(SiMe<sub>3</sub>)[W(CO)<sub>5</sub>]

34  
 Energy = -1753.653519447

Si	1.5653110	0.2364965	-2.9635438
P	0.7810802	-0.9211540	-1.4253559
W	-0.3987604	0.0852070	0.6963295
C	0.7288598	-1.1538742	1.9100327
C	-1.2893752	0.8502274	2.3302754
C	-1.8810755	-1.3541445	0.5788057
C	1.0742579	1.5289477	0.8211560
C	-1.5317570	1.3245828	-0.5091145
O	-2.7157938	-2.1371648	0.5320215
O	1.3449796	-1.8295099	2.6001037
O	1.8874697	2.3330723	0.8931374
O	-2.1617994	2.0161198	-1.1706131
O	-1.7964657	1.2896865	3.2648823
C	1.4197967	2.0967524	-2.9661682
H	0.8513855	2.4579194	-2.1123689
H	2.4115937	2.5539002	-2.9391508
H	0.9273253	2.4356047	-3.8804735
C	2.4702887	-0.3928802	-4.4760314
H	1.9355383	-0.0937430	-5.3805811
H	3.4644891	0.0579163	-4.5231146
H	2.5825771	-1.4740716	-4.4841523
Si	1.2100682	-3.1280269	-1.8746476
C	0.4028596	-3.6343784	-3.4980875
H	0.7951077	-3.0836112	-4.3533056
H	0.5750411	-4.6984331	-3.6807144
H	-0.6750508	-3.4706127	-3.4634962
C	3.0657367	-3.4384380	-1.9304989
H	3.2596367	-4.5004622	-2.1029233
H	3.5610006	-2.8773744	-2.7234916
H	3.5344366	-3.1616320	-0.9851865
C	0.4541466	-4.1172556	-0.4705865
H	0.8945263	-3.8629823	0.4936903
H	-0.6238073	-3.9708044	-0.4000083
H	0.6338070	-5.1811436	-0.6468208

### Ph<sub>2</sub>SiP(SiMe<sub>3</sub>)[W(CO)<sub>5</sub>]

48  
 Energy = -2137.016378731

O	1.4758294	5.5363204	1.8530737
---	-----------	-----------	-----------

C	1.4476379	4.8588950	0.9229238
W	1.4138888	3.6756298	-0.6988362
C	2.4604222	2.2235583	0.3411792
O	3.0402716	1.4303919	0.9281391
C	-0.3789634	2.8984417	-0.0317468
O	-1.3812018	2.5175180	0.3746360
C	3.1915835	4.5546715	-1.2864913
O	4.1735022	5.0682736	-1.5784134
C	0.3266006	5.1188201	-1.7034882
O	-0.2958720	5.9348068	-2.2120994
P	1.5820924	2.1499366	-2.8561098
Si	2.2545860	2.9676263	-4.8954152
C	1.5337356	4.6991379	-5.0012797
H	1.9317512	5.3603706	-4.2321442
H	0.4472226	4.6989297	-4.9144532
H	1.7915624	5.1289263	-5.9729962
C	4.1294382	3.0853924	-4.9959020
H	4.5358792	3.6693137	-4.1695276
H	4.4126130	3.5833897	-5.9272782
H	4.6071946	2.1063681	-4.9851881
C	1.5698686	1.9471549	-6.3184003
H	0.4830423	1.8748407	-6.2631735
H	1.8234479	2.4412421	-7.2603236
H	1.9761106	0.9378141	-6.3518254
Si	1.5764229	0.0601875	-2.9123633
C	0.7810423	-0.9888807	-1.6048834
C	-0.3579380	-0.5647821	-0.9049998
H	-0.8029177	0.3935619	-1.1297496
C	-0.9350524	-1.3679430	0.0690692
H	-1.8144539	-1.0229354	0.5964339
C	-0.3831743	-2.6100226	0.3647304
H	-0.8315150	-3.2346798	1.1261970
C	0.7438147	-3.0501372	-0.3216442
H	1.1757157	-4.0158594	-0.0939701
C	1.3180365	-2.2507798	-1.3003331
H	2.1919247	-2.6102811	-1.8282638
C	2.3256430	-0.9894467	-4.2581769
C	3.6539155	-0.8150842	-4.6709057
C	4.2065105	-1.6213081	-5.6586833
C	3.4373375	-2.6120120	-6.2586733
C	2.1183370	-2.8034842	-5.8592890
C	1.5705818	-2.0063697	-4.8629738
H	4.2639902	-0.0505096	-4.2084329
H	5.2363837	-1.4774082	-5.9582685
H	3.8655002	-3.2374464	-7.0310160
H	1.5180314	-3.5756058	-6.3223585
H	0.5461765	-2.1764868	-4.5558310



52  
Energy = -2492.239911345

Si	1.1303912	2.2941711	-3.0197729
Si	1.5671491	-0.0608162	-2.8589751
Si	3.0260963	-0.7614520	-4.6399650
P	0.6840905	-1.2675971	-1.3666683
Si	1.2147507	-3.4893397	-1.6506937
W	-0.4667623	-0.5361453	0.8833013
C	-1.9503303	0.5601683	-0.0591991
O	-2.8232908	1.1266415	-0.5358623
C	0.9121796	-1.7055413	1.8847102
O	1.6550485	-2.3558178	2.4664716
C	-1.2161217	0.0209259	2.6669347



O	-1.6348475	0.3449218	3.6882175
C	-1.8188391	-2.1032454	0.8681390
O	-2.6115427	-2.9286785	0.9081857
C	0.8344416	1.0639500	0.9690901
O	1.5575703	1.9502663	1.0441886
C	-0.3510006	2.9158667	-2.0497720
C	2.6722382	3.2296445	-2.4664190
C	0.7724442	2.6433450	-4.8448018
C	1.9921332	-1.1208794	-6.1780698
C	4.1818342	0.6916771	-4.9962919
C	4.1611610	-2.2189351	-4.2657103
H	0.6152574	3.7175187	-4.9750488
H	1.5779351	2.3468724	-5.5155911
H	-0.1386069	2.1378474	-5.1700037
H	-0.4772241	3.9786437	-2.2759748
H	-1.2723251	2.4072690	-2.3294463
H	-0.2226376	2.8228443	-0.9735326
H	2.5228056	4.3015610	-2.6220961
H	2.8641682	3.0718155	-1.4043215
H	3.5643070	2.9355344	-3.0191663
H	4.8150045	-2.3643852	-5.1303184
H	4.7988347	-2.0123769	-3.4053325
H	3.6415241	-3.1566639	-4.0848156
H	4.8394216	0.4151102	-5.8250192
H	3.6628247	1.6053726	-5.2811296
H	4.8163786	0.9183123	-4.1380968
H	2.6501987	-1.3476924	-7.0210857
H	1.3261391	-1.9723818	-6.0356893
H	1.3778725	-0.2637472	-6.4572656
C	0.0839823	-4.5207699	-0.5622576
C	0.8958081	-4.0257035	-3.4279747
C	2.9871708	-3.7974984	-1.0991121
H	0.3386559	-5.5736938	-0.7139371
H	0.2074844	-4.3041948	0.4980262
H	-0.9683892	-4.3967321	-0.8146163
H	1.1669795	-5.0781254	-3.5472486
H	-0.1659487	-3.9282363	-3.6603713
H	1.4500415	-3.4536530	-4.1679304
H	3.2503919	-4.8463228	-1.2607069
H	3.7114228	-3.1818907	-1.6278353
H	3.0882211	-3.5913243	-0.0322928

### A.1.3. Komplexe koordiniert an die Doppelbindung



16  
Energy = -1266.419029300

Si	3.1503425	-3.1072904	-1.7562267
P	1.2912495	-3.9206812	-0.9908414
W	1.8240773	-1.2927515	-0.3224348
C	2.8516501	-1.9546262	1.3495225
C	1.6058121	0.5970910	0.4339674
C	0.0045877	-1.7463396	0.6285034
C	3.5650736	-0.4948222	-1.0788741
C	0.8104968	-0.7916923	-2.0607477
O	-0.9786682	-1.9576663	1.1600338
O	3.4225650	-2.3411986	2.2592555
O	4.5148065	0.0246662	-1.4558611
O	0.2600800	-0.5241447	-3.0240938
O	1.4965640	1.6547937	0.8503280

H	1.9287604	-4.5072692	0.1363481
H	4.4573846	-3.5475663	-1.2274647
H	3.2193903	-2.7975133	-3.1977138

$\eta^2$ -Me<sub>2</sub>SiPH[W(CO)<sub>5</sub>]

22

Energy = -1345.051821451

Si	2.1896973	-2.4642731	-1.6070629
P	2.0604070	-4.3535220	-0.5423450
W	3.7862063	-2.5284732	0.6020588
C	3.9605315	-4.2412307	1.8134354
C	5.0984682	-1.6176252	1.8714182
C	2.1663048	-1.8958913	1.7275225
C	5.3135549	-3.2461809	-0.5943730
C	3.8544668	-0.7278353	-0.3707268
O	1.2716529	-1.5466053	2.3465330
O	4.0782072	-5.1535436	2.4828503
O	6.1461290	-3.6504316	-1.2647515
O	3.9504917	0.3075473	-0.8622628
O	5.8347049	-1.0977793	2.5752672
H	3.0205024	-4.9848972	-1.3795355
C	0.7256923	-1.2992152	-1.4872592
H	1.0391402	-0.2588442	-1.5888807
H	0.0242674	-1.5157247	-2.2963479
H	0.1939134	-1.4095841	-0.5431028
C	3.0456137	-2.3192607	-3.2700528
H	2.3343740	-2.5513546	-4.0658431
H	3.4051504	-1.3014679	-3.4326633
H	3.8881970	-3.0033076	-3.3569392

$\eta^2$ -Ph<sub>2</sub>SiPH[W(CO)<sub>5</sub>]

36

Energy = -1728.413315051

Si	2.3094625	-2.4348673	-1.6605650
P	2.3195077	-4.3534144	-0.6420003
W	3.8175897	-2.4404202	0.6557829
C	3.9493012	-4.1359598	1.8897796
C	4.9131580	-1.4657188	2.0678855
C	2.0755279	-1.8616059	1.6282165
C	5.5262600	-3.0970642	-0.3021125
C	3.9686642	-0.6451728	-0.3280686
O	1.1378927	-1.5442149	2.1959798
O	4.0510291	-5.0402893	2.5732819
O	6.4834335	-3.4718789	-0.8029909
O	4.1356523	0.3867717	-0.8039719
O	5.5251651	-0.9099059	2.8588978
H	3.3471807	-4.8818400	-1.4688459
C	3.1659064	-2.1710125	-3.3074562
C	4.3409559	-2.8545780	-3.6496227
H	4.7968486	-3.5385177	-2.9473144
C	4.9374265	-2.6786146	-4.8901422
H	5.8450542	-3.2167298	-5.1305370
C	4.3700497	-1.8144067	-5.8215536
H	4.8357276	-1.6763589	-6.7885851
C	3.2017928	-1.1332516	-5.5053125
H	2.7500417	-0.4639260	-6.2258365
C	2.6057116	-1.3097900	-4.2612050

H	1.6916413	-0.7768064	-4.0386800
C	0.7340808	-1.4307152	-1.4920874
C	-0.4859756	-2.0783047	-1.2500098
H	-0.5140761	-3.1565850	-1.1595178
C	-1.6684805	-1.3576323	-1.1248721
H	-2.5981325	-1.8794712	-0.9381636
C	-1.6568390	0.0270992	-1.2400213
H	-2.5767577	0.5887472	-1.1424254
C	-0.4570652	0.6888133	-1.4799537
H	-0.4398406	1.7674884	-1.5671455
C	0.7240356	-0.0318269	-1.6046579
H	1.6447003	0.5074400	-1.7865331

$\eta^2$ -(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiPH[W(CO)<sub>5</sub>]

40

Energy = -2083.641202181

Si	2.2256596	-2.2639967	-1.6517904
P	2.0195699	-4.1778642	-0.6021394
W	3.8149661	-2.5010209	0.6290992
C	3.8368535	-4.2849223	1.7253207
C	5.1761706	-1.8082754	1.9722309
C	2.2854014	-1.8102015	1.8407377
C	5.3463340	-3.2516768	-0.5373172
C	4.0448240	-0.6282656	-0.2013157
O	1.4809800	-1.4238816	2.5556265
O	3.8850968	-5.2366137	2.3497474
O	6.2144808	-3.6742902	-1.1503229
O	4.2476100	0.4360070	-0.5791159
O	5.9456388	-1.4132680	2.7216519
H	2.9700282	-4.8791925	-1.3918523
Si	0.2798434	-0.9004000	-1.3683596
Si	3.4095639	-2.2689815	-3.7375565
C	4.8523150	-1.0553347	-3.7226941
H	5.3243311	-1.0446164	-4.7087665
H	4.5295363	-0.0380852	-3.4984101
H	5.6170291	-1.3300730	-2.9960321
C	4.0408262	-4.0069326	-4.1010263
H	3.2241955	-4.7282408	-4.1516167
H	4.5460934	-4.0077438	-5.0708529
H	4.7554747	-4.3588411	-3.3577983
C	2.2312945	-1.7688780	-5.1253784
H	1.9047395	-0.7327800	-5.0331011
H	2.7495982	-1.8664655	-6.0831672
H	1.3424575	-2.3994050	-5.1645265
C	-0.6196657	-0.7840609	-3.0256064
H	-0.0422428	-0.2485035	-3.7786255
H	-0.8653429	-1.7680864	-3.4276918
H	-1.5589008	-0.2428426	-2.8823789
C	-0.8966371	-1.7099269	-0.1389651
H	-1.8220747	-1.1285529	-0.0994651
H	-1.1535049	-2.7253272	-0.4427823
H	-0.4937048	-1.7543882	0.8715168
C	0.7157472	0.8425463	-0.7959397
H	-0.1929652	1.4477080	-0.7416879
H	1.1729723	0.8470934	0.1939458
H	1.4042625	1.3387412	-1.4812316

$\eta^2$ -H<sub>2</sub>SiPMe[W(CO)<sub>5</sub>]

19

Energy = -1305.719674519

Si	2.2951470	-2.3613420	-1.6234710
P	2.1048656	-4.2893904	-0.6535772
W	3.7946857	-2.4711703	0.5796676
C	3.9193748	-4.2622742	1.6598477
C	5.0308129	-1.6593526	1.9960124
C	2.1068142	-1.9133402	1.6522650
C	5.4004659	-3.0621863	-0.5817819
C	3.9194568	-0.5911151	-0.2605092
O	1.1751317	-1.6026653	2.2331613
O	4.0212892	-5.2246919	2.2612202
O	6.2880756	-3.3793009	-1.2279972
O	4.0450696	0.4709110	-0.6722792
O	5.7215310	-1.1930794	2.7770810
H	3.0053161	-2.2384219	-2.9164265
H	1.1613233	-1.4212114	-1.5243266
C	3.2159231	-5.3774982	-1.7026886
H	3.7704473	-6.0580284	-1.0570381
H	2.5670756	-5.9776707	-2.3422313
H	3.9193642	-4.8369902	-2.3321311

