

**Die ambidenten Ligandeigenschaften
der Gruppe 15 Heteroarene
in Übergangsmetallkomplexen**

Dissertation

zur Erlangung
des Doktorgrades der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

dem Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg
vorgelegt von

Stefan Erhardt
aus Paderborn

Marburg/Lahn 2005

Vom Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg
als Dissertation am 20. Mai 2005 angenommen.

Erstgutachter: Prof. Dr. G. Frenking
Zweitgutachter: Prof. Dr. Ch. Elschenbroich

Tag der mündlichen Prüfung: 23. Mai 2005

Für
meine Eltern
und
Andreas

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich Prof. Dr. Gernot Frenking herzlich für die interessante Themenstellung, seine ständige Gesprächsbereitschaft, die gewährten Freiheiten sowie die stets wohlwollende Förderung danken. Die Arbeit mit Studenten und ausländischen Gästen sowie die Beteiligung an der Organisation der STC-2004 gehören zu den wertvollen Erfahrungen, die ich während meiner Zeit in seinem Arbeitskreis machen konnte.

Prof. Dr. Christoph Elschenbroich danke ich für die Beantwortung meiner zahlreichen Fragen bezüglich der experimentellen Arbeiten auf dem Gebiet der Heteroarene.

Die außergewöhnlich freundschaftliche Atmosphäre innerhalb der Arbeitsgruppe hat maßgeblich zum Erfolg der Arbeit beigetragen. Die Spieleabende, die Exkursion nach Parma und viele weitere gemeinsame Aktivitäten sind unvergessliche Erinnerungen an meine Zeit in Marburg. Trotz intensiver und regelmäßiger Erforschung des *Tonner*-Effekts sind zum vollständigen Verständnis noch weitere Untersuchungen notwendig, welche zwingend in geselliger Runde durchzuführen sind. Meinen Bürokollegen Andreas Krapp, Ralf Tonner, Dr. Matthias Lein, Christoph Loschen, Dr. Jan Frunzke, Dr. Victor Rayón und Dr. Alexey Timoshkin sowie den hier namentlich nicht genannten aktuellen und ehemaligen Kollegen und Gästen danke ich für die vielen anregenden Diskussionen.

Andreas Krapp, Ralf Tonner und Christoph Loschen danke ich für die kritische und geduldige Korrektur des Manuskripts.

Für die immerwährende Aufmunterung und Motivation meiner Freunde möchte ich mich hier ausdrücklich bei Fabienne, Chiara, Tom, Frank und Rainer bedanken.

Stefan Erhardt, im April 2005

Inhaltsverzeichnis

I. Einleitung	1
1. Theoretische Grundlagen	5
1.1. Ab initio Methoden	6
1.1.1. Die Schrödinger-Gleichung	6
1.1.2. Hartree-Fock-Methode	8
1.1.3. Elektronenkorrelationsmethoden	12
1.2. Dichtefunktionaltheorie	18
1.2.1. Kohn-Sham-Ansatz	18
1.3. Basissätze	25
1.4. Energiepartitionierungsanalyse	27
2. Verwendete Methoden und Hardware	31
3. Stand der Forschung	33
3.1. Heteroarene der Gruppe 15	33
3.1.1. Zusammenfassung der experimentellen Ergebnisse .	37
3.2. Übergangsmetall-Komplexe der Heteroarene	38
3.2.1. Pyridin-Komplexe	40
3.2.2. Phosphabenzol-Komplexe	40
3.2.3. Arsabenzol-Komplexe	42
3.2.4. Stibabenzol-Komplexe	43
3.2.5. Bismabenzol-Komplexe	43
3.2.6. Zusammenfassung der experimentellen Ergebnisse .	44

4. Zielsetzung	45
II. Ergebnisse	49
5. Heteroarene (EC_5H_5 mit $\text{E} = \text{N, P, As, Sb, Bi}$)	51
5.1. Eigenschaften der Heteroarene	51
6. η^1-Bindungsmodus	59
6.1. Lewis-Säure-Base-Addukte	59
6.1.1. $\text{BH}_3\text{-EH}_3$	59
6.1.2. $\text{BH}_3\text{-EC}_5\text{H}_5$	65
6.1.3. $\text{BH}_2^+\text{-EC}_5\text{H}_5$	71
6.2. Hexacarbonyl-Komplexe der Chromgruppe	75
6.3. η^1 -Heteroaren-Komplexe der Chromgruppe	88
6.4. Tetracarbonyl-Komplexe der Nickelgruppe	105
6.5. η^1 -Heteroaren-Komplexe der Nickelgruppe	111
7. η^6-Bindungsmodus	121
7.1. Bisbenzol-Komplexe der Chromgruppe	121
7.1.1. Symmetrierniedrigung von D_{6h} auf C_{2v} und C_{2h}	127
7.2. η^6 -Heteroaren-Komplexe der Chromgruppe	130
7.2.1. Syn- vs. anti-Rotamere (Teil I)	130
7.2.2. syn- $\text{M}(\eta^6\text{-EC}_5\text{H}_5)_2$ (Teil I)	132
7.2.3. anti- $\text{M}(\eta^6\text{-EC}_5\text{H}_5)_2$ (Teil I)	142
7.2.4. syn- $\text{M}(\eta^6\text{-EC}_5\text{H}_5)_2$ (Teil II)	147
7.2.5. anti- $\text{M}(\eta^6\text{-EC}_5\text{H}_5)_2$ (Teil II)	152
7.2.6. $\text{M}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-EC}_5\text{H}_5)$	157
7.2.7. Syn- vs. anti-Rotamere (Teil II)	166
8. η^1- vs. η^6-Bindungsmodus	173
8.1. $\eta^1\text{-}\eta^6$ Transformationsreaktion	173

III. Zusammenfassung und Ausblick	179
8.2. η^1 -Bindungsmodus	181
8.3. η^6 -Bindungsmodus	183
8.4. η^1 - vs. η^6 -Bindungsmodus	184
8.5. Anregungen für weiterführende Arbeiten	187
A. Charaktertafeln	189
B. EPA der antiperiplanaren C_{2h}-Rotamere	191

Abkürzungsverzeichnis

ANO	Atomic Natural Orbital
AO	Atomorbital
B3LYP	Becke-3-Parameter Hybridfunktional mit dem LYP-Korrelationsfunktional
BP86	Becke88-Austauschfunktional mit VWN5 und dem Korrelationsfunktional P86 (ADF)
BVP86	Becke88-Austauschfunktional mit VWN5 und dem Korrelationsfunktional P86 (Gaussian)
CPA	charge partitioning analysis
DFT	Dichtefunktionaltheorie
D_e	elektronische Bindungsdissoziationsenergie
D_0	Bindungsdissoziationsenergie unter Berücksichtigung der elektronischen Beiträge und der ZPE, entspricht der berechneten Dissoziationsenergie bei 0K
ECP	effective core potential
EPA	energy partitioning analysis
Exp.	Experiment
FO	Fragmentorbital
GGA	generalized gradient approximation
GTO	Gaussian type orbital
G^\ominus	freie Standardbildungsenergie
H^\ominus	Standardbildungsenthalpie
HF	Hartree-Fock
HOMO	höchstes besetztes Molekülorbital (highest occupied molecular orbital)

KS	Kohn-Sham
LCAO	linear combination of atomic orbitals
LDA	local density approximation
LR	Ligandrelaxation
LSDA	local spin density approximation
LUMO	niedrigstes unbesetztes Molekülorbital (highest unoccupied molecular orbital)
MO	Molekülorbital
MP2	Møller-Plesset Störungstheorie zweiter Ordnung
NBO	natural bond orbital
NPA	natural population analysis
Ph	Phenylrest
PNO	pair natural orbital
R	Alkylrest
SCF	self consistent field
STO	Slater type orbital
SVP	Ahlrichs single- ζ aus <i>Turbomol</i> extrahiert und in Gaussian-basis-set Format umgewandelt
TM	Übergangsmetall
TS	Übergangsstruktur
TZVP	Ahlrichs triple- ζ aus <i>Turbomol</i> extrahiert und in Gaussian-basis-set Format umgewandelt
ZPE	zero point vibrational energy

Teil I.

Einleitung

In der Organometallchemie ist es sinnvoll, die Klassen der Komplexverbindungen gemäß ihrer jeweiligen Liganden zu ordnen. Man unterscheidet σ -Donor-Liganden, σ -Donor/ π -Akzeptor-Liganden und σ - π -Donator/ π -Akzeptor-Liganden. Die hier untersuchten Heteroarene, EC_5H_5 ($E = N, P, As, Sb, Bi$), gehören zu der letztgenannten Klasse. Außerdem sind sie in bestimmten Verbindungen zur Ausbildung von δ -Bindungen befähigt.

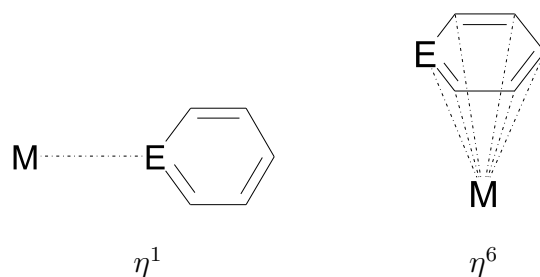


Abbildung 0.1.: Schematische Darstellung der beiden bevorzugten Bindungsmodi der Heteroarene, EC_5H_5 mit $E = N, P, As, Sb, Bi$.

Benzol bildet mit Chrom den bekannten Sandwichkomplex Chrombisbenzol. Durch den Austausch einer Methin-Gruppe durch ein Heteroatom der Gruppe 15 gelangt man zu den Heteroarenen. Naiverweise könnte man also annehmen, dass diese Heteroarene als Liganden ebensolche η^6 -Sandwichkomplexe bilden können. Die Heteroatome besitzen aber im Gegensatz zur Methin-Gruppe ein freies Elektronenpaar, welches die Heteroarene zur Ausbildung von η^1 -Bindungen befähigt. Dieser ambidente Charakter der Heteroarene kann zu zwei unterschiedlichen Klassen von Komplexen führen (siehe Abbildung 0.1). Zum einen können bei Koordination über das π -System wie im Chrombisbenzol die η^6 -Komplexe ausgebildet werden, zum anderen ist bei Koordination über das freie Elektronenpaar des Heteratoms die Ausbildung von η^1 -Komplexen möglich. Für den Chemiker stellt sich die Frage, ob der Koordinationsmodus vom Heteroatom bzw. Metall abhängig ist. Eine ad-hoc-Entscheidung in dieser Frage ist nicht möglich. Allerdings lassen sich aus experimentellen Daten gewisse

Trends erkennen, jedoch sind aufgrund der Instabilität der höheren Heteroarene keine endgültigen Aussagen möglich. In solchen Fällen kann die Theoretische Chemie einen wertvollen Beitrag zum Verständnis der chemischen Bindung liefern.

In dieser Arbeit sollen neben qualitativen Modellen zur Erklärung der verschiedenen Bindungsarten vor allem quantitative Aussagen über die Art der Wechselwirkungen vorgestellt werden.

1. Theoretische Grundlagen

Gegen Ende des neunzehnten und zu Beginn des letzten Jahrhunderts wurden von Physikern Experimente durchgeführt, die sie nicht mit ihrem damaligen Wissen erklären konnten. Als Erster erkannte Max Planck durch seine Untersuchungen an der Strahlung eines schwarzen Körpers im Jahr 1900, dass die Energie von Licht nur in Portionen aufgenommen und abgegeben werden kann - sie ist also gequantelt. 1905 ging Albert Einstein noch einen Schritt weiter, als er bei der Erklärung des photoelektrischen Effekts davon ausging, dass das Licht aus Lichtpaketen, den Photonen, besteht. Im Folgenden führten Arbeiten von Niels Bohr, Werner Heisenberg, Erwin Schrödinger und Paul Dirac zur allgemeinen Formulierung der Quantentheorie.

Es konnte gezeigt werden, dass die klassische Mechanik zwar für makroskopische Teilchen gültig ist, aber nicht auf mikroskopische Teilchen angewandt werden kann. Ein neues theoretisches Gebäude musste aufgebaut werden - so entstand die Quantenmechanik, welche die Grundlage für die heutige Theoretische Chemie bildet.

In diesem Kapitel wird ein Überblick über die Grundlagen der in dieser Arbeit verwendeten Methoden gegeben. Für detaillierte Ableitungen und tiefgehende Diskussion sei auf die Originalliteratur und die Lehrbücher der theoretischen Chemie [1–6] verwiesen.

1.1. Ab initio Methoden

1.1.1. Die Schrödinger-Gleichung

Um die Energie eines mikroskopischen Systems zu berechnen, muss die von Erwin Schrödinger aufgestellte Eigenwertgleichung [8] $\hat{H}\Psi = E\Psi$, hier in ihrer zeit-unabhängigen Form dargestellt, gelöst werden. Die Wellenfunktion Ψ ist eine Eigenfunktion des Hamiltonoperators \hat{H} , dessen Eigenwert die Energie ist.

Der Hamiltonoperator beschreibt die kinetische und potentielle Energie der Kerne und Elektronen

$$\hat{H}_{ges} = \hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{V}_{en} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn}$$

mit den Operatoren

$$\hat{T}_e = - \sum_i \frac{1}{2} \nabla_i^2$$

$$\hat{T}_n = - \sum_a \frac{1}{2M_a} \nabla_a^2$$

$$\hat{V}_{en} = - \sum_{ia} \frac{Z_a}{r_{ia}}$$

$$\hat{V}_{ee} = \sum_{ij} \frac{1}{r_{ij}}$$

$$\hat{V}_{nn} = \sum_{ba} \frac{1}{r_{ab}}.$$

M_α ist die Masse, Z_α die Ladung des Atomkerns a . Die Elektronen werden durch i und j indiziert und die Kerne durch a und b . Ψ besitzt keine physikalische Interpretation, allerdings wird dem Betragsquadrat der Wellenfunktion $|\Psi|^2$ die Wahrscheinlichkeitsdichte zugeordnet.

Für wechselwirkende Teilchen ist die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung nur für Zweikörperprobleme wie zum Beispiel dem Wasserstoffatom exakt lösbar, daher müssen für alle anderen Systeme Näherungen eingeführt werden.

Eine fundamentale Näherung wird durch die Born-Oppenheimer-Separation [9] eingeführt, welche die Translationsbewegungen der Elektronen und der Kerne voneinander trennt. Sie begründet sich durch den großen Masseunterschied von Kernen und Elektronen, wodurch die Elektronen sich um ein Vielfaches schneller bewegen als die Kerne. Man erhält dadurch den elektronischen Hamiltonoperator $\hat{H}_e(R)$ in Abhängigkeit von den festgehaltenen Kernkoordinaten.

$$\hat{H}_e(R) = \hat{T}_e + \hat{V}_{en} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn}$$

Der Eigenwert des elektronischen Hamiltonoperator $\hat{H}_e(R)$ ist die elektronische Energie $E_e(R)$. Die Gesamtenergie E_{ges} läßt sich bestimmen, wenn man die Schrödinger-Gleichung für die Kernbewegung löst

$$(\hat{T}_n + E_e(R))\Psi_n(R) = E_{ges}\Psi_n(R).$$

In der Born-Oppenheimer-Näherung bewegen sich die Kerne auf einer Potentialfläche, die durch die elektronische Energie gegeben wird - *potential energy surface* (PES).

In den meisten Fällen bietet die Born-Oppenheimer-Separation eine gute Näherung, die zu vernachlässigbaren Fehlern führt. Größere Fehler können auftreten, wenn bei gleicher Kernanordnung mehrere Lösungen der elektronischen Schrödinger-Gleichungen möglich sind, was an Kreuzungspunkten zweier Potentialhyperflächen auftreten kann.

1.1.2. Hartree-Fock-Methode

Um angenäherte Lösungen der Schrödinger-Gleichung zu erhalten, wird das Variationsprinzip angewandt, welches besagt, dass jede willkürlich gewählte Wellenfunktion eine Energie besitzt, die höher oder gleich der tatsächlichen Energie ist. Die exakte Energie kann nur mit der exakten Wellenfunktion erhalten werden.

$$E_e = \frac{\langle \Psi | \hat{H}_e | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \geq E_{\text{exakt}}$$

Für normalisierte Wellenfunktionen gilt $\langle \Psi | \Psi \rangle = 1$ und damit für die elektronische Energie vereinfacht

$$E_e = \langle \Psi | \hat{H}_e | \Psi \rangle.$$

Für Elektronen, welche zu den Fermionen zählen, gilt allgemein, dass eine Wellenfunktion, welche den Spin berücksichtigt, antisymmetrisch sein muß, d.h. wenn zwei beliebige Elektronen vertauscht werden, muss sich das Vorzeichen der Wellenfunktion ändern. Das Pauli-Prinzip, welches besagt, dass keine zwei Elektronen in allen Quantenzahlen identisch sein können, ist eine direkte Schlußfolgerung aus der Antisymmetrie-Bedingung. Daher müssen zwei Elektronen, die sich im gleichen Raum aufhalten, die also identische Haupt-, Drehimpuls- und magnetische Quantenzahl besitzen, einen unterschiedlichen Spin aufweisen.

Eine antisymmetrische Wellenfunktion kann durch das Aufstellen einer Slater-Determinante erhalten werden. In der Slater-Determinante sind die Spalten Einelektronenfunktionen, welche auch als *Orbitale* bezeichnet werden. Jedes Elektron wird durch eine Spalte repräsentiert. Die Einelektronenfunktionen sind das Produkt aus einer Ortsfunktion mit einer Spinfunktion mit α oder β Spin und werden daher auch als *Spinorbitale* bezeichnet. Die Spinorbitale sind orthonormal zueinander, $\langle \phi_i | \phi_j \rangle = \delta_{ij}$. Für

den allgemeinen Fall von N Elektronen und N Spinorbitalen sieht die Slater-Determinante folgendermaßen aus:

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_2(1) & \cdots & \phi_N(1) \\ \phi_1(2) & \phi_2(2) & \cdots & \phi_N(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(N) & \phi_2(N) & \cdots & \phi_N(N) \end{vmatrix}.$$

Wird nun weiter festgelegt, dass die Testwellenfunktion lediglich aus einer einzigen Slater-Determinante besteht, so wird damit die Coulomb-Korrelation vernachlässigt, d.h. für Elektronen mit ungleichem Spin geht die Elektronen-Elektronen-Abstoßung nur durch den Effekt, den alle anderen Elektronen zusammen auf ein bestimmtes Elektron ausüben, in die Rechnung ein. Die Elektronenkorrelation für Elektronen mit gleichem Spin, die Fermi-Korrelation, wird allerdings berücksichtigt.

Unter Verwendung des Variationsprinzips kann die Slater-Determinante als Testfunktion zur Minimierung des Energieerwartungswertes eingesetzt werden. Dazu ist es sinnvoll, den elektronischen Hamiltonoperator in Ein- und Zweielektronenoperatoren umzuformen.

$$\hat{H}_e = - \sum_{i=1}^N \hat{h}_i + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \hat{g}_{ij} + \hat{V}_{nn}$$

$$\hat{h}_i = - \sum_i \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_a \frac{Z_a}{|R_a - r_i|}$$

$$\hat{g}_{ij} = \frac{1}{|r_i - r_j|}$$

Der Einelektronen-Operator \hat{h}_i beschreibt die Bewegung von einem Elektron i im Feld aller Kerne und der Zweielektronen-Operator \hat{g}_{ij} beschreibt

1. Theoretische Grundlagen

die Elektronen-Elektronen-Abstoßung. Für die Energie eines Systems läßt sich folgende Gleichung aufstellen [5]:

$$E = \sum_{i=1}^N h_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (J_{ij} - K_{ij}) + V_{nn}.$$

Das *Coulomb*-Integral J_{ij} beschreibt die klassische Repulsion zweier geladener Teilchen. Das *Austausch*-Integral K_{ij} besitzt keine klassische Bedeutung und ist ein Resultat der Antisymmetrie-Bedingung. Im Rahmen der Hartree-Fock-Methode [10,11] wird die Wellenfunktion durch eine einzige Slater-Determinante Φ angenähert. Durch Variation der Spinorbitale ϕ_i wird der Energieerwartungswert unter Verwendung des Variationsprinzips [1] minimiert. Dazu wird das Energiefunktional $E[\phi_i]$ nach der Methode der Lagrangeschen Multiplikatoren nach den Spinorbitalen ϕ_i abgeleitet. Als Nebenbedingung müssen die Spinorbitale ϕ_i orthogonal und normiert sein. Nach der Diagonalisierung der Lagrangeschen Multiplikatoren Matrix erhält man eine Einelektronen-pseudo-Eigenwertgleichung, welche auch als Hartree-Fock-Gleichung bekannt ist

$$\hat{F}_i \phi'_i = \varepsilon_i \phi'_i$$
$$\hat{F}_i = \hat{h}_i + \sum_j^N (\hat{J}_j - \hat{K}_j).$$

Sowohl der Coulomb-Operator \hat{J}_j als auch der Austausch-Operator \hat{K}_j hängen von den Spinorbitalen ϕ_i ab und damit auch der Fock-Operator \hat{F}_i . Daher kann die Hartree-Fock-Gleichung auch nur iterativ gelöst werden. Dieses wird durch die *self-consistent field*-(SCF)-Methode erreicht. Nachdem mit Hilfe eines Satzes von Startorbitalen der Fock-Operator bestimmt wird, erhält man durch Diagonalisierung einen neuen Satz an Orbitalen, welche wiederum benutzt werden, um den Fock-Operator zu berechnen.

Dieses Verfahren wird so oft wiederholt, bis der neue Satz an Orbitalen sich nicht mehr im Rahmen zuvor festgelegter Abbruchkriterien vom vorigen Satz unterscheidet - wodurch Selbstkonsistenz erreicht wurde.

Als Ergebnis erhält man einen orthogonalen und normierten Satz an Spinorbitalen ϕ'_i , denen je ein Energieeigenwert ε_i zugeordnet ist. Im Rahmen der Hartree-Fock-Näherung wird lediglich durch den Ansatz der Wellenfunktion als Slater-Determinante [12] berücksichtigt, dass Elektronen gleichen Spins nicht ein und dasselbe Raumorbital besetzen dürfen. Eine weitergehende Berücksichtigung der Elektronenkorrelation erfolgt nicht. Diese Vernachlässigung kann speziell bei elektronenreichen Systemen zu großen Fehlern führen. [13, 14]

Für molekulare Systeme von chemischem Interesse ist die numerische Lösung der Hartree-Fock-Gleichung aufgrund des enormen Rechenaufwandes nicht möglich. Daher werden nach einem Ansatz von Roothaan und Hall [15, 16] die Molekülorbitale ϕ_i durch eine Linearkombination aus Atomorbitalen¹ χ_j dargestellt

$$\phi_i = \sum_j c_{ij} \chi_j.$$

Dann müssen zur Minimierung der Energie nicht die Spinorbitale selbst, sondern nur die Koeffizienten c_{ij} der Atomorbitale χ_j variiert werden. Die Hartree-Fock-Gleichung kann so in eine Matrixeigenwertgleichung überführt werden

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\varepsilon$$

mit \mathbf{F} als Matrix-Darstellung des Fock-Operators $\mathbf{F} = |\langle \chi_i | \hat{F}_i | \chi_j \rangle|$. \mathbf{S} ist die Überlappungsmatrix mit $\mathbf{S} = |\langle \chi_i | \chi_j \rangle|$, $\mathbf{C} = |c_{ij}|$ ist die Matrix der Orbitalkoeffizienten und $\varepsilon = |\varepsilon_i \delta_{ij}|$ ist die diagonale Matrix der Orbitalkoeffizienten.

¹Linear Combination of Atomic Orbitals = LCAO

Das hier vorgestellte SCF-MO-LCAO-Verfahren wird auch als Hartree-Fock-Methode bezeichnet. Ausgehend von der Hartree-Fock-Methode können weitere Näherungen eingeführt werden, welche zu *semi-empirischen* Methoden führen. Durch die Verwendung von weiteren Determinanten nähert man sich der exakten Lösung der elektronischen Schrödinger-Gleichung an. Die eingeführten Atomorbitale χ_j werden auch als Basisfunktionen M bezeichnet. Obwohl die Hartree-Fock-Methode die einfachste *ab-initio*-Methode ist, skaliert ihr Rechenaufwand aufgrund der innerhalb der Fock-Matrix \mathbf{F} zu berechnenden Zweielektronenintegrale prinzipiell mit M^4 .

1.1.3. Elektronenkorrelationsmethoden

Konfigurationswechselwirkungsmethode

Die schon mehrfach angesprochene fundamentale Näherung der Hartree-Fock-Methode ist, dass die Wellenfunktion Ψ nur durch eine einzige Determinante Φ dargestellt wird. Diese Vereinfachung liefert zwangsläufig eine höhere Energie E_{HF} im Vergleich zur exakten Energie E_{exakt} einer vollständigen Wellenfunktion. Die Differenz wird als Korrelationsenergie E_{korr} bezeichnet [17]

$$E_{korr} = E_{exakt} - E_{HF}.$$

Zur Verbesserung der Wellenfunktion kann diese daher als Reihe von Slater-Determinanten entwickelt werden. Dabei entspricht die erste Determinante Φ_0 genau der Hartree-Fock-Slater-Determinante. Für ein geschlossenschaliges System mit N Elektronen und M Basisfunktionen erhält man $\frac{N}{2}$ besetzte Molekülorbitale MOs und $M - \frac{N}{2}$ unbesetzte, virtuelle MOs. Normalerweise – wenn keine minimale Basis benutzt wird – gibt es immer eine viel größere Anzahl an virtuellen MOs als besetzte MOs. Vertauscht man besetzte mit unbesetzten MOs, so kann ein neuer Satz Determinanten erzeugt werden. Diese werden entsprechend der Anzahl

der *angeregten* Elektronen als einfach (S), zweifach (D), dreifach (D) usw. bis N -fach angeregte Slater-Determinanten bezeichnet. Dieses Verfahren wird *Konfigurationswechselwirkung*² genannt.

$$\Psi = a_0\Phi_0 + \sum_S a_S\Phi_S + \sum_D a_D\Phi_D + \sum_T a_T\Phi_T \dots = \sum_{i=0} a_i\Phi_i.$$

Die Gesamtanzahl der Determinanten hängt dabei maßgeblich von der Größe der verwendeten Basis ab. Je größer die Basis ist, desto mehr virtuelle MOs und damit umso mehr angeregte Determinanten sind vorhanden. Würde man eine *unendlich große Basis* mit *allen möglichen Determinanten* verwenden, könnte man zur *exakten Lösung* der nicht-relativistischen elektronischen Schrödinger-Gleichung innerhalb der Born-Oppenheimer-Näherung gelangen. Mit einer *endlichen* Basis können für sehr kleine Systeme sogar *full-CI*-Rechnungen unter Berücksichtigung aller möglichen angeregten Determinanten durchgeführt werden. Für mittelgroße Moleküle und einen mittleren Basissatz sind CI-Rechnungen möglich, die sowohl Einfach- als auch Doppelanregungen berücksichtigen. Dies wird *CISD* genannt. Mit dieser Methode werden circa 80-90% der Korrelationsenergie erfaßt, die allerdings bereits mit M^6 skaliert. Sollen noch höhere Anregungen erfaßt werden, so gelangt man zur *CISDT*- (M^8) oder zur *CISDTQ*-Methode (M^{10}) wenn bis zu Vierfachanregungen berücksichtigt werden.

Die Anzahl der *configurational state functions* (CSF) steigt schnell mit dem Anregungslevel an, wodurch auch der Rechenaufwand enorm ansteigt. Glücklicherweise tragen die Doppelanregungen am stärksten zur Erniedrigung der Energie bei. Den zweitstärksten, aber bereits sehr viel geringeren Energiegewinn bringen Einfachanregungen, welches auch als Brillouins Theorem bekannt ist. [18] Dreifach- und Vierfachanregungen zusammen genommen erniedrigen die Energie ungefähr genauso wie die Einfachanregungen. Alle höheren Anregungen liefern nur noch eine sehr geringe

²configuration interaction = CI

1. Theoretische Grundlagen

Tabelle 1.1.: Anzahl der single CSFs als Funktion des Anregungsniveaus für H₂O mit dem 6-31G(d) Basissatz [5]

Anregungs- level n	CSF ^{n}	CSF ^{<i>gesamt</i>}
1	71	71
2	2485	2556
3	40040	42596
4	348530	391126
5	1723540	2114666
6	5033210	7147876
7	8688680	15836556
8	8653645	24490201
9	4554550	29044751
10	1002001	30046752

Verbesserung, erhöhen aber den Rechenaufwand um ein Vielfaches (siehe Tabelle 1.1). [5] Nach diesen Überlegungen sollte die *CISD*-Methode für die meisten Fälle eine hinreichend gute Verbesserung im Vergleich zur Hartree-Fock-Näherung darstellen, jedoch vergrößert sich der Rechenaufwand bereits enorm.

Außer der CI-Methode, die eine logische Erweiterung der Hartree-Fock-Näherung zur Beschreibung der Elektronenkorrelation darstellt, kommen häufig die Mehrteilchen-Störungstheorie³ und *coupled-cluster*-Methoden zum Einsatz.

³Many Body Perturbation Theory = MBPT

Störungstheorie

Die *Møller-Plesset*-Störungstheorie [19] ist die *post*-Hartree-Fock-Methode mit dem geringsten Rechenaufwand und findet daher am häufigsten Anwendung. Bei dieser Methode wird der Hamilton-Operator als Summe eines Referenzoperators \hat{H}_0 und eines Störoperators \hat{H}' angesetzt

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{H}'.$$

Mit dem variablen Parameter λ kann die Stärke der Störung eingestellt werden. Wenn der Störungsparameter λ von Null verschieden ist, entwickelt man sowohl die Wellenfunktion als auch die Energieeigenwerte in einer Taylor-Reihe. Dabei gibt die Potenz n des Störungsparameters λ^n die Ordnung der Störung an.

$$\Psi = \lambda^0 \Psi^0 + \lambda^1 \Psi^1 + \lambda^2 \Psi^2 + \lambda^3 \Psi^3 + \dots$$

$$E = \lambda^0 E^0 + \lambda^1 E^1 + \lambda^2 E^2 + \lambda^3 E^3 + \dots$$

Um die Elektronenkorrelation zu berechnen, wird für den ungestörten Hamilton-Operator \hat{H}_0 eine Summe von Fock-Operatoren \hat{F}_i verwendet. [19] Durch die Notation MP n wird die Anwendung der *Møller-Plesset*-Störungstheorie n -ter Ordnung bezeichnet. Die MP1-Energie liefert genau die Hartree-Fock-Energie, die Elektronenkorrelationsenergie wird ab der MP2-Methode berücksichtigt.

Im Gegensatz zur CISD-Methode⁴ ist die *Møller-Plesset*-Störungstheorie größenkonsistent und damit zur Berechnung von Bindungsdissoziationsenergien und zur Beschreibung von Reaktionsschritten (*reaction energy profile*) geeignet. Allerdings hat sich gezeigt, dass die günstigste *Møller-Plesset*-Methode MP2, welche mit M^5 skaliert, für die Energieberechnung von Übergangsmetallverbindungen, besonders des ersten d -Blocks,

⁴full-CI ist größenkonsistent

oft nicht zuverlässig ist. [20] Weitere *prinzipielle* Kritikpunkte an der *Møller-Plesset*-Störungstheorie sind ihr nicht-variationelles und oszillierendes Verhalten. Mit steigender Störungsordnung konvergieren Energie und andere molekulare Eigenschaften meistens zu einem Grenzwert, allerdings sind Energiewerte der geraden Ordnungen unterhalb und die ungeraden oberhalb des Grenzwertes. Zusätzlich ist ihre Konvergenz recht langsam. [21] Die MP2-Methode berücksichtigt ca. 80-90% der Korrelationsenergie, MP4 bereits 95-98% und sind von ungefähr dem gleichen Rechenaufwand wie eine CISD-Rechnung. MP5 (M^8) und MP6 (M^9) sind wiederum nur für kleine Moleküle durchführbar und liefern nur eine geringe Verbesserung.

Damit kann festgestellt werden, dass MP2 von ähnlicher Qualität ist wie die CISD-Methode, aber dabei weniger Rechenzeit benötigt.

Coupled-Cluster-Methode

Die *coupled-cluster*-(CC)-Methode [22] macht sich zunutze, dass die Elektronen-Elektronen-Wechselwirkung paarweisen Charakter hat. Das bedeutet, dass man einen großen Teil der höheren, geradzahigen Anregungen durch Koeffizienzen der Doppelanregungen ausdrücken kann. Damit berücksichtigt man näherungsweise den Beitrag höherangeregter gradzahliger Slater-Determinanten bereits bei der Berechnung der Doppelanregungen im CCD-Verfahren. Wenn zusätzlich Einfachanregungen⁵ berücksichtigt werden, sind indirekt auch höhere ungeradzahige Anregungen erfaßt.

Beim CC-Verfahren wird die Wellenfunktion durch einen Exponentialausdruck definiert, welcher auf eine Slater-Determinante einwirkt.

$$\Psi^{CC} = e^{\hat{T}} \Phi_0 = \sum_{i=0}^{\infty} \frac{\hat{T}^i}{i!} \Phi_0$$

⁵CCSD-Methode

$$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \dots + \hat{T}_n = \sum_{i=0}^{\infty} \hat{T}_i$$

Der $e^{\hat{T}}$ Operator wird also durch eine Taylor-Reihe repräsentiert und der *cluster*-Operator \hat{T} als Summe der verschiedenen Anregungsoperatoren. Die Operatoren \hat{T}_i erzeugen alle i -fachen angeregten Determinanten der Hartree-Fock-Wellenfunktion.

Im Gegensatz zur *Møller-Plesset*-Störungstheorie konvergiert die *coupled-cluster*-Methode sehr schnell und berücksichtigt auf CCSDT-Niveau bereits mindestens 99% der Korrelationsenergie. [23] Allerdings ist die CCSDT-Methode bereits wieder sehr aufwendig, sie skaliert mit M^8 - CCSD nur mit M^6 . Ausgehend von der CCSD-Methode können die Dreifachanregungen störungstheoretisch erfasst werden, welches als CCSD(T)-Methode [24] bezeichnet wird. Dieser Ansatz reduziert den Rechenaufwand auf M^7 bei vernachlässigbarem Qualitätsverlust im Vergleich zur CCSDT-Methode. [25]

Bereits mit kleinen Basissätzen liefert die *coupled-cluster*-Methode im Gegensatz zur *Møller-Plesset*-Störungstheorie für Übergangsmetallverbindungen eine gute Übereinstimmung mit Experimenten. [20]

1.2. Dichtefunktionaltheorie

Die Grundlage der *Dichtefunktionaltheorie* (DFT) ist der Beweis von Hohenberg und Kohn [26], dass die elektronische Grundzustandsenergie vollständig durch die *exakte* Elektronendichte ρ bestimmt werden kann. In den zuvor beschriebenen *ab initio* Methoden werden für ein N -Elektronensystem $3N$ -Raumkoordinaten benötigt, unter Berücksichtigung des Spins sogar $4N$ -Koordinaten. Die Elektronendichte hängt nur von drei Koordinaten ab und ist unabhängig von den Ortskoordinaten der Elektronen. Die Energie wird also in Abhängigkeit einer Dichtefunktion berechnet. Die Energie ist also *funktional* von der Elektronendichte ρ abhängig, welches durch $E[\rho]$ dargestellt wird.

Es scheint plausibel, die Elektronendichte zur Berechnung der Energie und anderer molekularer Eigenschaften zu verwenden. Allerdings gibt es ein fundamentales Problem innerhalb der Dichtefunktionaltheorie: der exakte, funktionale Zusammenhang zwischen der Energie und der Elektronendichte ist *nicht* bekannt und es existiert kein Verfahren zur systematischen Verbesserung eines bestehenden Funktionals.

1.2.1. Kohn-Sham-Ansatz

Wird das Energiefunktional $E_{DFT}[\rho]$ durch eine Summe verschiedener Funktionale ausgedrückt

$$E_{DFT}[\rho] = T_S[\rho] + E_{ne}[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho],$$

dann kann die kinetische Energie nach Kohn und Sham [27] unter der Annahme nicht-wechselwirkender Elektronen durch eine Slater-Determinante aus KS-Orbitalen berechnet werden.

$$T_S = \sum_{i=1}^N \langle \phi_i^{KS} | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \phi_i^{KS} \rangle$$

Durch diesen Schritt wurden *Kohn-Sham*-(KS)-Orbitale in die Dichtefunktionaltheorie eingeführt. Die KS-Orbitale können analog dem Hartree-Fock-Verfahren durch Lösen der Kohn-Sham-Gleichung bestimmt werden:

$$\hat{h}^{KS}\phi_i^{KS} = \varepsilon_i\phi_i^{KS}$$

$$\hat{h}^{KS} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}.$$

Der KS-Operator \hat{h}^{KS} ist somit analog zum Fock-Operator \hat{F} in der Hartree-Fock-Methode. Der Anteil der kinetischen Energie, der nicht durch das $T_S[\rho]$ -Funktional beschrieben werden kann, wird durch das Austausch-Korrelations-Energiefunktional $E_{xc}[\rho]$ abgedeckt, welches als Austausch-Korrelations-Potential V_{xc} innerhalb des effektiven Potentials V_{eff} berücksichtigt wird.

$$V_{xc}(r) = \frac{\partial E_{xc}[\rho]}{\partial \rho(r)}$$

Wenn das *exakte* Austausch-Korrelations-Energiefunktional E_{xc} bekannt wäre, so würden die Energieeigenwerte ε_i entsprechend dem Koopman-Theorem im Hartree-Fock-Verfahren den Ionisierungsenergien der besetzten Orbitale entsprechen. Allerdings besteht das Problem der Dichtefunktionaltheorie nun genau in dem Punkt, dass das *exakte* Austausch-Korrelations-Energiefunktional E_{xc} *nicht* bekannt ist. Wäre dem so, dann könnte mit der Dichtefunktionaltheorie die gesamte Elektronenkorrelation erfasst werden und damit die *exakte* Energie eines Systems berechnet werden. Aufgrund dieser Unkenntnis kommt den KS-Orbitalen im Allgemeinen auch nicht der gleiche Informationsgehalt wie den Hartree-Fock-Orbitalen zu. [28]

Lokale Dichtefunktionale

Der Schlüsselpunkt in der Dichtefunktionaltheorie besteht also darin das Austausch-Korrelations-Energiefunktional E_{xc} möglichst gut zu beschrei-

ben. Der allgemeine Ansatz sieht eine Trennung des Austausch-Funktional E_x vom Korrelations-Funktional E_c vor

$$E_{xc} = E_x + E_c.$$

Im allgemeinen Fall wird für den Spin α und den Spin β eine unterschiedliche Dichte angenommen. Wird weiterhin angenommen, dass die Elektronendichte durch ein homogenes Elektronengas beschrieben werden kann, gelangt man zur *Local Spin Density Approximation* (LSDA). Für ein geschlossenschaliges System sind die α -Spindichte ρ_α und die β -Spindichte ρ_β identisch, dieses wird mit der *Local Density Approximation* (LDA) beschrieben.

Das Austauschfunktional wird nach einem Formalismus von Block [29] und Dirac [30] definiert, welches von Slater 1951 für die X_α -Methode geringfügig variiert wurde.⁶

$$E_{X_\alpha}^S[\rho] = -\frac{3}{2}\alpha C_x \rho^{\frac{1}{3}}.$$

Das Korrelationsfunktional $E_c^{VWN}[\rho]$ für die LDA-Methode wurde von Vosko, Wilk und Nusair [31] 1980 durch *Monte-Carlo*-Simulationen an einem homogenen Elektronengas entwickelt. Außer diesem Korrelationsfunktional wurden noch vier weitere Funktionale von Vosko, Wilk und Nusair in der gleichen Arbeit entwickelt. Das VWN5-Korrelationsfunktional stellt dabei eine an das VWN3-Korrelationsfunktional angepasste Fitfunktion dar. Aufgrund der einfacheren Implementierung und weil es nur sehr geringe Abweichungen vom VWN3-Funktional geben sollte, schlagen die Autoren das VWN5-Korrelationsfunktional zur Benutzung in Rechenprogrammen vor. Diese Bemerkung in der Originalpublikation scheint der Grund dafür zu sein, weshalb in verschiedenen quantenchemischen-Rechenprogrammen manchmal das VWN3 bzw. das VWN5 bei der Anforderung des

⁶Bei der X_α -Methode wird die Korrelationsenergie vollständig vernachlässigt

VWN-Funktionalen verwendet werden. Diese Uneinheitlichkeit wäre nicht besonders bemerkenswert, wenn es nicht doch zu unterschiedlichen Ergebnissen bei Verwendung des einen oder des anderen VWN-Korrelationsfunktionals kommen würde, vgl. Seite 165 in [4] und [32].

Durch Kombination des $E_{X\alpha}^S[\rho]$ -Funktionals, mit $\alpha = \frac{2}{3}$, mit dem $E_c^{VWN}[\rho]$ -Funktional gelangt man zum SVWN-Austausch-Korrelations-Funktional.

Gradientenkorrigierte DFT-Methoden

Bei der LDA-Methode wird ein homogenes Elektronengas angenommen. Diese Näherung wird durch die Anwendung eines *Gradienten* ∇ auf die Dichte ρ korrigiert – *inhomogene* Elektronendichten lassen sich damit besser erfassen. Die Methode ist als *Generalized Gradient Approximation* (GGA) bekannt.

Dabei gilt ganz allgemein

$$E_{xc}^{GGA} = \int f(\rho, \nabla\rho) d\rho.$$

Meistens wird die LDA-Energie mit einem Term korrigiert.

$$E = E^{LDA} +_x^{korr}$$

Für die Austausch-Energie kommt häufig der *Becke88*-Korrekturterm [33], welcher mit B88 oder nur kurz B abgekürzt wird, zum Einsatz. Für die Korrelationsenergie gibt es eine große Vielzahl vorgeschlagener Korrekturterme in der Literatur. Die beiden wohl am häufigsten verwendeten sind dabei das von Lee, Yang und Parr (LYP) [34] vorgeschlagene Funktional und das P86-Funktional [35] welches von Perdew 1986 veröffentlicht wurde.

Komplette GGA-Funktionale lassen sich wie schon bei der LDA-Methode durch Kombination der Austausch- und Korrelationsfunktionale erhalten

$$E_{xc}^{GGA} = E_x^{GGA} + E_c^{GGA}.$$

Nach diesem Verfahren lassen sich das BLYP- bzw. das BP86-Funktional definieren.

Hybridfunktionale

Ein im Vergleich zur GGA-Methode anderer Ansatz zur Verbesserung der LDA-Methode wird durch die Verwendung der *exakten* Austauschenergie E_x^{exakt} aus dem Hartree-Fock-Verfahren gewählt. Innerhalb der *adiabatic connection formula* (ACF) [36] wird durch den Parameter λ die Elektronen-Elektronen-Wechselwirkung kontrolliert

$$E_{xc} = \int_0^1 \langle \Psi_\lambda | \hat{V}_{xc}(\lambda) | \Psi_\lambda \rangle d\lambda.$$

In der einfachsten Näherung wird ein linearer Zusammenhang zwischen \hat{V}_{xc} und λ angenommen. Die Austausch-Korrelationsenergie E_{xc} wird dann durch den Mittelwert der beiden Extremwerte, $\lambda = 0$ bzw. $\lambda = 1$, definiert.

$$E_{xc} \simeq \frac{1}{2} \langle \Psi_0 | \hat{V}_{xc}(0) | \Psi_0 \rangle + \frac{1}{2} \langle \Psi_1 | \hat{V}_{xc}(1) | \Psi_1 \rangle$$

Für $\lambda = 0$ wechselwirken die Elektronen nicht miteinander und daher ist die Korrelationsenergie ebenfalls *Null*. Die Austauschenergie ist in diesem Fall exakt die gleiche wie nach der Hartree-Fock-Methode.

Die von Becke vorgeschlagene *Half-and-Half* (HH)-Methode [37] kombiniert die exakten Austauschenergie, $\lambda = 0$, mit dem Austausch-Korrelations-LDA-Funktional mit $\lambda = 1$

$$E_{xc}^{HH} = \frac{1}{2} E_x^{exakt, \lambda=0} + \frac{1}{2} (E_x^{LDA, \lambda=1} + E_c^{LDA}).$$

GGAs geben im Allgemeinen bessere Ergebnisse als LDAs daher sind Erweiterungen der GGAs in Kombination mit exakter Austauschenergie E_x^{exakt} erstrebenswert. Eines der mittlerweile am häufigsten angewandten Hybrid-Austausch-Korrelations-Funktionale ist das B3-Funktional [38]

$$E_{xc}^{B3} = (1 - \alpha)E_x^{LSDA} + \alpha E_x^{exakt} + \beta \Delta E_x^{B88} + E_c^{LSDA} + \gamma \Delta E_c^{GGA}.$$

Die Parameter α , β und γ werden in Abhängigkeit vom Korrelationsfunktional an experimentelle Daten gefittet.

Leistungsmerkmale von Dichtefunktional-Methoden

Die Dichtefunktional-Methoden haben seit ihrer Implementierung in das populärste Programm-Paket *Gaussian* durch ihre oftmals hervorragende Übereinstimmung zu experimentellen Daten [39] eine Vormachtstellung, wenn es um die Anzahl der Publikationen im Vergleich zu anderen *post-Hartree-Fock*-Methoden geht, erhalten. Ein nicht zu vernachlässigender Punkt ist dabei der Skalierungsfaktor von M^4 , bei äußerst effizienter Implementierung sogar M^3 . Die Elektronen-Elektronen-Wechselwirkung ist damit in einer DFT-Rechnung mit ungefähr dem gleichen Rechenaufwand verbunden wie mit einer Hartree-Fock-Rechnung, die diese Wechselwirkung nicht berücksichtigt. Die DFT-Methode ist daher mit großem Abstand die *günstigste* Rechenmethode zur Erfassung der Elektronenkorrelation. Allerdings weiß man prinzipiell nicht wie gut die Ergebnisse eines speziellen Funktionals sind.

Das populärste Dichtefunktional B3LYP wird mittlerweile, vor allem von nicht-computerchemisch geschulten Chemikern, als Standardrechenmethode verwendet. Dieses Funktional liefert teilweise Ergebnisse, die mit denen auf Coupled-Cluster-Niveau, CCSD(T), mithalten können. [4, 5] Für geschlossenschalige organische Moleküle und Komplexe mit späten Übergangsmetallen, die eine abgeschlossene d^{10} -Elektronenkonfiguration

besitzen, liefert das *standard* B3LYP-Funktional ($\alpha = 0.2$) gute Ergebnisse, allerdings läßt die Performanz nach für Systeme, die offenschalige Übergangsmetalle enthalten. [40] In einer Studie von Reiher konnte gezeigt werden, dass durch eine Reduzierung des exakten Austausches von 20% auf 15% im B3LYP-Funktional eine Verbesserung der Ergebnisse für offenschalige Übergangsmetalle zu erreichen ist. [41]

In den gleichen Untersuchungen, in denen das B3LYP-Funktional Schwächen für einige Systeme zeigte, konnte das BP86-Funktional bessere Ergebnisse als das B3LYP liefern. Dieser Trend wurde auch in den intensiven Benchmark-Rechnungen von Fröhlich innerhalb seiner Doktorarbeit [42] herausgestellt.

1.3. Basissätze

Für die LCAO-Methode werden üblicherweise Slater-Typ-Funktionen (STO) [12] oder Gaussian-Typ-Funktionen (GTO) [43] verwendet

$$\chi_{\zeta,n,l,m}^{STO}(r, \varphi, \theta) = N_{n,l,m} Y_{l,m}(\theta, \varphi) r^{n-1} e^{-\zeta r}$$

$$u_{\zeta,n,l,m}^{GTO}(r, \varphi, \theta) = N_{n,l,m} Y_{l,m}(\theta, \varphi) r^{2n-2-l} e^{-\zeta r^2}.$$

$N_{n,l,m}$ ist ein Normierungsfaktor, $Y_{l,m}$ repräsentiert die Kugelfunktionen, r ist der Abstand zum Atomkern und θ und φ sind Polarkoordinaten.

Im Allgemeinen beschreiben STOs das Verhalten der Wellenfunktion in Kernnähe und weit davon entfernt besser als GTOs, allerdings sind die Mehrzentren-Elektronenwechselwirkungsintegrale mit STOs sehr schwierig zu behandeln.

Einzelne GTO stellen keine gute Funktion für Atomorbitale da. Allerdings stellt das aus der Kombination mehrerer GTOs resultierende GTO eine gute Näherung eines STOs dar. Man erkennt, dass bei der Verwendung von GTOs mehr Funktionen nötig sind, jedoch ist die Berechnung der Integrale trotzdem noch wesentlich schneller als für STOs.

Die Qualität eines Basissatzes steigt normalerweise mit der Anzahl der Funktionen, die für ein Atomorbital benutzt werden. Für chemische Probleme reicht meistens eine gute Beschreibung der *Valenzelektronen*, daher werden bei *split valence* Basissätzen zur Verbesserung der Basis die Valenzorbitale durch mehr Funktionen dargestellt als die kernnahen *core*-Orbitale.

Eine weitere Verbesserung - *Erhöhung der Flexibilität* - der Basis wird durch zusätzliche Funktionen mit höheren Nebenquantenzahlen erreicht. Diese Funktionen wirken polarisierend auf die Orbitale mit niedriger Nebenquantenzahl und werden daher auch als Polarisationsfunktionen P bezeichnet. Bei Systemen, in denen sich Elektronen weit vom Kern entfernt

1. Theoretische Grundlagen

aufhalten können, ist es notwendig, diffuse Funktionen mit sehr kleinen exponentiellen Faktoren zu verwenden.

1.4. Energiepartitionierungsanalyse

Das zuerst von Pauling vorgeschlagene Konzept der Elektronegativität χ [44, 45] wird schon seit langem zur Klassifizierung von chemischen Bindungen eingesetzt. „Die Elektronegativität ist ein Maß für die Stärke eines Atoms in einem Molekül, Elektronen an sich zu ziehen.“ [45] Eine kovalente Bindung liegt nach Pauling bei gleichen oder ähnlichen Elektronegativitäten der beteiligten Atome, $\chi_1 \geq \chi_2$, vor. Wenn ein großer Unterschied besteht, $\chi_1 \gg \chi_2$, so wird die Bindung als ionisch bezeichnet. Die Pauling-Skala verwendet standardisierte Werte und beinhaltet eine gewisse Willkür. Eine andere Methode zur Definition einer Elektronegativitätsskala wurde von Mulliken [46] entwickelt und basiert auf den Ionisierungsenergien und den Elektronenaffinitäten der Atome. Nach dieser Mulliken-Methode besitzen unterschiedliche atomare Hybridorbitale verschiedene Elektronegativitäten. Beiden Methoden ist allerdings gemeinsam, dass sie bestenfalls *qualitative* Aussagen über die Art einer Bindung machen können.

Ionische Bindungen sind mit elektrostatischer Wechselwirkung verbunden, kovalente Bindungen hingegen mit Orbitalwechselwirkungen. Eine auf Morokuma [47–51] und Ziegler [53–55] zurückgehende Methode zur Aufspaltung der Gesamtwechselwirkungsenergie ΔE_{int} ist die *Energiepartitionierungsanalyse* (EPA). [56–58] Mit Hilfe der EPA-Methode kann nicht nur eine *qualitative*, sondern auch eine *quantitative* Interpretation einer chemischen Bindung erfolgen. Die Einzelschritte des Verfahrens sollen im nächsten Abschnitt skizziert werden.

Innerhalb der EPA-Methode wird nicht eine Bindung zwischen den Atomen a und b , sondern ganz allgemein zwischen den Fragmenten A und B analysiert. Die Bindungsbildung zwischen den Fragmenten A und B wird in mehreren Schritten simuliert. Ausgehend von der optimierten Geometrie $A - B$ werden die Elektronendichten der Fragmente A und B – in der *eingefrorenen* Struktur wie sie in der Geometrie $A - B$ vorliegen – sepa-

rat berechnet und anschließend überlagert. Die rein klassisch berechnete elektrostatische Coulomb-Wechselwirkung der Fragmente wird im Term ΔE_{elstat} erfaßt. Die Gesamtelektronendichte dieses ersten Schrittes verletzt das Pauli-Prinzip. Um zu gewährleisten, dass keine zwei Elektronen gleichen Spins den gleichen Raum besetzen, muss die Gesamtwellenfunktion unter Einhaltung der Antisymmetrie-Bedingung renormiert werden. Dieser Energieterm wird daher auch als ΔE_{Pauli} bezeichnet. Im letzten Schritt wird die Wellenfunktion in ihre optimale Form relaxiert. Dabei wird erlaubt, dass die besetzten und die unbesetzten Fragmentorbitale, wenn sie zur gleichen irreduziblen Darstellung gehören, mischen. Die berechnete Orbitalwechselwirkung wird mit ΔE_{orb} bezeichnet. Die Stärke der EPA liegt in der Aufspaltung des ΔE_{orb} -Terms in die Energiebeiträge der verschiedenen irreduziblen Darstellungen, welche wiederum mit ganz bestimmten Orbitalwechselwirkungen in Relation gebracht werden können. Daher kann durch Analyse der ΔE_{orb} -Separation der σ -, π , und gegebenenfalls sogar δ -Anteil einer Bindung bestimmt werden.

Die Summe der gerade diskutierten Wechselwirkungen wird als ΔE_{int} ausgedrückt:

$$\Delta E_{int} = \Delta E_{elstat} + \Delta E_{Pauli} + \Delta E_{orb}.$$

Es ist zu beachten, dass die Wechselwirkungsenergie ΔE_{int} nicht mit der Dissoziationsenergie D_e gleich gesetzt werden darf. Zur Ermittlung der Dissoziationsenergie D_e muß zur Wechselwirkungsenergie ΔE_{int} die Präparationsenergie ΔE_{prep} addiert werden

$$-D_e = \Delta E_{int} + \Delta E_{prep}.$$

Die Präparationsenergie ΔE_{prep} ist durch die Energie definiert, die notwendig ist, um die Fragmente A und B in die Geometrie und den elektronischen Zustand, welchen sie im optimierten Molekül $A-B$ besitzen, zu überführen

$$\Delta E_{\text{prep}} = \Delta E_{\text{prep}}^A + \Delta E_{\text{prep}}^B.$$

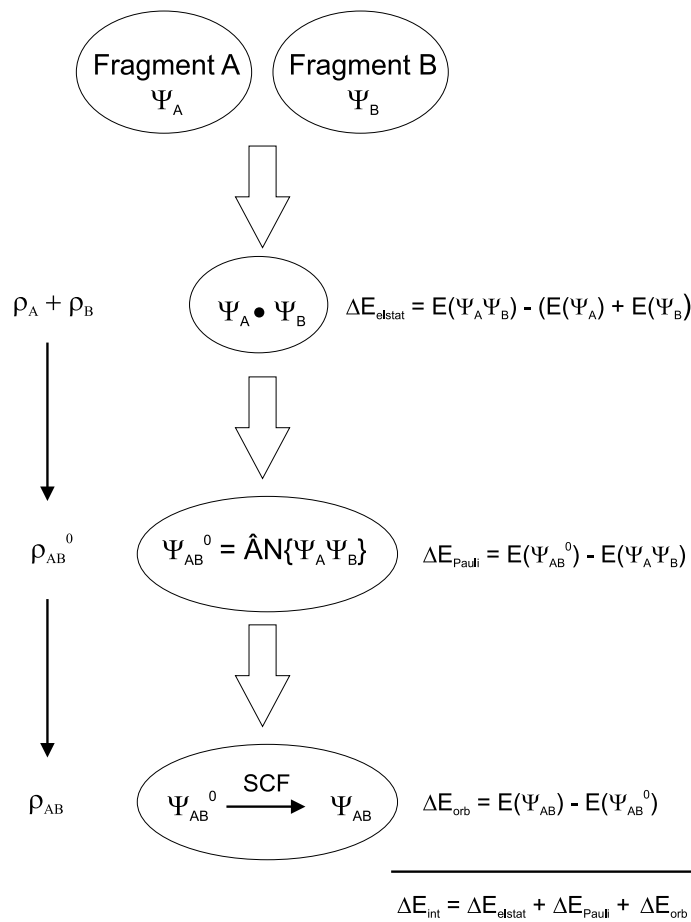


Abbildung 1.1.: Schematische Darstellung der EPA-Schritte.

2. Verwendete Methoden und Hardware

Die in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse basieren auf Dichtefunktionalrechnungen mit dem gradientenkorrigierten BP86-Funktional [33,35] in Kombination mit dem TZ2P Basissatz – eine *triple- ζ* Basis mit zwei Polarisationsfunktionen. Für die *3d*-Übergangsmetalle wurden die TZ2P+ Basen verwendet. Die „TZ2P+“- Notation bezeichnet im ADF-Programmpaket eine TZ2P Basis, welche um einen weiteren Satz d-Funktionen erweitert wurde und nicht wie man fälschlicherweise, aufgrund üblicher Basissatz-Notationen, annehmen könnte zusätzliche diffuse-Funktionen. Die Rumpfelektronen werden innerhalb dieser Basis durch die frozen-core-Näherung behandelt. Zusätzlich wurde die ZORA-Methode [59, 60] eingesetzt, um relativistische Effekte zu erfassen.

Zur Durchführung der Rechnungen diente das ADF-Programmpaket, welches auf einem lokalen, arbeitskreiseigenen Linux-Cluster verwendet wurde.

Als äußerst effiziente Arbeitsmethode hat sich aufgrund der Einschränkung der lokalen Rechenkapazität die Durchführung der Vorooptimierungen der Strukturen, einschließlich Charakterisierung der gefundenen stationären Punkte durch eine Frequenzrechnung, mit Gaussian03 [61] auf einem IBM Supercomputer des HHLR Darmstadt bzw. zwei PC-Clustern des CSC Frankfurt erwiesen. Allerdings mußte dabei darauf geachtet werden, dass das gleiche Funktional wie bei den ADF-Rechnungen eingesetzt wird. Es muß explizit die BVP86-Option angegeben werden, um das VWN5-Korrelationsfunktional [31] zu verwenden.¹ Als Basissätze wur-

¹Diese Funktionalkombination ist erst ab Gaussian03 möglich. Das standard BP86-Funktional in Gaussian benutzt das VWN3-Korrelationsfunktional [31].

den die SVP [62] bzw. TZVP [63] Basen in Abhängigkeit der Größe und Symmetrie des zu berechnenden Systems verwendet. Diese Basen liefern exzellente Strukturen, welche nur sehr wenige zusätzliche Geometrieoptimierungsschritte auf BP86/TZ2P-Niveau mit ADF benötigen. Die SVP- und TZVP-Basen wurden aus dem TURBOMOLE-Programmpaket extrahiert. Ab der vierten Reihe wurden die relativistischen Stuttgart/Dresden-ECPs [64–67]² verwendet, welche speziell für die Ahlrichs-Basen entwickelt wurden.

²effective core potential = ECP

3. Stand der Forschung

3.1. Heteroarene der Gruppe 15

Benzol und Pyridin sind dem Chemiker schon seit langem bekannt. Aus dem öligen Kondensat von komprimiertem Leuchtgas konnte Faraday 1825 eine Flüssigkeit gewinnen, die von Justus von Liebig den Namen Benzol erhielt. Bereits wenige Jahre nach der Entdeckung des Benzol konnte Anderson 1853 aus Knochenöl das Pyridin isolieren, welches ein Jahr nach der Lösung der Konstitutionsformel des Benzols durch Kekulé 1865 als *Monoazabenzol* erkannt wurde. Es konnten viele weitere Verbindungen synthetisiert werden, in denen bis zu vier Methingruppen des Benzols durch Stickstoff ersetzt wurden. Es gelang lange Zeit nicht, Elemente der dritten oder höheren Periode an die Stelle einer Methingruppe in das Benzolgerüst einzubauen.

Dieses wiederholte Scheitern der experimentellen Versuche führte zur Formulierung der klassischen Doppelbindungsregel [68–71]. Hiernach sind Elemente ab der dritten Periode unter *Normalbedingungen* nicht fähig, stabile Verbindungen mit p_{π} - p_{π} Bindungen zu bilden. Das 1966 von Märkl [72] hergestellte hochsubstituierte Phosphinin wurde damals noch als Ausnahme der Doppelbindungsregel betrachtet. Doch bereits drei Jahre später konnte das Arsaanthracen [73, 74] synthetisiert werden.

Die elegante Zinn/Arsen-Austauschreaktion von Jutzi verallgemeinerte Ashe, indem er auf analoge Weise¹ alle vier höheren, unsubstituierten Elementhomologen des Pyridins herstellen konnte: das Phosphabenzol

¹Zinn/Element-Austausch von 1,4-Dihydrostannin mit $E\text{Hal}_3$ (E = P, As, Sb, Bi und Hal = Cl, Br)

3. Stand der Forschung

Tabelle 3.1.: Chemische Verschiebungen [ppm] in den ^1NMR -Spektren von Pyridin, Phospha-, Arsa-, Stiba- und Bismabenzol [81]; Benzol: $\delta_H = 7.37$

E	$\delta_{H2,H6}$	$\delta_{H3,H5}$	δ_{H4}
N	8.29	7.38	7.75
P	8.61	7.72	7.38
As	9.11	7.83	7.53
Sb	10.94	8.24	7.78
Bi	13.25	9.80	7.8

(Phosphinin) [75], das Arsabenzol (Arsenin) [75]², das Stibabenzol (Antimonin) [76] und das Bismabenzol (Bismin) [77, 78].