### $\eta^2$ -Me<sub>2</sub>SiPMe[W(CO)<sub>5</sub>]

25

Energy = -1384.351067725

Si	2.2172854	-2.4245998	-1.6270226
P	2.1373823	-4.3159037	-0.5621612
W	3.8347703	-2.4464107	0.5654495
C	4.0596789	-4.2009621	1.6942721
C	5.1074370	-1.5354135	1.8758532
C	2.1962872	-1.9026794	1.7152042
C	5.4087077	-3.0325262	-0.6373350
C	3.8334651	-0.6212913	-0.3708417
O	1.2948917	-1.5987601	2.3475060
O	4.2086016	-5.1464975	2.3124530
O	6.2845183	-3.3463688	-1.3032563
O	3.8867748	0.4220822	-0.8511608
O	5.8209691	-1.0142655	2.6020183
C	0.7175497	-1.3078844	-1.4721961
H	0.9980182	-0.2552002	-1.5367783
H	0.0225476	-1.5185870	-2.2882161
H	0.1903315	-1.4683854	-0.5327116
C	3.0393963	-2.2226126	-3.3037280
H	2.3326458	-2.4863794	-4.0935410
H	3.3331914	-1.1822096	-3.4558638
H	3.9246276	-2.8460036	-3.4173214
C	3.2341648	-5.4590867	-1.5673587
H	2.5826457	-6.0766364	-2.1874206
H	3.9526634	-4.9581565	-2.2116446
H	3.7755932	-6.1213491	-0.8920897

### $\eta^2$ -Ph<sub>2</sub>SiPMe[W(CO)<sub>5</sub>]

39

Energy = -1767.712593035

C	0.4156732	-0.4508533	-2.4624198
C	0.7812775	-1.4847533	-1.5882921
C	-0.1280812	-1.8557316	-0.5881349

C	-1.3543682	-1.2150401	-0.4638592
C	-1.6982027	-0.1898024	-1.3384082
C	-0.8106385	0.1906411	-2.3387246
Si	2.4401072	-2.3354074	-1.7819380
C	2.8521412	-2.5582184	-3.6022054
C	4.0609782	-2.1934986	-4.2043319
C	4.2908862	-2.4295363	-5.5556642
C	3.3144159	-3.0384153	-6.3338353
C	2.1038303	-3.4063897	-5.7558450
C	1.8751982	-3.1656049	-4.4073780
P	2.9254431	-3.8609312	-0.3063234
W	4.3543669	-1.5204398	-0.0083071
C	3.9434601	-0.0338592	-1.3699718
O	3.7786867	0.8499968	-2.0839017
C	4.9932668	-2.8208732	1.5067316
O	5.3677441	-3.5099543	2.3334880
C	5.5980102	-0.1202663	0.8008481
O	6.2948929	0.6711886	1.2437811
C	2.8168339	-0.8673677	1.2259901
O	2.0021793	-0.4979117	1.9345264
C	5.8995831	-2.2293555	-1.1812633
O	6.7862437	-2.6126062	-1.7944513
C	4.0452858	-5.0315248	-1.2500084
H	4.8344777	-1.7106765	-3.6245106
H	5.2327748	-2.1338239	-5.9990503
H	3.4932875	-3.2224031	-7.3851792
H	1.3365327	-3.8789844	-6.3552087
H	0.9224189	-3.4515265	-3.9784827
H	0.1194935	-2.6586598	0.0943679
H	-2.0431779	-1.5191807	0.3135490
H	-2.6544558	0.3078718	-1.2426377
H	-1.0723789	0.9867050	-3.0235497
H	1.0916735	-0.1434256	-3.2501460
H	4.8533282	-5.3632358	-0.5985603
H	3.4485398	-5.9053834	-1.5153798
H	4.4710497	-4.6147342	-2.1594066

$\eta^2$ -(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiPMe[W(CO)<sub>5</sub>]

43

Energy = -2122.939885218

Si	0.3228286	-1.2795186	-1.4308542
Si	2.4160868	-2.4260147	-1.5371082
Si	3.4356890	-2.2777367	-3.7061267
P	2.4043587	-4.2147661	-0.2773089
C	3.5328498	-5.4708375	-1.0877109
W	4.0596084	-2.2506032	0.7167618
C	3.8232785	-0.3635395	-0.0876929
O	3.7557754	0.7184976	-0.4629928
C	4.5098547	-4.0125345	1.7359964
O	4.7914781	-4.9588725	2.3085029
C	5.3563842	-1.3256925	1.9807442
O	6.0916452	-0.8024207	2.6850942
C	2.5294494	-1.9284207	2.0872889
O	1.7434398	-1.7602833	2.8976043
C	5.6370619	-2.6154473	-0.5579314
O	6.5539228	-2.7981845	-1.2201019
C	0.4794522	0.4366452	-2.2036840
C	-0.9088275	-2.3047849	-2.4325750
C	-0.3530162	-1.0992703	0.3165636
C	2.0457540	-2.3180804	-4.9866503
C	4.3545193	-0.6366726	-3.8541232
C	4.6169393	-3.6884321	-4.1182583

H	3.9332125	-6.1284293	-0.3157605
H	2.9286659	-6.0806282	-1.7610435
H	4.3589281	-5.0425653	-1.6473807
H	4.7242848	-0.5155318	-4.8758805
H	3.7130612	0.2161896	-3.6293947
H	5.2148383	-0.5903259	-3.1852827
H	4.9967928	-3.5357442	-5.1325407
H	5.4755340	-3.7305606	-3.4493639
H	4.1174681	-4.6573157	-4.0963060
H	2.4800222	-2.2474347	-5.9875954
H	1.4778500	-3.2484557	-4.9385739
H	1.3452672	-1.4903572	-4.8738367
H	-1.3656349	-0.6905432	0.2585846
H	-0.4118616	-2.0546427	0.8380198
H	0.2405766	-0.4180949	0.9253703
H	-0.4938754	0.9342767	-2.1955777
H	1.1789097	1.0669508	-1.6530694
H	0.8159513	0.3935679	-3.2407594
H	-1.8840252	-1.8103097	-2.4351340
H	-0.6002267	-2.4327944	-3.4702930
H	-1.0382857	-3.2964088	-1.9963762

$\eta^2$ -H<sub>2</sub>SiPPh[W(CO)<sub>5</sub>]

26

Energy = -1497.403836330

Si	2.1967103	-2.2467468	-1.4671425
P	2.4036945	-4.2721509	-0.7060579
W	3.7870491	-2.2585733	0.6637836
C	4.2438953	-4.0392529	1.6698659
C	4.8933190	-1.3131396	2.0999821
C	2.0623042	-2.0562445	1.7946193
C	5.4349065	-2.5179872	-0.5705537
C	3.5827370	-0.3416454	-0.0650101
O	1.1070270	-1.9422650	2.4089912
O	4.5201226	-4.9801139	2.2498846
O	6.3397211	-2.6467408	-1.2530587
O	3.5252938	0.7496446	-0.4108412
O	5.5048036	-0.7647461	2.8942591
H	2.7807854	-1.8262770	-2.7587768
H	0.8934845	-1.5958436	-1.2265969
C	3.6105475	-5.0933947	-1.8369051
C	4.3945997	-6.1250214	-1.3022584
H	4.3336003	-6.3564903	-0.2466936
C	5.2476682	-6.8664915	-2.1089673
H	5.8468750	-7.6547908	-1.6720960
C	5.3270115	-6.6020628	-3.4717725
H	5.9891890	-7.1810366	-4.1017934
C	4.5415188	-5.5952068	-4.0204303
H	4.5871595	-5.3885041	-5.0819189
C	3.6895892	-4.8506165	-3.2133184
H	3.0771853	-4.0827078	-3.6653578

$\eta^2$ -Me<sub>2</sub>SiPPh[W(CO)<sub>5</sub>]

32

Energy = -1576.034803730

Si	2.1937440	-2.4532527	-1.6501399
P	1.9438975	-4.3658806	-0.6386785

W	3.7341190	-2.6401536	0.5897279
C	3.8008595	-4.3582876	1.7954023
C	5.0222627	-1.8002573	1.9280573
C	2.1023497	-1.9765172	1.6784586
C	5.3086010	-3.3296663	-0.5689496
C	3.8953290	-0.8178789	-0.3320794
O	1.2050186	-1.6050804	2.2803203
O	3.8572827	-5.2628215	2.4854787
O	6.1893637	-3.6782709	-1.2067564
O	4.0439309	0.2277221	-0.7873754
O	5.7477340	-1.3143364	2.6671524
C	0.7729779	-1.2360816	-1.5038688
H	1.1296131	-0.2050577	-1.5304899
H	0.0917157	-1.3745324	-2.3465969
H	0.2050323	-1.3830981	-0.5863553
C	3.0875853	-2.2562139	-3.2885120
H	2.3886820	-2.4004407	-4.1149711
H	3.4927255	-1.2459103	-3.3718022
H	3.9014829	-2.9696367	-3.4024021
C	2.8760527	-5.5541413	-1.7091559
C	2.5076189	-5.7296523	-3.0493109
H	1.7485758	-5.0927596	-3.4848185
C	3.0915510	-6.7193401	-3.8306073
H	2.7925811	-6.8300426	-4.8650669
C	4.0521769	-7.5643609	-3.2873054
H	4.5081731	-8.3348891	-3.8946318
C	4.4164338	-7.4146738	-1.9541543
H	5.1572956	-8.0713314	-1.5166428
C	3.8314731	-6.4253644	-1.1734448
H	4.1223276	-6.3394938	-0.1357226

$\eta^2$ -Ph<sub>2</sub>SiPPh[W(CO)<sub>5</sub>]

46

Energy = -1959.395613699

C	0.4057163	-0.3755900	-2.2592306
C	0.7924929	-1.5443150	-1.5863263
C	-0.1263629	-2.1305735	-0.7049282
C	-1.3810507	-1.5682933	-0.5001329
C	-1.7440109	-0.4080685	-1.1737074
C	-0.8474877	0.1872657	-2.0548553
Si	2.4896218	-2.2924374	-1.8750779
C	2.8474740	-2.4085582	-3.7148277
C	4.1338938	-2.3788272	-4.2665573
C	4.3315844	-2.5131370	-5.6348503
C	3.2445447	-2.6845271	-6.4847290
C	1.9588819	-2.7190862	-5.9576277
C	1.7627478	-2.5792838	-4.5887530
P	3.0952694	-3.7733283	-0.3924013
W	4.3806178	-1.3368155	-0.1211766
C	3.9155466	0.0568880	-1.5586883
O	3.7300634	0.9032472	-2.3120132
C	5.0841335	-2.4849754	1.4868339
O	5.4849091	-3.0706180	2.3781133
C	5.4831305	0.1932311	0.6459096
O	6.0991929	1.0625758	1.0631662
C	2.7796571	-0.7353372	1.0578541
O	1.9351743	-0.3819914	1.7388103
C	6.0082160	-1.9459980	-1.2419801
O	6.9426433	-2.2388276	-1.8320791
C	4.1728908	-4.9595467	-1.3125367
H	4.9969941	-2.2496983	-3.6307409
H	5.3362674	-2.4828893	-6.0359607

H	3.3986769	-2.7878582	-7.5510163
H	1.1060599	-2.8505289	-6.6110784
H	0.7530963	-2.6006829	-4.1997010
H	0.1388921	-3.0376011	-0.1774130
H	-2.0755521	-2.0390106	0.1835982
H	-2.7209871	0.0295554	-1.0149481
H	-1.1237005	1.0907508	-2.5827729
H	1.0868785	0.1019377	-2.9520023
C	5.4226210	-5.3344202	-0.8066140
C	6.1643135	-6.3425200	-1.4094627
C	5.6674182	-7.0072881	-2.5246752
C	4.4203107	-6.6572880	-3.0287485
C	3.6792840	-5.6476718	-2.4275465
H	5.8228975	-4.8415271	0.0687637
H	7.1312438	-6.6100704	-1.0033415
H	6.2448677	-7.7930581	-2.9935418
H	4.0199409	-7.1697121	-3.8940166
H	2.7072158	-5.3949521	-2.8290241

$\eta^2$ -(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiPPh[W(CO)<sub>5</sub>]

50  
Energy = -2314.622616263

Si	0.5224615	-1.2795214	-1.2967907
Si	2.5999929	-2.3782436	-1.7507682
Si	3.2766320	-2.0992052	-4.0399614
P	2.6992856	-4.1451264	-0.4508986
C	3.6796549	-5.5213134	-1.1913162
W	4.4967716	-2.1480253	0.2757547
C	4.5505721	-0.4595347	-0.9042329
O	4.6685062	0.5200604	-1.4913229
C	4.7295601	-3.6759866	1.6808070
O	4.8965090	-4.4743917	2.4778023
C	5.9381378	-1.1665572	1.3162310
O	6.7516585	-0.6031077	1.8924079
C	3.0749043	-1.2923297	1.5069949
O	2.3358970	-0.8023600	2.2295727
C	5.9550482	-3.0453185	-0.8958632
O	6.7975652	-3.5267326	-1.4974365
C	0.7476165	0.5790557	-1.0607603
C	-0.5928374	-1.5709798	-2.7981134
C	-0.3503545	-2.0138296	0.2024349
C	2.2176641	-3.2090220	-5.1438879
C	2.9267221	-0.3039358	-4.5087508
C	5.1027535	-2.4385552	-4.3542640
H	3.1984398	-0.1480451	-5.5563968
H	1.8727481	-0.0454416	-4.4024625
H	3.5074417	0.3962932	-3.9081940
H	5.3063086	-2.3025640	-5.4199383
H	5.7395046	-1.7416540	-3.8084801
H	5.4068273	-3.4484057	-4.0828513
H	2.4735067	-3.0246988	-6.1908353
H	2.3669933	-4.2710198	-4.9483771
H	1.1548903	-2.9970149	-5.0211888
H	-1.3377828	-1.5529264	0.2965442
H	-0.4903005	-3.0895862	0.0947486
H	0.1854690	-1.8374291	1.1335713
H	-0.2297483	1.0574099	-0.9556818
H	1.3226549	0.8083790	-0.1629528
H	1.2534920	1.0427025	-1.9086024
H	-1.5704561	-1.1173313	-2.6137382
H	-0.1952925	-1.1308098	-3.7130006
H	-0.7530985	-2.6352409	-2.9783574



C	4.0421291	-6.5550420	-0.3152909
C	4.6995549	-7.6884764	-0.7762766
C	4.9983573	-7.8227142	-2.1272615
C	4.6297478	-6.8152087	-3.0118202
C	3.9765280	-5.6804081	-2.5480549
H	3.8014680	-6.4745557	0.7370644
H	4.9730494	-8.4695764	-0.0786880
H	5.5070140	-8.7065320	-2.4887307
H	4.8482928	-6.9131960	-4.0676274
H	3.6871177	-4.9165953	-3.2530414

$\eta^2$ -H<sub>2</sub>SiP(SiMe<sub>3</sub>)[W(CO)<sub>5</sub>]

28  
Energy = -1675.036024344

Si	2.3302331	-2.2940559	-1.5461142
P	2.3594125	-4.2657474	-0.6876879
W	3.7784818	-2.3269399	0.7130591
C	4.0838328	-4.1036517	1.7899380
C	4.7786320	-1.3728323	2.2133759
C	1.9712979	-2.0254158	1.6962381
C	5.5413030	-2.6396478	-0.3179530
C	3.6983737	-0.4297937	-0.0826767
O	0.9817530	-1.8494523	2.2350465
O	4.2703986	-5.0437554	2.4039732
O	6.5320017	-2.7856252	-0.8702076
O	3.7100725	0.6525417	-0.4604993
O	5.3352792	-0.8246558	3.0480814
H	3.0345834	-1.9313154	-2.7937282
H	1.0942062	-1.4977857	-1.3999811
Si	3.7238327	-5.4736663	-2.0934035
C	4.5857292	-4.5266653	-3.4725343
H	5.1498044	-5.2388850	-4.0813155
H	3.8734388	-4.0254207	-4.1283402
H	5.2904780	-3.7821467	-3.1042482
C	4.9970406	-6.4042933	-1.0660272
H	4.5286602	-6.9511317	-0.2464667
H	5.5177519	-7.1307931	-1.6951437
H	5.7502563	-5.7403765	-0.6408675
C	2.5251976	-6.7078914	-2.8634191
H	3.0644972	-7.3926133	-3.5231154
H	2.0191912	-7.3042900	-2.1028353
H	1.7592603	-6.2064214	-3.4571221