Alle vier höheren Heteroarene sind unter Schutzgas stabil, allerdings neigen Stibabenzol und Bismabenzol in erhöhtem Maße zur Dimerisierung³. Das sehr reaktive Bismabenzol konnte daher zuerst nur durch das Diels-Alder-Produkt mit Hexafluoro-2-butin abgefangen werden. [77] Eine kinetische Stabilisierung des Stibabenzols und des Bismabenzols konnte durch Alkylierung in *para*-Position erreicht werden. [79] Eine Diels-Alder-Reaktion mit Hexafluoro-2-butin konnte bei allen Heteroarenen außer beim Pyridin festgestellt werden. [77] Nach der Herstellung der bis dahin für nicht existent gehaltenen Heteroarene stand nun die strukturelle Analyse [80, 81], die Beschreibung der chemischen und physikochemischen Eigenschaften [79, 80, 82–91] und die Synthese verschiedener Derivate [87, 92, 93, 95] an. In Übersichtsartikeln [68, 81, 96] finden sich zudem die präparativen Beiträge von Märkl und Jutzi, die zum Verständnis der Gruppe-15-Heteroarene beigetragen haben.

Alle Gruppe-15-Heteroarene sind planare⁴, aromatische Verbindungen. Die Aromatizität läßt sich sowohl an den gefundenen chemischen Verschie-

²sehr luftempfindlich und verfärbt sich hell-rot an der Luft

³Stibabenzol ab -70°C und Bismabenzol bereits ab -80°C

⁴Die Planarität wurde durch gemessene und *semi-empirisch* berechnete Dipolmomente [97] bestimmt.

3.1. Heteroarene der Gruppe 15

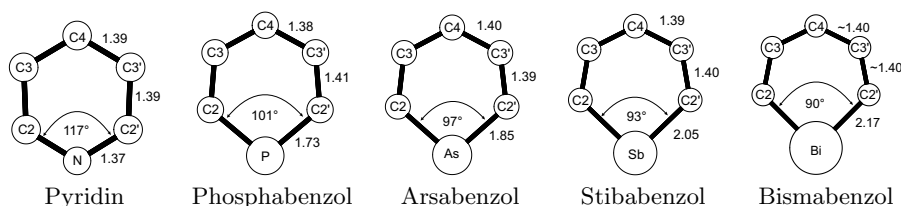


Abbildung 3.1.: Experimentelle Strukturdaten

Tabelle 3.2.: Experimentell bestimmte vertikale π -Ionisierungspotentiale (IP) und Elektronenaffinitäten (EA) von Benzol, Pyridin, Phospha-, Arsa-, Stiba- und Bismabenzol; [eV].

E	π_1 (IP-3)	π_2 (IP-2)	π_3 (IP-1)	π_1^* (EA-1)	π_2^* (EA-2)	π_3^* (EA-3)
CH	12.20 (a_{2u})	9.25 (e_{1g})	9.25 (e_{1g})	-1.12 (e_{2u})	-1.12 (e_{2u})	-4.80 (b_{2g})
N	12.6 (b_1)	10.5 (b_1)	9.7-9.8 (a_2)	-0.56 (b_1)	-1.16 (a_2)	-4.48 (b_1)
P	12.1 (b_1)	9.8-10.0 (a_2)	9.2 (b_1)	0.7 (b_1)	-0.64 (a_2)	-4.21 (b_1)
As	11.8 (b_1)	9.6-9.9 (a_2)	8.8 (b_1)	1.1 (b_1)	-0.62 (a_2)	-3.84 (b_1)
Sb	11.7 (b_1)	9.4-9.6 (a_2)	8.3 (b_1)	1.6 (b_1)	-0.60 (a_2)	-3.47 (b_1)
Bi	9.2-9.6 (a_2)	7.9 (b_1)		2.0 (b_1)		

bungen in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren als auch den C-C Bindungslängen verifizieren.

Alle C-C Bindungen der Heteroarene entsprechen der *normalen* aromatischen Bindungslänge (1.395 Å), wie sie im Benzol gefunden wird. Die C-E Bindungen sind besonders kurz (siehe Abbildung 3.1),⁵ welches ein Mehrfachbindungscharakter nahe legt.

Anhand von Photoelektronenspektren [82,84] und mit Hilfe der Elektronentransmissionsspektroskopie [89]⁶ konnten die Orbitalenergien der besetzten und untersten unbesetzten Orbitale erhalten werden.

Da die Symmetrie der Heteroarene durch den Austausch einer Methin-Gruppe im Vergleich zum Benzol von D_{6h} auf C_{2v} erniedrigt ist, findet

⁵Zum Vergleich typische E-C-Einfachbindungslängen: $(\text{CH}_3)_3\text{P}$: C-P = 1.84 Å; $(\text{CH}_3)_3\text{As}$: C-As = 1.96 Å; $(\text{CF}_3)_3\text{Sb}$: C-Sb = 2.20 Å

⁶Anionische Zustände von Molekülen können verwendet werden um Elektronenaffinitäten zu bestimmen

3. *Stand der Forschung*

eine Aufspaltung der entarteten e_{1g} - und e_{2u} -Orbitale des Benzols in b_1 und a_2 statt (siehe hierzu auch Abbildung 5.3). Im Vergleich zum Benzol liegen beim Pyridin die besetzten π -Orbitale niedriger und zusätzlich ist der HOMO-LUMO Abstand sogar etwas vergrößert. Bei den höheren Elementhomologen des Pyridins fällt auf, dass ein deutlich kleinerer HOMO-LUMO Abstand vorliegt. Die gefundene lineare Abhängigkeit der Ionisierungsenergie der b_1 -Orbitale der Heteroarene mit den atomaren Ionisierungsenergien bestätigt die Beteiligung der Heteroatome an den delokalisierten π -Orbitalen der Heteroarene.

3.1.1. Zusammenfassung der experimentellen Ergebnisse

Aufgrund der experimentellen Befunde zu den Gruppe-15-Heteroarenen lassen sich diese in drei Gruppen gliedern:

1. Das *Pyridin*, welches in seinen chemischen Eigenschaften mehr dem Benzol als den übrigen Gruppe-15-Heteroarenen entspricht. Allein beim Pyridin ist das *freie* Elektronenpaar das höchste besetzte Orbital, welches somit für die Vielzahl der vom Benzol unterschiedlichen Reaktivitäten verantwortlich gemacht werden kann. Außerdem läßt sich eine starke Basizität nur beim Pyridin feststellen. [86, 87, 90]
2. Das *Phospha-* und *Arsabenzol*. Diese beiden Heteroarene zeigen chemische Reaktivitäten, welche man von aromatischen Verbindungen nicht erwartet. Sie sind unbegrenzt unter Schutzgas haltbar. Sowohl in Lösung als auch in der Gasphase wurde nur eine sehr geringe Protonenaffinität festgestellt. [86, 90]
3. Das *Stiba-* und *Bismabenzol*. Die kinetische Instabilität unterscheidet diese beiden Elementhomologen des Pyridins von den übrigen Verbindungen.

3.2. Übergangsmetall-Komplexe der Heteroarene

Die ambidenten Ligandeneigenschaften der Gruppe-15-Heteroarene sind seit der Entdeckung der höheren Elementhomologen des Pyridins Gegenstand zahlreicher Forschungsarbeiten. Um die Natur der Bindung der Heteroarene zu Übergangsmetallen auf fundamentale Wechselwirkungen zurückführen zu können, ist es notwendig, Komplexe zu studieren, die unsubstituierte Liganden enthalten, und wenn möglich, homoleptisch aufgebaut sind. Aufgrund dieser großen Einschränkung gibt es nicht viele Komplexe, die diesen Kriterien gerecht werden (siehe Tabelle 3.3).

Demgegenüber wurden zahlreiche Komplexe mit Pyridin- und Phosphabenzolderivaten als Liganden hergestellt. Einige nicht-homoleptische Arsenbenzolkomplexe sind bekannt. Über Stibabenzol- und Bismabenzolkomplexe wurde bisher nicht berichtet, was zum großen Teil durch ihre geringe Stabilität begründet werden kann.

Tabelle 3.3.: Bekannte homoleptische η^1 - und η^6 -Heteroarenekomplexe, ML_x^E , $L=EC_5H_5$ mit $E = N, P, As, Sb, Bi$.

Gruppe	4	5	6	7	8	9	10
3d-N	-	-	$(\eta^1-CrL_6^N)^a$ [98]	-	$(\eta^1-FeL_6^{N +2})^c$ [99]	-	-
	-	-	$\eta^6-CrL_2^N$ [100]	-	-	-	-
3d-P	-	-	$\eta^1-CrL_6^P$ [101]	-	$\eta^1-FeL_5^P$ [102]	-	$\eta^1-NiL_4^P$ [103]
	-	$\eta^6-VL_2^P$ [104]	$(\eta^6-CrL_2^P)^b$ [105]	-	-	-	-
3d-As	$\eta^6-TiL_2^{As}$ [107]	$\eta^6-VL_2^{As}$ [107]	$\eta^6-CrL_2^{As}$ [108]	-	-	-	-
4d-N	-	-	-	-	-	-	-
4d-P	-	-	$\eta^1-MoL_6^P$ [109]	-	-	-	-
4d-As	-	-	$\eta^1-MoL_6^{As}$ [111]	-	-	-	-
	-	-	$\eta^6-MoL_2^{As}$ [112]	-	-	-	-
5d-N	-	-	$(\eta^1-WL_6^N)^a$ [111]	-	-	-	-
5d-P	-	-	$\eta^1-WL_6^P$ [109]	-	-	-	-
5d-As	-	-	$\eta^1-WL_6^{As}$ [111]	-	-	-	-

^aBisher nur postuliert^bSubstituiertes Phosphabenzol^cKationischer Komplex

3.2.1. Pyridin-Komplexe

Für das Pyridin wurde eine starke Präferenz der η^1 -Koordination festgestellt. [113] Der postulierte, homoleptische η^1 -Komplex mit nullwertigem Chrom ist scheinbar nur in Lösung stabil, weil dieser bisher nicht in kristalliner Form extrahiert werden konnte. Ebenso wenig gibt es kationische Chrom- η^1 -Pyridin-Komplexe, allerdings existieren Bipyridin-Komplexe mit dreiwertigem Chrom. [159] Für Eisen konnte ein pseudo-oktaedrischer $[\text{FePy}_6]^{+2}$ -Komplex nachgewiesen werden. Nickel kommt hingegen nur in nicht-homoleptischen Komplexen mit Pyridin vor, bildet aber mit Bipyridin einen kationischen pseudo-oktaedrischen $[\text{Ni}(\text{bipy})_3]^{+2}$ -Komplex. [160]

Die Synthese des unsubstituierten homoleptischen Sandwichkomplexes Bis- $(\eta^6\text{-pyridin})\text{chrom}$ erfolgte erst 1988 durch Kokondensation. [100] Zuvor konnte eine η^6 -Sandwichstruktur nur durch Blockierung der η^1 -Funktionalität durch Substitution in *ortho*-Position erreicht werden. [114, 115] In ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren zeigen die Wasserstoff- bzw. Kohlenstoffatome in *ortho*- bzw. *meta*-Positionen noch bei -70°C identische chemische Verschiebungen, welches auf eine rasche Ringrotation hindeuten. [100] Im Kristall konnte trotz starker Fehlordnung durch Vergleich mit den Strukturparametern vom Bis(2,6-dimethyl- η^6 -pyridin)chrom für das Bis- $(\eta^6\text{-pyridin})\text{chrom}$ eine Präferenz der synclinalen und antiperiplanaren Rotationskonformation festgestellt werden.

3.2.2. Phosphabenzol-Komplexe

In der Klasse der Phosphabenzol-Übergangsmetallkomplexe sind bereits zahlreiche Verbindungen synthetisiert worden. Einen Überblick bieten die Doktorarbeit von Nowotny [106] und ein Übersichtsartikel von Le Floch und Mathey. [116, 117] Dort findet man eine große Anzahl an nicht-homoleptischen Komplexen, in denen das Phosphabenzol mitunter stark substituiert ist. Sucht man nach homoleptischen unsubstituierten Phos-

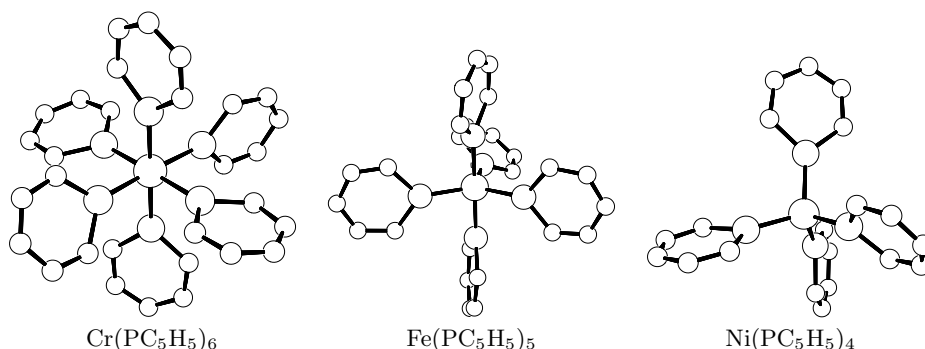


Abbildung 3.2.: Synthetisierte η^1 -Phosphabenzolkomplexe der 3d-Übergangsmetalle

phabenzolkomplexen, so ist die Anzahl deutlich geringer (siehe Tabelle 3.3).

Homoleptische Sandwichkomplexe des Phosphabenzols konnten bisher nur mit Vanadium und unter Einsatz eines substituierten Phosphabenzols⁷ mit Chrom gewonnen werden. Für den η^1 -Bindungsmodus sind Komplexe mit den Elementen der Chromgruppe [101,109], mit Eisen [102] und Nickel [103] (siehe Abbildung 3.2) bekannt. Alle genannten η^1 -Übergangsmetallkomplexe folgen streng der 18-Elektronen-Regel und nehmen im festen Zustand eine von den jeweiligen optimalen symmetrischen Strukturen abweichende unsymmetrische C_1 -Struktur ein. Der mittlere im Kristall gemessene M-E Abstand⁸ sinkt für die 3d-Übergangsmetalle von links nach rechts im Periodensystem der Elemente. Er ist innerhalb der Chromgruppe für Molybdän am längsten und erfährt für Wolfram aufgrund der Lanthanoidenkontraktion eine geringe Verkürzung im Vergleich zum Molybdän.

Eine η^6 -Sandwichkoordination konnte somit nur für frühe Übergangsmetalle bis zur Chromgruppe festgestellt werden. Ab dieser Gruppe überwiegt für die späteren Übergangsmetalle die η^1 -Koordination.

⁷2,4,6-*tert*-Butylphosphabenzol

⁸Cr-P 2.265 Å, Mo-P 2.381 Å, W-P 2.378 Å, Fe-P 2.155 Å, Ni-P 2.127 Å

3.2.3. Arsabenzol-Komplexe

Vom Arsabenzol gibt es nur sehr wenige Komplexe. Um so erfreulicher – in Hinblick auf die in dieser Arbeit angestrebten Untersuchungen – ist es, dass das Bis(η^6 -arsabenzol)chrom bereits seit 1986 bekannt ist. [108] Leider ist der Kristall fehlgeordnet und läßt keine exakte Aussage über das bevorzugte Rotamer zu. Allerdings können aufgrund der Lage der Arsen-Atome im Kristall nur die synperiplanare oder antiperiplanare Anordnung in Frage kommen. Der Cr-As-Abstand wird mit maximal 2.52 Å angegeben.

Außer dem Bis(η^6 -arsabenzol)chrom gibt es noch den gemischten Sandwichkomplex mit Benzol [108] und die η^1 - bzw. η^6 -Carbonylkomplexe mit den Übergangsmetallen der Chromgruppe. [98, 118]

Der $\text{Mo}(\eta^1\text{-AsC}_5\text{H}_5)(\text{CO})_5$ -Komplex bildet luftempfindliche, gelbe Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 64-65°C. Demgegenüber wird der $\text{Mo}(\eta^6\text{-AsC}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3$ -Halbsandwichkomplex, welcher unter anderem durch Erwärmen des η^1 -Komplexes bebildet werden kann, in Form von roten, luftstabilen, bei 109-110°C schmelzenden Kristallen erhalten. Besonders die Stabilität des η^6 -Komplexes gegenüber Sauerstoff ist hervorzuheben, da doch gerade die Reaktivität des unkoordinierten Liganden seine Handhabung schwierig macht. Daher ist das Nichtvorhandensein weiterer Arsabenzolkomplexe nicht auf deren Instabilität zurückzuführen, sondern viel mehr auf die Labilität des Ligand. So umfangreich das Wissen über Pyridin- und Phosphabenzolkomplexe ist, so wenig ist über die Reaktivität der Arsabenzolkomplexe bekannt.

Das Arsabenzol bildet mit den Übergangsmetallen der Gruppe-6 bevorzugt η^6 -Komplexe, ist aber durchaus zur η^1 -Koordination befähigt. Dies steht im Gegensatz zur Ligandeneigenschaft des Phosphabenzol, welches zwar auch unter gewissen Bedingungen η^6 -Komplexe bildet, aber eine Präferenz zur η^1 -Koordination erkennen läßt.

3.2.4. Stibabenzol-Komplexe

Die vorhergegangenen Ausführungen zur Häufigkeit von Arsabenzol-Komplexen treffen auch für die Stibabenzol-Komplexe zu. Es gibt bisher nur einen einzigen Komplex mit Stibabenzol als Liganden: der (η^6 -Stibabenzol)(tricarbonyl)molybdän-Halbsandwichkomplex. [118]

Dieser π -Komplex wurde durch eine Ligandenaustauschreaktion erhalten. Es konnten wiederum *luftstabile*, bei 106-108°C schmelzende, rotbraune Kristalle isoliert werden.

3.2.5. Bismabenzol-Komplexe

Bis heute, über dreißig Jahre nach der ersten Synthese des Bismabenzols (1972), sind noch keine Metallkomplexe bekannt geworden, in denen das höchste Elementhomologe des Pyridins als Ligand auftritt:

*Since the π -ionization potential of bismabenzene is even lower (Anmerkung: im Vergleich zum Stibabenzol), we anticipate that it should be even a stronger π base. As yet our efforts to produce **4e** (Anmerkung: η^6 -Arsabenzoltricarbonyl-molybdän-Komplex) have been frustrated by the extreme lability of bismabenzene.*

Arthur J. Ashe III; 1977 [118]

3.2.6. Zusammenfassung der experimentellen Ergebnisse

Die bisherigen experimentellen Ergebnisse zeigen folgende Tendenzen der Komplexstabilitäten auf:

1. Die Stabilität der η^6 -Komplexe nimmt für die erste Übergangsmetallreihe von links nach rechts im Periodensystem der Elemente ab.
2. Der Trend für die Stabilität der η^1 -Komplexe der ersten Übergangsmetallreihe ist dem Trend der η^6 -Koordination gegenläufig und nimmt zu den späteren Elementen hin zu.
3. Die Präferenz eines Bindungsmodus in Relation zum Heteroatom läßt sich aktuell nur anhand der vorliegenden Komplexe mit Metallen der Chromgruppe bestimmen, weil hier Komplexe bis zum Arsabenzol hergestellt werden konnten. Die höheren Elementhomologe des Pyridins zeigen eine zunehmende Tendenz zur Ausbildung von η^6 -Sandwichkomplexen.

4. Zielsetzung

In der Einleitung wurden die bisherigen Erkenntnisse über die Komplexchemie der Heteroarene aufgezeigt. Dabei sind *horizontale* Trends zur Stabilität der Heteroarenkomplexe mit Elementen der ersten Übergangsmetallreihe und *vertikale* Trends der Komplexstabilität in Bezug auf das jeweilige Heteroatom der Gruppe 15 festgestellt worden.

In dieser Arbeit soll untersucht werden, ob es *vertikale* Trends der Komplexstabilität innerhalb einer Übergangsmetallgruppe gibt. Besonderes Augenmerk soll den Heteroarenkomplexen mit Elementen der Chromgruppe zukommen. Zum einen liegen hier – bis einschließlich zum Stibabenzol – experimentell isolierte Komplexe vor, mit denen die theoretisch berechneten Strukturen verglichen werden können. Zum anderen kommen die η^6 -Komplexe mit dieser Übergangsmetallgruppe dem Standardsandwichkomplex – Chrombisbenzol – am nächsten und erlauben daher einen einfachen Vergleich.

Bisherige theoretischen Arbeiten haben sich der Frage nach der Aromatizität der Heteroarene gewidmet. [97,119–122] Eine systematische Einordnung der elektronischen Eigenschaften der schwereren Heteroarene liegt bisher nicht vor. Den Eigenschaften des Stiba- bzw. Bismabenzols soll aus diesem Grund besondere Aufmerksamkeit gewidmet werden, weil für diese beiden Verbindungen nur wenige bis keine experimentellen Befunde und keine theoretischen Arbeiten vorliegen.

Der η^1 -Bindungsmodus der Heteroarene soll anhand einfacher Modellverbindungen untersucht werden. Dazu dienen Lewis-Säure-Base-Addukte, in denen die Heteroarene mit einer Bor-Verbindung als Lewis-Base „reagieren“. In diesem Abschnitt soll die potentielle Fähigkeit der Heteroarene,

4. Zielsetzung

sowohl als σ - als auch als π -Donor aufzutreten, untersucht werden. Als Vergleich dient der Carbonyl-Ligand, CO, weil die Heteroarene prinzipiell zur gleichen Ligandenklasse wie das CO gehören.

Bevor die η^1 -Komplexe mit den Übergangsmetallen der Chromgruppe, $M(\eta^1\text{-EC}_5\text{H}_5)_6$, untersucht werden, findet eine Diskussion der $M(\text{CO})_6$ Komplexe dieser Metalle statt.

Außerdem wird ein Vergleich zu den η^1 -Komplexen der Nickelgruppe, $(\eta^1\text{-EC}_5\text{H}_5)_4M$, durchgeführt. Um homoleptische, neutrale Komplexe zu erhalten, wird für die Metallatome eine Oxidationsstufe von Null angenommen. Auch hier werden die entsprechenden Tetracarbonyl-Komplexe zuvor behandelt.

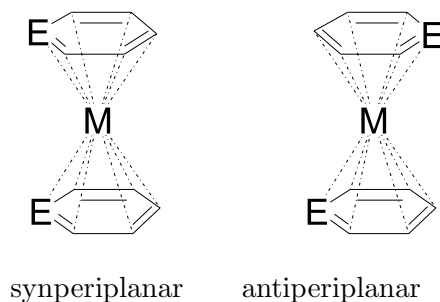


Abbildung 4.1.: Schematische Darstellung der syn- und antiperiplanaren Rotamere.

Die Untersuchung der η^6 -Komplexe wird einen zweiten großen Teil der Arbeit darstellen. Die Komplexe der Chromgruppe, $(\eta^6\text{-EC}_5\text{H}_5)_2M$, werden hier ebenfalls zum Hauptgegenstand der systematischen Untersuchung. In diesem Abschnitt sollen die beiden experimentell gefundenen bevorzugten Rotamere, synperiplanare und antiperiplanare Stellung der Heteroarene, untersucht werden. Zumindest für das Arsabenzol wurde experimentell eine Bevorzugung der synperiplanaren Konformation festgestellt. Wodurch dieser stabilisierenden Effekt begründet werden kann, soll quantenchemisch untersucht werden. Hierbei werden auch die gemischten Tricarbonyl- η^6 -Heteroarene-Komplexe, $(\eta^6\text{-EC}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3M$, diskutiert, um

durch den Vergleich der Bindungsstärke der Heteroarene an das $M(\text{CO})_3$ -Fragment im Vergleich zum homoleptischen Heteroarensandwichkomplex den synperiplanaren Effekt der Heteroatome abschätzen zu können. Eine explizite Bestimmung der Rotationsbarriere bzw. eine Untersuchung der Energiehyperfläche der verschiedenen Rotamere in Abhängigkeit des Zentralatoms und des Heteroatoms wird nicht erfolgen. Eine indirekte Diskussion zur Rotationsbarriere wird allerdings auf Grundlage der unterschiedlichen Stabilitäten der untersuchten synperiplanaren bzw. antiperiplanaren Konformation stattfinden.

Abschließend wird eine Zusammenfassung gegeben und desweiteren Anregungen für weiterführende Untersuchungen präsentiert.

Teil II.

Ergebnisse

5. Heteroarene (EC_5H_5 mit $\text{E} = \text{N, P, As, Sb, Bi}$)

5.1. Eigenschaften der Heteroarene

Bevor die verschiedenen Bindungsmodi der Heteroarene in Komplexverbindungen mit Übergangsmetallen diskutiert werden, sind zunächst einmal grundlegende strukturelle und elektronische Eigenschaften der Gruppe 15 Heteroarene zu diskutieren.

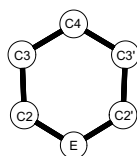


Abbildung 5.1.: Nummerierung der Atome in den Heteroarenen.

Die berechneten Geometrieparameter der Heteroarene weisen eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten auf, welche aus Mikrowellenspektren gewonnen wurden (siehe Tabelle 5.1). Hervorzuheben ist, dass die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungslängen kaum vom Heteroatom abhängig sind, welches den aromatischen Charakter dieser Verbindungen unterstreicht. Die kontinuierliche Verkürzung beim Übergang N,P,As,Sb,Bi der C2-C3 Bindung bzw. die Verlängerung der C3-C4 Bindung ist zwar auffällig. Weil die beobachtete Änderung im sub-Pikometerbereich liegt, ist diese aber nicht diskutierbar.

In Tabelle 5.2 sind die experimentellen und berechneten Dipolmomente gegenübergestellt. Experimentell konnte die Richtung des Dipols nicht bestimmt werden, sondern nur der Betrag des Gesamtdipolmoments. In theoretischen Rechnungen können die drei Komponenten des Dipolvek-

5. Heteroarene (EC_5H_5 mit $E = N, P, As, Sb, Bi$)

Tabelle 5.1.: Experimentelle und berechnete Bindungslängen und Winkel von EC_5H_5 mit $E = N, P, As, Sb, Bi$; C_{2v} -Symmetrie; BP86/TZ2P; experimentelle Daten in Klammern. ^a [123]; ^b [81].

	N ^a	P ^b	As ^b	Sb ^b	Bi ^b
E-C2	1.342 (1.338)	1.748 (1.730)	1.869 (1.850)	2.068 (2.050)	2.162 (2.170)
C2-C3	1.397 (1.394)	1.393 (1.410)	1.390 (1.390)	1.388 (1.400)	1.386 (1.400)
C3-C4	1.395 (1.392)	1.398 (1.380)	1.400 (1.400)	1.403 (1.390)	1.405 (1.400)
C2-E-C6	116.9 (116.9)	99.9 (101.0)	96.8 (97.0)	92.1 (93.0)	89.8 (90.0)

Tabelle 5.2.: Berechnete und experimentelle Dipolmomente der Heteroarene, NPA-Ladungen der Heteroatome, NAO-Besetzungszahlen der p-Orbitale und Wiberg-Bondindices (WBI), C_{2v} -Symmetrie; BP86/TZVP Niveau; Dipolmomente in [D] und Ladungen in [e].

Experimentelle Daten in Klammern ^a [123], ^b [80], ^c [83]. ^dNAO-Besetzungszahl.

	N	P	As	Sb	Bi
μ	-2.294 (2.22 ±0.01) ^a	-1.555 (1.54 ±0.02) ^b	-1.080 (1.10 ±0.04) ^c	-0.525 -	0.354 -
q(E)	-0.38	0.60	0.66	0.84	0.86
NAO[p _x] ^d	1.15	0.92	0.92	0.90	0.90
NAO[p _y] ^d	1.17	0.67	0.64	0.58	0.59
NAO[p _z] ^d	1.65	1.22	1.11	0.99	0.87
WBI(E-C2)	1.45	1.35	1.32	1.25	1.22

tors (x,y,z) aufgespalten werden. Deshalb ist es möglich, bei bekannter Orientierung eines Moleküls im Raum auch die Richtung des Dipolmoments und nicht nur den Betrag anzugeben. Die Heteroarene wurden mit C_{2v} -Symmetrie berechnet, deshalb liegen das Heteroatom und das C4-Kohlenstoffatom auf der Hauptdrehachse (z). Infolgedessen kann auch die Richtung der z-Komponente und somit des Gesamtdipolmoments angegeben werden, denn sowohl die x- als auch y-Komponente sind *Null*.

Semi-empirische [97] und Hartree-Fock-Rechnungen [124] mit einer minimalen Basis deuteten darauf hin, dass die Polarität von Pyridin, Phosphabenzol und Arsabenzol trotz der geringeren Elektronegativität von Phosphor und Arsen im Vergleich zum Kohlenstoff in Richtung des Heteroatoms weist. Die in dieser Arbeit berechneten Dipolmomente zeigen für Pyridin, Phosphabenzol und Arsabenzol eine sehr gute Übereinstimmung mit dem Experiment. Daher kann auch angenommen werden, dass der späte Vorzeichenwechsel des Dipolmomentes von Stibabenzol zu Bismabenzol korrekt ist.

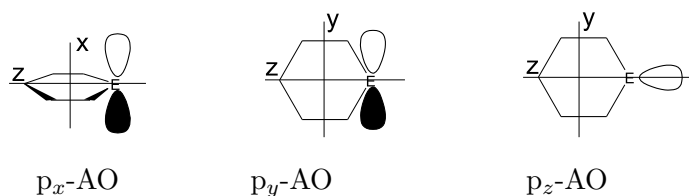


Abbildung 5.2.: Schematische Darstellung der p-Orbitale des Heteroatoms im Heteroarene.

Die aufgrund experimenteller Befunde vorgenommene Einteilung der Heteroarene in drei Gruppen zeigt sich wiederum in den berechneten Ladungen. Entsprechend der Elektronegativitäten¹ erwartet man einen Vorzeichenwechsel der Partiaalladung von Pyridin zum Phosphabenzol. Das Arsen im Arsabenzol besitzt eine ähnliche Partiaalladung wie das Phosphor im Phosphabenzol und die schwereren Homologen der 5. und 6. Reihe zeigen wiederum ähnliche Ladungen.

Noch auffälliger ist diese Einteilung in den Orbitalbesetzungen der p-Orbitale (p_x, p_y, p_z)² des Heteroatoms zu beobachten (siehe Tabelle 5.2 und Abbildung 5.2). Die Wiberg-Bondindizes bestätigen diese Einteilung ein

¹Elektronegativitäten nach Pauling [45]: C: 2.55, N: 3.04, P: 2.19, As: 2.18, Sb: 2.05, Bi: 2.02

²Die Bezeichnung $p_{x,y,z}$ basiert auf der Orientierung der Orbitale im Heteroarene (C_{2v} -Symmetrie), wobei die Hauptdrehachse (z) durch E und C₄ geht. Alle Atome liegen auf einer Ebene (y-z). Die x-Achse steht senkrecht auf der Molekülebene.

weiteres Mal und den abnehmenden Doppelbindungsanteil für die schwereren Heteroatome.

Die über Ionisierungsenergien und Elektronenaffinitäten experimentell bestimmten Orbitalenergien der Heteroarene, genauer die Energien der π -Orbitale und des einsamen Elektronenpaars, sind stark vom Heteroatom abhängig (siehe Seite 35). Im Folgenden sollen die anhand von DFT-Rechnungen erhaltenen Kohn-Sham-Orbitale diskutiert werden.

Der Austausch einer Methin-Gruppe im Benzol durch eine Element der Gruppe 15 führt zur Aufspaltung der entarteten π -Orbitale, weil die D_{6h} -Symmetrie des Benzol auf C_{2v} in den Heteroarenen erniedrigt wurde und die π -Elektronegativität vom Kohlenstoff sich von den Heteroatomen unterscheidet [120, 122]. Schematisch ist die Absenkung der Orbitalenergien für Pyridin im Vergleich zum Benzol in der Abbildung 5.3 dargestellt.

Die Molekülorbitale sind in der Abbildung 5.4 von unten nach oben entsprechend der energetischen Reihenfolge im Pyridin geordnet. Deshalb entspricht die Reihenfolge der Orbitale für Phosphabenzol bis Bismabenzol zwar nicht der korrekten energetischen Abfolge, wie sie in Abbildung 5.5 wiedergegeben ist, jedoch lassen sich durch diese Sortierung die Orbitale gleicher Symmetrie besser vergleichen.

Die drei np -Orbitale ($p_{x,y,z}$) der Heteroatome beteiligen sich unterschiedlich an den Molekülorbitalen der Heteroarene. Das p_y -Atomorbital des Heteroatoms bildet eine σ -Bindung zu den benachbarten Kohlenstoffatomen. Das p_z -Atomorbital repräsentiert den Hauptteil des einsamen Elektronenpaars der Heteroarene und das p_x -Atomorbital kann sich potentiell an den π -Orbitalen des Heteroarens beteiligen. Aufgrund der Symmetrie der a_2 -Orbitale kann das p_x -Atomorbital des Heteroatoms nicht an diesen π -Orbitalen beteiligt sein. Das unterste bindende π -Orbital ($1b_1$) des Pyridins entspricht in seiner Form dem tiefstliegenden π -MO im Benzol. Auch die folgenden π -Orbitale des Pyridins sind den MOs des Benzols sehr ähnlich. Für die höheren Heteroarene ist ein deutlicher Unterschied

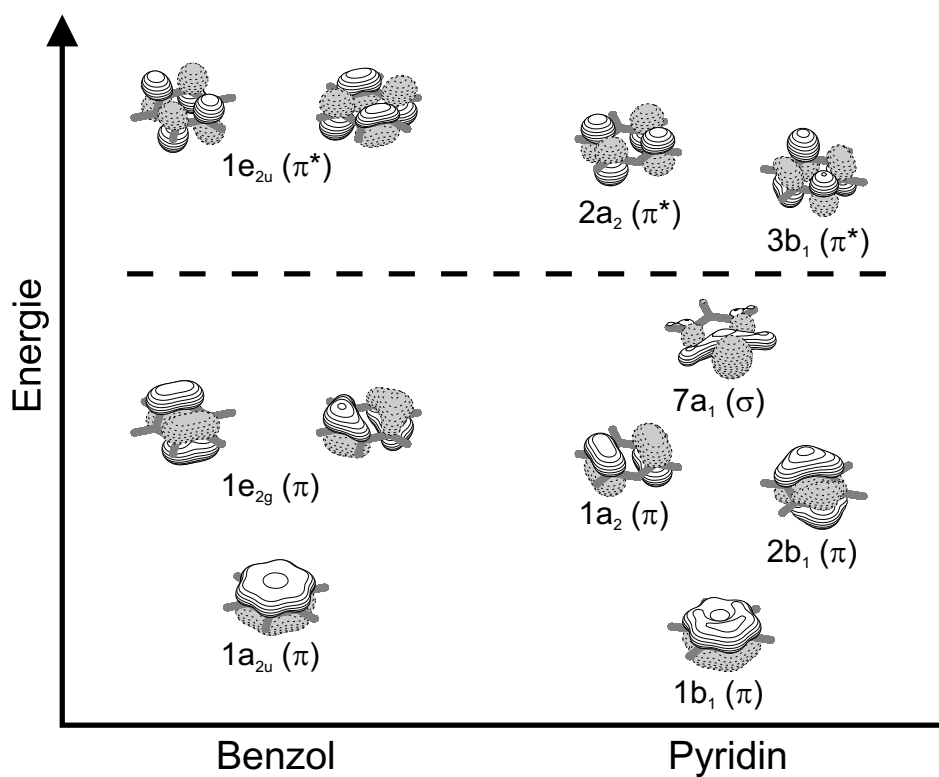


Abbildung 5.3.: Schematische Darstellung der Aufhebung der π -Orbitalentartung durch die Einführung eines Heteroatoms anstelle einer Methingruppe.

der b_1 - π -MOs im Vergleich zum Benzol feststellbar. Ab dem Arsabenzol ist praktisch keine Beteiligung des p_x -AOs des Heteroatoms am $1b_1$ - π -MO erkennbar. Der Anteil des p_x -AOs der Heteroatome an den $2b_1$ - π - und $3b_1$ - π^* -MOs ist allerdings um so größer.

5. Heteroarene (EC_5H_5 mit $E = N, P, As, Sb, Bi$)

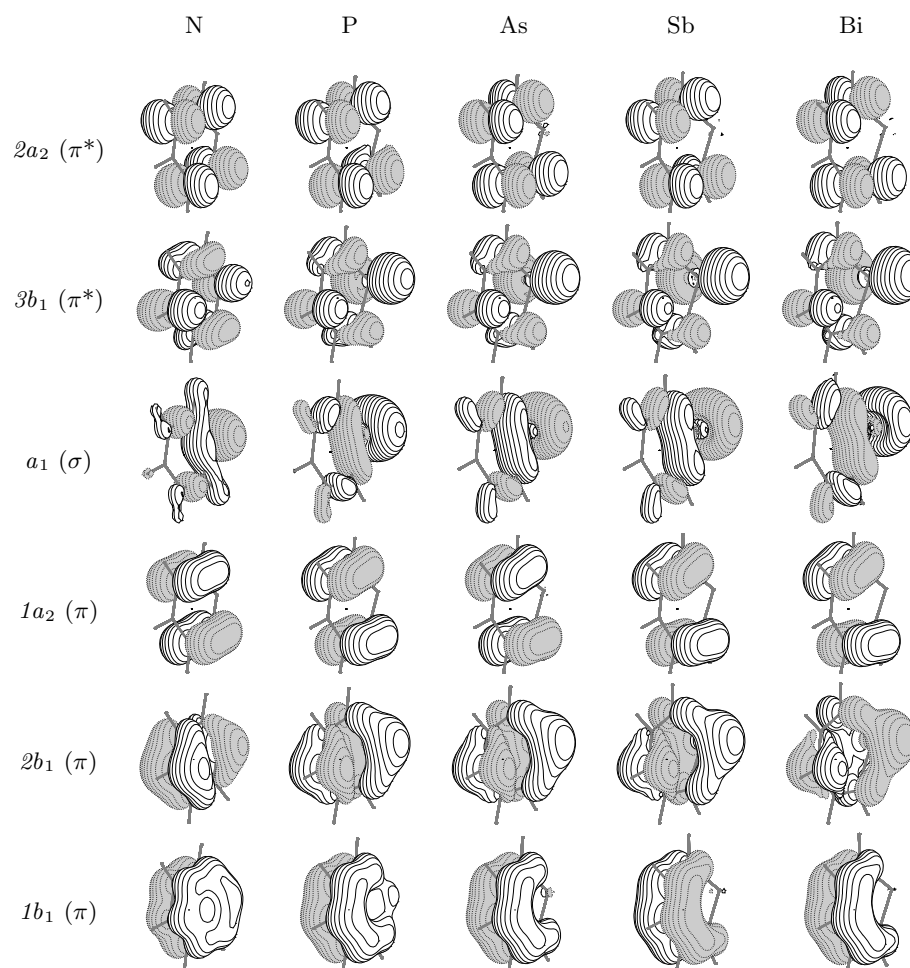


Abbildung 5.4.: Molekülorbitale der Heteroarene, EC_5H_5 mit $E = N, P, As, Sb, Bi$; BP86/TZ2P.

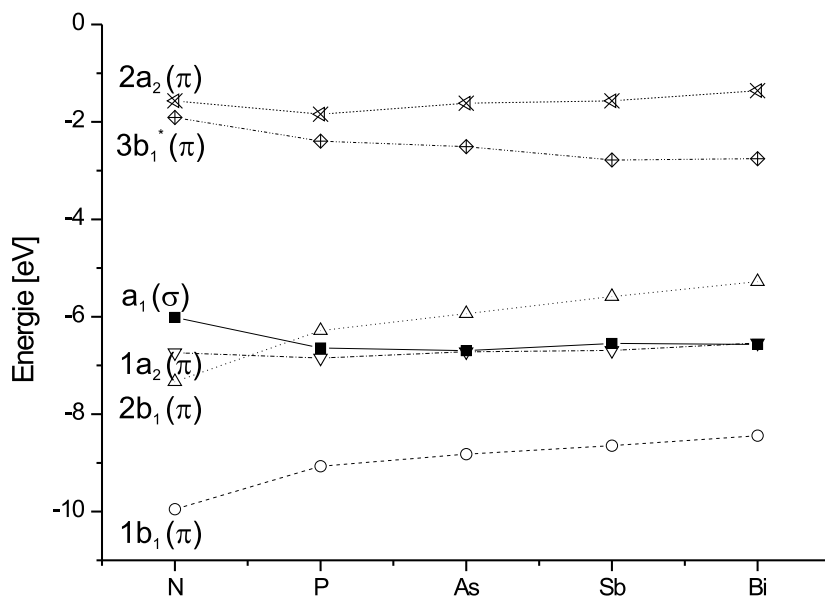


Abbildung 5.5.: Berechnete MO-Energien der Heteroarene, EC_5H_5 mit $E = N, P, As, Sb, Bi$; BP86/TZ2P; MO-Energien in [eV].

In Abbildung 5.5 sind die Kohn-Sham-Orbitale der Heteroarene entsprechend ihrer Energie aufgetragen. Obwohl die Eigenwerte der Kohn-Sham-Orbitale keine physikalische Bedeutung haben, ist der experimentelle Trend qualitativ zu erkennen. Das freie Elektronenpaar (a_1), welches im Pyridin noch das HOMO repräsentiert, sinkt beim Übergang zum Phosphabenzol energetisch ab und steigt in den höheren Heteroarenen nur geringfügig wieder an. Dieses ist durch den steigenden s- und fallenden p-AO-Anteil des Heteroatoms begründet (siehe Tabelle 5.3).

Sowohl das $1b_1$ - π - als auch das $2b_1$ - π -Orbital erfahren eine sprunghafte Energieerhöhung vom Pyridin zum Phosphabenzol und dann eine kontinuierliche, aber geringere Erhöhung der Energie. Im Fall des $1b_1$ -MOs ist

5. Heteroarene (EC_5H_5 mit $E = N, P, As, Sb, Bi$)

die Energieerhöhung durch die Aufhebung der Delokalisierung über das gesamte Molekül zu begründen. Das $2b_1$ -MO wird andererseits ab dem Phosphabenzol durch das p_x -AO des Heteroatoms dominiert und wird daher energetisch angehoben.

Die Absenkung des unbesetzten $3b_1$ - π^* -Orbitals (LUMO) ist ebenso durch die Kohn-Sham-Orbitale im Vergleich zu den experimentell bestimmten Orbitalenergien (siehe Seite 35) gut wiedergegeben. Die kontinuierliche Aufhebung der Entartung der π -Orbitale, welche im Benzol vorhanden ist, wird durch die Dichtefunktionaltheorie korrekt beschrieben.

Die Energie der a_2 -Orbitale, welche aufgrund der Symmetrie keine p_x -AO-Anteile der Heteroatome haben, ändert sich erwartungsgemäß kaum.

Aufgrund der Trends der Orbitalenergien kann noch keine Aussage über den zu erwartenden Bindungsmodus (η^1 oder η^6) gemacht werden, weil der Einfluß der energetisch tiefliegenden unbesetzten π^* -MOs, welche in beiden Bindungsmodi für eine stabilisierende Rückbindung zur Verfügung stehen, nicht vorhergesagt werden kann.

Tabelle 5.3.: Prozentuale Anteile des p_x -AOs vom Heteroatom in den π -MOs und der p_z - und s -AOs im einsamen Elektronenpaar der Heteroarene, EC_5H_5 mit $E = N, P, As, Sb, Bi$; BP86/TZ2P.

MO	AO	N	P	As	Sb	Bi
$1b_1$ (π)	p_x	28%	8%	7%	4%	3%
$2b_1$ (π)	p_x	29%	40%	44%	45%	45%
$3b_1$ (π^*)	p_x	28%	47%	48%	50%	51%
a_1 (σ)	p_z	57%	50%	49%	49%	40%
	s	12%	19%	14%	13%	9%

6. η^1 -Bindungsmodus

6.1. Lewis-Säure-Base-Addukte

Nachdem die elektronischen Eigenschaften der freien Heteroarene im vorhergehenden Kapitel erläutert wurden, sollen nun ihre Ligandeneigenschaften anhand von Modellkomplexen charakterisiert werden. Das ungeladene Kohlenmonoxid, CO, welches ebenfalls in die Klasse der σ, π -Donor- und π -Akzeptorliganden fällt, wird als Vergleichsligand zu den Heteroarenen verwendet.

In Übergangsmetallkomplexen führt die Summe der Hin- und Rückbindung zur Gesamtorbitalwechselwirkung. Anhand von Lewis-Säure-Base-Addukten, welche als Modellverbindungen dienen, kann eine Isolierung der σ -Donor-Wechselwirkung von den π -Wechselwirkungen, welche sowohl hin- als auch rückbindend sein können, durchgeführt werden.

6.1.1. $\text{BH}_3\text{-EH}_3$

Eine Standard-Lewis-Säure ist BH_3 , welche benutzt werden kann, um Donorstärken verschiedener Lewis-Basen gegeneinander abzuschätzen.

Als erstes soll untersucht werden, wie sich die Donorfähigkeit des freien Elektronenpaars der Elemente der Gruppe 15 in ihren Wasserstoffverbindungen unterscheiden. Zu diesem Zweck sollen die Lewis-Addukte $\text{BH}_3\text{-EH}_3$ analysiert werden.

Strukturergebnisse

In Tabelle 6.1 sind H-E-H Winkel der optimierten Elementwasserstoffverbindungen angegeben. Die Abweichung von ca. 1° zum Experiment ist sehr gering.

Tabelle 6.1.: Experimentelle und berechnete Winkel von EH_3 mit $\text{E} = \text{N}, \text{P}, \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$; C_{3v} -Symmetrie; Winkel in $^\circ$; BP86/TZ2P. Experimentelle Gasphasendaten aus ^a [125] und ^b [126].

	N	P	As	Sb	Bi
ber.	106.5	92.3	91.0	90.8	90.1
exp.	106.7 ^a	94 ^b	92 ^b	91 ^b	-

Für das BH_3NH_3 -Lewis-Addukt liegen experimentelle Strukturdaten [127] vor, welche in der Gasphase bestimmt wurden. Die Struktur des Pyridin- BH_3 -Adduktes wurde stimmt sehr gut mit den experimentellen Daten überein (siehe Tabelle 6.2). Die C-B-Bindungslänge ist deutlich kürzer als die E-B-Abstände, welches auf eine wesentlich stärkere Bindung hindeutet. Der Kohlenstoff-Bor-Abstand im CO-Addukt ist deutlich kürzer als die experimentell bestimmte Bindungslänge. Dieses ist der einzige Fall in der vorliegenden Arbeit in der die verwendete Methode scheinbar vom Experiment abweicht.

Tabelle 6.2.: Experimentelle und berechnete Bindungslängen und Winkel von CO-BH₃ und EH₃-BH₃ mit E = N, P, As, Sb, Bi; BP86/TZ2P; Bindungslängen in [Å] und Winkel in [°].

^aExperimentelle Gasphasendaten [154]

^bexperimentelle Daten [127] in Klammern (weitere berechnete und experimentelle Bindungslängen und Winkel von H₃N-BH₃: B-H = 1.2162 (1.2160±17), N-H = 1.0227 (1.0140±20), NBH = 104.89 (104.69±11), BNH = 111.24 (110.28±14)).

	CO	N	P	As	Sb	Bi
EB	1.508 (1.534) ^a	1.658 (1.658) ^b	1.940	2.076	2.308	2.487
HEH		107.6 (108.7) ^b	98.9	97.8	96.5	94.6

EPA-Ergebnisse

Die Stabilität der Lewis-Addukte nimmt zu höheren Gruppe 15 Elementen deutlich ab (siehe Tabelle 6.3). Dieses ist auf eine schwächere Wechselwirkung und nicht auf eine steigende Präparationsenergie zurückzuführen. Sowohl der repulsive Pauli-Term als auch die attraktive Orbitalwechselwirkung sind für das Phosphin betragsmäßig am stärksten. Zu den schwereren Elementwasserstoffverbindungen hin sind beide Terme abnehmend.

Die elektrostatischen Wechselwirkung ist für die ganze Reihe vom Ammoniak bis zum Bismut abnehmend. Prozentual ist dieser Term beim Ammoniak noch zu 50% an den attraktiven Wechselwirkungen beteiligt, aber zum Phosphin sind es bereits nur noch ca. 40% und zu den schwereren Homologen weiter abnehmend.

Die Donor-Stärke kann anhand des a_1 - σ -Orbital-Anteils bestimmt werden und ist für das PH_3 -Fragment betragsmäßig innerhalb der Elementwasserstoffverbindungen am stärksten, welches auf das diffusere freie Elektronenpaar am Phosphor im Vergleich zum Stickstoff und den kürzeren P-B Bindungsabstand im Vergleich zum Arsin zurückzuführen ist. Selbst für SbH_3 ist noch ein hoher Absolutwert für den σ -Anteil erkennbar. Dieser fällt erst für BiH_3 deutlich ab. Bleibt aber prozentual konstant, welches bedeutet, dass der Bindungsmodus gleich bleibt, aber die Bindung schwächer wird.

Im Vergleich zum CO ist Phosphin trotz des wesentlich größeren Bindungsabstandes nur um ca. 13 kcal/mol schwächer gebunden. Dieses kann durch das viel diffusere freie Elektronenpaar am Phosphor, welches die σ -Bindung ausbildet, begründet werden (siehe Abbildung 6.1).

Die e - π -Orbitalkomponente lässt sich als hyperkonjugative σ -(B-H)- σ^* -(E-H) Rückbindung charakterisieren. Demgegenüber ist beim CO eine π -Rückbindung der bindenden B-H-Orbitale, welche e -Symmetrie besitzen, möglich. Hier zeigt sich die hohe Akzeptorfähigkeit der π^* -Orbitale des CO, welche zwar nur ca. 30% der Gesamtorbitalwechselwirkung beträgt,

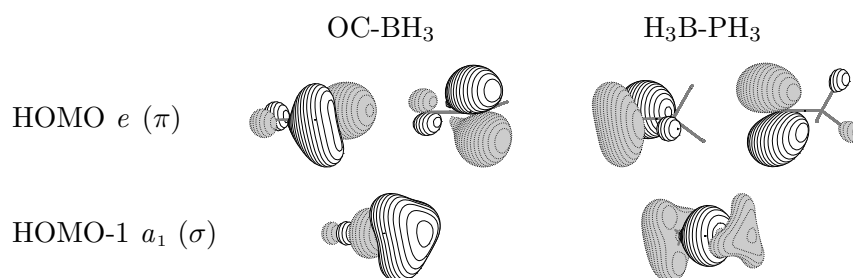


Abbildung 6.1.: σ - und π -MO-Wechselwirkung von CO und PH₃ mit BH₃; BP86/TZ2P.

aber deutlich stärker ist als die Akzeptorstärke der Elementwasserstoffverbindungen.

Für die absolute σ -Donorstärke der Elementwasserstoffverbindungen und CO läßt sich entsprechend der EPA-Ergebnisse folgende Reihenfolge feststellen: CO > P > N > As > Sb \gg Bi.

6. η^1 -Bindungsmodus

Tabelle 6.3.: EPA-Ergebnisse der Gruppe-15-Elementwasserstoff-Borwasserstoff Lewis-Säure-Base-Komplexe, $\text{EH}_3\text{-BH}_3$ mit E = N, P, As, Sb, Bi; EPA in C_{3v} -Symmetrie; BP86/TZ2P; alle Energien in [kcal/mol].

^aDie Werte in Klammern geben den Anteil an der gesamten attraktiven Wechselwirkung an.

^bDie Werte in Klammern geben den Anteil an der gesamten Orbitalwechselwirkung an.

^cMit Hilfe von Standardbildungsenthalpien berechnet [155].

^dAbgeschätzte Gasphasenwerte [150]

	CO	N	P	As	Sb	Bi
ΔE_{int}	-50.31	-44.79	-38.93	-28.86	-23.22	-12.56
ΔE_{Pauli}	151.90	107.32	113.62	89.36	73.31	47.90
$\Delta E_{\text{elstat}}^a$	-73.90	-76.63	-59.61	-44.67	-36.04	-20.99
	(36.54%)	(50.37%)	(39.07%)	(37.78%)	(37.33%)	(34.71%)
ΔE_{orb}^a	-128.31	-75.49	-92.94	-73.55	-60.48	-39.47
	(63.45%)	(49.62%)	(60.92%)	(62.21%)	(62.66%)	(65.28%)
a_1^b (σ)	-91.07	-67.87	-78.26	-63.96	-53.27	-35.14
	(70.97%)	(89.91%)	(84.20%)	(86.95%)	(88.07%)	(89.02%)
a_2^b (δ)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	(0.00%)	(0.00%)	(0.00%)	(0.00%)	(0.00%)	(0.00%)
e^b (π)	-37.24	-7.61	-14.68	-9.60	-7.21	-4.34
	(29.02%)	(10.08%)	(15.79%)	(13.05%)	(11.92%)	(10.99%)
ΔE_{prep}	13.24	12.96	12.44	10.44	7.84	3.78
D_e	37.07	31.83	26.49	18.42	15.38	8.78
D_0	34.00					
ΔH^\ominus	35.36					
ΔG^\ominus	25.27					
exp.	24.6 ^c	31.1 ^d				

6.1.2. $\text{BH}_3\text{-EC}_5\text{H}_5$

Anhand der $\text{BH}_3\text{-EC}_5\text{H}_5$ Modellkomplexe soll nun die σ -Donorfähigkeit der Heteroarene im Vergleich zu den Elementwasserstoffverbindungen untersucht werden. In den $\text{BH}_3\text{-EC}_5\text{H}_5$ Verbindungen tritt neben der σ -Hinbindung potentiell eine π -Rückbindung in das tiefliegendste π^* -Orbital ($\mathcal{3}b_1$) des Heteroarens auf. Als Vergleichsverbindung für diesen Bindungsmodus dient das Lewis-Addukt von BH_3 mit CO , weil hier eine vergleichbare Orbitalwechselwirkung zu erwarten ist.

Strukturergebnisse

Die B-N Bindung im Pyridin- BH_3 -Addukt ist im Vergleich zum Ammoniak- BH_3 -Addukt signifikant um ca. 0.05 \AA verkürzt (siehe Tabelle 6.4), welches auf eine stärkere Bindung und damit eine signifikante π -Rückbindung hindeutet. Die E-B Bindung im Phospha- bzw. Arsabenzol unterscheidet sich nur sehr gering von der entsprechenden Bindung in den Elementwasserstoff- BH_3 -Addukten. Für Stiba- und Bismabenzol tritt eine Verlängerung der E-B Bindung um 0.047 \AA bzw. 0.099 \AA auf.

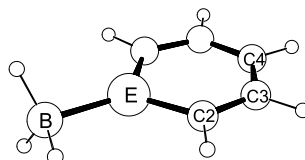


Abbildung 6.2.: Struktur von $\text{H}_3\text{B-EC}_5\text{H}_5$.

Die E-C2 Bindung verlängert sich leicht für Pyridin ($+0.01 \text{ \AA}$) im Vergleich zum freien Liganden, erfährt für Phospha-, Arsa- und Stibabenzol eine Verkürzung, aber für Bismabenzol wiederum eine Verlängerung. Der C2-E-C6 Winkel wird aufgeweitet, jedoch bleiben die übrigen C-C-Bindungen fast unverändert. In Tabelle 6.4 sind die Minimum-Strukturen

6. η^1 -Bindungsmodus

(C_1 -Symmetrie) gegeben, die einen von 180° abweichenden Winkel für B-E-C4 besitzen.

Für die EPA wurden höhersymmetrische Verbindungen auf C_s -Symmetrie optimiert. Diese zeigen selbst für Bismabenzol lediglich einen Energieunterschied von weniger als 1 kcal/mol im Vergleich zur Minimumstruktur. Die anderen Strukturparameter ändern sich mit Ausnahme des B-E-C4 Winkels nicht signifikant.

Tabelle 6.4.: Experimentelle und berechnete Bindungslängen und Winkel der BH_3 - EC_5H_5 und BH_3 -CO Lewis-Addukte; C_1 -Symmetrie; BP86/TZ2P; Bindungslängen in [Å] und Winkel in [°].

^a [154] ^b free CO: 1.136

	CO	N	P	As	Sb	Bi
E-B	1.508 ^a (1.534 ± 0.01) ^a	1.605	1.933	2.086	2.355	2.586
E-C2 (C-O)	1.143 ^b (1.135 ± 0.01) ^a	1.352	1.725	1.847	2.050	2.170
C2-C3		1.389	1.394	1.391	1.390	1.384
C3-C4		1.396	1.397	1.401	1.403	1.407
C2-E-C6		118.7	104.4	100.8	94.9	90.5
B-E-C4		177.9	178.7	178.8	178.2	136.3

EPA-Ergebnisse

Die π -Orbitalwechselwirkungen sind im CO aufgrund der Rotationssymmetrie um die Kernverbindungsachse entartet. Dies trifft für die Heteroarene nicht zu, stattdessen spalten die π -Orbitalwechselwirkungen in zwei verschiedene Komponenten, π_{\parallel} und π_{\perp} , auf (siehe Abbildung 6.3).

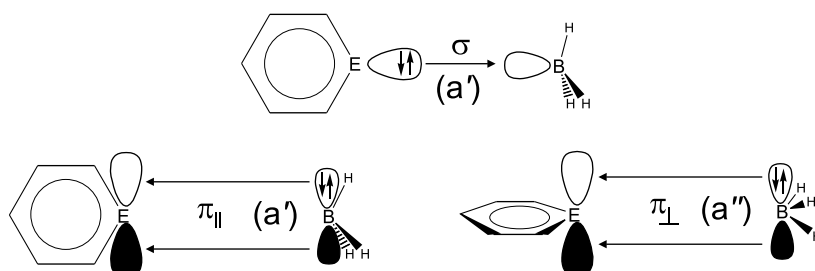


Abbildung 6.3.: Schematische Darstellung der σ - und π -Orbitalwechselwirkungen in den $\text{H}_3\text{B-EC}_5\text{H}_5$ -Lewis-Säure-Base-Addukten.

Der Trend für die Dissoziationsenergien (siehe Tabelle 6.3) ist für diese Komplexe vergleichbar mit denen der Elementwasserstoff-Borwasserstoff-Addukte. Das Kohlenmonoxid bildet einen Lewis-Komplex mit Borwasserstoff, welcher lediglich um 1.5 kcal/mol stabiler ist als der Pyridin-Komplex. Überraschenderweise ist die Gesamtwechselwirkung ΔE_{int} von Pyridin sogar geringfügig größer als die des COs. Der Stabilitätsunterschied kommt durch die Präparationsenergie zustande, welche aufgrund von Strukturänderungen im Vergleich zum freien Pyridin größer ist als im CO. Die Präparationsenergie des Pyridins ist verglichen mit den höheren Homologen am größten, welches durch die geringeren Änderungen der Strukturparameter, speziell der E-C2-Bindungslänge, in den letztgenannten begründet liegt.

Die attraktiven Wechselwirkungen, ΔE_{elstat} und ΔE_{orb} , sind in den Heteroarene-Verbindungen schwächer ausgebildet als in den Elementwasserstoff-Verbindungen. Nur im Fall des Phosphabenzols sind sie betragsmäßig

6. η^1 -Bindungsmodus

Tabelle 6.5.: EPA-Ergebnisse der $\text{BH}_3\text{-EC}_5\text{H}_5$ mit $\text{E} = \text{N}, \text{P}, \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$ und $\text{BH}_3\text{-CO}$ Lewis-Addukte; EPA in C_s -Symmetrie; BP86/TZ2P; alle Energien in [kcal/mol].

^aDie Werte in Klammern geben den Anteil an der gesamten attraktiven Wechselwirkung an.

^bDie Werte in Klammern geben den Anteil an der gesamten Orbitalwechselwirkung an.

^cMit Hilfe von Standardbildungsenthalpien berechnet [155]

Term	CO	N	P	As	Sb	Bi
ΔE_{int}	-50.31	-51.11	-38.21	-26.06	-17.80	-9.32
ΔE_{Pauli}	151.90	122.03	111.66	83.55	60.93	38.47
$\Delta E_{\text{elstat}}^a$	-73.90	-86.47	-57.44	-39.62	-27.28	-15.84
	(39.54%)	(49.94%)	(38.32%)	(36.14%)	(34.65%)	(33.15%)
ΔE_{orb}^a	-128.31	-86.67	-92.43	-69.99	-51.45	-31.94
	(63.45%)	(50.05%)	(61.67%)	(63.85%)	(65.34%)	(66.84%)
$a'^b (\sigma + \pi_{\parallel})$	-109.69	-77.67	-83.86	-64.47	-48.01	-29.94
	(85.48%)	(89.62%)	(90.73%)	(92.11%)	(93.31%)	(93.74%)
$a''^b (\pi_{\perp})$	-18.62	-9.00	-8.57	-5.52	-3.44	-2.00
	(14.51%)	(10.38%)	(9.27%)	(7.88%)	(6.68%)	(6.26%)
ΔE_{prep}	13.24	15.55	12.46	9.43	5.74	2.42
D_e	37.07	35.56	25.75	16.63	12.06	6.90
D_0	34.00					
ΔH^{\ominus}	35.36					
ΔG^{\ominus}	25.27					
exp.	24.6 ^c					

fast gleich im Vergleich zum Phosphin. Prozentual ist das Verhältnis der orbitalen und elektrostatischen Wechselwirkungen im Vergleich zu den Elementwasserstoff-Verbindungen ebenfalls fast gleichbleibend.