$\eta^2$ -Me<sub>2</sub>SiP(SiMe<sub>3</sub>)[W(CO)<sub>5</sub>]

34  
Energy = -1753.665665487

C	0.6606980	-1.2796484	-1.3572298
Si	2.1335771	-2.4082245	-1.6482612
C	2.8898492	-2.0177670	-3.3227935
P	2.0524092	-4.3241705	-0.6580439
Si	3.0531305	-5.9318986	-1.9544182
C	1.5821300	-6.9666394	-2.5223212
W	3.8421549	-2.5529887	0.4985595
C	3.8479914	-0.7108953	-0.3966967
O	3.9118411	0.3479054	-0.8408333
C	4.0666761	-4.2946485	1.6528288
O	4.2053751	-5.2127155	2.3114058

C	5.1371466	-1.6568445	1.7860859
O	5.8669432	-1.1427617	2.5027553
C	2.2344088	-2.0014226	1.6912938
O	1.3587975	-1.6924548	2.3554665
C	5.4079473	-3.1343287	-0.7159468
O	6.2954920	-3.4352154	-1.3728620
C	4.1590559	-6.9857373	-0.8535244
C	4.0308866	-5.4160781	-3.4801898
H	0.9548784	-0.2288451	-1.3798918
H	-0.0709672	-1.4356163	-2.1538716
H	0.1700270	-1.4865492	-0.4078324
H	2.1929050	-2.2961777	-4.1164704
H	3.0648968	-0.9427434	-3.3995606
H	3.8300284	-2.5346017	-3.4969930
H	4.4748739	-7.8790738	-1.3985227
H	5.0603435	-6.4538052	-0.5463029
H	3.6394855	-7.3126147	0.0479639
H	4.9039143	-4.8095698	-3.2422954
H	4.3879238	-6.3230176	-3.9766041
H	3.4168849	-4.8713123	-4.1971679
H	0.9127609	-6.3919572	-3.1647251
H	1.9293656	-7.8330393	-3.0912870
H	0.9977893	-7.3321701	-1.6768540

$\eta^2$ -Ph<sub>2</sub>SiP(SiMe<sub>3</sub>)[W(CO)<sub>5</sub>]

48

Energy = -2137.027050602

C	0.3367568	-0.4145621	-2.4505052
C	0.7340780	-1.4340225	-1.5731682
C	-0.1490817	-1.8048208	-0.5500773
C	-1.3810866	-1.1788361	-0.4071045
C	-1.7559536	-0.1670903	-1.2844878
C	-0.8940161	0.2140715	-2.3069000
Si	2.4002869	-2.2713800	-1.7931235
C	2.7651770	-2.4183519	-3.6324455
C	3.9416610	-1.9916809	-4.2567135
C	4.1288941	-2.1535358	-5.6249068
C	3.1417423	-2.7513990	-6.3985987
C	1.9619114	-3.1791857	-5.7990951
C	1.7749068	-3.0089285	-4.4331079
P	2.9177727	-3.6998858	-0.2574876
W	4.3432094	-1.3432819	-0.0656861
C	3.8376964	0.0807040	-1.4571736
O	3.6218389	0.9452850	-2.1809810
C	5.0702300	-2.5121513	1.5192189
O	5.4800397	-3.1072100	2.3991627
C	5.5304205	0.1485718	0.6396427
O	6.1991526	0.9937546	1.0260879
C	2.8034298	-0.6988498	1.1774640
O	1.9955599	-0.3274371	1.8914437
C	5.8987997	-2.0144429	-1.2424218
O	6.7984930	-2.3561954	-1.8625309
Si	4.0865201	-5.4501435	-1.1749913
H	4.7252869	-1.5224198	-3.6791578
H	5.0464088	-1.8104973	-6.0850519
H	3.2878535	-2.8786374	-7.4633294
H	1.1855836	-3.6413239	-6.3951964
H	0.8438490	-3.3374904	-3.9873375
H	0.1282148	-2.5954710	0.1352742
H	-2.0496288	-1.4833105	0.3877557
H	-2.7161153	0.3199362	-1.1737281
H	-1.1794406	1.0003303	-2.9936196

H	0.99171118	-0.1078215	-3.2558235
C	5.4457816	-5.9156728	0.0423618
C	2.7924384	-6.8217110	-1.2116156
C	4.8301770	-5.2823309	-2.8927109
H	3.2497486	-7.7581305	-1.5416419
H	2.3550692	-6.9902878	-0.2267136
H	1.9806764	-6.5856391	-1.9016406
H	5.3030644	-6.2348343	-3.1496073
H	4.0757835	-5.0702168	-3.6490163
H	5.5941515	-4.5088005	-2.9511379
H	5.8887119	-6.8715917	-0.2490078
H	6.2477181	-5.1764097	0.0631969
H	5.0622723	-6.0219416	1.0578796

$\eta^2$ -(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiP(SiMe<sub>3</sub>)[W(CO)<sub>5</sub>]

52

Energy = -2492.251124040

Si	0.5219453	-1.1890190	-1.1693969
Si	2.5916862	-2.2778798	-1.6880939
Si	3.1242195	-2.1156440	-4.0241224
P	2.8808667	-3.9364180	-0.3042498
Si	3.7878956	-5.8295767	-1.2253866
W	4.6426406	-1.8727919	0.1823254
C	4.4814760	-0.2500103	-1.0753153
O	4.4838275	0.7036408	-1.7150921
C	5.0750958	-3.3054490	1.6444594
O	5.3408730	-4.0412921	2.4730593
C	6.0687347	-0.7345641	1.0697397
O	6.8747611	-0.0872893	1.5630399
C	3.2581029	-1.0398704	1.4783358
O	2.5567861	-0.5491894	2.2358070
C	6.1091159	-2.6865254	-1.0265806
O	6.9789686	-3.0993343	-1.6444474
C	0.6879688	0.6896133	-1.0950392
C	-0.6827867	-1.6452626	-2.5579417
C	-0.2187941	-1.8320491	0.4385776
C	2.1454303	-3.4330464	-4.9604761
C	2.5585316	-0.4119762	-4.6140178
C	4.9586308	-2.2678699	-4.4232786
C	2.2564022	-6.8668825	-1.5995906
C	4.8497626	-5.7543218	-2.7783915
C	4.7842968	-6.6778618	0.1300574
H	2.7744409	-0.3118485	-5.6812710
H	1.4884149	-0.2540291	-4.4802156
H	3.0847459	0.3898196	-4.0947534
H	5.0899758	-2.1730941	-5.5047983
H	5.5379586	-1.4722411	-3.9537171
H	5.3878726	-3.2203490	-4.1198601
H	2.3135857	-3.3245618	-6.0352151
H	2.4390555	-4.4446850	-4.6793181
H	1.0735358	-3.3372459	-4.7814960
H	-1.2260256	-1.4215984	0.5534516
H	-0.2960854	-2.9195118	0.4319092
H	0.3574176	-1.5444865	1.3160834
H	-0.2966963	1.1422107	-0.9515209
H	1.3189807	1.0074370	-0.2639458
H	1.1120500	1.1013957	-2.0115839
H	-1.6620196	-1.2090023	-2.3431459
H	-0.3675421	-1.2777052	-3.5345919
H	-0.8145479	-2.7262388	-2.6318000
H	5.1288856	-6.7774170	-3.0462437
H	4.3172820	-5.3296857	-3.6281038

H	5.7699565	-5.1907662	-2.6336230
H	5.0401997	-7.6933656	-0.1830381
H	5.7176405	-6.1549009	0.3423024
H	4.2227422	-6.7475769	1.0623837
H	2.5508637	-7.8663778	-1.9298288
H	1.6249296	-6.9774318	-0.7171073
H	1.6497218	-6.4193627	-2.3886041

## A.1.4. Dimere

### H<sub>2</sub>SiPH Dimer

10  
 Energy = -1265.194282187

Si	-0.9125750	-0.1732129	-1.1039134
P	-1.1680933	0.5267663	1.0540698
H	-1.6683029	-0.6713317	1.6255407
H	-1.1814976	-1.6209741	-1.2754439
H	-1.7229954	0.5785775	-2.0916580
H	1.9114307	0.9203279	1.8077758
Si	1.0556485	0.0120366	1.0076183
P	1.3406937	0.2006264	-1.2558212
H	1.3320357	-1.3845114	1.4211720
H	1.1401085	1.6087164	-1.1927120

### Me<sub>2</sub>SiPH Dimer

22  
 Energy = -1422.465554045

Si	-0.9944946	0.0426486	-1.1001292
P	-1.2541291	0.5551635	1.1194618
Si	1.0146528	0.2312940	1.0570093
P	1.2825490	0.3083585	-1.2216738
C	-1.4628874	-1.7364001	-1.5007029
H	-2.5243705	-1.9065425	-1.3080551
H	-1.2701994	-1.9519267	-2.5540933
H	-0.8958459	-2.4501691	-0.9023752
C	-1.9351359	1.2206044	-2.2245947
H	-1.6828413	1.0396645	-3.2716956
H	-3.0120149	1.0810548	-2.1047396
H	-1.7035981	2.2607213	-1.9937282
C	1.9591729	1.5862522	1.9563654
H	1.7709749	1.5309089	3.0310807
H	3.0340401	1.4820190	1.7931087
H	1.6575894	2.5762369	1.6132437
C	1.5318991	-1.4549475	1.7157334
H	2.6112876	-1.5879488	1.6135334
H	1.2771878	-1.5480154	2.7737135
H	1.0408383	-2.2684050	1.1808350
H	1.1783169	1.7269791	-1.2485225
H	-1.6229916	-0.7375507	1.5762251

### Ph<sub>2</sub>SiPH Dimer

50

Energy = -2189.188778580

Si	-2.7793924	-2.4785304	5.5499726
P	-0.6602618	-2.0072576	4.8079400
Si	-0.6386697	-0.7941198	6.7565741
P	-2.5719883	-1.6325696	7.6740469
C	-0.7668306	1.0628998	6.4808698
C	0.3951902	1.8242704	6.2923232
H	1.3668724	1.3485661	6.3466347
C	0.3268142	3.1900341	6.0440815
H	1.2377414	3.7580035	5.9043579
C	-0.9085636	3.8257754	5.9797272
H	-0.9631440	4.8898521	5.7886607
C	-2.0726560	3.0886857	6.1655096
H	-3.0379540	3.5763756	6.1189051
C	-1.9999745	1.7227828	6.4136160
H	-2.9198217	1.1702183	6.5593237
C	0.8798095	-1.1822789	7.7984805
C	1.8710798	-2.0752878	7.3774314
H	1.7835399	-2.5590009	6.4125143
C	2.9764745	-2.3503971	8.1770530
H	3.7334709	-3.0419077	7.8296198
C	3.1084626	-1.7388481	9.4174880
H	3.9669932	-1.9530021	10.0408969
C	2.1323637	-0.8483737	9.8552679
H	2.2298428	-0.3678157	10.8203621
C	1.0322430	-0.5740157	9.0533591
H	0.2849841	0.1256278	9.4092196
C	-4.1213242	-1.5437932	4.6150195
C	-4.1951040	-1.6338301	3.2176622
H	-3.4679525	-2.2261935	2.6743605
C	-5.1887466	-0.9746483	2.5059669
H	-5.2257518	-1.0581117	1.4273519
C	-6.1347477	-0.2070008	3.1790386
H	-6.9087985	0.3088853	2.6257287
C	-6.0809413	-0.1062238	4.5633695
H	-6.8149521	0.4873822	5.0933279
C	-5.0828557	-0.7682506	5.2725897
H	-5.0575862	-0.6803745	6.3519475
C	-3.1406869	-4.3255350	5.5210839
C	-4.4643701	-4.7860853	5.5469104
H	-5.2827481	-4.0764646	5.5389420
C	-4.7508554	-6.1459289	5.5733925
H	-5.7806499	-6.4793413	5.5905021
C	-3.7165983	-7.0757260	5.5736415
H	-3.9381446	-8.1350715	5.5921175
C	-2.3968453	-6.6388926	5.5448097
H	-1.5874674	-7.3578152	5.5394251
C	-2.1140552	-5.2778313	5.5183939
H	-1.0801430	-4.9560577	5.4854653
H	-1.9090736	-2.7977356	8.1407883
H	-1.0164626	-0.9420396	3.9447692

### (SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiPH Dimer

58

Energy = -2899.621503498

C	-0.0128818	-1.5314771	-2.1484288
Si	-1.6763989	-0.6482413	-2.2498473
C	-1.8198769	0.1245737	-3.9698845
Si	-1.8705468	1.0522273	-0.5956019
Si	-3.6914934	2.5022291	-1.0919672
C	-4.1519141	3.5739711	0.3902734

P	-2.0523783	0.2090450	1.5539883
H	-1.4859215	-1.0635652	1.2755314
P	0.1359345	2.1783581	-0.3305300
H	-0.4301174	3.4519459	-0.0556375
Si	-0.0459679	1.3371124	1.8208608
Si	-0.2571820	3.0166510	3.4982002
C	-1.4509771	4.3860915	2.9904655
Si	1.8004882	-0.0870687	2.3097236
C	1.7349148	-0.6394912	4.1172146
C	-3.0502063	-1.9251646	-2.0175139
C	-3.2313291	3.6357577	-2.5323720
C	-5.2087197	1.4746108	-1.5588355
C	1.8145253	-1.6340468	1.2301406
C	3.4028071	0.8633703	1.9958597
C	-0.9139574	2.2194875	5.0799869
C	1.4244775	3.8104703	3.8412448
H	0.8203317	-0.8309904	-2.2220424
H	0.0958063	-2.0865966	-1.2169361
H	0.0774879	-2.2445358	-2.9721900
H	-4.0426132	-1.4816075	-2.1068713
H	-2.9673025	-2.7096306	-2.7742699
H	-2.9880960	-2.4024463	-1.0380137
H	-1.6809936	-0.6421283	-4.7366856
H	-2.7954879	0.5834854	-4.1358257
H	-1.0587573	0.8906178	-4.1286322
H	-2.9993583	3.0749160	-3.4385512
H	-4.0609303	4.3096248	-2.7616627
H	-2.3623274	4.2507692	-2.2922498
H	-5.0476978	0.8896432	-2.4653405
H	-5.4846265	0.7841142	-0.7599137
H	-6.0642876	2.1313368	-1.7371959
H	-5.0421629	4.1638872	0.1567094
H	-4.3748912	2.9698559	1.2710413
H	-3.3540643	4.2685496	0.6519754
H	0.8989199	-2.2175106	1.3374808
H	1.9351092	-1.3890644	0.1750569
H	2.6515515	-2.2749779	1.5198098
H	3.4923690	1.7440763	2.6326711
H	4.2658078	0.2217785	2.1922334
H	3.4649778	1.1964582	0.9585486
H	2.5646221	-1.3188324	4.3296926
H	1.8132832	0.2016094	4.8073071
H	0.8082226	-1.1701204	4.3429309
H	-0.2382278	1.4570654	5.4691490
H	-1.0439458	2.9767772	5.8575463
H	-1.8829637	1.7474911	4.9095826
H	1.3160566	4.6058036	4.5833119
H	2.1465218	3.0921568	4.2316370
H	1.8512345	4.2557528	2.9408400
H	-2.4663362	4.0104582	2.8656484
H	-1.4752455	5.1564554	3.7658825
H	-1.1525403	4.8657474	2.0571265