Die drei Hauptorbitalwechselwirkungen sind in Abbildung 6.4 dargestellt. Nimmt man an, dass die π_{\parallel} -Komponente im a' -Term wesentlich geringer ist als die π_{\perp} -Komponente, dann stellt man für die σ -Orbitalwechselwirkung fest, dass sie für Pyridin und Phosphabenzol im Vergleich zur Elementwasserstoffverbindungen möglicherweise ansteigt, aber ab dem Arsabenzol sinkt.

Die π_{\perp} -Rückbindung erfolgt von einer σ -(B-H)-Bindung in das $b_1\text{-}\pi^*$ -Orbital der Heteroarene. Für Pyridin und Phosphabenzol ist sie ungefähr

halb so groß wie im CO. Der gleich große π_{\perp} -Anteil des Phosphabenzols im Vergleich zum Pyridin kommt trotz verlängertem P-B-Abstandes aufgrund des diffuseren p_x -Orbitals am Phosphor zustande. Ab dem Arsabenzol kann die Bindungsverlängerung nicht mehr kompensiert werden, wodurch ein stetiger Abfall des a' -Terms bei den höheren Homologen zu beobachten ist. Prozentual ist der π_{\perp} -Anteil von ca. 9% für Pyridin und Phosphabenzol nicht zu vernachlässigen.

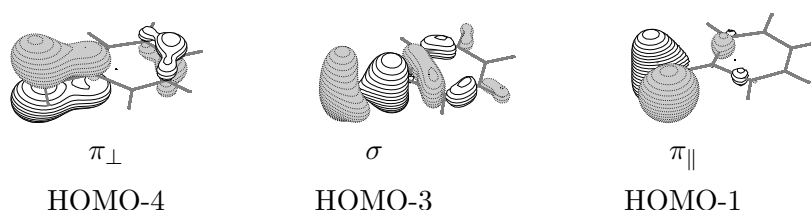


Abbildung 6.4.: MOs von $\text{H}_3\text{B-PC}_5\text{H}_5$ -Lewis-Säure-Base-Komplexes.

In Abbildung 6.5 ist die Elektronendichteveränderung, die während der Bindungsbildung stattfindet, dargestellt. Man erkennt, dass erwartungsgemäß die Dichte zwischen den Kernen P und B zunimmt. Am Phosphor findet eine Umverteilung der p_x -Dichte statt. Ausserdem ist zu erkennen, dass das Akzeptor-Orbital am Bor die Elektronendichte teilweise sehr diffus hinter dem Boratom aufnimmt.

Zusammenfassend ist festzuhalten, dass die frühen Heteroarene, Pyridin und besonders Phosphabenzol, in den $\text{BH}_3\text{-EC}_5\text{H}_5$ -Komplexen im Vergleich zum Carbonylliganden zwar eine geringere, aber immer noch eine hohe σ -Donorfähigkeit besitzen. Die π -Akzeptorfähigkeit ist zumindest in den BH_3 -Addukten deutlich geringer als im CO und für die späteren Heteroarene abnehmend.

6. η^1 -Bindungsmodus

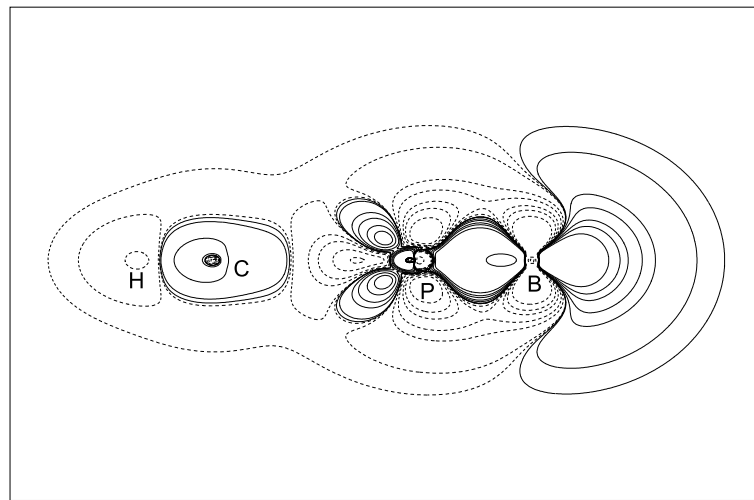


Abbildung 6.5.: Dichtedifferenzplot der Gesamtdichte minus Fragmentdichten von $\text{H}_3\text{B}-\text{EC}_5\text{H}_5$, dargestellt ist die x-z-Ebene; BP86/TZ2P. Durchgezogene Linien entsprechen einer Elektronendichte Anhäufung und gestrichelte entsprechend eine Abnahme der Elektronendichte.

6.1.3. $\text{BH}_2^+ \text{-EC}_5\text{H}_5$

In den $\text{BH}_2^+ \text{-EC}_5\text{H}_5$ -Addukten kann zusätzlich zu der σ -Donierung eine potentielle π -Donierung der Heteroarene in das unbesetzte p_x -Orbital des BH_2^+ -Fragment stattfinden. Aufgrund der C_{2v} -Symmetrie der Verbindungen kann jetzt auch der σ -Anteil störungsfrei bestimmt werden (siehe Abbildung 6.6).

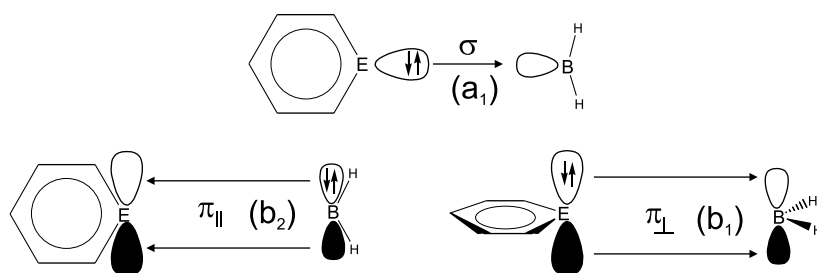


Abbildung 6.6.: Schematische Darstellung der σ - und π -Orbitalwechselwirkungen in den $\text{H}_2\text{B}^+ \text{-EC}_5\text{H}_5$ -Lewis-Säure-Base-Addukten.

Strukturergebnisse

Tabelle 6.6.: Berechnete Bindungslängen und Winkel der $\text{BH}_2^+ \text{-EC}_5\text{H}_5$ -Lewis-Addukte und von $\text{BH}_2^+ \text{-CO}$; C_{2v} -Symmetrie; BP86/TZ2P; Bindungslängen in [Å] und Winkel in [°].

^afree CO: 1.136

	CO	N	P	As	Sb	Bi
E-B	1.611	1.491	1.888	1.993	2.200	2.290
E-C2 (C-O)	1.122 ^a	1.373	1.725	1.845	2.044	2.142
C2-C3		1.380	1.388	1.385	1.384	1.379
C3-C4		1.400	1.405	1.407	1.409	1.409
C2-E-C6		120.0	108.7	104.8	98.6	95.3

Die E-B Bindungen werden, mit Ausnahme des CO-Komplexes, im Vergleich zu den neutralen BH_3 -Lewis-Addukten verkürzt (siehe Tabelle 6.6). Der C-B-Bindungsabstand im CO-Komplex verlängert sich sogar, welches

auf eine schwächere Bindung hindeutet. Für Phosphabenzol und Arsabenzol tritt die geringste Verkürzung ein. Demgegenüber tritt für Pyridin und Bismabenzol eine sehr starke Bindungskontraktion auf. Entgegen dieser Gemeinsamkeit verlängert sich für Pyridin der E-C2 Abstand, welcher für Bismabenzol sogar um ca. 0.03 Å verkürzt wird. Das Kohlenstoffgerüst ist wiederum kaum von der σ -Koordination beeinflusst, aber es kommt für alle fünf Heteroarene-BH₂⁺-Addukte zu einer Winkelaufweitung.

EPA-Ergebnisse

Für Pyridin ist die Pauli-Repulsion in dem BH₂⁺-Addukt im Vergleich zum neutralen Addukt aufgrund des verkürzten Bindungsabstand zum B-Atom um ca. 30 kcal/mol angestiegen (siehe Tabelle 6.7). Weil die P-B Bindung im entsprechenden Phosphabenzol-BH₂⁺-Addukt die geringste Kontraktion erfährt, ist der Anstieg des Pauli-Terms innerhalb der gesamten Serie am geringsten. Die klassische elektrostatische Wechselwirkung steigt in ihren Absolutwerten an, nimmt aber prozentual im Vergleich zu den neutralen Addukten ab.

Allgemein werden in kationischen Verbindungen die Orbitalenergien stark abgesenkt. Aufgrund der Absenkung des LUMOs vom BH₂⁺ im Vergleich zum BH₃ findet eine stärkere HOMO-LUMO-Wechselwirkung (σ) mit den Heteroarenen statt, welches sich im a₁-Term widerspiegelt. In diesen Verbindungen überragen die Absolutwerte der σ -Donierung bis einschließlich des Stibabenzols sogar das CO, welches durch die diffusen und somit polarisierbaren freien Elektronenpaare der höheren Heteroarene begründet werden kann. Im Fall des Pyridins ist es der kürzere Bindungsabstand im Vergleich zum CO, der die σ -Donierung um fast 20 kcal/mol begünstigt.

Durch das leere p_x-Orbital im BH₂⁺-Fragment besteht die Möglichkeit, dass Elektronendichte aus dem 2b₁- π -Orbital der Heteroarene auf das B-

Atom übertragen wird. Diese π_{\perp} -Hinbindung liegt bei den Heteroarenen zwischen 30 und 35 kcal/mol.

Dem Carbonyl-Ligand wird prinzipiell die Fähigkeit zugesprochen als π -Donor zu fungieren. Diese Eigenschaft konnte in dem Modellkomplex mit BH_2^+ nur sehr schwach festgestellt werden. Die besetzten π -Orbitale sind für eine hinbindende Orbitalwechselwirkung zu stark lokalisiert und aufgrund des elektronegativeren Sauerstoffatoms nicht in die Richtung des Bindungspartners polarisierbar. Die Gesamtwechselwirkungsenergie ΔE_{int} ist für OCBH_2^+ um ca. 20 kcal/mol stärker als im OCBH_3 . Diese ist jedoch nicht auf eine Erhöhung der attraktiven Wechselwirkungen zurückzuführen, sondern ist das Resultat der C-B-Bindungsverlängerung, welche einen deutlich kleineren repulsiven Pauli-Term bewirkt.

Die Heteroarene sind demgegenüber durchaus als π -Donorliganden zu charakterisieren. Dafür gibt es mehrere Gründe, zum einen beteiligen sich beim Pyridin beide besetzten π -Orbitale, $1b_1$ und $2b_1$ (siehe Abbildung 5.4 Seite 56) und zum anderen sind die $2b_1$ - π -Orbitale der höheren Homologen ab dem Phosphabenzol hauptsächlich am Heteroatom lokalisiert. Aufgrund des höheren p_x -Anteils des Heteroatoms ist das $2b_1$ -Orbital viel diffuser und kann leichter polarisiert werden (siehe Abbildung 6.7). Deshalb ist auch trotz Verlängerung des E-B-Abstandes keine Schwächung des Absolutwertes des b_1 - π_{\perp} -Terms feststellbar. Im Gegenteil, prozentual nimmt der b_1 -Term ab dem Phosphabenzol wieder zu. Der etwas höhere b_1 -Anteil für Pyridin im Vergleich zum Phosphabenzol läßt sich durch die Teilnahme beider besetzter b_1 - π -Orbitale im Falle des erstgenannten erklären.

Zusammenfassend läßt sich für die kationischen Modellverbindungen BH_2^+ - EC_5H_5 die stärkere ΔE_{int} im Vergleich zu den neutralen Lewis-Addukten durch den erhöhten Orbitalanteil, genauer gesagt die stärkeren σ -Donorwechselwirkungen erklären. Zusätzlich tragen die π -Wechselwirkungen unterstützend zur Orbitalwechselwirkung bei.

6. η^1 -Bindungsmodus

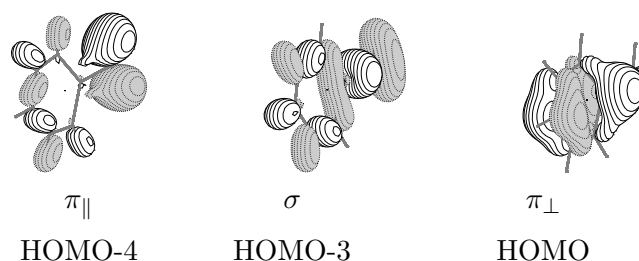


Abbildung 6.7.: MOs von $\text{H}_2\text{B}^+ - \text{PC}_5\text{H}_5$ -Lewis-Säure-Base-Komplexes.

Tabelle 6.7.: EPA-Ergebnisse von $\text{BH}_2^+ - \text{EC}_5\text{H}_5$ mit $\text{E} = \text{N}, \text{P}, \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$ und $\text{BH}_2^+ - \text{CO}$; C_{2v} -Symmetrie; BP86/TZ2P; alle Energien in [kcal/mol].

^aDie Werte in Klammern geben den Anteil an der gesamten attraktiven Wechselwirkung an.

^bDie Werte in Klammern geben den Anteil an der gesamten Orbitalwechselwirkung an.

^cLigandrelaxation.

Term	CO	N	P	As	Sb	Bi
ΔE_{int}	-70.35	-146.17	-120.87	-107.25	-96.86	-82.71
ΔE_{Pauli}	110.38	151.47	117.71	97.97	81.75	67.66
$\Delta E_{\text{elstat}}^a$	-57.01	-126.84	-67.73	-46.64	-30.00	-14.37
	(31.54%)	(42.61%)	(28.38%)	(22.72%)	(16.79%)	(9.55%)
ΔE_{orb}^a	-123.72	-170.79	-170.86	-158.58	-148.61	-136.01
	(68.45%)	(57.38%)	(71.61%)	(77.27%)	(83.2%)	(90.44%)
$a_1^b (\sigma)$	-103.64	-120.39	-129.80	-120.04	-113.53	-100.86
	(83.77%)	(70.49%)	(75.96%)	(75.69%)	(76.39%)	(74.15%)
$a_2^b (\delta) (\text{LR})^c$	0.00	-3.38	-1.63	-1.23	-0.95	-0.83
	(0.00%)	(1.97%)	(0.95%)	(0.77%)	(0.63%)	(0.61%)
$b_1^b (\pi_{\perp})$	-8.45	-36.09	-32.11	-32.00	-30.39	-31.70
	(6.83%)	(21.13%)	(18.79%)	(20.17%)	(20.45%)	(23.30%)
$b_2^b (\pi_{\parallel})$	-11.63	-10.93	-7.32	-5.30	-3.73	-2.62
	(9.40%)	(6.39%)	(4.28%)	(3.34%)	(2.51%)	(1.92%)
ΔE_{prep}	18.48	24.09	26.15	23.64	21.08	17.36
D_e	51.87	122.08	94.72	83.61	75.78	65.35

6.2. Hexacarbonyl-Komplexe der Chromgruppe

Bevor die homoleptischen, neutralen η^1 -Komplexe der Heteroarene mit den Elementen der Chromgruppe behandelt werden, soll an dieser Stelle die Qualität der verwendeten theoretischen Methode für Übergangsmetallkomplexe anhand der Hexacarbonylkomplexe der Chromgruppe ($M(\text{CO})_6$ mit $M = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) getestet werden. Außerdem werden die EPA-Ergebnisse, mit der Fragmentierung in einen Käfig aus sechs COs und das Metallatom, dieser Standardverbindungen diskutiert. Die $M(\text{CO})_6$ -Verbindungen besitzen O_h -Symmetrie und erlauben deshalb eine Differenzierung der Orbitalwechselwirkungen zwischen dem Metallzentrum und den Liganden in die verschiedenen σ - und π -Wechselwirkungen. Die η^1 -Komplexe der Heteroarene sind aufgrund der Positionen der Heteroatome *pseudo*-oktaedrisch, der Gesamtkomplex hat jedoch aufgrund der Spiegelebene $\sigma_v(yz)$ der Heteroarene T_h -Symmetrie. Die T_h -Symmetrie kann in ADF aus technischen Gründen nicht verwendet werden, welches eine Symmetrierniedrigung nach D_{2h} als nächsthöchste Symmetrie erforderlich macht, um die EPA für die Heteroarenkomplexe durchzuführen. Die EPA-Ergebnisse der Hexacarbonylkomplexe werden, um die Heteroarenkomplexe mit diesen zu vergleichen, im späteren Kapitel ebenfalls in der D_{2h} -Symmetrie angegeben. Zusätzlich wird die Bindung eines COs an ein $M(\text{CO})_5$ -Fragment untersucht, um ebenfalls später die Bindung eines Heteroarens an ein Übergangsmetall mit der des Carbonylliganden zu vergleichen.

Strukturergebnisse und CO-Schwingungsfrequenzen

Die Übergangsmetallcarbonyle bilden eine besondere Komplexverbindungs-klasse, weil sie experimentell sehr oft als Ausgangsverbindungen für weitere Umsetzungen dienen und für theoretische Untersuchungen hervorragende Modellkomplexe darstellen. Für viele Übergangsmetalle gibt es neutrale

Carbonylkomplexe, in denen das Metall mit der formalen Oxidationszahl Null vorliegt. Außerdem sind von den frühen Übergangsmetallen anionische Hexacarbonylkomplexe bekannt. [128, 129] Die späten Übergangsmetalle bilden bevorzugt *nicht-klassische* kationische Komplexe. [45, 130]

Die ausserordentlich hohe Anzahl verfügbarer experimenteller Daten zu dieser Verbindungsklasse prädestiniert die Übergangsmetallcarbonyle gewissermaßen als Benchmark-Verbindungen für theoretische Methoden. Eine Zusammenfassung der veröffentlichten DFT-Benchmark-Ergebnisse findet man in [4]. Die Metall-Kohlenmonoxid-Bindung der Hexacarbonyle kann aufgrund der O_h -Symmetrie des Komplexes besonders gut theoretisch durch das Dewar-Chatt-Duncanson-Modell [131, 132] beschrieben werden, weil die Hin- und Rückbindungen voneinander separiert werden können. Das Kohlenmonoxid kann mit dem am Kohlenstoff lokalisierten freien Elektronenpaar als σ -Donor wirken und zugleich Elektronendichte vom Metall durch $d_{\pi}-\pi^*$ -Rückbindung aufnehmen. Diese Modellvorstellung hilft beim Verständnis der gefundenen Eigenschaften dieser Komplexklasse.

Eine hinreichend korrekte Beschreibung der Metall-Kohlenmonoxid-Wechselwirkung kann nur dann erfolgen, wenn Elektronenkorrelation berücksichtigt wird. [4, 133] Mit der HF-Methode werden die M-C-Bindungslängen um ca. 0.1 Å zu lang berechnet, wohingegen in MP2-Rechnungen eine zu kurze M-C-Bindung erhalten wird. [133] In der Arbeit von Jonas und Thiel [133] wurde die Leistungsfähigkeit des BP86-Funktional im Vergleich zum Experiment und anderen DFT bzw. *ab-initio*-Methoden getestet.

An dieser Stelle sollen die in der vorliegenden Arbeit verwendeten Methoden (BP86/TZ2P und BP86/TZVP) anhand bekannter experimenteller Daten der Hexacarbonylverbindungen der Chromgruppe getestet werden (siehe Tabelle 6.8).

Die mit der Ahlrichs-Basis berechneten Bindungslängen geben fast die gleichen Ergebnisse wie die BP86/ECP2-Rechnungen [133]. Dieses ist nicht

6.2. Hexacarbonyl-Komplexe der Chromgruppe

Tabelle 6.8.: Experimentelle und berechnete Bindungslängen M-C und C-O Bindungslängen [Å] für die neutralen Hexacarbonylverbindungen der Chromgruppe, $M(\text{CO})_6$ mit $M = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$. BP86/TZVP und BP86/TZ2P. ^aNeutronenbeugungsuntersuchung [134]. ^bElektronenbeugungsuntersuchung [135]

	Cr		Mo		W	
	$R(\text{Cr-C})$	$R(\text{C-O})$	$R(\text{Mo-C})$	$R(\text{C-O})$	$R(\text{W-C})$	$R(\text{C-O})$
BP86/TZVP	1.909	1.154	2.066	1.154	2.080	1.154
BP86/TZ2P	1.905	1.152	2.062	1.152	2.060	1.153
exp.	1.914(3) ^a	1.140(2) ^a	2.063(3) ^b	1.145(2) ^b	2.058(3) ^b	1.148(3) ^b

besonders bemerkenswert, denn beide Methoden sind von triple- ζ -Niveau und verwenden relativistische ECPs. Aufgrund der ZORA-Methode werden die M-C-Bindungslängen, bei vergleichbarer Qualität des Basissatzes (TZ2P), mit ADF besser berechnet. Eine gute relativistische Methode ist erforderlich, um die Metall-Ligand-Bindung und besonders die häufig auftretende Bindungslängenverkürzung beim Übergang von 5d zu 6d-Übergangsmetallen korrekt zu beschreiben. [136] Die C-O Bindung wird im Vergleich zum Experiment bei beiden Methoden zu lang beschrieben. Allerdings ist dazu anzumerken, dass alle aktuellen Dichtefunktionale, welche die M-C Bindung gut beschreiben, fast die gleiche C-O Bindungslänge liefern. [4]

Trotz der Abweichung der berechneten C-O Bindungslängen zum Experiment werden die C-O Schwingungsfrequenzen in den Hexacarbonylkomplexen der Chromgruppe auf BP86/TZVP-Niveau in sehr guter Übereinstimmung zu experimentellen Gasphasen-IR-Messungen berechnet (siehe Tabelle 6.9). Außerdem sollte angeführt werden, dass die BP86/TZVP Rechnungen deutlich bessere Resultate für die C-O Schwingungsfrequenzen liefern als die bereits angeführte BP86/ECP2-Rechnungen. [133]

Zusammenfassend läßt sich damit feststellen, dass die in dieser Arbeit verwendeten Kombinationen aus Dichtefunktional und Basissatz sehr gute

6. η^1 -Bindungsmodus

Tabelle 6.9.: Experimentelle und berechnete C-O Schwingungsfrequenzen ν [cm^{-1}] für die neutralen Hexacarbonylverbindungen der Chromgruppe (M = Cr, Mo, W).

^aGasphasen-IR-Schwingungsspektren [137, 138].

^bBP86/TZVP

	Cr		Mo		W	
	Exp. ^a	DFT ^b	Exp. ^a	DFT ^b	Exp. ^a	DFT ^b
A _{1g}	2118.7	2106.6	2120.7	2107.2	2126.2	2105.7
E _g	2026.7	2017.0	2024.8	2014.8	2021.1	2010.7
T _{1u}	2000.4	1997.4	2003.0	1993.2	1997.6	1987.8

Ergebnisse sowohl hinsichtlich der Struktur als auch für die Schwingungsfrequenzen liefern. Besonders gut ist die Beschreibung der Lanthanoidenkontraktion durch die ZORA-Methode, wodurch auch für die später zu behandelnden Heteroarenkomplexe gute strukturelle Ergebnisse zu erwarten sind.

EPA-Ergebnisse

Zunächst soll die EPA mit der Fragmentierung in ein Metallatom und einen Käfig aus sechs Carbonylliganden behandelt werden und anschließend die Wechselwirkung eines Carbonylliganden mit einem $[\text{M}(\text{CO})_5]$ -Fragment. In Abbildung 6.8 sind die möglichen Orbitalwechselwirkungen zwischen dem Metallatom und den sechs COs schematisch dargestellt. Die Elemente der Chromgruppe besitzen in oktaedrischen Komplexen, wenn sie nullwertig vorliegen, eine Elektronenkonfiguration von $n[\text{d}_{xy} \text{d}_{xz} \text{d}_{yz}]^6[\text{d}_{z^2} \text{d}_{x^2-y^2}]^0(n+1)\text{s}^0$. Dementsprechend können das $(n+1)\text{s}$ und die nd -Orbitale d_{z^2} und $\text{d}_{x^2-y^2}$ Elektronendichte aufnehmen und die besetzten $n\text{d}_{xy}$, $n\text{d}_{xz}$ und $n\text{d}_{yz}$ Orbitale rückbindend Elektronendichte an die Liganden abgeben. Diese Wechselwirkungen sind in drei verschiedenen irreduziblen Darstellung (a_{1g} , e_g , t_{2g}) separiert (siehe Abbildung 6.8) und können daher einzeln quantifiziert werden. Die σ - und π -Wechselwirkung

6.2. Hexacarbonyl-Komplexe der Chromgruppe

der p-Orbitale des Metalls mit den Liganden wird in der irreduziblen Darstellung t_{1u} wiedergegeben.

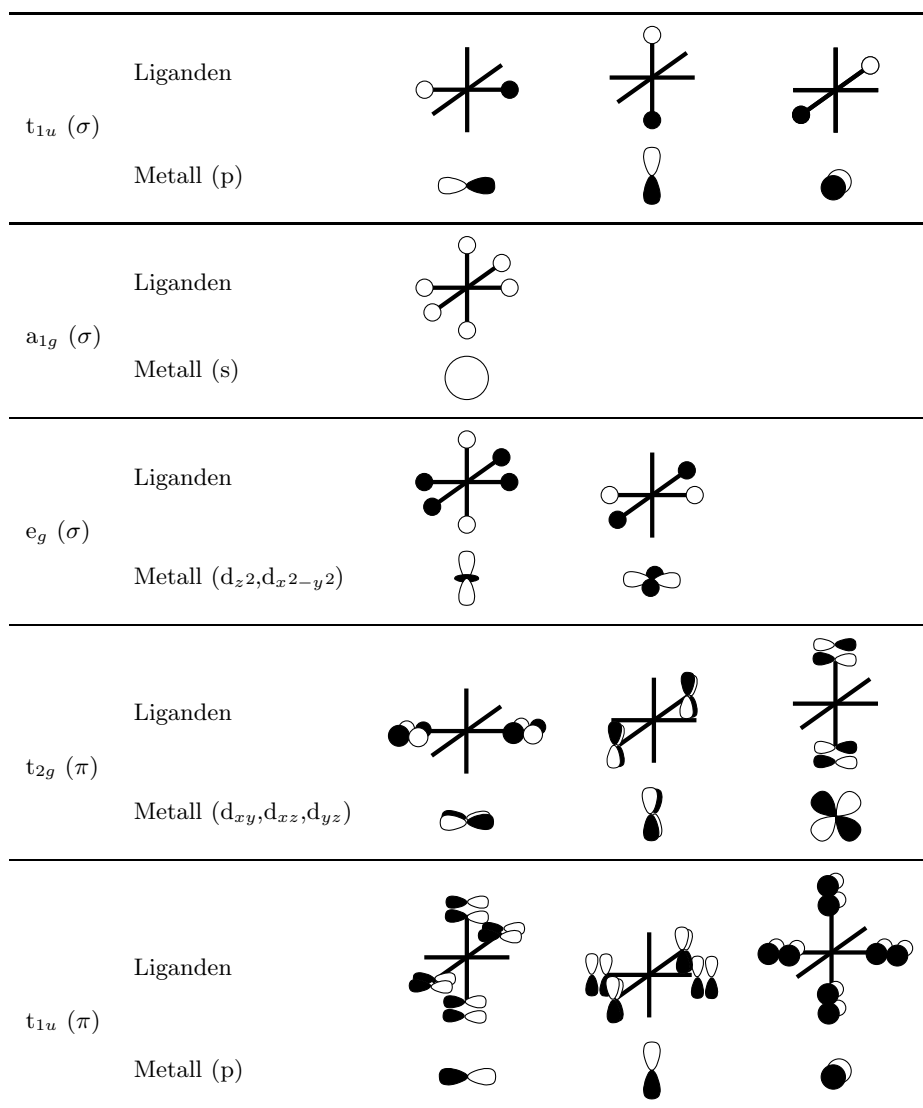


Abbildung 6.8.: Schematische Darstellung der Fragmentorbitale in unterschiedlicher Symmetrie und Bindungstyp für $M(\text{CO})_6$ in O_h -Symmetrie.

Frühere theoretische Arbeiten liegen für das $\text{Cr}(\text{CO})_6$ [52, 157, 158], $\text{Mo}(\text{CO})_6$ [52] und $\text{W}(\text{CO})_6$ [52, 156] vor. Die hier präsentierten EPA-Ergebnisse für den $\text{W}(\text{CO})_6$ stimmen bis auf geringe numerische Abweichungen mit den Ergebnissen von Frenking und Mitarbeitern [156] überein.

Die Stabilität der Komplexe steigt innerhalb der Gruppe zu den höheren Homologen an (siehe Tabelle 6.10). Dieser Trend kann nicht alleine durch eine steigende Wechselwirkung ΔE_{int} bzw. eine sinkende Präparationsenergie begründet werden. Bei alleiniger Betrachtung der Chrom- und Wolfram-Komplexe könnte dieses falsche Bild entstehen, aber im Fall des Molybdäns ist die Wechselwirkungsenergie sogar niedriger als im Chrom-Komplex. Die um ca. 0.1 Å längere Mo-C-Bindung im Vergleich zum Cr-C-Abstand, bewirkt eine um ca. 15 kcal/mol geringer Präparationsenergie für die Carbonylliganden. Ein noch größerer Energieunterschied besteht in der Anregungsenergie der Metallatome in die Elektronenkonfiguration, welche das Metall im Komplex einnimmt. Für das Molybdänatom wird die geringste Anregungsenergie aufgewendet und deshalb ist auch die Präparationsenergie für den Molybdänkomplex am geringsten.

Die geringere Wechselwirkungsenergie des Molybdäns im Vergleich zum Chrom und Wolfram kommt durch eine betragsmäßig gesunkene Orbitalwechselwirkung zustande, denn sowohl die repulsive Pauli-Wechselwirkung und die attraktive elektrostatische Wechselwirkung steigen betragsmäßig zu den schwereren Homologen an. Prozentual nimmt die Coulomb-Wechselwirkung zwar auch zu, jedoch bleibt die Orbitalwechselwirkung weiterhin dominant.