## H<sub>2</sub>SiPMe Dimer

16

Energy = -1343.799300034

Si	-0.8219892	-0.2638569	-1.1391084
P	-1.2177435	0.3300844	1.0223434
H	-0.9244565	-1.7312096	-1.3539902
H	-1.6744332	0.4144673	-2.1492732
H	1.7943805	0.8962071	1.9608524
Si	1.0331714	-0.0063983	1.0591698

P	1.3802974	0.3502885	-1.1725425
H	1.3934915	-1.4094467	1.3930466
C	1.1937618	2.2259738	-1.2342565
H	1.0099416	2.5127955	-2.2694649
H	0.3979689	2.6328669	-0.6131012
H	2.1398446	2.6695528	-0.9245962
C	-2.0031685	-1.1497519	1.8584514
H	-1.9286630	-1.0193476	2.9381495
H	-3.0613601	-1.1753963	1.5979186
H	-1.5466640	-2.0986258	1.5831607

### Me<sub>2</sub>SiPMe Dimer

28  
Energy = -1501.066365387

C	1.2610460	2.1262885	-1.3549153
P	1.2794130	0.2467063	-1.2077560
Si	1.0609713	-0.0419381	1.0568548
C	1.6098124	-1.7838301	1.5320023
P	-1.1945978	0.2923563	1.1067895
C	-1.9967919	-1.1582156	1.9839853
Si	-0.9616823	-0.2282314	-1.1015844
C	-2.0358386	0.8288890	-2.2329866
C	-1.2490575	-2.0463514	-1.5176114
C	2.0220265	1.2008294	2.0978406
H	2.2553570	2.5003846	-1.1116224
H	1.0525109	2.3882845	-2.3920583
H	0.5354913	2.6287440	-0.7173503
H	-1.8674417	-1.0332299	3.0592547
H	-3.0672060	-1.1446765	1.7776499
H	-1.5963372	-2.1277031	1.6933939
H	-2.2876789	-2.3289953	-1.3318579
H	-1.0361804	-2.2238790	-2.5742228
H	-0.6118260	-2.7118121	-0.9347745
H	-1.7943446	0.6443338	-3.2821426
H	-3.0910807	0.5885350	-2.0829843
H	-1.9062591	1.8927631	-2.0339771
H	1.8204057	1.0386789	3.1593869
H	3.0971991	1.0918475	1.9388470
H	1.7433261	2.2275039	1.8601644
H	2.6899871	-1.8813263	1.4017932
H	1.3769076	-1.9942088	2.5782095
H	1.1321783	-2.5508853	0.9219462

### Ph<sub>2</sub>SiPMe Dimer

56  
Energy = -2267.789479027

Si	-2.6840682	-2.6130257	5.5771958
P	-0.5321282	-2.1742310	4.9457460
Si	-0.5543634	-0.9008745	6.8424405
P	-2.5376824	-1.6988505	7.6756529
C	-0.6411454	0.9558735	6.5258038
C	0.5274159	1.6537094	6.1855144
H	1.4754951	1.1304580	6.1451025
C	0.4991033	3.0151028	5.9099918
H	1.4149932	3.5324036	5.6537086
C	-0.7031301	3.7131020	5.9682314
H	-0.7267891	4.7741579	5.7553431

C	-1.8722024	3.0412838	6.3048748
H	-2.8110981	3.5777909	6.3567005
C	-1.8389858	1.6781298	6.5803434
H	-2.7579511	1.1749522	6.8527120
C	0.9267475	-1.2604626	7.9528419
C	1.8077193	-2.3200856	7.7070463
H	1.6640281	-2.9428481	6.8326306
C	2.8748078	-2.5808897	8.5612373
H	3.5469323	-3.4025770	8.3483037
C	3.0795539	-1.7874438	9.6835250
H	3.9097784	-1.9888290	10.3482563
C	2.2138477	-0.7303460	9.9473399
H	2.3691967	-0.1061599	10.8181162
C	1.1512348	-0.4714284	9.0908575
H	0.4937871	0.3621717	9.3076836
C	-3.9952824	-1.7273145	4.5504653
C	-4.2086519	-2.1215579	3.2209975
H	-3.6354549	-2.9406722	2.8021920
C	-5.1550174	-1.4897995	2.4247204
H	-5.3034694	-1.8139450	1.4025094
C	-5.9143683	-0.4446572	2.9419754
H	-6.6530946	0.0485395	2.3234000
C	-5.7220454	-0.0410042	4.2574231
H	-6.3134196	0.7672707	4.6687027
C	-4.7720936	-0.6765537	5.0512241
H	-4.6450473	-0.3582011	6.0783322
C	-3.0553814	-4.4621893	5.5712580
C	-4.3755843	-4.9104683	5.7262960
H	-5.1825342	-4.1922497	5.8108785
C	-4.6752017	-6.2667058	5.7620855
H	-5.7020346	-6.5891235	5.8794529
C	-3.6577450	-7.2083475	5.6419971
H	-3.8897599	-8.2653956	5.6668990
C	-2.3431727	-6.7849879	5.4863462
H	-1.5474486	-7.5125492	5.3873985
C	-2.0466410	-5.4259288	5.4536772
H	-1.0185330	-5.1109915	5.3232465
C	-0.5900913	-1.0094618	3.4820247
H	0.4048934	-0.5903169	3.3346343
H	-0.8496232	-1.5821847	2.5921529
H	-1.3026123	-0.1966659	3.6004433
C	-1.9972258	-3.1479130	8.7403899
H	-1.6140370	-2.7539823	9.6807031
H	-2.8740369	-3.7573814	8.9549564
H	-1.2347295	-3.7802133	8.2914887

(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiPMe Dimer

64

Energy = -2978.232214881

Si	-0.9305320	-0.1442372	-1.2294181
P	-1.1635927	-0.8112987	0.9707985
Si	0.9248784	0.1422897	1.2242116
P	1.1594675	0.8086610	-0.9748116
Si	-0.7833211	-1.8735408	-2.8707409
Si	-2.7286126	1.3301272	-1.7762223
Si	2.7999346	-1.2537774	1.7149459
Si	0.7113472	1.7966888	2.9341431
C	0.8332013	-2.8376491	-2.7320284
H	1.6972602	-2.1730105	-2.7678443
H	0.8921007	-3.4128907	-1.8078247
H	0.9155741	-3.5406495	-3.5653326
C	-2.2207576	-3.0944206	-2.7246417



H	-3.1902868	-2.6018409	-2.8051972
H	-2.1593741	-3.8390167	-3.5227616
H	-2.1983349	-3.6283904	-1.7736310
C	-0.8298674	-1.0861650	-4.5910817
H	-0.6839953	-1.8556307	-5.3539430
H	-1.7832217	-0.5968337	-4.7948082
H	-0.0388404	-0.3446938	-4.7160400
C	-2.3208780	2.3875428	-3.2906085
H	-2.0695121	1.7813494	-4.1614068
H	-3.1814584	3.0077759	-3.5549974
H	-1.4803991	3.0558932	-3.0981730
C	-4.2700043	0.2990838	-2.1542741
H	-4.1421364	-0.3234237	-3.0408141
H	-4.5316566	-0.3546792	-1.3204843
H	-5.1217797	0.9602209	-2.3349077
C	-3.1548346	2.4821545	-0.3434441
H	-4.0480827	3.0621358	-0.5904596
H	-3.3606573	1.9223165	0.5696874
H	-2.3520234	3.1878371	-0.1291008
C	2.9107420	-2.7691133	0.5946657
H	2.0977886	-3.4737040	0.7724867
H	2.8951921	-2.4941374	-0.4598107
H	3.8505587	-3.2937997	0.7873423
C	4.3558427	-0.2197420	1.4203139
H	4.4116038	0.6487480	2.0771220
H	5.2466965	-0.8284140	1.5969251
H	4.3967555	0.1371267	0.3897704
C	2.7817815	-1.8575952	3.5079929
H	3.6440208	-2.5039300	3.6924425
H	2.8310163	-1.0325911	4.2197698
H	1.8831846	-2.4354400	3.7314119
C	0.1039475	0.9125141	4.4916228
H	0.8089878	0.1604196	4.8466374
H	-0.0442814	1.6364258	5.2974344
H	-0.8512300	0.4166094	4.3109778
C	2.3591086	2.6494842	3.3040166
H	2.2207348	3.4070217	4.0799899
H	3.1141974	1.9476875	3.6603001
H	2.7619158	3.1508861	2.4222770
C	-0.5518369	3.1358901	2.5168185
H	-1.5228897	2.7106524	2.2638875
H	-0.6902210	3.7860659	3.3849929
H	-0.2293610	3.7618913	1.6844522
C	0.9617916	2.6725560	-1.0370728
H	0.8975475	2.9770341	-2.0817688
H	0.0942394	3.0551864	-0.5055090
H	1.8595839	3.1275874	-0.6175696
C	-0.9588779	-2.6742842	1.0374505
H	-0.7573456	-2.9612999	2.0699554
H	-1.9034749	-3.1348489	0.7476689
H	-0.1673239	-3.0668147	0.4042170

## H<sub>2</sub>SiPPh Dimer

30

Energy = -1727.171998674

Si	-1.4638435	0.4320654	-0.8802262
P	0.1441049	-0.9441722	-0.0499733
H	-1.6559691	0.2801745	-2.3437068
H	-2.7894540	0.3243213	-0.2234420
H	2.5298995	1.1641747	0.2827356
Si	1.3815484	0.8791197	-0.6117859
P	-0.3368596	2.3902683	-0.5052058

H	1.8784931	0.8320465	-2.0091005
C	0.4725787	-2.2534859	-1.3015490
C	-0.5405940	2.6269252	1.3226250
C	-0.5780882	-2.9565370	-1.8999934
H	-1.6044778	-2.6874888	-1.6831551
C	1.7843361	-2.6412808	-1.5950236
H	2.6183370	-2.1247041	-1.1358927
C	2.0365795	-3.6891831	-2.4717320
H	3.0593828	-3.9691458	-2.6890529
C	0.9839772	-4.3753650	-3.0671862
H	1.1811031	-5.1908593	-3.7501981
C	-0.3240355	-4.0053164	-2.7755194
H	-1.1521536	-4.5329115	-3.2311986
C	0.5493015	3.0027886	2.1158918
H	1.5407465	3.0560703	1.6851161
C	0.3786016	3.3149657	3.4592138
H	1.2376772	3.5977108	4.0541057
C	-0.8848270	3.2656498	4.0371395
H	-1.0168340	3.5074112	5.0834118
C	-1.9775651	2.9071118	3.2563106
H	-2.9677789	2.8696029	3.6919888
C	-1.8088825	2.5943560	1.9127534
H	-2.6753042	2.3256871	1.3226494

## Me<sub>2</sub>SiPPh Dimer

42

Energy = -1884.429745512

C	-3.5291020	1.5262017	2.1619188
Si	-2.2568878	0.1943077	2.5407784
C	-0.5426918	0.9749746	2.6001975
P	-2.4537616	-1.6561257	1.2233567
C	-1.0791506	-1.7876444	0.0117069
P	-2.5945784	-0.9549228	4.5008947
C	-4.4346822	-1.0998627	4.6877323
Si	-1.9669448	-2.7248115	3.1775206
C	-0.1400311	-3.0739387	3.4807523
C	-2.9509007	-4.3060481	3.4377494
H	-4.5426641	1.1275814	2.1535398
H	-3.4812405	2.3205545	2.9097041
H	-3.3310743	1.9709662	1.1838789
H	0.2289864	0.2538167	2.8676720
H	-0.2733169	1.4058569	1.6342927
H	-0.5300927	1.7747535	3.3441024
H	-2.7843153	-4.6954970	4.4442777
H	-4.0200412	-4.1429706	3.3084713
H	-2.6352172	-5.0704007	2.7237762
H	0.2437170	-3.8060608	2.7680437
H	0.4704027	-2.1756212	3.3934937
H	-0.0061382	-3.4771459	4.4870963
C	-5.3468051	-1.4027450	3.6688044
C	-6.7089697	-1.4844425	3.9314395
C	-7.1922270	-1.2662533	5.2175659
C	-6.3010973	-0.9650162	6.2397494
C	-4.9377325	-0.8827733	5.9761917
H	-4.9970910	-1.5780216	2.6594232
H	-7.3943663	-1.7198863	3.1269720
H	-8.2534869	-1.3307533	5.4193002
H	-6.6639492	-0.7928476	7.2450937
H	-4.2516517	-0.6468619	6.7796344
C	-0.4704317	-3.0204343	-0.2517804
C	0.5131472	-3.1391721	-1.2257433
C	0.9069760	-2.0298645	-1.9659722

C	0.3005705	-0.8019111	-1.7252724
C	-0.6829779	-0.6829763	-0.7512354
H	-0.7711648	-3.8998611	0.3037356
H	0.9712133	-4.1031833	-1.4073788
H	1.6730563	-2.1222451	-2.7242366
H	0.5919912	0.0687365	-2.2990601
H	-1.1506963	0.2799787	-0.5893643

## Ph<sub>2</sub>SiPPh Dimer

70

Energy = -2651.154450657

Si	-1.5351538	0.0330324	-0.1982202
P	0.1104663	-1.3878892	0.4530699
Si	1.4551982	0.4334787	0.2907133
P	-0.3172623	1.9061824	0.3713045
C	0.4847086	-2.7214995	-0.7623259
C	-0.6544404	2.3501456	2.1281434
C	0.5532645	-4.0331652	-0.2768767
H	0.3879530	-4.2198800	0.7764749
C	0.7024397	-2.5033693	-2.1273526
H	0.6549917	-1.5015322	-2.5272875
C	0.9806413	-3.5653928	-2.9783204
H	1.1464961	-3.3751748	-4.0309932
C	1.0451548	-4.8638983	-2.4833369
H	1.2615936	-5.6893977	-3.1490050
C	0.8305069	-5.0957961	-1.1296731
H	0.8788191	-6.1027294	-0.7353480
C	0.3826070	2.7891951	2.9593718
H	1.4050498	2.7623277	2.6100705
C	0.1168207	3.2610520	4.2386702
H	0.9374843	3.5873883	4.8647539
C	-1.1890815	3.3159080	4.7123730
H	-1.3946873	3.6841663	5.7087957
C	-2.2282905	2.8971373	3.8895497
H	-3.2514279	2.9376227	4.2409088
C	-1.9664220	2.4241135	2.6096566
H	-2.7910256	2.1096023	1.9861548
C	2.3787650	0.6991037	-1.3330922
C	2.7199528	0.4672641	1.6878935
C	2.5332170	-0.2645382	2.8671806
H	1.6488763	-0.8784698	2.9812023
C	3.4686553	-0.2207193	3.8944082
H	3.3066910	-0.7984737	4.7955377
C	4.6099924	0.5627573	3.7657873
H	5.3392150	0.5965870	4.5649950
C	4.8125215	1.3003020	2.6041337
H	5.7007039	1.9096062	2.4953797
C	3.8776130	1.2506642	1.5769032
H	4.0573211	1.8225906	0.6752495
C	3.4192471	-0.1774980	-1.6766395
H	3.6793351	-0.9930732	-1.0126006
C	2.0829760	1.7406774	-2.2195347
H	1.2929413	2.4401964	-1.9793766
C	2.7956830	1.9022524	-3.4035903
H	2.5493915	2.7173470	-4.0721311
C	3.8208745	1.0218070	-3.7259902
H	4.3759663	1.1463501	-4.6468991
C	4.1326513	-0.0201294	-2.8578334
H	4.9310297	-0.7093772	-3.1016424
C	-1.9343086	0.1276215	-2.0401934
C	-2.5068435	-0.9872464	-2.6712545
H	-2.7053138	-1.8871776	-2.1015967

C	-2.8300419	-0.9628602	-4.0217724
H	-3.2699249	-1.8359156	-4.4867170
C	-2.5882061	0.1818426	-4.7751877
H	-2.8393547	0.2026992	-5.8278979
C	-2.0252378	1.2979022	-4.1690048
H	-1.8382834	2.1936835	-4.7475224
C	-1.7012497	1.2687306	-2.8160646
H	-1.2696366	2.1491734	-2.3578858
C	-3.1411879	-0.3229458	0.7222032
C	-3.1569390	-1.0426213	1.9233770
H	-2.2281479	-1.4188661	2.3330219
C	-4.3634199	0.1479219	0.2217646
H	-4.3881864	0.7002890	-0.7091881
C	-5.5549716	-0.0906171	0.8962101
H	-6.4875855	0.2797626	0.4899905
C	-5.5492869	-0.8102483	2.0864250
H	-6.4769007	-1.0004339	2.6108424
C	-4.3475686	-1.2872975	2.5975960
H	-4.3374290	-1.8502510	3.5222430

(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiPPh Dimer

78

Energy = -3361.621951964

Si	-2.2605276	-2.5125239	5.5284858
P	-0.4669277	-1.9417283	4.2013855
Si	0.5930037	-1.1890018	6.1051689
P	-1.2017580	-1.7659210	7.4331247
C	-0.8719789	-0.6085627	3.0068914
C	-0.8510356	-3.1335083	8.6062251
C	0.0107852	0.4494331	2.7644506
H	0.9078495	0.5474634	3.3606204
C	-2.0051630	-0.7163547	2.1908234
H	-2.6930511	-1.5397689	2.3328320
C	-2.2575786	0.2120114	1.1893315
H	-3.1437390	0.1071614	0.5761715
C	-1.3783016	1.2673110	0.9697597
H	-1.5749202	1.9905574	0.1898192
C	-0.2401596	1.3767967	1.7605324
H	0.4583134	2.1877432	1.5971894
C	0.3880097	-3.2630021	9.2421878
H	1.2018578	-2.6047318	8.9708314
C	0.5915779	-4.2220937	10.2272248
H	1.5620302	-4.3029785	10.7004005
C	-0.4404041	-5.0735761	10.6042357
H	-0.2811130	-5.8218496	11.3689142
C	-1.6828171	-4.9466292	9.9911835
H	-2.4996698	-5.5956440	10.2805149
C	-1.8871092	-3.9858082	9.0097414
H	-2.8666730	-3.8912335	8.5589791
Si	-2.6159058	-4.8401699	5.1263527
Si	-4.3243762	-1.3134608	5.4488863
Si	0.9464609	1.1235414	6.5974547
Si	2.6741796	-2.3637300	6.0993466
C	-4.1495682	-5.5040357	6.0129333
H	-4.0391095	-5.4740997	7.0974948
H	-5.0502556	-4.9465431	5.7526345
H	-4.3144184	-6.5467561	5.7288430
C	-1.1329894	-5.8970965	5.6073295
H	-0.9160772	-5.8358271	6.6737540
H	-1.3308519	-6.9439842	5.3622867
H	-0.2383545	-5.5924235	5.0647852
C	-2.8851785	-5.0037096	3.2611536

H	-3.7629228	-4.4529098	2.9195171
H	-2.0208602	-4.6382818	2.7045933
H	-3.0308135	-6.0544290	2.9966297
C	-5.4386317	-1.8816269	4.0297287
H	-6.4014529	-1.3675410	4.0912985
H	-5.0083057	-1.6530629	3.0540576
H	-5.6356945	-2.9537788	4.0650513
C	-4.0840335	0.5504030	5.3235948
H	-5.0568266	1.0492262	5.3268607
H	-3.5126179	0.9316272	6.1696469
H	-3.5623005	0.8359107	4.4100946
C	-5.1983945	-1.6917023	7.0831288
H	-4.5985862	-1.3673151	7.9347520
H	-6.1524862	-1.1598633	7.1268508
H	-5.4076802	-2.7555517	7.2046875
C	-0.5586357	2.1890548	6.2134742
H	-0.8211255	2.1671013	5.1558244
H	-1.4271172	1.8570322	6.7824311
H	-0.3565732	3.2270583	6.4905766
C	1.2657902	1.1964489	8.4600015
H	2.1660417	0.6516177	8.7479218
H	1.3934792	2.2357895	8.7742077
H	0.4272629	0.7812978	9.0209502
C	2.4533470	1.8476685	5.7103763
H	2.3291826	1.8684581	4.6270088
H	2.6099208	2.8778484	6.0412232
H	3.3652214	1.2908486	5.9299985
C	3.8132914	-1.8591589	7.5237910
H	3.4052531	-2.1241753	8.4999568
H	4.7737222	-2.3713144	7.4216395
H	4.0118767	-0.7866636	7.5275139
C	2.4557905	-4.2344819	6.1208670
H	3.4338634	-4.7211415	6.0820240
H	1.9418947	-4.5812798	7.0173649
H	1.8839068	-4.5689202	5.2551981
C	3.5128411	-1.8861514	4.4730963
H	2.8920111	-2.1517038	3.6163260
H	3.7277312	-0.8182803	4.4147708
H	4.4614545	-2.4204274	4.3740005

## H<sub>2</sub>SiP(SiMe<sub>3</sub>) Dimer

34  
Energy = -2082.449664249

P	-0.0324390	0.0984870	-1.0322426
Si	-1.9863805	0.7133832	-0.0511915
P	-1.2321302	0.9653087	2.0755678
Si	0.7105526	0.3032641	1.1041728
H	-3.0353213	-0.3284110	-0.2047293
H	-2.5674243	1.9706768	-0.5910277
H	1.7928879	1.3072678	1.2774132
H	1.2462254	-0.9797819	1.6298767
Si	-1.9744840	-0.9144283	3.1413808
C	-1.7962422	-2.5132483	2.1635677
H	-0.7548339	-2.7286963	1.9215644
H	-2.1779223	-3.3486506	2.7568946
H	-2.3605995	-2.4858136	1.2306475
C	-0.9815522	-1.0403936	4.7355817
H	-1.3306385	-1.8861794	5.3334007
H	0.0804032	-1.1934917	4.5357096
H	-1.0824028	-0.1372602	5.3392416
C	-3.7922422	-0.6151304	3.5278124
H	-4.1998847	-1.4512259	4.1017768

H	-4.3855445	-0.5198515	2.6167814
H	-3.9297119	0.2943246	4.1144293
Si	0.6845167	2.0305620	-2.0204795
C	2.5081940	1.7751126	-2.4102608
H	2.6615638	0.8950099	-3.0363828
H	3.0985889	1.6476169	-1.5013376
H	2.9060143	2.6419839	-2.9440755
C	0.4774959	3.5870710	-0.9817422
H	1.0385659	3.5324259	-0.0480309
H	0.8482767	4.4507338	-1.5405389
H	-0.5679374	3.7771404	-0.7357511
C	-0.3040272	2.2041254	-3.6128453
H	-0.1831333	1.3294589	-4.2535860
H	-1.3694998	2.3283036	-3.4118331
H	0.0312117	3.0810009	-4.1725896

### Me<sub>2</sub>SiP(SiMe<sub>3</sub>) Dimer

46  
Energy = -2239.711341830

Si	-3.7369069	1.3909604	1.9573744
P	-2.0914615	-0.0618945	2.5333413
Si	-0.7748850	1.7742156	2.3209534
P	-2.5054534	3.2644886	2.3989018
C	-5.3121162	1.1267895	2.9594050
H	-5.1181338	1.0549090	4.0283417
H	-6.0210859	1.9400010	2.7895005
H	-5.7914417	0.1965083	2.6443585
C	-4.2476269	1.4322553	0.1405618
H	-3.4021828	1.6285791	-0.5179903
H	-4.7053554	0.4878472	-0.1624966
H	-4.9827684	2.2257933	-0.0143784
C	0.5314503	1.8827469	3.6762209
H	1.0300589	2.8542515	3.6575091
H	0.1142190	1.7272101	4.6696769
H	1.2920300	1.1156754	3.5101590
C	0.1254236	2.0006932	0.6772930
H	0.8651079	1.2125331	0.5195134
H	-0.5609876	1.9990265	-0.1687420
H	0.6514569	2.9585157	0.6784676
Si	-1.6922031	-1.6942425	1.0032682
Si	-2.8480959	3.8380686	4.5757106
C	-2.8262866	2.4588551	5.8614445
H	-3.5990555	1.7122494	5.6792932
H	-1.8695058	1.9379582	5.8914043
H	-3.0035927	2.8869635	6.8521068
C	-1.5052975	5.0885923	5.0103044
H	-1.6741370	5.4883789	6.0135518
H	-0.5118994	4.6377828	4.9971857
H	-1.5020984	5.9256915	4.3107274
C	-4.5268278	4.6948123	4.6388437
H	-4.7085354	5.0926679	5.6406698
H	-4.5746137	5.5256085	3.9333913
H	-5.3415896	4.0085517	4.4033704
C	-0.0894704	-2.5351446	1.5322971
H	0.1222664	-3.3911985	0.8865269
H	0.7623953	-1.8556326	1.4675113
H	-0.1505883	-2.8948566	2.5603072
C	-1.5277999	-1.1640404	-0.7987810
H	-2.4347251	-0.6847731	-1.1680235
H	-0.6982977	-0.4721591	-0.9463609
H	-1.3406871	-2.0440841	-1.4205292
C	-3.1227448	-2.9146188	1.1449489

H	-2.9521581	-3.7778504	0.4965888
H	-3.2351586	-3.2776016	2.1674675
H	-4.0697262	-2.4609201	0.8466195

### Ph<sub>2</sub>SiP(SiMe<sub>3</sub>) Dimer

74

Energy = -3006.449232588

C	-5.0284745	0.9650089	3.3296377
Si	-3.7487091	1.2328312	1.9639890
C	-4.6983430	1.2910295	0.3302821
P	-2.0757630	-0.2945438	2.1408862
Si	-1.7358376	-1.4748731	0.2208742
C	-3.1713804	-2.6882045	0.1125710
P	-2.3900661	3.0448061	2.1527395
Si	-2.7308316	4.2142029	4.0793353
C	-4.3398007	5.1564950	3.8183612
Si	-0.7162738	1.5171727	2.3225624
C	0.5559426	1.7842380	0.9497757
C	0.2422451	1.4595463	3.9510118
C	-0.1262973	-2.4150759	0.4859324
C	-1.6278452	-0.4918416	-1.3758736
C	-2.8407051	3.2219283	5.6702255
C	-1.2950791	5.4264214	4.1960227
H	-3.6682397	2.5134727	5.6480741
H	-1.9227951	2.6679357	5.8653323
H	-3.0055326	3.9044736	6.5084846
H	-1.4438356	6.1016596	5.0425729
H	-0.3483428	4.9073437	4.3502573
H	-1.2063715	6.0317359	3.2930683
H	-4.5203532	5.8291048	4.6608676
H	-4.3105720	5.7564644	2.9079585
H	-5.1909679	4.4779962	3.7496392
H	0.0540744	-3.0922600	-0.3529331
H	0.7245545	-1.7357924	0.5503546
H	-0.1546263	-3.0099619	1.3996796
H	-2.5462738	0.0603742	-1.5735579
H	-0.8008613	0.2173791	-1.3585951
H	-1.4631267	-1.1792569	-2.2101685
H	-3.0230680	-3.3687590	-0.7297937
H	-3.2594753	-3.2877717	1.0194173
H	-4.1183385	-2.1702815	-0.0443592
C	-4.4012461	2.2148246	-0.6783323
C	-5.0987510	2.2170117	-1.8820069
C	-6.1084007	1.2881698	-2.1046157
C	-6.4217831	0.3622956	-1.1147690
C	-5.7267320	0.3687251	0.0884947
H	-3.6191008	2.9458448	-0.5164165
H	-4.8537505	2.9451371	-2.6448823
H	-6.6516185	1.2880947	-3.0408647
H	-7.2111564	-0.3604909	-1.2776597
H	-5.9972829	-0.3497673	0.8528751
C	-4.8124791	0.0898228	4.4003865
C	-5.7610102	-0.0665154	5.4059457
C	-6.9476720	0.6558680	5.3638265
C	-7.1839280	1.5296661	4.3074374
C	-6.2361932	1.6772025	3.3020194
H	-3.8933134	-0.4808122	4.4437951
H	-5.5728739	-0.7532747	6.2215163
H	-7.6863381	0.5357753	6.1458673
H	-8.1083641	2.0914173	4.2636958
H	-6.4463399	2.3503651	2.4795804
C	0.3337278	2.6576512	-0.1211192

C	1.2762055	2.8121527	-1.1326138
C	2.4630049	2.0896604	-1.0963899
C	2.7054822	1.2177766	-0.0398233
C	1.7637990	1.0721484	0.9715127
H	-0.5854238	3.2285857	-0.1599264
H	1.0832888	3.4975809	-1.9482046
H	3.1969711	2.2082469	-1.8830914
H	3.6300841	0.6559722	-0.0005992
H	1.9788672	0.4005159	1.7938639
C	1.2717085	2.3820824	4.1869342
C	1.9743883	2.3879540	5.3857356
C	1.6675356	1.4613686	6.3769796
C	0.6566818	0.5324270	6.1601891
C	-0.0483648	0.5351300	4.9609013
H	1.5371673	3.1011606	3.4213917
H	2.7646479	3.1107900	5.5440751
H	2.2167628	1.4609198	7.3097473
H	0.4166784	-0.1962431	6.9241602
H	-0.8313188	-0.1959825	4.8035078