Die Donorwechselwirkung in die $(n+1)s$ - und $(n+1)p$ -Orbitale, a_{1g} bzw. t_{1u} , steigen zu den schweren Homologen sowohl in ihren Absolutwerten als auch prozentual an, jedoch sind sie insgesamt gegenüber den viel größeren Donor- und Akzeptorwechselwirkungen der nd -Orbitale vernachlässigbar. Berücksichtigt man die Entartung der t_{1u} -Orbitale, so findet man für das

6.2. Hexacarbonyl-Komplexe der Chromgruppe

Tabelle 6.10.: EPA-Ergebnisse der Hexacarbonyl-Komplexe, $M(\text{CO})_6$ mit $M = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$; EPA in O_h -Symmetrie mit der Fragmentierung in $[M]+[(\text{CO})_6]$; BP86/TZ2P; alle Energien in [kcal/mol].

^aDie Werte in Klammern geben den Anteil an der gesamten attraktiven Wechselwirkung an.

^bDie Werte in Klammern geben den Anteil an der gesamten Orbitalwechselwirkung an.

^cLigandorbitalrelaxation

^dM im Komplex (Multiplizität = 1) mit $([d_{xy} d_{xz} d_{yz}]^6 [d_{z^2} d_{x^2-y^2}]^0) s^0$.

^eGeometrie- und Orbitalrelaxation

Term	Cr	Mo	W
ΔE_{int}	-415.58	-404.49	-475.64
ΔE_{Pauli}	376.88	398.67	440.25
$\Delta E_{\text{elstat}}^a$	-303.33	-332.33	-396.95
	(38.27%)	(41.37%)	(43.34%)
ΔE_{orb}^a	-489.13	-470.84	-518.94
	(61.72%)	(58.62%)	(56.65%)
$a_{1g}^b (\sigma)$	-4.13	-6.85	-15.33
	(0.84%)	(1.45%)	(2.95%)
a_{2g}^b	0.00	0.00	0.00
	(0.00%)	(0.00%)	(0.00%)
$e_g^b (\sigma)$	-119.34	-146.97	-159.30
	(24.39%)	(31.21%)	(30.69%)
$t_{1g}^b (\text{LR})^c$	-2.09	-2.27	-2.85
	(0.42%)	(0.48%)	(0.54%)
$t_{2g}^b (\pi)$	-343.23	-289.31	-308.87
	(70.17%)	(61.44%)	(59.51%)
a_{1u}^b	0.00	0.00	-0.02
	(0.00%)	(0.00%)	(0.00%)
e_u^b	0.00	0.00	0.00
	(0.00%)	(0.00%)	(0.00%)
$t_{1u}^b (\sigma, \pi)$	-17.03	-21.61	-27.73
	(3.48%)	(4.58%)	(5.34%)
$t_{2u}^b (\text{LR})^c$	-3.30	-3.83	-4.84
	(0.67%)	(0.81%)	(0.93%)
$\Delta E_{\text{prep}} [M]^d$	156.83	117.17	129.97
$\Delta E_{\text{prep}} [L_6]^e$	41.85	25.42	25.73
ΔE_{prep}	198.68	142.59	155.70
D_e	216.90	261.90	319.94

Hexacarbonylwolfram, dass jedes einzelne 6p-Orbital energetisch nur 60% im Vergleich zum 6s-Orbitalanteil liefert. Daher sind die Valenzorbitale des Wolframs entsprechend ihrer Energiebeiträge $5d \gg 6s > 6p$ zu ordnen. Diese Reihenfolge wurde bereits zuvor allgemein für die Hexacarbonylkomplexe einiger 5d-Übergangsmetalle (Hf-Ir) festgestellt. [156] Ganz anders verhält sich das s- zu p-Orbitalverhältnis allerdings bei den beiden anderen Elementen der Chromgruppe. Beim Molybdän übt jedes 5p-Orbital eine fast gleich starke Wechselwirkung mit den Carbonylliganden aus wie das 5s-Orbital ($p/s = 1.05$). Beim Chrom liegt der p-Anteil gegenüber dem s-Anteil sogar bei 137%. Dieser Trend ist nicht vorhersagbar, denn aufgrund der Kontraktion des 6s-Orbitals des Wolframs im Vergleich zum 5s-Orbitals des Molybdäns ist die Überlappung mit den donierenden Liganorbitale geringer. Berücksichtigt man jedoch, dass das 6s-Orbital eine niedrigere Energie hat, dann ist die gefundene Reihenfolge aufgrund der stärkeren Stabilisierung zu erklären.

Die Hinbindung (e_g) steigt vom Chrom zu den beiden schwereren Homologen an. Prozentual ist die σ -Hinbindung für Molybdän und Wolfram praktisch gleich groß. Die π -Rückbindung (t_{2g}) nimmt prozentual in der Reihenfolge $Cr \gg Mo \geq W$ ab. Demzufolge nehmen die Hinbindungen innerhalb der Chromgruppe zu schwereren Homologen zu und die Rückbindungen ab. Diesen Trend kann man durch die steigende Elektronegativität der Elemente $Cr < Mo < W$ erklären.¹ Die Absolutwerte des t_{2g} -Terms scheinen diesem Trend zu widersprechen. Unter Berücksichtigung der Entartung der e_g - und t_{2g} -Orbitale gelangt man jedoch zum gleichen Ergebnis, dass der energetische Anteil eines einzelnen e_g -Orbitals gegenüber einem t_{2g} -Orbital in der Reihenfolge $Cr \ll Mo \leq W$ zunehmend ist (52%, 76%, 77%).

In der t_{1u} -irreduziblen Darstellung sind Hinbindungen in die Valenz-p-Orbitale erfaßt. Dazu gehören sowohl die σ -Donor-Wechselwirkung als

¹Elektronegativitäten nach Pauling [45]: Cr = 1.66, Mo = 2.16, W = 2.36

auch die Hinbindung durch die besetzten π -Orbitale der Carbonyl-Liganden. Für die drei Zentralmetalle steigt der t_{1u} -Term zwar zu den schwereren Homologen aufgrund der diffuseren p-Orbitale an, jedoch wird lediglich eine prozentuale Beteiligung von ca. 5% erreicht. In einer früheren Arbeit [156] konnte aufgrund der unterschiedlichen Orbitalüberlappungen der σ - bzw. π -Orbitale des CO mit den p-Orbitalen des Zentralatoms ihr Verhältnis im t_{1u} -Term annähernd bestimmt werden. Demnach ist für den Wolfram-Hexacarbonyl-Komplex der σ -Anteil ca. 2.4 mal so groß wie die π -Komponente. Die geringe Donorfähigkeit der besetzten π -Orbitale des CO wurde bereits bei den Lewis-Säure-Base-Addukten mit BH_2^+ (siehe Seite 71) festgestellt und wird in den Übergangsmetallkomplexen bestätigt.

In Hinblick auf die Untersuchungen der Heteroarene ist für den Trend der σ - und π -Orbitalwechselwirkungen ein Anstieg der erstgenannten Komponente bei gleichzeitigem Absinken der zweiten zu erwarten. Weil die Metallatome in den η^1 -Komplexen mit den Heteroarenen im gleichen Anregungszustand sind, sollte bei gleichbleibendem Heteroaren auch der gleiche Trend innerhalb der Präparationsenergien feststellbar sein. Deshalb sollte auch die Stabilität der Heteroaren-Komplexe innerhalb der Chromgruppe den gleichen Verlauf zeigen wie in den Hexacarbonyl-Komplexen, $\text{Cr} < \text{Mo} < \text{W}$.

6. η^1 -Bindungsmodus

Bei der EPA-Untersuchung der Wechselwirkung eines Carbonylliganden mit dem $M(\text{CO})_5$ -Fragment (siehe Tabelle 6.11) lassen sich einige Gemeinsamkeiten, aber auch Unterschiede im Vergleich zu den vorangegangenen Diskussionen der Wechselwirkung des Metallatoms mit den sechs Carbonylliganden feststellen.

Tabelle 6.11.: EPA-Ergebnisse der Hexacarbonyl-Komplexe, $M(\text{CO})_6$ mit $M = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$; EPA in C_{4v} -Symmetrie mit der Fragmentierung in $[M(\text{CO})_5]+[\text{CO}]$; BP86/TZ2P; alle Energien in [kcal/mol].

^aDie Werte in Klammern geben den Anteil an der gesamten attraktiven Wechselwirkung an.

^bDie Werte in Klammern geben den Anteil an der gesamten Orbitalwechselwirkung an.

Term	Cr	Mo	W
ΔE_{int}	-45.12	-43.05	-49.94
ΔE_{Pauli}	109.16	102.14	118.66
$\Delta E_{\text{elstat}}^a$	-78.98	-75.14	-89.98
	(51.19%)	(51.75%)	(53.28%)
ΔE_{orb}^a	-75.30	-70.04	-78.62
	(48.80%)	(48.24%)	(46.71%)
a_1^b (σ) ($[M(\text{CO})_5]$ -Relax.)	-34.88	-31.76	-36.24
	(46.32%)	(45.34%)	(46.09%)
a_2^b	0.00	0.00	0.00
	(0.00%)	(0.00%)	(0.00%)
b_1^b	-0.10	-0.02	-0.01
	(0.13%)	(0.02%)	(0.01%)
b_2^b	-0.04	-0.04	-0.03
	(0.05%)	(0.05%)	(0.03%)
e^b (π)	-40.28	-38.22	-42.35
	(53.49%)	(54.56%)	(53.86%)

Die Gesamtwechselwirkung ΔE_{int} zeigt den gleichen Trend wie zuvor, $\text{Mo} < \text{Cr} \ll \text{W}$. Allerdings ist der repulsive Pauli-Term größer als die Coulomb- bzw. Orbitalwechselwirkung. Erst die Summe aus der Coulomb-Anziehung und Orbitalwechselwirkung bewirkt die insgesamt attraktive Wechselwirkung des COs an das $[M(\text{CO})_5]$ -Fragment. Ein weiterer Unterschied ist, dass die elektrostatische und die Orbitalwechselwirkung sich für

alle drei Metalle die Waage halten, welches für einen stärkeren ionischen Charakter der M-C-Bindung spricht, als es zuvor deutlich wurde.

Zu den Orbitalwechselwirkungen tragen hauptsächlich die Terme aus den irreduziblen Darstellungen a_1 und e bei. Im Fall des einen CO sind diese eindeutig dem HOMO, a_1 σ , und den π^* -Orbitalen, welche das entartete LUMO des COs bilden, zuzuordnen. Im Fall des $[M(CO)_5]$ -Fragments ist diese Zuordnung nur für die e -Symmetrie eindeutig. Hier ist es das entartete HOMO, welches mit dem LUMO des COs die π -Rückbindung zum CO-Ligand bewirkt. Der energetische Beitrag des a_1 -Terms resultiert zwar für alle drei Metalle aus einem Molekülorbital (siehe Abbildung 6.9), welches jedoch nicht nur durch eine einfache HOMO-LUMO-Wechselwirkung zwischen dem obersten besetzten σ -Orbital des COs und dem LUMO des $[M(CO)_5]$ -Fragments gebildet wird. Stattdessen ist die a_1 -Komponente sowohl als intrafragmentare Relaxation des $[M(CO)_5]$ -Fragments als auch anhand der bekannten HOMO-LUMO- σ -Hinbindung zu deuten (siehe Tabelle 6.12 und Abbildung 6.9). Deshalb wird, wenn man den a_1 -Term ausschließlich als σ -Hinbindung definiert, die Hinbindung gegenüber der π -Rückbindung überschätzt.

Der exakte energetische Effekt für die intrafragmentare Relaxation kann nicht bestimmt werden. Es scheint aber plausibel anzunehmen, dass das prozentuale Verhältnis zwischen σ -Hin- und π -Rückbindung qualitativ mit dem zuvor diskutierten Trend identisch ist.

6. η^1 -Bindungsmodus

Tabelle 6.12.: Orbitalzusammensetzung des obersten besetzten a_1 -Orbitals im $M(\text{CO})_6$ -Komplex; EPA in C_{4v} -Symmetrie mit der Fragmentierung in $[\text{M}(\text{CO})_5]+[\text{CO}]$; BP86/TZ2P; in runden Klammern ist die Energie des Orbitals in [eV] angegeben.
^aFragmentorbital.

Metall	MO		FO ^a	Fragment
Cr	12a ₁ (-10.4)	45.2%	9a ₁ ² (-10.9)	[M(CO) ₅]
		33.7%	3σ ² (-9.2)	[CO]
		10.2%	10a ₁ ⁰ (-4.5)	[M(CO) ₅]
		4.7%	8a ₁ ² (-11.8)	[M(CO) ₅]
		2.6%	7a ₁ ² (-12.3)	[M(CO) ₅]
		1.0%	11a ₁ ⁰ (-1.6)	[M(CO) ₅]
Mo	12a ₁ (-10.3)	43.4%	9a ₁ ² (-10.9)	[M(CO) ₅]
		40.5%	3σ ² (-9.2)	[CO]
		9.3%	10a ₁ ⁰ (-4.2)	[M(CO) ₅]
		3.1%	11a ₁ ⁰ (-1.5)	[M(CO) ₅]
		1.5%	7a ₁ ² (-12.1)	[M(CO) ₅]
W	13a ₁ (-10.4)	43.3%	10a ₁ ² (-11.1)	[M(CO) ₅]
		38.9%	3σ ² (-9.2)	[CO]
		9.8%	11a ₁ ⁰ (-4.4)	[M(CO) ₅]
		3.5%	12a ₁ ⁰ (-1.4)	[M(CO) ₅]
		1.9%	8a ₁ ² (-12.4)	[M(CO) ₅]

6.2. Hexacarbonyl-Komplexe der Chromgruppe

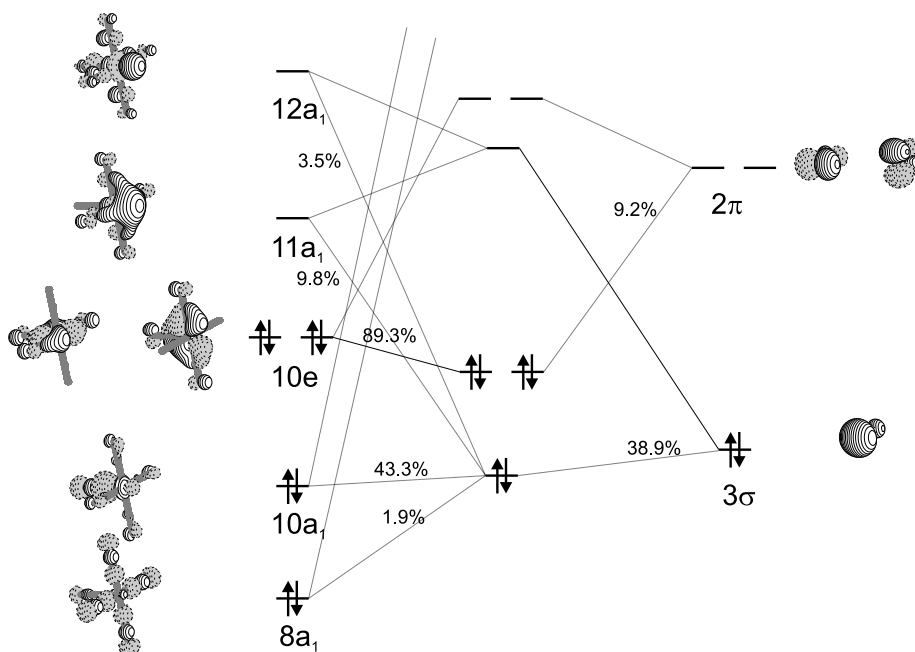


Abbildung 6.9.: Orbitalkorrelationsdiagramm für die Wechselwirkung eines CO mit dem $[W(CO)_5]$ -Fragment; BP86/TZ2P.

6.3. η^1 -Heteroarene-Komplexe der Chromgruppe

Strukturergebnisse

In den η^1 -Komplexen der Chromgruppe, $M(\text{EC}_5\text{H}_5)_6$ mit $M = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ und $E = \text{N}, \text{P}, \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$, bilden die Heteroatome der Heteroarene ein oktaedrisches Ligandenfeld um das Metallzentrum. Aufgrund der Struktur der Heteroarene ist der Gesamtkomplex als *pseudo*-oktaedrisch zu bezeichnen, die Symmetrie des Gesamtkomplex ist T_h .

Die η^1 -Komplexe der Chromgruppe wurden mit Gaussian unter T_h -Symmetrierestriktion voroptimiert. Aus rein technischen Gründen kann diese Punktgruppe nicht in ADF verwendet werden. Daher mußte eine minimale Änderung der Strukturen durchgeführt werden, damit diese unter D_{2h} -Symmetrierestriktion mit ADF nachoptimiert werden konnten. Die Abweichungen von der T_h -Symmetrie sind kleiner als 0.1pm und deshalb praktisch vernachlässigbar.

In Tabelle 6.13 sind einige Strukturparameter der η^1 -Heteroarene-Komplexe der Chromgruppe aufgelistet. Die berechneten M-E Abstände der Phosphabenzol-Komplexe sind in sehr guter Übereinstimmung mit den experimentell bestimmten Bindungslängen. Die berechneten Ligand-Metall-Abstände sind etwas länger, als sie in der Röntgenstrukturanalyse bestimmt wurden.

Besonders deutlich tritt die Lanthanoidenkontraktion des Wolframs bei den Pyridin-Komplexen hervor und beträgt ca. 2 pm. Zwar weichen die absoluten M-P Abstände für Molybdän und Wolfram jeweils um ca. 3 pm vom experimentellen Wert ab, aber die geringe Kontraktion der Bindung beim Übergang von Molybdän nach Wolfram konnte fast quantitativ bestätigt werden. Die Strukturparameter des Ligandgerüsts sind ab den Phosphabenzol-Komplexen für alle drei Metalle fast identisch.

6.3. η^1 -Heteroaren-Komplexe der Chromgruppe

Tabelle 6.13.: Experimentelle und berechnete Bindungslängen und Winkel der η^1 -Heteroaren-Komplexe der Chromgruppe, $M(\text{EC}_5\text{H}_5)_6$ mit $M = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ und $E = \text{N}, \text{P}, \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$; D_{2h} -Symmetrie; BP86/TZ2P.

^a 2.265 ± 0.010 [101]

^b 2.381 ± 0.008 [109]

^c 2.378 ± 0.010 [109]

	N	P	As	Sb	Bi
Cr					
Cr-E	2.081	2.276 ^a	2.406	2.594	2.717
E-C2	1.376	1.747	1.867	2.063	2.159
C2-C3	1.386	1.392	1.388	1.388	1.384
C2-C4	1.400	1.399	1.402	1.404	1.406
C2-E-C2'	113.9	101.0	98.6	94.1	91.7
Mo					
Mo-E	2.170	2.410 ^b	2.518	2.692	2.793
E-C2	1.380	1.745	1.866	2.061	2.156
C2-C3	1.386	1.392	1.388	1.388	1.384
C2-C4	1.401	1.399	1.402	1.404	1.406
C2-E-C2'	114.2	101.2	98.7	94.2	91.9
W					
W-E	2.153	2.408 ^c	2.512	2.690	2.787
E-C2	1.384	1.745	1.865	2.060	2.155
C2-C3	1.384	1.392	1.388	1.388	1.384
C2-C4	1.402	1.399	1.402	1.404	1.406
C2-E-C2'	114.0	101.4	99.0	94.5	92.2

EPA-Ergebnisse

Für die EPA der η^1 -Heteroarene-Komplexe der Chromgruppe wurden diese in das Metall und einen Käfig aus sechs Liganden fragmentiert (siehe Abbildung 6.10). Die Ergebnisse der EPA sind in Tabelle 6.14 - 6.16 aufgeführt.

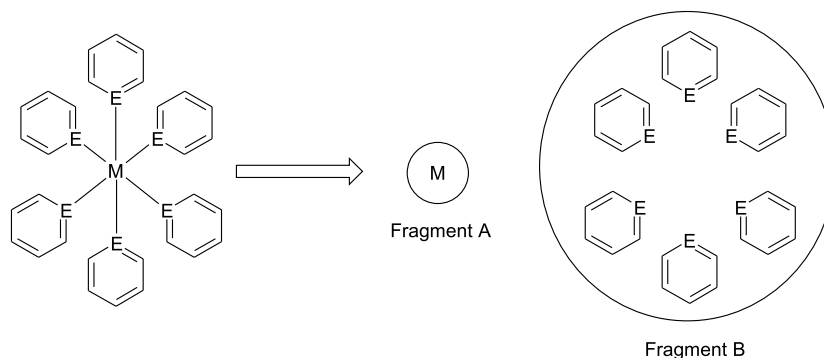


Abbildung 6.10.: Schematische Darstellung der Fragmentierung der η^1 -Komplexe in Metallatom und sechs Liganden.

Die Dissoziationsenergien D_e steigen in der Reihenfolge $Cr < Mo < W$ an. Für die Heteroarene wird für das Phosphabenzol ein Maximum an Stabilität erreicht. Selbst für das Arsabenzol und das Stibabenzol wird noch eine recht hohe Stabilität vorhergesagt, aber die Bismabenzolkomplexe sind deutlich instabiler. Diese starke Abnahme der Stabilität der η^1 -Komplexe für die schwereren Homologen ab Arsabenzol ist durch die schwächeren bindenden Wechselwirkungen begründet. Sowohl die elektrostatischen als auch die orbitalen Wechselwirkungen nehmen gleichmäßig stark ab - ihr prozentualer Anteil bleibt fast gleich. Das heißt, dass der Bindungsmodus für alle Heteroarene gleich ist, jedoch die Bindung mit schwereren Heteroatom schwächer wird.

6.3. η^1 -Heteroaren-Komplexe der Chromgruppe

Tabelle 6.14.: EPA-Ergebnisse von $\text{Cr}(\eta^1\text{-EC}_5\text{H}_5)_6$ mit E = N, P, As, Sb, Bi; EPA in D_{2h} -Symmetrie mit der Fragmentierung in $[\text{Cr}]+[\text{L}_6]$; BP86/TZ2P; alle Energien in [kcal/mol].

^aDie Werte in Klammern geben den Anteil an der gesamten attraktiven Wechselwirkung an.

^bDie Werte in Klammern geben den Anteil an der gesamten Orbitalwechselwirkung an.

^cChrom-Grundzustand Multiplizität = 7 mit $3d^4 4s^1$ und im Komplex Multiplizität = 1 mit $3([d_{xy} d_{xz} d_{yz}]^6 [d_{z^2} d_{x^2-y^2}]^0) 4s^0$.

^dGeometrieänderungen und Ligand-Ligand-Wechselwirkung.

^e [110]

Term	CO	N	P	As	Sb	Bi
ΔE_{int}	-415.58	-317.42	-327.36	-266.91	-242.14	-183.49
ΔE_{Pauli}	376.88	318.02	310.92	232.24	200.48	160.80
$\Delta E_{\text{elstat}}^a$	-303.33	-263.67	-267.36	-209.85	-192.93	-153.53
	(38.27%)	(41.49%)	(41.88%)	(42.04%)	(43.58%)	(44.59%)
ΔE_{orb}^a	-489.13	-371.76	-370.92	-289.30	-249.70	-190.76
	(61.72%)	(58.50%)	(58.11%)	(57.95%)	(56.41%)	(55.40%)
$a_g^b (\sigma)$	-123.47	-39.64	-72.93	-58.44	-53.92	-33.44
	(25.24%)	(10.66%)	(19.66%)	(20.20%)	(21.59%)	(17.53%)
$b_{1g}^b (\pi_{\parallel} + \pi_{\perp})$	-115.11	-106.14	-94.79	-72.00	-60.31	-48.25
	(23.53%)	(28.55%)	(25.55%)	(24.88%)	(24.15%)	(25.29%)
$b_{2g}^b (\pi_{\parallel} + \pi_{\perp})$	-115.11	-106.22	-94.83	-72.04	-60.34	-48.28
	(23.53%)	(28.57%)	(25.56%)	(24.90%)	(24.16%)	(25.30%)
$b_{3g}^b (\pi_{\parallel} + \pi_{\perp})$	-115.11	-106.20	-94.83	-72.04	-60.34	-48.28
	(23.53%)	(28.56%)	(25.56%)	(24.90%)	(24.16%)	(25.30%)
a_u^b	0.00	-0.18	-0.05	-0.05	-0.04	-0.03
	(0.00%)	(0.04%)	(0.01%)	(0.01%)	(0.01%)	(0.01%)
$b_{1u}^b (\sigma)$	-6.78	-4.44	-4.46	-4.88	-4.88	-4.13
	(1.38%)	(1.19%)	(1.20%)	(1.68%)	(1.95%)	(2.16%)
$b_{2u}^b (\sigma)$	-6.78	-4.47	-4.52	-4.93	-4.93	-4.17
	(1.38%)	(1.20%)	(1.21%)	(1.70%)	(1.97%)	(2.18%)
$b_{3u}^b (\sigma)$	-6.78	-4.47	-4.52	-4.93	-4.93	-4.17
	(1.38%)	(1.20%)	(1.21%)	(1.70%)	(1.97%)	(2.18%)
σ	-143.81	-53.03	-86.43	-73.18	-68.66	-45.91
	(29.40%)	(14.25%)	(23.28%)	(25.28%)	(27.48%)	(24.05%)
π	-345.33	-318.56	-284.45	-216.08	-180.99	-144.81
	(70.60%)	(85.68%)	(76.67%)	(74.68%)	(72.47%)	(75.89%)
$\Delta E_{\text{prep}} [\text{Cr}]^c$	156.83	156.83	156.83	156.83	156.83	156.83
$\Delta E_{\text{prep}} [\text{L}_6]^d$	41.85	81.15	35.44	24.73	10.35	11.19
ΔE_{prep}	198.68	237.98	192.27	181.56	167.18	168.02
D_e	216.90	79.44	135.09	85.35	74.96	15.47
$\Delta_f H$	-217.0 \pm 0.3 ^e					

6. η^1 -Bindungsmodus

Tabelle 6.15.: EPA-Ergebnisse von $\text{Mo}(\eta^1\text{-EC}_5\text{H}_5)_6$ mit E = N, P, As, Sb, Bi und $\text{Mo}(\text{CO})_6$; EPA in D_{2h} -Symmetrie mit der Fragmentierung in $[\text{Mo}] + [\text{L}_6]$; BP86/TZ2P; alle Energien in [kcal/mol].

^aDie Werte in Klammern geben den Anteil an der gesamten attraktiven Wechselwirkung an.

^bDie Werte in Klammern geben den Anteil an der gesamten Orbitalwechselwirkung an.

^cMolybdän-Grundzustand Multiplizität = 7 mit $4d^4 5s^1$ und im Komplex Multiplizität = 1 mit $4([d_{xy} d_{xz} d_{yz}]^6 [d_{z^2} d_{x^2-y^2}]^0) 5s^0$.

^dGeometrieänderungen und Ligand-Ligand-Wechselwirkung.

Term	CO	N	P	As	Sb	Bi
ΔE_{int}	-404.49	-313.48	-331.57	-277.64	-256.93	-197.80
ΔE_{Pauli}	398.68	392.22	352.93	283.95	256.00	219.10
$\Delta E_{\text{elstat}}^a$	-332.33	-319.34	-305.76	-248.82	-233.89	-193.74
	(41.37%)	(45.25%)	(44.66%)	(44.30%)	(45.59%)	(46.47%)
ΔE_{orb}^a	-470.84	-386.36	-378.75	-312.77	-279.04	-223.16
	(58.62%)	(54.74%)	(55.33%)	(55.69%)	(54.40%)	(53.52%)
$a_g^b (\sigma)$	-153.82	-90.60	-135.25	-116.97	-117.25	-86.64
	(32.66%)	(23.45%)	(35.70%)	(37.39%)	(42.01%)	(38.82%)
$b_{1g}^b (\pi_{\parallel} + \pi_{\perp})$	97.19	-91.46	-74.98	-58.94	-48.01	-40.40
	(20.64%)	(23.67%)	(19.79%)	(18.84%)	(17.20%)	(18.10%)
$b_{2g}^b (\pi_{\parallel} + \pi_{\perp})$	97.19	-91.50	-74.98	-58.93	-47.99	-40.39
	(20.64%)	(23.68%)	(19.79%)	(18.84%)	(17.19%)	(18.09%)
$b_{3g}^b (\pi_{\parallel} + \pi_{\perp})$	97.19	-91.48	-74.97	-58.94	-47.99	-40.38
	(20.64%)	(23.67%)	(19.79%)	(18.84%)	(17.19%)	(18.09%)
a_u^b	0.00	-0.27	-0.09	-0.06	-0.05	-0.04
	(0.00%)	(0.06%)	(0.02%)	(0.01%)	(0.01%)	(0.01%)
$b_{1u}^b (\sigma)$	-8.84	-7.01	-6.10	-6.26	-5.86	-5.06
	(1.80%)	(1.81%)	(1.61%)	(2.00%)	(2.10%)	(2.26%)
$b_{2u}^b (\sigma)$	-8.84	-7.02	-6.19	-6.34	-5.94	-5.13
	(1.80%)	(1.81%)	(1.63%)	(2.02%)	(2.12%)	(2.29%)
$b_{3u}^b (\sigma)$	-8.84	-7.03	-6.19	-6.34	-5.94	-5.13
	(1.80%)	(1.81%)	(1.63%)	(2.02%)	(2.12%)	(2.29%)
σ	-179.27	-111.66	-153.73	-135.91	-134.99	-101.96
	(38.08%)	(28.88%)	(40.57%)	(43.43%)	(48.35%)	(45.66%)
π	291.57	-274.44	-224.93	-176.81	-143.99	-121.17
	(61.92%)	(71.02%)	(59.37%)	(56.52%)	(51.58%)	(54.28%)
$\Delta E_{\text{prep}} [\text{Mo}]^c$	117.17	117.17	117.17	117.17	117.17	117.17
$\Delta E_{\text{prep}} [\text{L}_6]^d$	25.42	65.94	23.36	16.86	11.04	8.34
ΔE_{prep}	142.59	183.11	140.54	134.04	128.21	125.51
D_e	261.90	130.37	191.03	143.60	128.72	72.29

6.3. η^1 -Heteroaren-Komplexe der Chromgruppe

Tabelle 6.16.: EPA-Ergebnisse von $W(\eta^1\text{-EC}_5\text{H}_5)_6$ mit $E = \text{N, P, As, Sb, Bi}$ und $W(\text{CO})_6$; EPA in D_{2h} -Symmetrie mit der Fragmentierung in $[\text{W}]+[\text{L}_6]$; BP86/TZ2P; alle Energien in [kcal/mol].

^aDie Werte in Klammern geben den Anteil an der gesamten attraktiven Wechselwirkung an.

^bDie Werte in Klammern geben den Anteil an der gesamten Orbitalwechselwirkung an.

^cWolfram-Grundzustand Multiplizität = 5 mit $5d^46s^2$ und im Komplex Multiplizität = 1 mit $5([d_{xy} d_{xz} d_{yz}]^6 [d_{z^2} d_{x^2-y^2}]^0)6s^0$.