(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiP(SiMe<sub>3</sub>) Dimer

82  
Energy = -3716.885042086

Si	-5.4699913	0.4371468	3.6791681
Si	-3.8546948	1.1632451	2.0675516
Si	-4.9231914	1.4968280	-0.0489572
P	-2.0549407	-0.2354133	2.3417539
Si	-1.5350978	-1.6957076	0.6871443
C	-2.9219132	-2.9742559	0.6802555
P	-2.5341211	3.0152374	2.3800627
Si	-3.0556915	4.4763614	4.0336132
C	-4.6525254	5.3199352	3.4892063
Si	-0.7343833	1.6164354	2.6542368
Si	0.8807091	2.3415508	1.0421888
Si	0.3341676	1.2848919	4.7710862
C	0.0585274	-2.5445301	1.2327237
C	-1.3046926	-1.0362915	-1.0639038
C	-3.2812647	3.8187699	5.7859806
C	-1.6727547	5.7591150	4.0365021
C	-4.6575154	-0.1712229	5.2678695
C	-6.7271422	1.7786507	4.1262997
C	-6.4144572	-1.0237942	2.9301970
C	-3.7962946	2.3741477	-1.2795259
C	-5.5275387	-0.1143193	-0.8358101
C	-6.4281529	2.6109314	0.2351666
C	0.9339596	2.8977032	5.5580676
C	-0.7914409	0.4045054	6.0006372
C	1.8424839	0.1749890	4.4883566
C	2.1398994	1.0003774	0.5997550
C	0.0688458	2.9451239	-0.5486744
C	1.8221040	3.8057722	1.7886441
H	-4.0900285	3.0909670	5.8493066
H	-2.3764662	3.3445727	6.1655323
H	-3.5274162	4.6466009	6.4564460
H	-1.8941367	6.5481157	4.7598514
H	-0.7079584	5.3275513	4.3049342
H	-1.5690863	6.2231856	3.0547864
H	-4.9223846	6.1053379	4.1999469
H	-4.5356555	5.7812218	2.5076833
H	-5.4906733	4.6246559	3.4333630
H	0.3299439	-3.3266536	0.5189959
H	0.8974465	-1.8507320	1.2952241



H	-0.0626373	-3.0105626	2.2114511
H	-2.2066000	-0.5567526	-1.4435948
H	-0.4921026	-0.3125905	-1.1250755
H	-1.0620190	-1.8641991	-1.7355288
H	-2.7031618	-3.7614925	-0.0457907
H	-3.0269046	-3.4412984	1.6603920
H	-3.8853543	-2.5387573	0.4134393
H	2.3019998	-0.0738022	5.4486645
H	1.5702068	-0.7629618	4.0017356
H	2.6030181	0.6608765	3.8759925
H	-0.2445871	0.2094309	6.9269497
H	-1.6717149	0.9955877	6.2521979
H	-1.1390172	-0.5492239	5.6035674
H	1.4859809	2.6761092	6.4751697
H	1.5979095	3.4579144	4.8994921
H	0.1045527	3.5528150	5.8263864
H	2.9017451	1.4161504	-0.0647568
H	2.6482487	0.6036372	1.4787564
H	1.6750804	0.1619530	0.0801132
H	0.8319887	3.3354795	-1.2272368
H	-0.4635266	2.1493435	-1.0691747
H	-0.6472064	3.7419792	-0.3474348
H	2.5042042	4.2236307	1.0433517
H	1.1478395	4.6048834	2.1009984
H	2.4186376	3.5146351	2.6539755
H	-4.3432832	2.5702119	-2.2055607
H	-3.4461316	3.3272076	-0.8830796
H	-2.9176182	1.7808456	-1.5314635
H	-6.0829191	0.1091219	-1.7504294
H	-4.6995618	-0.7694951	-1.1084245
H	-6.1893359	-0.6751129	-0.1756008
H	-6.8895119	2.8588349	-0.7244958
H	-7.1883673	2.1284806	0.8506364
H	-6.1520846	3.5492324	0.7190157
H	-7.4869955	1.3626236	4.7929423
H	-6.2604880	2.6165853	4.6450625
H	-7.2381710	2.1760551	3.2491265
H	-7.0943594	-1.4441176	3.6760960
H	-7.0136959	-0.7288032	2.0680450
H	-5.7418493	-1.8221309	2.6124519
H	-5.4206926	-0.5616482	5.9463449
H	-3.9429891	-0.9688135	5.0642928
H	-4.1232791	0.6225867	5.7894939

## A.2. Germanium

### A.2.1. Monomere

H<sub>2</sub>GePH

5  
Energy = -2420.011226764

P	-1.6447375	-0.0600781	0.0055579
H	1.6028929	-0.6154945	0.2201056
H	0.9831259	1.7160563	-0.5640642
H	-1.3938270	-1.3882460	0.4508708
Ge	0.4525457	0.3477623	-0.1124701

## Me<sub>2</sub>GePH

11  
Energy = -2498.637614857

Ge	1.6052760	-0.0833357	-0.0923547
P	-0.4882319	-0.5221023	-0.2970442
C	2.4529385	1.6932547	-0.0354407
C	2.9462648	-1.5133154	0.0683672
H	-0.8082008	0.8643859	-0.3526710
H	3.6619641	-1.4477533	-0.7517675
H	3.4927227	-1.4082299	1.0061877
H	2.4629749	-2.4875494	0.0436107
H	2.9902945	1.8145265	0.9056982
H	3.1682922	1.7864332	-0.8532387
H	1.7005353	2.4732224	-0.1240088

## Ph<sub>2</sub>GePH

25  
Energy = -2882.004536594

C	2.0215038	2.7541157	-0.4588355
C	2.6934388	1.6585852	0.0947497
C	3.9994417	1.8380847	0.5649257
C	4.6171357	3.0812310	0.4815533
C	3.9403284	4.1600146	-0.0765916
C	2.6413462	3.9944331	-0.5467839
Ge	1.7869321	-0.0650464	0.2513753
P	-0.3367003	-0.3865643	0.4342109
C	3.0129166	-1.5825660	0.2200616
C	4.2365035	-1.5282033	-0.4576889
C	5.0712083	-2.6392008	-0.5047722
C	4.6963245	-3.8200268	0.1265196
C	3.4821933	-3.8885061	0.8023845
C	2.6466345	-2.7794997	0.8479216
H	-0.5741872	1.0165330	0.4745964
H	4.5405447	-0.6193725	-0.9609717
H	6.0124469	-2.5828526	-1.0363463
H	5.3472574	-4.6839274	0.0916388
H	3.1862995	-4.8057448	1.2949362
H	1.7045639	-2.8452807	1.3777699
H	1.0097598	2.6375152	-0.8263268
H	2.1109639	4.8315436	-0.9820952
H	4.4226033	5.1265004	-0.1443126
H	5.6256824	3.2066597	0.8540131
H	4.5386030	1.0098824	1.0065042

## (SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>GePH

29  
Energy = -3237.254969609

C	4.1363992	-2.1622954	-1.4201445
Si	3.0295579	-2.1044067	0.1081140
C	1.9644280	-3.6541551	0.1850279
Ge	1.5895991	-0.1627264	-0.0179814
P	-0.5315880	-0.5959101	-0.1368658
Si	2.4468734	2.1035068	-0.0114386
C	1.0297387	3.3052224	-0.3075003

C	3.2456904	2.4533420	1.6622628
C	3.7391340	2.2873660	-1.3746278
C	4.1091961	-1.9894383	1.6526174
H	-0.9208862	0.7727719	-0.1976082
H	4.7446738	-1.1022312	1.6378181
H	4.7627396	-2.8632507	1.7215391
H	3.5060990	-1.9528804	2.5611911
H	3.5484638	-2.2324113	-2.3366226
H	4.7928494	-3.0356481	-1.3772622
H	4.7688241	-1.2762025	-1.4967165
H	1.3252884	-3.7431937	-0.6944441
H	1.3191369	-3.6525835	1.0644502
H	2.5967563	-4.5447947	0.2328380
H	2.5251188	2.3582059	2.4759932
H	3.6425930	3.4719375	1.6851554
H	4.0721769	1.7709437	1.8673841
H	1.4016446	4.3332674	-0.3003047
H	0.2650050	3.2207336	0.4657279
H	3.3147358	2.0863246	-2.3594884
H	0.5497785	3.1290138	-1.2710689
H	4.5808032	1.6082722	-1.2286103
H	4.1343520	3.3068048	-1.3841575

## H<sub>2</sub>GePMe

8	Energy = -2459.311773207		
C	-0.2168754	-0.9610493	0.5267558
P	-0.7795863	0.6340145	-0.2862927
Ge	0.9941725	1.8235403	-0.1626898
H	2.3328256	1.3810132	0.4570604
H	1.0448231	3.2557476	-0.7089028
H	-0.8704832	-1.1657236	1.3757072
H	-0.3379254	-1.7756518	-0.1885315
H	0.8142593	-0.9542265	0.8751708

## Me<sub>2</sub>GePMe

14	Energy = -2537.935622136		
C	2.6711563	1.6663429	-0.0024410
Ge	1.7511964	-0.0782992	-0.0785148
P	-0.3473824	-0.4876998	-0.2847126
C	-1.1040594	1.2319288	-0.3760293
C	3.0325360	-1.5645811	0.0686372
H	3.7546297	-1.5203405	-0.7469965
H	3.5759415	-1.4984508	1.0115512
H	2.5055179	-2.5153770	0.0270196
H	3.2100452	1.7519325	0.9414782
H	3.3917164	1.7333750	-0.8178989
H	1.9650813	2.4893290	-0.0839293
H	-1.8207361	1.3414815	0.4388651
H	-0.3892878	2.0501350	-0.3159520
H	-1.6521569	1.3230211	-1.3145884

## Ph<sub>2</sub>GePMe

28

Energy = -2921.301768613

C	2.6150477	-2.8324166	0.7399459
C	2.9765744	-1.5977031	0.1864275
C	4.2276458	-1.4800641	-0.4297591
C	5.0936063	-2.5664177	-0.4913176
C	4.7219257	-3.7863760	0.0622892
C	3.4805154	-3.9171552	0.6773928
Ge	1.7313219	-0.0964889	0.2420185
P	-0.3777888	-0.4719988	0.4799136
C	2.6430901	1.6304795	0.0900979
C	2.1034417	2.6618400	-0.6865817
C	2.7411756	3.8946684	-0.7720349
C	3.9254177	4.1169960	-0.0779970
C	4.4724998	3.1012173	0.6989665
C	3.8376663	1.8671038	0.7806920
C	-1.1021493	1.2589864	0.6086218
H	4.5305476	-0.5382056	-0.8692349
H	6.0570040	-2.4595667	-0.9732507
H	5.3964938	-4.6314580	0.0161491
H	3.1875441	-4.8644808	1.1115151
H	1.6542370	-2.9457920	1.2258386
H	1.1851787	2.5021168	-1.2367591
H	2.3133786	4.6804053	-1.3813810
H	4.4209029	5.0769592	-0.1432945
H	5.3939384	3.2692619	1.2416738
H	4.2782286	1.0865993	1.3883333
H	-1.8311059	1.2481795	1.4199829
H	-0.3758528	2.0422375	0.8136323
H	-1.6351843	1.5043953	-0.3106414

(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>GePMe

32

Energy = -3276.553761152

C	-1.0145589	1.1079740	-1.3854127
P	-0.2202493	-0.5361439	-0.9549301
Ge	1.7673422	-0.0623572	-0.2370171
Si	3.0322797	-2.0249115	0.3913328
C	2.0003482	-3.5645310	0.0635502
Si	2.6907918	2.1773467	-0.0629490
C	1.6206521	3.2273203	1.0816444
C	4.4353789	2.0728825	0.6493282
C	2.7677068	2.9710968	-1.7724187
C	4.6253221	-2.1027062	-0.6200532
C	3.4730481	-1.9353877	2.2255174
H	-1.9202742	1.2255950	-0.7877355
H	-0.3807517	1.9776385	-1.2287040
H	-1.3177890	1.0834732	-2.4336745
H	1.5670449	2.7970784	2.0828625
H	2.0407788	4.2329232	1.1712520
H	0.6005021	3.3230309	0.7080094
H	3.1919505	3.9765841	-1.7026615
H	3.3925709	2.3913185	-2.4534715
H	1.7781627	3.0559887	-2.2232723
H	4.8648396	3.0745510	0.7369240
H	4.4406531	1.6236575	1.6438046
H	5.0980493	1.4844823	0.0126630
H	4.0441777	-2.8201833	2.5197376
H	4.0812820	-1.0586096	2.4542269
H	2.5783603	-1.8938816	2.8486490
H	2.5607246	-4.4588987	0.3492526
H	1.0708825	-3.5524054	0.6339680

H	1.7391269	-3.6529058	-0.9915856
H	5.2040842	-2.9884904	-0.3444730
H	4.4164400	-2.1608126	-1.6894196
H	5.2569467	-1.2293090	-0.4493006

## H<sub>2</sub>GePPh

15  
Energy = -2650.998956370

Ge	1.9488529	-0.3329548	-0.2104608
P	-0.0676097	-0.7628147	0.3879238
H	2.4703578	0.9575063	-0.8630179
H	3.0669077	-1.3459921	0.0702299
C	-0.9400436	0.7835456	-0.0924817
C	-2.1541101	0.6464303	-0.7803206
C	-2.9045791	1.7605975	-1.1337577
C	-2.4641265	3.0361883	-0.7975789
C	-1.2713949	3.1875964	-0.0987142
C	-0.5200494	2.0740988	0.2563012
H	-2.5078982	-0.3415078	-1.0477851
H	-3.8350107	1.6313005	-1.6716832
H	-3.0502282	3.9043258	-1.0691244
H	-0.9272692	4.1756382	0.1793979
H	0.3926938	2.2072155	0.8218454

## Me<sub>2</sub>GePPh

21  
Energy = -2729.624019509

C	-0.6833830	2.0871303	0.5180009
C	-0.9823293	0.8221407	-0.0041752
C	-2.0624461	0.7154351	-0.8903535
C	-2.7997181	1.8341189	-1.2594136
C	-2.4788492	3.0860295	-0.7452923
C	-1.4191442	3.2070811	0.1466541
P	-0.1114090	-0.7198494	0.5235199
Ge	1.8779548	-0.3424227	-0.2144486
C	2.5425992	1.2204435	-1.2118514
C	3.2985492	-1.6685227	0.0971308
H	-2.3225187	-0.2533308	-1.2980927
H	-3.6263696	1.7270828	-1.9503841
H	-3.0538650	3.9571080	-1.0310272
H	-1.1671497	4.1750075	0.5615593
H	0.1247616	2.1918219	1.2302389
H	3.2879743	1.7477012	-0.6158766
H	3.0151153	0.8841717	-2.1349192
H	1.7248898	1.8972913	-1.4457050
H	3.7119729	-2.0030957	-0.8545276
H	4.1033768	-1.2225853	0.6821589
H	2.8990405	-2.5254787	0.6349367

## Ph<sub>2</sub>GePPh

35  
Energy = -3112.989704548

C	3.9797276	1.7467571	0.6060238
C	2.6888311	1.5850771	0.0896983
C	2.0729699	2.6735134	-0.5385231
C	2.7351621	3.8897408	-0.6526993
C	4.0182593	4.0385351	-0.1358143
C	4.6385028	2.9663361	0.4960523
Ge	1.7638100	-0.1288440	0.2579323
P	-0.3484010	-0.5491211	0.4574595
C	-1.0697574	1.1433502	0.6186467
C	2.9940765	-1.6451763	0.2105971
C	2.6679645	-2.8349033	0.8734614
C	3.5152282	-3.9345747	0.8133265
C	4.7009688	-3.8639462	0.0892045
C	5.0363680	-2.6896170	-0.5757406
C	4.1899420	-1.5883239	-0.5150243
H	4.4639346	-0.6831262	-1.0418322
H	5.9560600	-2.6306089	-1.1436150
H	5.3611840	-4.7203264	0.0442328
H	3.2509805	-4.8461167	1.3338138
H	1.7495101	-2.9012198	1.4426992
H	1.0723072	2.5745593	-0.9371421
H	2.2473279	4.7220870	-1.1432904
H	4.5321895	4.9869468	-0.2241240
H	5.6354413	3.0777145	0.9027879
H	4.4765859	0.9206846	1.0986452
C	-2.0136178	1.5621976	-0.3288069
C	-2.6528047	2.7905436	-0.2077056
C	-2.3696095	3.6240970	0.8690569
C	-1.4478809	3.2150457	1.8267164
C	-0.8089916	1.9867500	1.7062330
H	-0.1042816	1.6750191	2.4657290
H	-2.2440582	0.9211554	-1.1705534
H	-3.3740873	3.0955241	-0.9554079
H	-2.8683316	4.5796843	0.9650943
H	-1.2270238	3.8519073	2.6740050

(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>GePPh

39  
Energy = -3468.241969679

C	-1.3172078	1.9798794	-0.5532057
C	-0.9002531	1.0627335	-1.5268103
C	-1.1776047	1.3571865	-2.8686118
C	-1.8154195	2.5390359	-3.2255006
C	-2.2095384	3.4466578	-2.2476215
C	-1.9625919	3.1587481	-0.9096310
P	-0.1356562	-0.5598758	-1.1023806
Ge	1.7868978	-0.0449559	-0.2323146
Si	2.7242704	2.1883009	-0.0289419
C	2.3087496	3.2084241	-1.5535775
Si	3.0013879	-2.0091767	0.4960756
C	3.4945433	-1.8074071	2.3080776
C	1.9061883	-3.5274127	0.3026679
C	4.5595412	-2.2126318	-0.5503748
C	2.0578930	3.0250146	1.5242033
C	4.5986137	2.0168632	0.1203789
H	2.2736420	2.4429950	2.4215172
H	2.5196074	4.0088879	1.6454030
H	0.9783618	3.1666960	1.4666263
H	2.7471180	4.2061745	-1.4630359
H	2.7066872	2.7493843	-2.4596890
H	1.2323349	3.3205642	-1.6810037
H	5.0567969	3.0056880	0.2088769

H	4.8869645	1.4404059	1.0009222
H	5.0309200	1.5303775	-0.7555207
H	4.0451496	-2.6884641	2.6488074
H	4.1365561	-0.9380472	2.4601335
H	2.6198531	-1.6935016	2.9503567
H	2.4480072	-4.4233371	0.6176549
H	1.0031002	-3.4489426	0.9090367
H	1.5967814	-3.6679146	-0.7336785
H	5.1138109	-3.0992514	-0.2307481
H	4.3152789	-2.3353416	-1.6066507
H	5.2265158	-1.3539716	-0.4583204
H	-1.1434861	1.7610084	0.4923756
H	-0.8824417	0.6567975	-3.6399767
H	-2.0083665	2.7497363	-4.2699358
H	-2.7118846	4.3641110	-2.5250171
H	-2.2761680	3.8521718	-0.1391792

### H<sub>2</sub>GeP(SiMe<sub>3</sub>)

17  
Energy = -2828.631943664

Si	-0.7171985	1.0623619	-0.3554515
P	0.1986986	-1.0153055	-0.0469171
Ge	2.2636257	-0.4861544	0.0514233
H	2.8992993	0.9151446	-0.0595683
H	3.3582373	-1.5462266	0.2569182
C	-2.5737426	0.7518640	-0.4451171
C	-0.3516357	2.2206750	1.0859673
C	-0.1425122	1.8560134	-1.9657050
H	-3.1121328	1.6907919	-0.5967503
H	-2.8268864	0.0846606	-1.2710212
H	-2.9465833	0.2978005	0.4747412
H	-0.8885727	3.1647825	0.9604697
H	-0.6626806	1.7804347	2.0345583
H	0.7127940	2.4502844	1.1584690
H	-0.6730264	2.7966506	-2.1365273
H	0.9264369	2.0751105	-1.9475144
H	-0.3338203	1.2024895	-2.8181722

### Me<sub>2</sub>GeP(SiMe<sub>3</sub>)

23  
Energy = -2907.256624821

C	-2.6901057	0.7457789	-0.4828834
Si	-0.8403442	1.0999477	-0.3707040
C	-0.3092871	1.9802020	-1.9546258
P	0.1152032	-0.9529113	-0.1252029
Ge	2.2069795	-0.4919940	-0.0036423
C	-0.5437233	2.2362487	1.1079410
C	3.1893217	1.2201013	-0.0709377
C	3.5039570	-1.9575036	0.2204919
H	-3.2528904	1.6749917	-0.6031973
H	-2.9206373	0.1022947	-1.3338440
H	-3.0547805	0.2476622	0.4172538
H	-1.1088952	3.1654195	0.9942767
H	-0.8656282	1.7586143	2.0347395
H	0.5090502	2.4992733	1.2212960
H	-0.8735241	2.9080915	-2.0825379
H	0.7517065	2.2340915	-1.9496885

H	-0.4936763	1.3521113	-2.8276545
H	4.2109966	-1.9601514	-0.6099755
H	4.0661457	-1.8192107	1.1448781
H	2.9855868	-2.9128332	0.2546653
H	3.7502565	1.3462677	0.8559659
H	3.9001811	1.1913794	-0.8976549
H	2.5207816	2.0660174	-0.2025819

### Ph<sub>2</sub>GeP(SiMe<sub>3</sub>)

37  
Energy = -3290.621943976

C	3.8633383	1.9163266	0.6451264
C	2.7491204	1.5469120	-0.1169024
C	2.3194500	2.4047810	-1.1336725
C	2.9845558	3.6006433	-1.3829435
C	4.0838151	3.9605986	-0.6115255
C	4.5214806	3.1172284	0.4040262
Ge	1.8222005	-0.1458584	0.2499762
P	-0.2325825	-0.6083301	0.6807383
Si	-1.2769486	1.4087491	0.8719508
C	3.1021137	-1.6230798	0.2043323
C	2.7463369	-2.8722350	0.7277036
C	3.6364507	-3.9371828	0.6830881
C	4.8959017	-3.7716167	0.1136948
C	5.2610459	-2.5373645	-0.4116186
C	4.3705405	-1.4700215	-0.3661105
H	4.6677421	-0.5156234	-0.7812486
H	6.2380797	-2.4044063	-0.8582933
H	5.5893001	-4.6019878	0.0802135
H	3.3490641	-4.8967003	1.0935243
H	1.7688240	-3.0099195	1.1725551
H	1.4646089	2.1392612	-1.7420309
H	2.6429731	4.2502940	-2.1785136
H	4.5986634	4.8932777	-0.8018728
H	5.3766462	3.3925202	1.0077980
H	4.2233534	1.2684336	1.4347868
C	-2.8787061	0.9782548	1.7724596
C	-0.3442760	2.6893120	1.8931216
C	-1.7303958	2.1425790	-0.8065320
H	-3.4975985	1.8704568	1.8974960
H	-3.4625700	0.2411953	1.2182039
H	-2.6799984	0.5663212	2.7632305
H	-2.3869077	3.0070541	-0.6752165
H	-0.8500326	2.4749922	-1.3572085
H	-2.2553509	1.4132610	-1.4253004
H	-0.9660481	3.5779389	2.0329602
H	-0.0965489	2.2952095	2.8797419
H	0.5833431	3.0032375	1.4144750

### (SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>GeP(SiMe<sub>3</sub>)

41  
Energy = -3645.869511958

C	-2.3572206	0.6670177	-1.3425843
Si	-0.6132683	0.9386232	-0.6720658
C	-0.7501405	1.9405217	0.9219522
C	0.3534812	1.9124902	-1.9691424
P	0.1777750	-1.1611955	-0.2855869



Ge	2.3058108	-1.0667150	0.1133888
Si	3.1777158	-3.3012251	0.5151405
Si	3.9301602	0.7545057	0.1570317
H	-2.8481962	1.6238438	-1.5383809
H	-2.3415101	0.1016797	-2.2761027
H	-2.9738148	0.1136667	-0.6320769
H	-1.2262678	2.9053918	0.7274118
H	-1.3571323	1.4104883	1.6578553
H	0.2238938	2.1297092	1.3729607
H	-0.1486923	2.8603541	-2.1807088
H	1.3695053	2.1403292	-1.6478835
H	0.4186169	1.3523611	-2.9032823
C	4.6037882	-3.6499204	-0.6754093
C	3.8091321	-3.4317072	2.2910190
C	1.8108685	-4.5641428	0.2406884
C	5.4055168	0.1770349	1.1844395
C	4.5094580	1.0976956	-1.6056098
C	3.2529966	2.3289715	0.9394341
H	4.0443122	3.0824663	0.9816782
H	2.4219877	2.7518942	0.3764136
H	2.9102922	2.1504537	1.9596530
H	5.2728828	1.8806247	-1.6022367
H	4.9478806	0.2083712	-2.0612289
H	3.6915663	1.4297121	-2.2456358
H	6.1699721	0.9585373	1.2031749
H	5.1226003	-0.0319487	2.2173289
H	5.8656102	-0.7228993	0.7742570
H	4.1913491	-4.4386347	2.4797231
H	4.6181673	-2.7276050	2.4903799
H	3.0118430	-3.2390564	3.0106746
H	5.0011951	-4.6535419	-0.5014386
H	4.2760721	-3.5988438	-1.7150032
H	5.4263848	-2.9440753	-0.5489905
H	2.1895603	-5.5722898	0.4297475
H	0.9655830	-4.3883505	0.9066873
H	1.4346700	-4.5291727	-0.7822337

## A.3. Zinn

### A.3.1. Monomere

H<sub>2</sub>SnPH

5			
Energy =	-557.3723991218		
Sn	-2.9574519	-0.0188080	-3.2953157
P	-2.0596230	1.5833606	-1.8631692
H	-2.9723360	1.1949376	-0.8409215
H	-4.2326793	-1.1172162	-2.9738791
H	-2.3918406	-0.2606824	-4.8930846

Me<sub>2</sub>SnPH

11  
Energy = -635.9947341746

C	2.5200261	1.8270280	-0.2115245
Sn	1.5227516	-0.0926952	-0.0325115
C	3.0177492	-1.6539617	0.1336485
P	-0.7763924	-0.5235767	-0.0147698
H	-1.0472690	0.8688231	-0.1541327
H	3.6375855	-1.6598221	-0.7621037
H	3.6513901	-1.4601594	0.9982043
H	2.5331259	-2.6207145	0.2466540
H	3.1493573	1.9878246	0.6627836
H	3.1457887	1.8244634	-1.1030558
H	1.7817875	2.6215652	-0.2838042

### Ph<sub>2</sub>SnPH

25  
Energy = -1019.359269555

C	2.0109298	2.9286902	-0.4013062
C	2.6812996	1.7942389	0.0666742
C	4.0145281	1.9162714	0.4701311
C	4.6634699	3.1454551	0.4033937
C	3.9883216	4.2656231	-0.0686195
C	2.6610900	4.1559525	-0.4707713
Sn	1.6363121	-0.0823388	0.2110020
P	-0.6793471	-0.4050420	0.3632009
C	3.0239890	-1.7254018	0.2087586
C	4.2521217	-1.6470365	-0.4559867
C	5.1204576	-2.7340864	-0.4713900
C	4.7734781	-3.9127319	0.1795664
C	3.5539434	-4.0040443	0.8420878
C	2.6840655	-2.9191035	0.8545495
H	-0.8745454	1.0070996	0.3780467
H	4.5395971	-0.7400465	-0.9732545
H	6.0662580	-2.6600294	-0.9929888
H	5.4500549	-4.7574498	0.1694313
H	3.2785987	-4.9202228	1.3487048
H	1.7373549	-3.0092150	1.3732151
H	0.9762166	2.8606694	-0.7148615
H	2.1312510	5.0259976	-0.8371553
H	4.4938232	5.2211768	-0.1214619
H	5.6949093	3.2272669	0.7219713
H	4.5555712	1.0566154	0.8455003

### (SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SnPH

29  
Energy = -1374.621024475

C	4.1843284	-2.3202222	-1.4112125
Si	3.0737761	-2.2700421	0.1154645
C	2.0048365	-3.8194053	0.1793372
Sn	1.5106173	-0.1732500	-0.0112577
P	-0.8021806	-0.6200713	-0.1246926
Si	2.4503476	2.2736363	-0.0153304
C	1.0267767	3.4687350	-0.3163594
C	3.2508185	2.6362763	1.6556827
C	3.7409796	2.4532836	-1.3815647
C	4.1492084	-2.1678206	1.6645719
H	-1.1401411	0.7631016	-0.1799514
H	4.7832293	-1.2795541	1.6597663
H	4.8036569	-3.0419090	1.7265173

H	3.5439444	-2.1413467	2.5720420
H	3.5992683	-2.3865980	-2.3298021
H	4.8406961	-3.1941412	-1.3705261
H	4.8169779	-1.4337995	-1.4816382
H	1.3710039	-3.9031644	-0.7045227
H	1.3536856	-3.8200214	1.0544902
H	2.6345275	-4.7122846	0.2276080
H	2.5319056	2.5477546	2.4716081
H	3.6468125	3.6557415	1.6695686
H	4.0784445	1.9564456	1.8646813
H	1.3911630	4.4997762	-0.3097742
H	0.2606743	3.3791742	0.4550261
H	3.3150246	2.2527255	-2.3658337
H	0.5495322	3.2876164	-1.2803865
H	4.5813670	1.7725437	-1.2359581
H	4.1379017	3.4724059	-1.3922762

### H<sub>2</sub>SnPMe

8  
Energy = -596.6708548568

C	-3.1174958	1.2792172	-0.6420545
P	-2.0338820	1.4967136	-2.1650269
Sn	-2.9044671	-0.1169855	-3.6052215
H	-4.2013351	-1.1877102	-3.2565736
H	-2.3079219	-0.3923619	-5.1833579
H	-3.6433750	2.2166352	-0.4560029
H	-3.8518353	0.4786103	-0.7035129
H	-2.4683360	1.0857488	0.2130755

### Me<sub>2</sub>SnPMe

14  
Energy = -675.2912213506

C	2.7551780	1.7997584	0.1539753
Sn	1.7268503	-0.1026744	-0.0961063
C	3.1585325	-1.7239093	0.0610837
P	-0.5500128	-0.4884835	-0.4812208
C	-1.2636858	1.2573565	-0.5131781
H	3.9126418	-1.6219319	-0.7178794
H	3.6466679	-1.6859805	1.0338096
H	2.6461879	-2.6762687	-0.0516344
H	3.2437520	1.8149913	1.1271039
H	3.5092971	1.9022142	-0.6249604
H	2.0511576	2.6256210	0.0883717
H	-2.0133070	1.3412775	0.2747518
H	-0.5392053	2.0583388	-0.3805666
H	-1.7661159	1.4077118	-1.4696525

### Ph<sub>2</sub>SnPMe

28  
Energy = -1058.655094630

C	2.6746385	-2.9827958	0.7372757
C	3.0212130	-1.7419385	0.1910983

C	4.2805713	-1.5951480	-0.3988507
C	5.1731980	-2.6618699	-0.4395008
C	4.8182892	-3.8889940	0.1092686
C	3.5674452	-4.0480393	0.6968888
Sn	1.6173407	-0.1139268	0.2315287
P	-0.6859802	-0.4808999	0.4890974
C	2.6708834	1.7643331	0.0723426
C	2.1043106	2.8443920	-0.6125733
C	2.7715779	4.0626490	-0.6926579
C	4.0129010	4.2193012	-0.0859256
C	4.5861315	3.1538900	0.5997984
C	3.9200844	1.9348303	0.6781295
C	-1.3747882	1.2738064	0.5682301
H	4.5741603	-0.6479346	-0.8344181
H	6.1441954	-2.5337072	-0.9009058
H	5.5131005	-4.7182922	0.0791834
H	3.2863678	-5.0018094	1.1249826
H	1.7057851	-3.1242284	1.2001515
H	1.1401307	2.7412335	-1.0945219
H	2.3213837	4.8884047	-1.2287999
H	4.5314513	5.1672588	-0.1472974
H	5.5519473	3.2707092	1.0748908
H	4.3840235	1.1178323	1.2172118
H	-2.1404932	1.2819826	1.3453589
H	-0.6471029	2.0459531	0.8076229
H	-1.8574634	1.5263279	-0.3763729