^dGeometrieänderungen und Ligand-Ligand-Wechselwirkung.

Term	CO	N	P	As	Sb	Bi
ΔE_{int}	-475.64	-378.10	-395.07	-335.81	-311.30	-246.32
ΔE_{Pauli}	440.25	464.01	392.97	322.07	287.63	251.72
$\Delta E_{\text{elstat}}^a$	-396.96	-391.40	-366.78	-302.02	-282.05	-236.56
	(43.34%)	(46.47%)	(46.54%)	(45.90%)	(47.09%)	(47.49%)
ΔE_{orb}^a	-518.94	-450.71	-421.26	-355.86	-316.88	-261.48
	(56.65%)	(53.52%)	(53.45%)	(54.09%)	(52.90%)	(52.50%)
$a_g^b (\sigma)$	-174.63	-111.97	-158.14	-140.96	-141.44	-110.23
	(33.65%)	(24.84%)	(37.54%)	(39.61%)	(44.63%)	(42.15%)
$b_{1g}^b (\pi_{\parallel} + \pi_{\perp})$	-103.91	-103.14	-79.00	-62.73	-50.14	-43.03
	(20.02%)	(22.88%)	(18.75%)	(17.62%)	(15.82%)	(16.45%)
$b_{2g}^b (\pi_{\parallel} + \pi_{\perp})$	-103.91	-103.18	-79.10	-62.82	-50.24	-43.12
	(20.02%)	(22.89%)	(18.77%)	(17.65%)	(15.85%)	(16.49%)
$b_{3g}^b (\pi_{\parallel} + \pi_{\perp})$	-103.91	-103.16	-79.09	-62.82	-50.24	-43.11
	(20.02%)	(22.88%)	(18.77%)	(17.65%)	(15.85%)	(16.48%)
a_{1u}^b	-0.02	-0.35	-0.14	-0.10	-0.07	-0.06
	(0.00%)	(0.07%)	(0.03%)	(0.02%)	(0.02%)	(0.02%)
$b_{1u}^b (\sigma)$	-10.86	-9.63	-8.55	-8.78	-8.21	-7.28
	(2.09%)	(2.13%)	(2.02%)	(2.46%)	(2.59%)	(2.78%)
$b_{2u}^b (\sigma)$	-10.86	-9.64	-8.62	-8.83	-8.27	-7.33
	(2.09%)	(2.13%)	(2.04%)	(2.48%)	(2.60%)	(2.80%)
$b_{3u}^b (\sigma)$	-10.86	-9.65	-8.62	-8.83	-8.27	-7.33
	(2.09%)	(2.14%)	(2.04%)	(2.48%)	(2.60%)	(2.80%)
σ	-207.19	-140.89	-183.93	-167.40	-166.19	-132.17
	(39.94%)	(31.24%)	(43.64%)	(47.03%)	(52.42%)	(50.53%)
π	-311.73	-309.48	-237.19	-188.37	-150.62	-129.26
	(60.06%)	(68.65%)	(56.29%)	(52.92%)	(47.52%)	(49.42%)
$\Delta E_{\text{prep}} [\text{W}]^c$	129.97	129.97	129.97	129.97	129.97	129.97
$\Delta E_{\text{prep}} [\text{L}_6]^d$	25.73	70.81	23.96	17.86	11.78	9.24
ΔE_{prep}	155.70	200.78	153.93	147.84	141.76	139.22
D_e	319.94	177.32	241.14	187.97	169.54	107.10

Auch die Pauli-Repulsion nimmt um ca. 40 kcal/mol ab, allerdings nehmen die attraktiven Wechselwirkungen noch stärker ab. Die Präparationsenergie kann ebenfalls nicht als Grund für die stark gesunkene Stabilität der Bismabenzolkomplexe verantwortlich gemacht werden, weil diese im Vergleich zum Stibabenzol fast konstant bleibt. Deshalb sind es eindeutig die gesunkenen attraktiven Wechselwirkungen (ΔE_{elstat} und ΔE_{orb}), welche für die schwache Bindung vom Bismut zum Metall verantwortlich sind.

Die Aufspaltung der Orbitalwechselwirkungen zeigt, dass die σ -Hinbindung für Phospha-, Arsa- und Stibabenzol im Vergleich zu den Pyridin-komplexen zunimmt. Das diffusere einsame Elektronenpaar der schwereren Heteroarene ist für diese stärkere Donorfähigkeit verantwortlich. Trotz der wesentlich längeren Bi-M-Bindung im Vergleich zur N-M-Bindung ist der a_g -Term in den Bismabenzol-Komplexen annähernd so groß wie in den Pyridin-Komplexen. Unabhängig vom Metall findet man für die Heteroarene entsprechend des Heteroatoms und CO für die σ -Hinbindung die Reihenfolge $\text{CO} > \text{P} > \text{As} \geq \text{Sb} > \text{N} \geq \text{Bi}$. Anhand der Besetzungszahlen für das p_z -AO erkennt man, dass das Phosphabenzol deutlich mehr Elektronendichte aus dem freien Elektronenpaar abgeben kann als Pyridin (siehe Tabelle 6.17).

Vergleicht man die σ -Wechselwirkung der Chrom und Molybdän-Komplexe, dann erkennt man einen größeren Anstieg für die Heteroaren-Komplexe im Unterschied zu den Carbonyl-Komplexen. Dieses läßt sich durch die stärkere Polarisierbarkeit der Heteroarene im Vergleich zum CO begründen und damit entspricht der Anstieg der σ -Wechselwirkung dem HSAB-Prinzip. Der Energieanstieg vom Molybdän zum Wolfram ist nicht so stark ausgeprägt und hängt, wie bereits bei den Hexacarbonyl-Komplexen diskutiert, mit den relativistischen Effekten zusammen, welche die Kontraktion und energetische Stabilisierung des 6s-Orbitals des Wolframs bewirken.

6.3. η^1 -Heteroaren-Komplexe der Chromgruppe

Tabelle 6.17.: NPA-Ladungen der Heteroatome, NAO-Besetzungszahlen der p-Orbitale und Wiberg-Bondindices (WBI) der η^1 -Komplexe der Chromgruppe, $M(\text{EC}_5\text{H}_5)_6$ mit $M = \text{Cr, Mo, W}$ und $E = \text{N, P, As, Sb, Bi}$; D_{2h} -Symmetrie; BP86/TZVP. Ladungen in [e].

C	N	P	As	Sb	Bi	
Cr						
$q(\text{Cr})$	-1.63	0.25	-1.85	-1.58	-1.62	-1.12
$q(\text{E})$	0.68	-0.38	0.98	0.95	1.16	1.02
$q(\text{C}2)$	-0.41	-0.01	-0.58	-0.57	-0.65	-0.59
NAO [Cr d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}]	1.56	1.36	1.61	1.60	1.60	1.61
NAO [Cr $d_{z^2}, d_{x^2-y^2}$]	1.23	0.72	1.29	1.16	1.16	0.85
NAO [E p_x]	0.62	1.30	1.01	1.01	0.98	0.98
NAO [E p_y]	0.62	1.21	0.71	0.70	0.63	0.63
NAO [E p_z]	0.81	1.51	0.99	0.95	0.83	0.80
WBI (Cr-E)	0.71	0.53	0.57	0.58	0.58	0.55
WBI (E-C2)	1.29	1.24	1.21	1.10	1.10	1.09
Mo						
$q(\text{Mo})$	-1.09	0.67	-1.79	-1.84	-2.21	-1.94
$q(\text{E})$	0.58	-0.42	0.95	0.98	1.25	1.14
$q(\text{C}2)$	-0.40	-0.03	-0.57	-0.56	-0.64	-0.59
NAO [Mo d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}]	1.48	1.24	1.62	1.64	1.67	1.69
NAO [Mo $d_{z^2}, d_{x^2-y^2}$]	1.07	0.69	1.25	1.23	1.31	1.15
NAO [E p_x]	0.63	1.31	0.99	0.98	0.94	0.94
NAO [E p_y]	0.63	1.22	0.71	0.69	0.61	0.61
NAO [E p_z]	0.87	1.54	1.04	0.97	0.83	0.78
WBI (Mo-E)	0.78	0.56	0.61	0.60	0.57	0.55
WBI (E-C2)	1.26	1.25	1.22	1.13	1.13	1.11
W						
$q(\text{W})$	-0.86	1.01	-1.62	-1.73	-2.29	-2.09
$q(\text{E})$	0.54	-0.57	0.93	0.96	1.27	1.19
$q(\text{C}2)$	-0.39	-0.04	-0.58	-0.56	-0.64	-0.59
NAO [W d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}]	1.41	1.14	1.57	1.60	1.67	1.68
NAO [W $d_{z^2}, d_{x^2-y^2}$]	1.04	0.65	1.21	1.21	1.33	1.21
NAO [E p_x]	0.65	1.33	1.00	0.98	0.93	0.93
NAO [E p_y]	0.65	1.22	0.71	0.69	0.61	0.61
NAO [E p_z]	0.87	1.55	1.06	0.99	0.85	0.79
WBI (W-E)	0.81	0.59	0.66	0.64	0.60	0.58
WBI (E-C2)	1.23	1.24	1.21	1.13	1.13	1.11

6. η^1 -Bindungsmodus

Die π -Rückbindung kann bei der hier vorgenommenen Fragmentierung nicht in π_{\parallel} und π_{\perp} unterteilt werden (siehe Abbildung 6.11). Stattdessen wird die gesamte π -Wechselwirkung erfaßt. Die Wechselwirkungen der Heteroarene miteinander werden in der Fragment-Rechnung, $[(EC_5H_5)_6]$, bereits erfaßt, dementsprechend wird bei der EPA die reine Wechselwirkung des Metalls mit dem Käfig der sechs Heteroarene erhalten. Aus diesem Grund erfolgt eine weitere EPA der η^1 -Komplexe, welche die Wechselwirkung eines Heteroarens mit einem $[M(EC_5H_5)_5]$ -Fragment analysiert (siehe Tabellen 6.19 – 6.21).

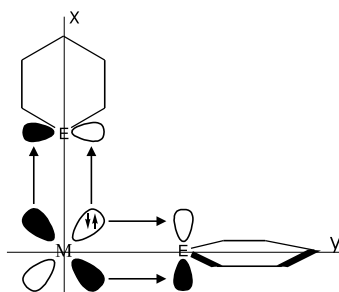


Abbildung 6.11.: Schematische Darstellung der π_{\parallel} und π_{\perp} Wechselwirkung in den η^1 -Komplexen der Heteroarene mit den Elementen der Chromgruppe.

Im Gegensatz zu der σ -Hinbindung nimmt die π -Rückbindung von Pyridin bis Stibabenzol – relativ konstant – ab (siehe Tabelle 6.14-6.16). Diese Abnahme läßt sich durch die abnehmende Konjugation des p_x -AO des Heteroatoms mit dem π -MO des Ligandensystems, wie in Abbildung 5.4 zu sehen, begründen. Diese Begründung wird durch die sinkende Zunahme der p_x -AO-Besetzungszahlen bestätigt (siehe Tabelle 6.17).

Die π_{\perp} -Wechselwirkung dominiert zwar die π -Gesamtwechselwirkung, aber die π_{\parallel} -Orbitalwechselwirkung ist mit Ausnahme des Pyridins relativ stark und beträgt ca. 60% der π_{\perp} -Wechselwirkung. Die sprunghaft Erhöhung der π_{\parallel} -Komponente vom Pyridin zum Phosphabenol wird durch

6.3. η^1 -Heteroaren-Komplexe der Chromgruppe

die diffusere Ausdehnung des p_y (E-C2- σ^*)Orbitals in Richtung des Metalls verursacht (siehe Abbildung 6.12).

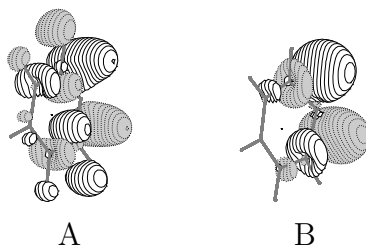


Abbildung 6.12.: π_{\parallel} -MO von Pyridin (A) und Phosphabenzol (B).

Die π_{\perp} - und π_{\parallel} -Orbitalwechselwirkungen sind auf rückbindende interfragmentare Wechselwirkungen und nicht auf intrafragmentare Relaxation zurückzuführen, weil zum einen die MOs, welche den Hauptanteil des b_1 - und b_2 -Terms bilden, nur durch besetzte $[M(EC_5H_5)_5]$ -Fragmentorbitale mit unbesetzten EC_5H_5 -Orbitalen gebildet wird und außerdem durch Löschung der virtuellen Fragmentorbitale die π -Wechselwirkungen eindeutig als Rückbindungen charakterisiert wurden (siehe Tabelle 6.18)

Tabelle 6.18.: EPA mit gelöschten virtuellen Fragmentorbitalen zur Bestimmung der π_{\perp} (b_1)- und π_{\parallel} (b_2)-Hin- und Rückbindung von $W(\eta^1-EC_5H_5)_6$ mit und $E = N, P$; EPA in C_{2v} -Symmetrie mit der Fragmentierung in $[W(L)_5]+[L]$; BP86/TZVP; alle Energien in [kcal/mol].

^aLöschung der virtuellen Fragmentorbitale der angegebenen irreduziblen Darstellung am $W(EC_5H_5)_5$, daher nur Rückbindung und intrafragmentare Relaxation im EC_5H_5 -Fragment.

^bLöschung der virtuellen Fragmentorbitale der angegebenen irreduziblen Darstellung am EC_5H_5 , daher nur Hinbindung und intrafragmentare Relaxation im $W(EC_5H_5)_5$ -Fragment.

^cOhne Löschung der virtuellen Orbitale.

		N		P		
	$[W(L)_5]^a$	$[L]^b$	$W(L)_6^c$	$[W(L)_5]^a$	$[L]^b$	$W(L)_6^c$
b_1 (π_{\perp})	-22.94	-3.77	-26.19	-17.35	-4.08	-19.65
b_2 (π_{\parallel})	-4.13	-1.69	-5.42	-11.09	-2.73	-12.03

6. η^1 -Bindungsmodus

Tabelle 6.19.: EPA-Ergebnisse von $\text{Cr}(\text{CO})_6$ und $\text{Cr}(\eta^1\text{-EC}_5\text{H}_5)_6$ mit $\text{E} = \text{N}, \text{P}, \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$; EPA in C_{2v} -Symmetrie mit der Fragmentierung in $[\text{Cr}(\text{L})_5]+[\text{L}]$; BP86/TZ2P; alle Energien in [kcal/mol].

^aDie Werte in Klammern geben den Anteil an der gesamten attraktiven Wechselwirkung an.

^bDie Werte in Klammern geben den Anteil an der gesamten Orbitalwechselwirkung an.

^cLigandrelaxation.

	CO	N	P	As	Sb	Bi
ΔE_{int}	-45.12	-26.11	-35.15	-27.89	-27.03	-18.62
ΔE_{Pauli}	109.16	94.30	119.44	93.25	94.81	75.90
$\Delta E_{\text{elstat}}^a$	-78.98	-73.01	-88.50	-67.23	-68.43	-52.34
	(51.19%)	(60.63%)	(57.24%)	(55.49%)	(56.16%)	(55.36%)
ΔE_{orb}^a	-75.30	-47.39	-66.09	-53.91	-53.41	-42.19
	(48.80%)	(39.36%)	(42.75%)	(44.50%)	(43.83%)	(44.63%)
$a_1^b (\sigma)$	-34.98	-22.77	-35.81	-30.64	-33.04	-25.58
	(46.45%)	(48.04%)	(54.18%)	(56.83%)	(61.86%)	(60.63%)
$a_2^b (\text{LR})^c$	-0.04	-0.10	-0.62	-0.49	-0.51	-0.44
	(0.05%)	(0.21%)	(0.93%)	(0.90%)	(0.95%)	(1.04%)
$b_1^b (\pi_{\perp})$	-20.14	-20.15	-17.98	-14.54	-12.09	-10.04
	(26.74%)	(42.51%)	(27.20%)	(26.97%)	(22.63%)	(23.79%)
$b_2^b (\pi_{\parallel})$	-20.14	-4.37	-11.68	-8.24	-7.77	-6.12
	(26.74%)	(9.22%)	(17.67%)	(15.28%)	(14.54%)	(14.50%)

6.3. η^1 -Heteroaren-Komplexe der Chromgruppe

Tabelle 6.20.: EPA-Ergebnisse von $\text{Mo}(\text{CO})_6$ und $\text{Mo}(\eta^1\text{-EC}_5\text{H}_5)_6$ mit $\text{E} = \text{N}, \text{P}, \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$; EPA in C_{2v} -Symmetrie mit der Fragmentierung in $[\text{Mo}(\text{L})_5]+[\text{L}]$; BP86/TZ2P; alle Energien in [kcal/mol].

^aDie Werte in Klammern geben den Anteil an der gesamten attraktiven Wechselwirkung an.

^bDie Werte in Klammern geben den Anteil an der gesamten Orbitalwechselwirkung an.

^cLigandrelaxation.

	N	P	As	Sb	Bi	
ΔE_{int}	-43.05	-32.33	-36.68	-31.39	-30.63	-22.62
ΔE_{Pauli}	10.214	103.44	113.11	92.14	94.17	79.68
$\Delta E_{\text{elstat}}^a$	-75.14	-82.10	-87.08	-68.90	-70.45	-56.45
	(51.75%)	(60.46%)	(58.13%)	(55.77%)	(56.44%)	(55.18%)
ΔE_{orb}^a	-70.04	-53.67	-62.71	-54.63	-54.35	-45.85
	(48.24%)	(39.53%)	(41.86%)	(44.22%)	(43.55%)	(44.81%)
$a_1^b (\sigma)$	31.78	-26.24	-33.40	-30.66	-33.24	-28.06
	(45.36%)	(48.89%)	(53.26%)	(56.12%)	(61.15%)	(61.2%)
$a_2^b (\text{LR})^c$	-0.04	-0.37	-0.46	-0.43	-0.44	-0.38
	(0.05%)	(0.68%)	(0.73%)	(0.78%)	(0.80%)	(0.82%)
$b_1^b (\pi_{\perp})$	-19.11	-22.35	-17.83	-15.21	-12.70	-10.93
	(27.28%)	(41.64%)	(28.43%)	(27.84%)	(23.36%)	(23.83%)
$b_2^b (\pi_{\parallel})$	-19.11	-4.71	-11.02	-8.33	-7.97	-6.48
	(27.28%)	(8.77%)	(17.57%)	(15.24%)	(14.66%)	(14.13%)

6. η^1 -Bindungsmodus

Tabelle 6.21.: EPA-Ergebnisse von $W(CO)_6$ und $W(\eta^1-EC_5H_5)_6$ mit $E = N, P, As, Sb, Bi$; EPA in C_{2v} -Symmetrie mit der Fragmentierung in $[W(L)_5]+[L]$; BP86/TZ2P; alle Energien in [kcal/mol].

^aDie Werte in Klammern geben den Anteil an der gesamten attraktiven Wechselwirkung an.

^bDie Werte in Klammern geben den Anteil an der gesamten Orbitalwechselwirkung an.

^cLigandrelaxation.

	CO	N	P	As	Sb	Bi
ΔE_{int}	-49.94	-40.24	-42.09	-36.31	-34.97	-26.31
ΔE_{Pauli}	118.66	124.18	132.11	109.56	110.73	95.12
$\Delta E_{\text{elstat}}^a$	-89.98	-100.63	-103.20	-82.36	-82.88	-67.36
	(53.28%)	(61.20%)	(59.23%)	(56.45%)	(56.88%)	(55.47%)
ΔE_{orb}^a	-78.62	-63.79	-71.01	-63.51	-62.81	-54.07
	(46.71%)	(38.79%)	(40.76%)	(43.54%)	(43.11%)	(44.52%)
$a_1^b (\sigma)$	-36.25	-31.67	-38.84	-36.61	-39.34	-34.11
	(46.10%)	(49.64%)	(54.69%)	(57.63%)	(62.63%)	(63.08%)
$a_2^b (\text{LR})^c$	-0.03	-0.51	-0.50	-0.47	-0.48	-0.42
	(0.03%)	(0.79%)	(0.70%)	(0.73%)	(0.76%)	(0.77%)
$b_1^b (\pi_{\perp})$	-21.18	-26.19	-19.65	-17.18	-14.19	-12.34
	(26.93%)	(41.05%)	(27.67%)	(27.04%)	(22.59%)	(22.82%)
$b_2^b (\pi_{\parallel})$	-21.18	-5.42	-12.03	-9.26	-8.80	-7.21
	(26.93%)	(8.49%)	(16.94%)	(14.57%)	(14.01%)	(13.33%)

Im Dichtedifferenz-Plot des $\text{Cr}(\text{PC}_5\text{H}_5)_6$ ist qualitativ die gleiche Elektronenverteilung wie im Modellkomplex $\text{H}_3\text{B-PC}_5\text{H}_5$ zu erkennen (siehe Abbildung 6.13 und Abbildung 6.5 auf Seite 70). Aufgrund der Symmetrie des Komplexes ist in der gleichen Abbildung im unteren Bereich die Elektronendichteänderung am p_y -Orbitals des Phosphors erkennbar. Anhand der Höhenlinien kann man eine starke Dichteabnahme am C2-Atom aus dem σ -Gerüst, wohingegen die übrigen Kohlenstoffe nur eine geringe Elektronendichteänderung in der y - z -Ebene erfahren. Das C4-Atom in *para*-Position erfährt eine Erhöhung der Elektronendichte in das p_x -Orbital, welches an den π -Orbitalen des Heteroarens beteiligt ist.

6. η^1 -Bindungsmodus

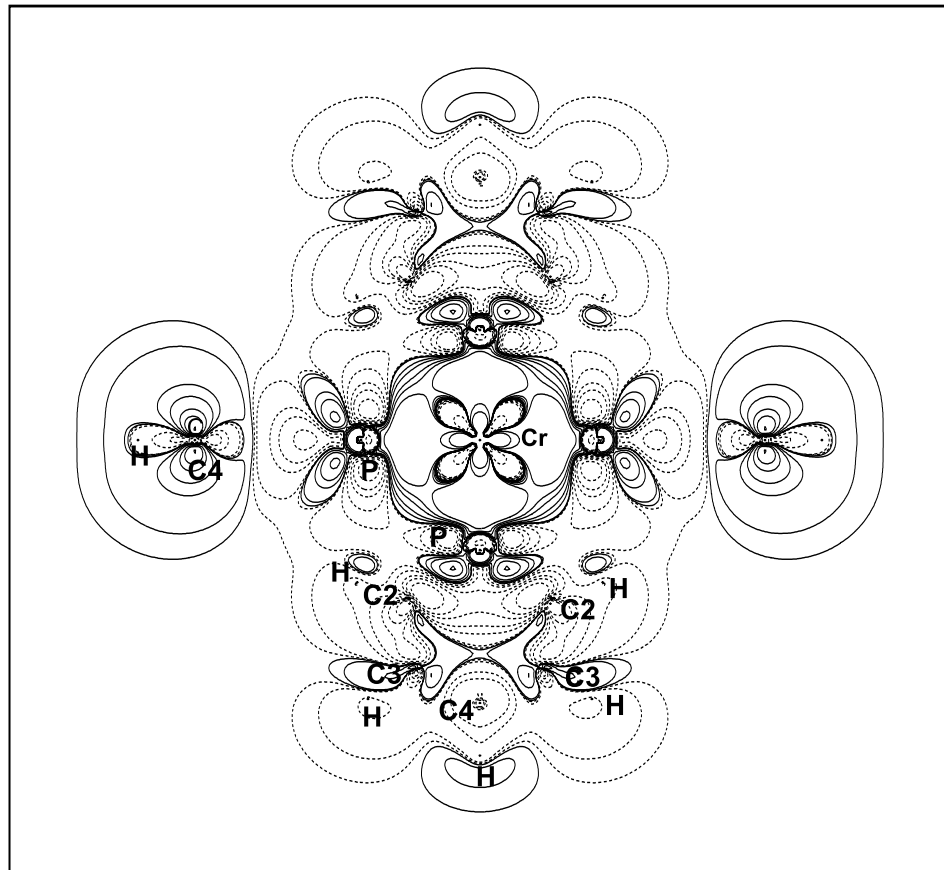


Abbildung 6.13.: Dichtedifferenzplot der Gesamtdichte minus der Fragmentdichten von $[(PC_5H_5)_6]$ und $[Cr]$; BP86/TZ2P. Durchgezogene Linien entsprechen einer Elektronendichte Anhäufung und gestrichelte entsprechend eine Abnahme der Elektronendichte.

Für die η^1 -Komplexe der Chromgruppe, $M(\text{EC}_5\text{H}_5)_6$, kann zusammenfassend im Vergleich zum Carbonyl-Liganden festgestellt werden, dass die Heteroarene schwächere Bindung ausbilden, aber besonders die Stabilität der Phosphabenzol-Komplexe innerhalb der Heteroarene hervorsticht. Die Stabilität der experimentell gefundenen Arsabenzol-Komplexe im Vergleich zu den experimentell nicht isolierbaren Pyridin-Komplexen ist auf die hohe Präparationsenergie des Pyridins zurückzuführen, weil die attraktiven Wechselwirkungen des Arsabenzol deutlich schwächer sind als im Fall des Pyridins. Die Bindungsenergie der Stibabenzol-Komplexe liegt nur ca. 10 kcal/mol niedriger als die des Arsabenzol-Komplexes, jedoch ebenfalls niedriger als die Pyridin-Komplexe. Es könnte bei erfolgreicher Stabilisierung des Stibabenzolliganden aufgrund der sehr niedrigen Präparationsenergie des Stibabenzols möglich sein isolierbare η^1 -Komplexe zu erhalten. Diese Möglichkeit ist für das Bismabenzol aufgrund der sehr geringen Bindungsstärke kategorisch auszuschließen.

Die besonders hohe Stabilität des Phosphabenzols im Vergleich zum Pyridin ist auf eine gestiegene σ -Donierung zurückzuführen. Der π -Rückbindungsanteil nimmt zwar ab, jedoch wird dieser bei den schwereren Homologen durch einen nicht zu vernachlässigenden $\pi_{||}$ -Anteil unterstützt.

In der Einleitung über die experimentellen Ergebnisse wurde erwähnt, dass die postulierten Chrom- η^1 -Pyridin-Komplexe scheinbar nur in Lösung existieren, jedoch nicht isolierbar sind. Demgegenüber gibt es isolierbare η^1 -Komplexe des Chroms mit Phosphabenzol und Bipyridin, welches im letztgenannten Fall vordergründig auf entropische Effekte zurückgeführt werden kann. Der Grund für die Instabilität des η^1 -Pyridin-Komplexes liegt aber in der hohen Präparationsenergie des Pyridin-Liganden begründet (siehe Tabelle 6.14).

Die σ -Hinbindung nimmt analog den Dissoziationsenergien von Chrom über Molybdän nach Wolfram zu. Die π -Rückbindung, welche in der Reihenfolge $\text{Cr} > \text{W} > \text{Mo}$ schwächer wird, kann mit den Bindungslängen (M-

6. η^1 -Bindungsmodus

E), welche den gleichen Trend liefern, und den Atomradien bzw. der Ausdehnung der nd -Orbitale der Zentralatome begründet werden.

6.4. Tetracarbonyl-Komplexe der Nickelgruppe

Von den Elementen der Nickelgruppe ist allgemein bekannt, dass sie im nullwertigen Oxidationszustand bevorzugt tetraedrische 18-Elektronenkomplexe bilden, welche in Lösung häufig im Gleichgewicht mit den entsprechenden 16-Elektronenkomplexen stehen. Infolgedessen sollte für die Stabilität der Komplexe eine gute π -Akzeptorfähigkeit des Liganden von größerer Bedeutung sein als das σ -Donorpotenzial. In einer früheren Arbeit konnte gezeigt werden, dass außerdem Verbindungen mit einem hohen ionischen Bindungsanteil, also einer hohen elektrostatischen Wechselwirkung, deutlich stabiler sind als Komplexe mit betragsmäßig kleinem Coulomb-Anteil. [147]

Die η^1 -Heteroarene-Komplexe der Nickelgruppe sind, ähnlich wie bei den Komplexen der Chromgruppe, *pseudo*-tetraedrische Komplexe, mit einer niedrigeren Gesamtsymmetrie, D_{2d} , (siehe Abbildung 6.14). Denn die Heteroatome der Heteroarene sind auf den gleichen Eckpositionen wie die Kohlenstoffe der Carbonylliganden in tetraedrischen Tetracarbonylkomplexen, jedoch wird aufgrund der nichtlinearen Punktgruppe des Heteroarenliganden die Symmetrie erniedrigt.

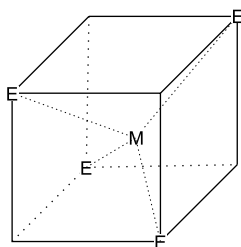


Abbildung 6.14.: Schematische Darstellung der tetraedrischen Koordination der Heteroatome der Heteroarene an ein Metallzentrum.

Um eine sinnvolle Zuordnung der einzelnen Orbitalterme der Heteroarene-Komplexe in Hinblick auf die Wechselwirkung mit den d-Orbitalen des Metallzentrums machen zu können, ist es notwendig zuerst die Tetracar-

bonylkomplexe der Nickelgruppe an dieser Stelle zu untersuchen. Denn für die tetraedrischen Carbonylkomplexe kann die EPA sowohl unter Verwendung der T_d -Punktgruppe als auch in der D_{2d} -Punktgruppe erfolgen. Daher ist es möglich die verschiedenen Wechselwirkungen der besetzten nd^{10} -Orbitale mit den π^* -Kombinationen der vier Liganden sowohl der allgemein bekannten Aufteilung in der T_d -Symmetrie (t_2 : d_{xy} d_{xz} d_{yz} und e : d_{z^2} $d_{x^2-y^2}$), als auch in der D_{2d} -Symmetrie (a_1 : d_{z^2} , b_1 : $d_{x^2-y^2}$, t_2 : d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}) zuzuordnen (siehe Abbildung 6.15).

Die Akzeptorwechselwirkung des s-Orbitals des Metalls wird in der T_d -Symmetrie als einzige Komponente des a_1 -Terms erfaßt (siehe Tabelle 6.22). Sie ist außer für das Tetracarbonylplatin prozentual sehr klein und daher vernachlässigbar. In der D_{2d} -Symmetrie mischt in a_1 die Wechselwirkung des s- und d_{z^2} -Orbitals (siehe Tabelle 6.23). Diese Mischung kann mit Hilfe der EPA, welche in der T_d -Symmetrie durchgeführt wurde, bestimmt werden und ist für Nickel und Palladium vernachlässigbar und für das Tetracarbonylplatin beträgt der s-Anteil ca. 40 % des gesamten a_1 -Terms.