(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SnPMe

32

Energy = -1413.918316919

C	-1.2433882	1.1340971	-1.3471824
P	-0.4905708	-0.5432790	-0.9503966
Sn	1.7044738	-0.0726294	-0.2300890
Si	3.0905242	-2.1936631	0.4135089
C	2.0681499	-3.7280083	0.0289763
Si	2.7259352	2.3411823	-0.0771295
C	1.6250308	3.4390954	0.9915666
C	4.4433759	2.2379957	0.7003907
C	2.8665189	3.0791541	-1.8082124
C	4.6973868	-2.2341151	-0.5787340
C	3.5057504	-2.1501660	2.2555367
H	-2.1322451	1.2730611	-0.7291779
H	-0.5821399	1.9843513	-1.1947520
H	-1.5670243	1.1317658	-2.3895974
H	1.5267391	3.0440555	2.0037351
H	2.0530020	4.4431314	1.0637993
H	0.6217448	3.5328294	0.5739980
H	3.2930680	4.0850952	-1.7562749
H	3.5104590	2.4761077	-2.4501244
H	1.8920447	3.1536514	-2.2929143
H	4.8850820	3.2360379	0.7713718
H	4.4052987	1.8204636	1.7078586
H	5.1183172	1.6189162	0.1071898
H	4.0824620	-3.0374425	2.5322516
H	4.1016505	-1.2737322	2.5158331
H	2.6030651	-2.1353269	2.8681861
H	2.6241617	-4.6298610	0.3003427
H	1.1291757	-3.7315039	0.5839806
H	1.8244281	-3.7891313	-1.0323825
H	5.2794791	-3.1220614	-0.3159669
H	4.5048646	-2.2687129	-1.6521703
H	5.3190069	-1.3599505	-0.3777803

## H<sub>2</sub>SnPPh

15

Energy = -788.3589799445

Sn	2.0388262	-0.3742941	-0.2136474
P	-0.1728509	-0.7792503	0.4383590
H	2.6777024	1.0432749	-0.9359542
H	3.2933696	-1.4888595	0.1258846
C	-1.0026177	0.7816895	-0.0737729
C	-2.1961623	0.6616178	-0.8012762
C	-2.9263831	1.7845302	-1.1688900
C	-2.4845776	3.0544978	-0.8136376
C	-1.3114976	3.1907048	-0.0791973
C	-0.5830550	2.0680809	0.2937780
H	-2.5485873	-0.3211243	-1.0883698
H	-3.8411483	1.6664469	-1.7355377
H	-3.0533646	3.9295672	-1.0992632
H	-0.9652809	4.1739875	0.2128912
H	0.3121197	2.1903046	0.8894082

## Me<sub>2</sub>SnPPh

21

Energy = -866.9804102675

C	-0.7372198	2.0770695	0.4189594
C	-1.1260496	0.8088508	-0.0355250
C	-2.2706156	0.7267393	-0.8421671
C	-2.9825701	1.8657284	-1.1975818
C	-2.5692320	3.1178748	-0.7551263
C	-1.4440653	3.2175429	0.0560435
P	-0.3125665	-0.7693437	0.4700935
Sn	1.8988298	-0.3813763	-0.2259837
C	2.7313174	1.3725886	-1.2006686
C	3.4633881	-1.8419268	0.1297585
H	-2.6002077	-0.2409068	-1.1989483
H	-3.8607825	1.7743447	-1.8242339
H	-3.1226053	4.0054859	-1.0325767
H	-1.1197561	4.1855610	0.4171748
H	0.1177428	2.1685325	1.0763230
H	3.3891337	1.8915316	-0.5048903
H	3.3082678	1.0559220	-2.0679447
H	1.9283902	2.0366058	-1.5092773
H	3.9199323	-2.1241293	-0.8176961
H	4.2259906	-1.4069711	0.7743346
H	3.0417302	-2.7224466	0.6080663

## Ph<sub>2</sub>SnPPh

35

Energy = -1250.344156957

C	4.0650995	1.6874694	0.4805580
C	2.7241222	1.5929678	0.0952521
C	2.0812931	2.7313713	-0.4020408
C	2.7680167	3.9351108	-0.5169828

C	4.1026752	4.0179305	-0.1335160
C	4.7496834	2.8936867	0.3672707
Sn	1.6619139	-0.2729183	0.2816955
P	-0.6391199	-0.7080613	0.5320568
C	-1.3288925	1.0029303	0.6539889
C	3.0464377	-1.9215167	0.2255355
C	2.7414762	-3.1112625	0.8960335
C	3.6074523	-4.1980457	0.8401115
C	4.7885403	-4.1126386	0.1105900
C	5.1010487	-2.9375945	-0.5638517
C	4.2361331	-1.8492031	-0.5064754
H	4.4963147	-0.9448028	-1.0425434
H	6.0171575	-2.8673240	-1.1365381
H	5.4620665	-4.9587327	0.0672142
H	3.3590651	-5.1111763	1.3659048
H	1.8256120	-3.1960791	1.4679078
H	1.0408831	2.6878273	-0.6968423
H	2.2586349	4.8085207	-0.9037099
H	4.6357488	4.9556654	-0.2227277
H	5.7872681	2.9538813	0.6705427
H	4.5853388	0.8230752	0.8742205
C	-2.2533583	1.4196598	-0.3145213
C	-2.8780589	2.6578521	-0.2235476
C	-2.5971270	3.5081565	0.8406867
C	-1.6932358	3.1044470	1.8175252
C	-1.0721249	1.8642782	1.7295219
H	-0.3853859	1.5558460	2.5067983
H	-2.4788221	0.7679345	-1.1491813
H	-3.5848656	2.9585090	-0.9867028
H	-3.0832984	4.4723429	0.9119814
H	-1.4735559	3.7541653	2.6553249

(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SnPPh

39

Energy = -1605.607679549

C	-1.8177460	3.3635889	-0.7950849
C	-1.1889553	2.1817851	-0.4203205
C	-1.0115354	1.1331401	-1.3345850
C	-1.5152717	1.3078789	-2.6324397
C	-2.1390655	2.4909089	-3.0085198
C	-2.2919355	3.5266278	-2.0923964
P	-0.2843379	-0.4993418	-0.8873486
Sn	1.8990952	0.0318107	-0.1467177
Si	3.2280185	-2.0758278	0.6630024
C	4.7063855	-2.3678871	-0.4750747
Si	2.9786878	2.4267071	-0.1640542
C	4.8556915	2.2207537	-0.1492509
C	2.4524960	3.3463244	-1.7195658
C	2.4478644	3.3854224	1.3714637
C	3.8504610	-1.8020111	2.4253078
C	2.0840233	-3.5710368	0.6172549
H	2.7290703	2.8679074	2.2898799
H	2.9278085	4.3682859	1.3818039
H	1.36886721	3.5405739	1.3900638
H	2.9019510	4.3434767	-1.7334457
H	2.7729357	2.8224341	-2.6211194
H	1.3695713	3.4620956	-1.7679382
H	5.3401206	3.2012761	-0.1610971
H	5.1989454	1.6934679	0.7423689
H	5.2074165	1.6678122	-1.0217560
H	4.4072652	-2.6791763	2.7671329
H	4.5179298	-0.9410432	2.4901795

H	3.0263817	-1.6400453	3.1218007
H	2.6218307	-4.4676018	0.9382430
H	1.2268373	-3.4379655	1.2783534
H	1.7008851	-3.7505158	-0.3880500
H	5.2648668	-3.2487375	-0.1458200
H	4.3899223	-2.5404993	-1.5047820
H	5.3934154	-1.5201467	-0.4733336
H	-0.8440427	2.0614276	0.5984888
H	-1.4086960	0.5088058	-3.3554151
H	-2.5097155	2.6026782	-4.0197900
H	-2.7832413	4.4458388	-2.3834156
H	-1.9429671	4.1570004	-0.0686114

### H<sub>2</sub>SnP(SiMe<sub>3</sub>)

17  
Energy = -965.9929630610

Si	-0.7587357	1.0624301	-0.3528167
P	0.1130005	-1.0285051	-0.0330820
Sn	2.3789207	-0.5229367	0.0534133
H	3.1636343	1.0010648	-0.0868596
H	3.5782582	-1.7254557	0.2845394
C	-2.6193661	0.7732625	-0.4523385
C	-0.3942516	2.2279660	1.0848130
C	-0.1736304	1.8574934	-1.9602131
H	-3.1448822	1.7193091	-0.6056076
H	-2.8762361	0.11103478	-1.2804573
H	-3.0024885	0.3229638	0.4650727
H	-0.9255521	3.1743500	0.9517994
H	-0.7116954	1.7943266	2.0342833
H	0.6709863	2.4538577	1.1612226
H	-0.7018023	2.7992075	-2.1330127
H	0.8954213	2.0768193	-1.9368273
H	-0.3612795	1.2048764	-2.8141253

### Me<sub>2</sub>SnP(SiMe<sub>3</sub>)

23  
Energy = -1044.614486453

C	-2.7175329	0.7799876	-0.4937883
Si	-0.8580858	1.0785628	-0.3683983
C	-0.2889721	1.9534394	-1.9431394
P	0.0301780	-1.0022392	-0.1209009
Sn	2.3140195	-0.5345553	0.0185711
C	-0.5363497	2.2106205	1.1094164
C	3.4379334	1.3282977	-0.0488059
C	3.7465355	-2.1452842	0.2682425
H	-3.2508595	1.7262170	-0.6163330
H	-2.9613654	0.1451587	-1.3474605
H	-3.1029637	0.2919783	0.4031549
H	-1.0802453	3.1525686	0.9962813
H	-0.8646186	1.7418348	2.0383728
H	0.5230848	2.4504332	1.2171863
H	-0.8320454	2.8931069	-2.0772833
H	0.7769190	2.1871362	-1.9179330
H	-0.4698430	1.3318490	-2.8214047
H	4.0019718	1.4315493	0.8774492
H	4.1356414	1.2876859	-0.8844174
H	2.7733056	2.1793324	-0.1687404

H	4.4506445	-2.1392737	-0.5629363
H	4.2977798	-2.0018686	1.1968449
H	3.2231934	-3.0976660	0.2973754

**Ph<sub>2</sub>SnP(SiMe<sub>3</sub>)**

37

Energy = -1427.978022534

C	4.0054524	1.9522201	0.5282903
C	2.7881855	1.7147257	-0.1179896
C	2.2908302	2.6863474	-0.9906905
C	2.9936147	3.8659163	-1.2147658
C	4.2001504	4.0931624	-0.5621012
C	4.7046161	3.1355133	0.3106438
Sn	1.7098471	-0.1224217	0.2542681
P	-0.5247811	-0.6556640	0.6865816
Si	-1.5644962	1.3665924	0.7893318
C	3.1397343	-1.7320464	0.2335358
C	2.7918837	-2.9729739	0.7780212
C	3.6902506	-4.0336517	0.7510516
C	4.9469438	-3.8692675	0.1768508
C	5.3027029	-2.6417873	-0.3707747
C	4.4046578	-1.5791651	-0.3419744
H	4.6975850	-0.6310336	-0.7756807
H	6.2781132	-2.5106591	-0.8219680
H	5.6457260	-4.6955928	0.1555797
H	3.4091634	-4.9882984	1.1772448
H	1.8157276	-3.1163260	1.2251601
H	1.3519605	2.5301429	-1.5064596
H	2.5970013	4.6069002	-1.8970757
H	4.7452371	5.0123072	-0.7332522
H	5.6428101	3.3078371	0.8226091
H	4.4192380	1.2174824	1.2081816
C	-3.2155213	0.9713462	1.6145851
C	-0.6718453	2.6629793	1.8289158
C	-1.9230395	2.0774519	-0.9229527
H	-1.2844851	3.5648494	1.9133941
H	-0.4832800	2.2900679	2.8366411
H	0.2858475	2.9528931	1.3947900
H	-2.5531522	2.9673535	-0.8423017
H	-1.0090775	2.3632721	-1.4452526
H	-2.4450716	1.3501323	-1.5464924
H	-3.8310041	1.8716430	1.6888221
H	-3.7774644	0.2284236	1.0457533
H	-3.0722222	0.5786776	2.6225604

**(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SnP(SiMe<sub>3</sub>)**

41

Energy = -1783.237876856

C	-2.4927543	0.7957590	-1.3868371
Si	-0.7348921	0.9567569	-0.7150118
C	-0.8081120	1.9587425	0.8847671
C	0.2866521	1.8995346	-1.9954156
P	-0.0470820	-1.1772931	-0.3524160
Sn	2.2640513	-1.0827372	0.0917322
Si	3.2179986	-3.4891231	0.5455046
Si	4.0091538	0.8930698	0.1589972
H	-2.9286804	1.7810479	-1.5720322



H	-2.5090106	0.2401224	-2.3261123
H	-3.1393934	0.2707154	-0.6815744
H	-1.2387283	2.9470575	0.7013585
H	-1.4284289	1.4552380	1.6280447
H	0.1810519	2.0983718	1.3221995
H	-0.1571837	2.8795903	-2.1908005
H	1.3129029	2.0601352	-1.6637546
H	0.3251613	1.3538705	-2.9394763
C	4.6323972	-3.8571489	-0.6529571
C	3.8686018	-3.5970046	2.3163388
C	1.8357748	-4.7429158	0.2994960
C	5.4869593	0.2985618	1.1736990
C	4.5789288	1.2774499	-1.5986432
C	3.3048310	2.4465001	0.9609043
H	4.0773636	3.2195850	1.0032464
H	2.4606362	2.8508630	0.4027975
H	2.9700698	2.2553174	1.9813811
H	5.3355975	2.0671732	-1.5810339
H	5.0228776	0.4030699	-2.0770727
H	3.7552300	1.6182031	-2.2268299
H	6.2534748	1.0777893	1.2103454
H	5.2040195	0.0649660	2.2013275
H	5.9435105	-0.5932603	0.7416953
H	4.2605296	-4.5993774	2.5111245
H	4.6754780	-2.8851514	2.4979034
H	3.0797011	-3.4021514	3.0445027
H	5.0300550	-4.8591214	-0.4682353
H	4.2980694	-3.8195400	-1.6909249
H	5.4559350	-3.1498628	-0.5405759
H	2.2034394	-5.7542652	0.4944539
H	0.9997731	-4.5507300	0.9729412
H	1.4484450	-4.7143859	-0.7196183

## A.4. W(CO)<sub>5</sub>

11  
Energy = -633.8016549669

W	0.0000000	0.0000000	0.2221033
C	-1.4656190	-1.4656190	0.2408376
C	-1.4656190	1.4656190	0.2408376
C	1.4656190	-1.4656190	0.2408376
C	1.4656190	1.4656190	0.2408376
C	0.0000000	0.0000000	-1.7347525
O	0.0000000	0.0000000	-2.8863971
O	2.2732082	-2.2732082	0.2283881
O	2.2732082	2.2732082	0.2283881
O	-2.2732082	-2.2732082	0.2283881
O	-2.2732082	2.2732082	0.2283881