Die Wechselwirkung der unbesetzten p-Orbitale des Metallzentrums mit dem Ligandkäfig wird in den $t_2(T_d)$ - bzw. $b_2(D_{2d})$ - und $e(D_{2d})$ -irreduziblen Darstellungen beschrieben. In den Hexacarbonylverbindungen der Chromgruppe wurde für die Orbitalwechselwirkung der p-Orbitale ein geringer prozentualer Anteil an der Gesamtorbitalwechselwirkung festgestellt, daher wird für die Komplexe der Nickelgruppe ebenfalls angenommen, dass diese Wechselwirkung klein und daher zu vernachlässigen ist.

Allgemeine Untersuchungen der Stabilität der Tetracarbonyle und insbesondere der bemerkenswerten Stabilität des $Ni(CO)_4$ [139] im Vergleich zu den Palladium- bzw. Platinkomplexen wurden bereits zuvor sowohl experimentell [140, 141] als auch theoretisch [142–147] durchgeführt. Die Stabilität der Komplexe wurde anhand einer schrittweisen Ligandeneleminierung untersucht, wodurch die Bindungsdissoziationsenergien der verschiedenen $M(CO)_x$ -Addukte ($x = 1-4$) bestimmt wurden. Die hier gefun-

6.4. Tetracarbonyl-Komplexe der Nickelgruppe

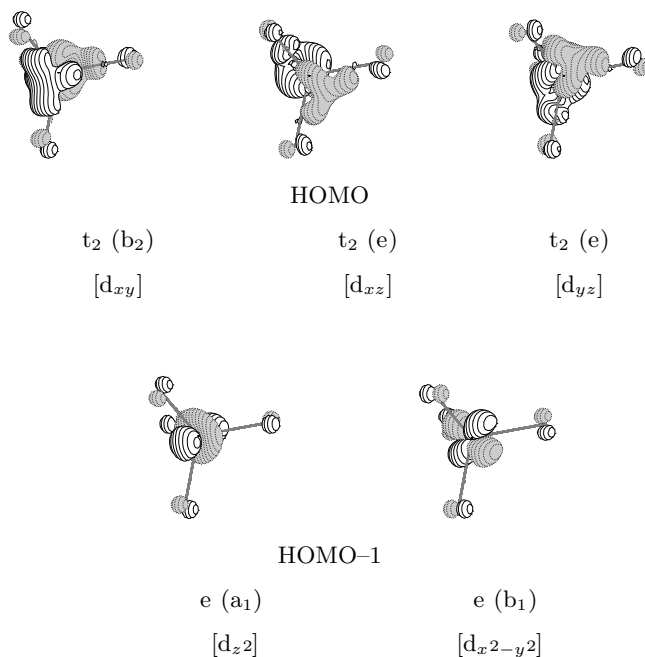


Abbildung 6.15.: Rückbindende Orbitalwechselwirkung der besetzten d-Orbitale in die unbesetzten π^* -Kombinationen der vier Carbonylliganden im $\text{Ni}(\text{CO})_4$; in T_d -Symmetrie; BP86/TZ2P; in runden Klammern die irreduzible Darstellung des MOs in der D_{2d} -Symmetrie; in eckigen Klammern ist das d-Orbital des Metallzentrums angegeben.

dene Reihenfolge der Dissoziationsenergie des Gesamtkomplexes in $M + 4\text{CO}$ von $\text{Ni} > \text{Pt} > \text{Pd}$ entspricht auch der ersten Bindungsdissoziationsenergie. [147] Der Grund für diese Reihenfolge ist eindeutig auf die Gesamtwechselwirkungsenergie ΔE_{int} zurückzuführen, denn der Palladium-Komplex hat aufgrund der Elektronenkonfiguration des Palladiums im Grundzustand ($4d^{10}5s^0$) mit Abstand die geringste Präparationsenergie.

Sowohl die Coulomb- als auch Orbitalwechselwirkung ist für den Palladium-Komplex am geringsten. Das Verhältnis dieser beiden attraktiven Wechselwirkungen ist für Palladium und Platin annähernd gleich und unterscheidet sich geringfügig, aber signifikant von den prozentualen ioni-

6. η^1 -Bindungsmodus

schen und kovalenten Bindungsanteilen im Nickel-Komplex. Nickel ist etwas stärker kovalent gebunden als die beiden schwereren Homologen.

Die 5d-Orbitale sind noch etwas weiter ausgedehnt als die 4d-Orbitale, welches zu einer besseren Überlappung führt, wodurch der energetische Anteil der d-Orbitale für Platin sogar größer ist als für Nickel. Das 6s-Orbital erfährt im Platin eine besonders hohe energetische Stabilisierung, welches im starken Anstieg des $a_1(T_d)$ -Terms deutlich wird.

Die hier vorgestellte Herleitung der Orbitalwechselwirkungen vom Übergangsmetall der Nickelgruppe mit vier Liganden ist für die nachfolgende Analyse der Bindungsverhältnisse in den Tetraheteroarenkomplexen von fundamentaler Bedeutung, weil diese Komplexe in der D_{2d} -Symmetrie untersucht werden.

6.4. Tetracarbonyl-Komplexe der Nickelgruppe

Tabelle 6.22.: EPA-Ergebnisse der Tetracarbonyl-Komplexe der Nickelgruppe, $M(\text{CO})_4$ mit $M = \text{Ni, Pd, Pt}$; EPA mit der Fragmentierung in $[M]+[(\text{CO})_4]$ und in T_d -Symmetrie; BP86/TZ2P; alle Energien in [kcal/mol].

^aDie Werte in Klammern geben den Anteil an der gesamten attraktiven Wechselwirkung an.

^bDie Werte in Klammern geben den Anteil an der gesamten Orbitalwechselwirkung an.

^cAtomare Anregungsenergien: Ni $3d^8 4s^2 \rightarrow 3d^{10} 4s^0$, Pd-Grundzustand $4d^{10} 5s^0$, Pt $5d^9 6s^1 \rightarrow 5d^{10} 6s^0$.

^dGeometrieänderung und Ligand-Ligand-Wechselwirkung.

^e [162]

	Ni	Pd	Pt
ΔE_{int}	-226.65	-132.67	-191.11
ΔE_{Pauli}	463.65	480.72	623.90
$\Delta E_{\text{elstat}}^a$	-399.67	-373.57	-494.57
	(57.89%)	(60.90%)	(60.68%)
ΔE_{orb}^a	-290.62	-239.82	-320.43
	(42.10%)	(39.09%)	(39.31%)
a_1^b (s)	-7.11	-9.22	-22.68
	(2.44%)	(3.84%)	(7.07%)
a_2^b	0.00	0.00	0.00
	(0.00%)	(0.00%)	(0.00%)
e^b ($d_z 2d_{x^2-y^2}$)	-71.19	-55.36	-65.42
	(24.49%)	(23.08%)	(20.41%)
t_1^b (LR)	-1.83	-1.75	-2.89
	(0.62%)	(0.72%)	(0.90%)
t_2^b ($d_{xy} d_{xz} d_{yz, p}$)	-210.50	-173.49	-229.44
	(72.43%)	(72.34%)	(71.60%)
$\Delta E_{\text{prep}} [M]^c$	25.97	0.00	16.96
$\Delta E_{\text{prep}} [L]^d$	12.12	6.99	7.50
ΔE_{prep}	38.16	6.99	24.46
D_e	187.49	125.68	166.65
Exp.	140 ± 11^e		

6. η^1 -Bindungsmodus

Tabelle 6.23.: Aufspaltung des Orbitalterms ΔE_{orb} der EPA der Tetracarbonyl-Komplexe der Nickelgruppe, $M(\text{CO})_4$ mit $M = \text{Ni, Pd, Pt}$; EPA in mit der Fragmentierung in $[M]+[(\text{CO})_4]$ und D_{2d} -Symmetrie; BP86/TZ2P. ^aDie Werte in Klammern geben den Anteil an der gesamten Orbitalwechselwirkung an.

	Ni	Pd	Pt
a_1^a ($d_{z^2,s}$)	-42.70 (14.69%)	-36.90 (15.38%)	-55.39 (17.28%)
a_2^a (LR)	-0.61 (0.20%)	-0.58 (0.24%)	-0.96 (0.29%)
b_1^a ($d_{x^2-y^2}$)	-35.59 (12.24%)	-27.68 (11.54%)	-32.71 (10.20%)
b_2^a ($d_{xy,pz}$)	-70.17 (24.14%)	-57.83 (24.11%)	-76.48 (23.86%)
e^a ($d_{xz}d_{yz},p_xp_y$)	-141.55 (48.70%)	-116.83 (48.71%)	-154.89 (48.33%)

6.5. η^1 -Heteroaren-Komplexe der Nickelgruppe

Von den Elementen der Nickelgruppe ist bisher nur das Tetrakis(η^1 -phosphabenzol)nickel als homoleptischer, nullwertiger Heteroaren-Komplex bekannt. Diese Verbindung zeichnet sich durch eine bemerkenswerte thermische Stabilität aus, sie zersetzt sich erst bei 180°C. In kristalliner Form ist dieser Komplex sogar luftstabil. In Lösung tritt zum einen das Dissoziationsgleichgewicht mit der trimeren Form auf und zum anderen ist der Komplex dann luftempfindlich. Versuche mit Pyridin bzw. Arsabenzol über gleichen Reaktionsweg führten selbst bei Temperaturniedrigung nicht zum gewünschten η^1 -Komplex dieser beiden Homologen. [106]

In diesem Abschnitt soll nun untersucht werden, worauf die hohe Stabilität des Tetrakis(η^1 -phosphabenzol)nickel zurückzuführen ist und ob es möglicherweise noch weitere η^1 -Heteroaren-Komplexe mit Elementen der Nickelgruppe geben kann. Zusätzlich soll ein Vergleich zu den Tetracarbonylkomplexen, welche im vorigen Kapitel diskutiert wurden, durchgeführt werden.

Strukturergebnisse

Experimentell wurde festgestellt, dass die N-P-Bindung im $\text{Ni}(\eta^1\text{-PC}_5\text{H}_5)_4$ um 0.138 Å kürzer ist als die Cr-P-Bindung im $\text{Cr}(\eta^1\text{-PC}_5\text{H}_5)_6$. Die berechneten Bindungslängen sind zwar jeweils länger als die experimentell bestimmten, aber die M-P-Bindungsverkürzung beim Übergang von Cr zu Ni konnte exakt reproduziert werden (siehe Tabelle 6.24 und Tabelle 6.13 auf Seite 89).

Für die schwereren Übergangsmetalle der Nickelgruppe ist die M-E-Bindungsverkürzung beim Übergang von Palladium zum Platin besonders beim Pyridin und Phosphabenzol zu erkennen. Dieses wurde auch schon innerhalb der Chromgruppe für Molybdän und Wolfram beobachtet und

6. η^1 -Bindungsmodus

kann hier ebenfalls auf relativistische Effekte beim Platin zurückgeführt werden.

Die übrigen Bindungsparameter des η^1 -gebundenen Liganden unterscheiden sich nur sehr wenig von denen in den Komplexen der Chromgruppe. Die auftretenden leichten Abweichungen sind darauf zurückzuführen, dass die Heteroarene in den Verbindungen mit Metallen der Nickelgruppe kaum als Donorliganden wirken, sondern fast ausschließlich vom Zentralatom Elektronendichte aufnehmen, wie aus den Analysen deutlich wird und aufgrund der d^{10} -Elektronenkonfiguration der Zentralmetalle intuitiv zu erwarten ist.

6.5. η^1 -Heteroaren-Komplexe der Nickelgruppe

Tabelle 6.24.: Berechnete Bindungslängen und Winkel von $M(\text{EC}_5\text{H}_5)_4$ mit $M = \text{Ni, Pd, Pt}$ und $E = \text{N, P, As, Sb, Bi}$; D_{2d} -Symmetrie; BP86/TZ2P.
^aNi-P 2.127 Å [103]

	N	P	As	Sb	Bi
Ni					
Ni-E	1.952	2.145 ^a	2.273	2.451	2.542
E-C2	1.365	1.743	1.864	2.062	2.163
C2-C3	1.388	1.393	1.389	1.388	1.383
C3-C4	1.400	1.399	1.402	1.404	1.406
C2-E-C2'	115.8	101.3	98.5	93.7	91.1
E-Ni-E'	113.2	113.7	113.4	112.3	116.2
C4-Ni-C4'	106.7	114.9	114.0	113.1	142.4
Pd					
Pd-E	2.221	2.323	2.465	2.617	2.767
E-C2	1.357	1.743	1.867	2.066	2.179
C2-C3	1.391	1.393	1.389	1.388	1.383
C3-C4	1.398	1.398	1.401	1.404	1.407
C2-E-C2'	116.3	101.1	97.9	93.2	89.3
E-Ni-E'	118.6	120.4	121.5	121.1	111.0
C4-Ni-C4'	116.2	130.4	134.5	147.1	167.7
Pt					
Pt-E	2.175	2.293	2.426	2.589	2.760
E-C2	1.363	1.741	1.865	2.065	2.191
C2-C3	1.389	1.393	1.390	1.387	1.382
C3-C4	1.399	1.398	1.401	1.405	1.408
C2-E-C2'	115.9	101.7	98.6	94.0	88.8
E-Ni-E'	123.5	120.9	121.5	120.9	105.4
C4-Ni-C4'	123.1	129.5	132.2	142.9	168.4

EPA-Ergebnisse

Im vorangegangenen Kapitel über die Tetracarbonyle der Nickelgruppe konnte demonstriert werden, dass die EPA dieser Komplexe mit D_{2d} -Symmetrie identische Ergebnisse lieferte wie unter Durchführung der EPA mit T_d -Symmetrie. Diese Identität kann auf die Entartung der π^* -Orbitale im Kohlenmonoxid, welche auf der x- bzw y-Achse liegen, zurückgeführt werden. Die Heteroarene besitzen eine prinzipiell andere elektronische Struktur im Vergleich zum Kohlenmonoxid. Wie im Kapitel 5.1 gezeigt beteiligt sich das p_x -Orbital des Heteroatoms an den π -Orbitalen und ist mit steigender Ordnungszahl des Heteroatoms die dominante Komponente im tiefstliegenden π^* -Orbital. Dieses Orbital steht für eine π_{\perp} -Rückbindung zur Verfügung. Zusätzlich können bevorzugt die schwereren Homologen der Heteroarene ab dem Phosphabenzol, wie im Kapitel über die η^1 -Heteroarenkomplexe der Chromgruppe gezeigt wurde, eine rückbindende π_{\parallel} -Orbitalwechselwirkung ausbilden. Diese π_{\parallel} -Rückbindung ist in der D_{2d} -Symmetrie isoliert in der b_1 -irreduziblen Darstellung erfaßt (siehe Abbildung 6.16).

Desweiteren ist anzumerken, dass die $(n+1)s$ -Orbitale der Übergangsmetalle bei den Heteroarenkomplexen nicht stärker beteiligt sind als in den analogen Tetracarbonylkomplexen (siehe Tabelle 6.25–6.27). Dieses läßt sich anhand der EPA-Ergebnisse nicht direkt erkennen, weil die s-Orbitalwechselwirkungen mit denen des d_{z^2} -Orbitals in der irreduziblen Darstellung a_1 mischen, aber durch genaue Untersuchung der Orbitalbeiträge² der Komplexe kann diese Information gewonnen werden.

²Die Zusammensetzung von jedem MO aus den Orbitalen der Fragmente wird in der Ausgabedatei der EPA explizit angegeben.

6.5. η^1 -Heteroarene-Komplexe der Nickelgruppe

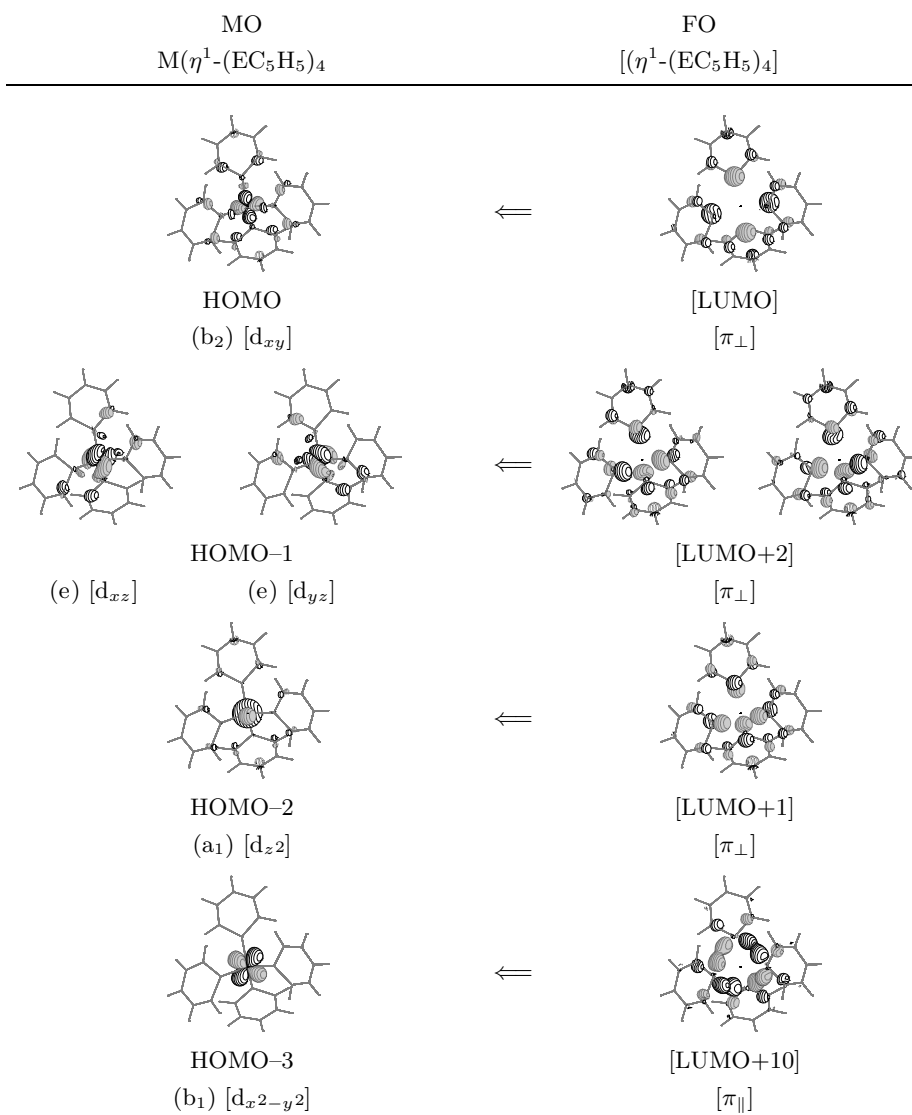


Abbildung 6.16.: Darstellung der obersten vier besetzten Molekülorbitale von $Ni(\eta^1-PC_5H_5)_4$ und der beteiligten Fragmentorbitale (FO) vom $[\eta^1-(PC_5H_5)_4]$ -Fragment; BP86/TZ2P.

6. η^1 -Bindungsmodus

Tabelle 6.25.: EPA-Ergebnisse von $\text{Ni}(\eta^1\text{-EC}_5\text{H}_5)_4$ mit $E = \text{N, P, As, Sb, Bi}$; EPA in D_{2d} -Symmetrie mit der Fragmentierung in $[\text{Ni}]+[\text{L}_4]$; BP86/TZ2P; alle Energien in [kcal/mol].

^aDie Werte in Klammern geben den Anteil an der gesamten attraktiven Wechselwirkung an.

^bDie Werte in Klammern geben den Anteil an der gesamten Orbitalwechselwirkung an.

^cAtomare Anregungsenergien: $\text{Ni } 3d^8 4s^2 \rightarrow 3d^{10} 4s^0$.

^dGeometrieänderung und Ligand-Ligand-Wechselwirkung.

Term	N	P	As	Sb	Bi
ΔE_{int}	-154.78	-191.50	-156.62	-145.96	-116.68
ΔE_{Pauli}	377.95	370.55	302.34	264.29	245.15
$\Delta E_{\text{elstat}}^a$	-297.37	-364.04	-302.74	-284.20	-252.43
	(55.82%)	(64.76%)	(65.96%)	(69.27%)	(69.76%)
ΔE_{orb}^a	-235.36	-198.02	-156.22	-126.06	-109.40
	(44.17%)	(35.23%)	(34.03%)	(30.72%)	(30.23%)
a_1^b (d_{z^2})	-49.94	-37.84	-34.46	-30.21	-29.48
	(21.21%)	(19.10%)	(22.05%)	(23.96%)	(26.94%)
a_2^b (LR)	-0.41	-0.16	-0.15	-0.10	-0.07
	(0.17%)	(0.08%)	(0.09%)	(0.07%)	(0.06%)
b_1^b ($d_{x^2-y^2}$)	0.42	-19.81	-12.32	-10.07	-8.41
	(-0.17%)	(10.00%)	(7.88%)	(7.98%)	(7.68%)
b_2^b (d_{xy}, p_z)	-82.35	-56.41	-45.46	-34.63	-36.18
	(34.98%)	(28.48%)	(29.09%)	(27.47%)	(33.07%)
e^b (d_{xz}, d_{yz}, p_x, p_y)	-103.08	-83.80	-63.83	-51.04	-35.26
	(43.79%)	(42.31%)	(40.85%)	(40.48%)	(32.23%)
$\Delta E_{\text{prep}} [\text{Ni}]^c$	25.97	25.97	25.97	25.97	25.97
$\Delta E_{\text{prep}} [\text{L}_4]^d$	24.66	10.93	7.33	3.99	2.96
ΔE_{prep}	50.63	36.91	33.30	29.96	28.94
D_e	104.15	154.59	123.32	116.00	87.74

Der bisher einzig experimentell bekannte homoleptische η^1 -Komplex eines Übergangsmetalls mit einem Gruppe-15-Heteroaren ist der Nickel-Phosphabenzol-Komplex. Die berechnete Dissoziationsenergie dieses Komplexes ist die zweithöchste innerhalb der Nickelgruppe, nur der Platin-Phosphabenzol-Komplex ist noch stabiler. Alle übrigen Komplexe sind um mindestens 30 kcal/mol instabiler. Damit ist wiederum eine besondere

Stabilität der Phosphabenzol-Komplexe festzustellen (siehe Tabelle 6.25–6.27). Aufgrund der bekannten Instabilität der Tetracarbonylkomplexe der Nickelgruppe ist es wahrscheinlich, dass außer dem Nickel-Phosphabenzol lediglich das Platin-Phosphabenzol ausreichend stabil ist, um unter Normalbedingungen isoliert werden zu können. Diese außerordentlich hohe Stabilität der Phosphabenzol-Komplexe läßt sich, wie man den EPA-Ergebnissen entnehmen kann, eindeutig auf die maximale elektrostatische Wechselwirkung für das Phosphabenzol im Vergleich zu den anderen Heteroarenen zurückführen.

In den η^1 -Komplexen der Chromgruppe war die Instabilität der Pyridin-Komplexe hauptsächlich durch die hohe Präparationsenergie begründet. Hier ist sie zwar auch die höchste innerhalb der Heteroarene, jedoch ist die viel geringere elektrostatische Wechselwirkung im Vergleich zum Phosphabenzol der Grund für die geringere Stabilität der Pyridin-Komplexe. Dieses ist auf die große Ausdehnung des freien Elektronenpaares der schwereren Heteroatome zurückzuführen, welches erst bei dem sehr großen Bi-M-Abstand (M = Mo, W), eine geringere attraktive Coulomb-Wechselwirkung ausübt als im Pyridin.

Die Dissoziationsenergie für $\text{Ni}(\eta^1\text{-PC}_5\text{H}_5)_4$ ist deutlich geringer für $\text{Ni}(\text{CO})_4$. Selbst das Tetracarbonylplatin, welches nur bei tiefen Temperaturen stabil ist, weist eine um ca. 10 kcal/mol höhere Dissoziationsenergie auf als $\text{Ni}(\eta^1\text{-PC}_5\text{H}_5)_4$. Die experimentell beobachtete Stabilität des Phosphabenzol-Komplexes kann durch zwei Argumente begründet werden. Erstens sorgt die sterische Abschirmung des Metallzentrums durch die vier Phosphabenzolliganden für eine kinetische Stabilisierung. Zweitens zersetzt sich der Phosphabenzol-Komplex nicht, wie beim Tetracarbonylnickel, unter Freisetzung einer gasförmigen Komponente, welches die Dissoziation des Phosphabenzol-Komplexes aus entropischer Sicht hemmt. Desweiteren ist zu bedenken, dass die angegebenen Dissoziations-

energien bei 0°K in der Gasphase berechnet wurden und keine thermischen bzw. vibronischen Korrekturen enthalten.

Die EPA-Ergebnisse der einzelnen Übergangsmetalle zeigen, dass der Orbitalterm für Palladium und Platin für Phosphabenzol am größten ist, wenn man nur den Absolutwert berücksichtigt, aber prozentual, in Übereinstimmung mit dem Orbitalterm der Nickelkomplexe, abnimmt. Demzufolge wird die Bindung mit schwererem Heteroatom ionischer. Dieser prozentuale Trend konnte bei den homoleptischen Komplexen mit den Übergangsmetallen der Chromgruppe nicht festgestellt werden, dort blieb das Verhältnis zwischen ΔE_{orb} und ΔE_{elstat} fast konstant und war damit nicht vom Heteroatom abhängig.

Für Pyridin ist in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der η^1 -Komplexe der Chromgruppe keine bis geringe Beteiligung der π_{\parallel} -Komponente an der π -b₁-Rückbindung zu erkennen. Für die schwereren Heteroatome ist die π_{\parallel} -Wechselwirkung für Phosphabenzol aufgrund der kurzen P-M-Bindung am stärksten ausgeprägt und dann entsprechend der Bindungslängenzunahme abnehmend.

Unter Berücksichtigung der ansteigenden s-Orbitalwechselwirkung, welche für die Carbonylkomplexe der Nickelgruppe aufgrund der T_d-Symmetrie eindeutig charakterisiert werden konnte, ändern sich die d_{z²}-Orbitalwechselwirkungen in a₁ qualitativ nicht vom Nickel zu den schwereren Metallen.

Ebenso hervorzuheben ist die besonders starke Wechselwirkung des d_{xy}-Orbitals mit den Orbitalen der Liganden, welche in einem Fall – Ni(BiC₅H₅)₄ – sogar stärker ist als die Wechselwirkungen der d_{xz}- und d_{yz}-Orbitale zusammengenommen.

6.5. η^1 -Heteroaren-Komplexe der Nickelgruppe

Tabelle 6.26.: EPA-Ergebnisse von $\text{Pd}(\eta^1\text{-EC}_5\text{H}_5)_4$ mit E = N, P, As, Sb, Bi; EPA in D_{2d} -Symmetrie mit der Fragmentierung in $[\text{Pd}]+[\text{L}_4]$; BP86/TZ2P; alle Energien in [kcal/mol].

^aDie Werte in Klammern geben den Anteil an der gesamten attraktiven Wechselwirkung an.

^bDie Werte in Klammern geben den Anteil an der gesamten Orbitalwechselwirkung an.

^cAtomare Anregungsenergien: Pd-Grundzustand $4d^{10}5s^0$.

^dGeometrieänderung und Ligand-Ligand-Wechselwirkung.

Term	N	P	As	Sb	Bi
ΔE_{int}^a	-63.65	-121.96	-94.65	-93.72	-76.89
$\Delta E_{\text{Pauli}}^a$	269.21	390.89	292.28	276.89	209.73
$\Delta E_{\text{elstat}}^a$	-210.20	-349.02	-268.04	-270.52	-206.93
	(63.14%)	(68.05%)	(69.27%)	(72.99%)	(72.19%)
ΔE_{orb}^a	-122.67	-163.83	-118.89	-100.10	-79.69
	(36.85%)	(31.94%)	(30.72%)	(27.00%)	(27.80%)
a_1^b ($d_{z^2,s}$)	-27.08	-30.42	-26.18	-23.36	-20.97
	(22.07%)	(18.56%)	(22.02%)	(23.33%)	(26.31%)
a_2^b (LR)	-0.25	-0.32	-0.16	-0.12	-0.08
	(0.20%)	(0.19%)	(0.13%)	(0.11%)	(0.10%)
b_1^b ($d_{x^2-y^2}$)	-3.88	-18.36	-12.08	-10.04	-5.77
	(3.16%)	(11.20%)	(10.16%)	(10.03%)	(7.24%)
b_2^b ($d_{xy,pz}$)	-39.92	-49.74	-36.88	-31.72	-21.56
	(32.54%)	(30.36%)	(31.02%)	(31.68%)	(27.05%)
e^b ($d_{xz}d_{yz},p_xp_y$)	-51.53	-64.99	-43.59	-34.85	-31.31
	(42.00%)	(39.66%)	(36.66%)	(34.81%)	(39.28%)
$\Delta E_{\text{prep}} [\text{Pd}]^c$	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
$\Delta E_{\text{prep}} [\text{L}_4]^d$	15.50	9.20	4.53	4.71	1.87
ΔE_{prep}	15.50	9.20	4.53	4.71	1.87
D_e	48.15	112.76	90.12	89.01	75.02

6. η^1 -Bindungsmodus

Tabelle 6.27.: EPA-Ergebnisse von $\text{Pt}(\eta^1\text{-EC}_5\text{H}_5)_4$ mit E = N, P, As, Sb, Bi; EPA in D_{2d} -Symmetrie mit der Fragmentierung in $[\text{Pt}]+[\text{L}_4]$; BP86/TZ2P; alle Energien in [kcal/mol].

^aDie Werte in Klammern geben den Anteil an der gesamten attraktiven Wechselwirkung an.

^bDie Werte in Klammern geben den Anteil an der gesamten Orbitalwechselwirkung an.

^cAtomare Anregungsenergien: $\text{Pt } 5d^9 6s^1 \rightarrow 5d^{10} 6s^0$.

^dGeometrieänderung und Ligand-Ligand-Wechselwirkung.

Term	N	P	As	Sb	Bi
ΔE_{int}^a	-97.75	-181.70	-141.13	-139.11	-119.48
$\Delta E_{\text{Pauli}}^a$	395.93	542.21	417.23	379.59	268.05
$\Delta E_{\text{elstat}}^a$	-304.34	-489.86	-384.05	-373.40	-267.73
	(61.64%)	(67.66%)	(68.78%)	(71.98%)	(69.08%)
ΔE_{orb}^a	-189.33	-234.05	-174.32	-145.29	-119.80
	(38.35%)	(32.33%)	(31.21%)	(28.01%)	(30.91%)
a_1^b ($d_{z^2,s}$)	-42.68	-50.96	-45.53	-43.19	-43.43
	(22.54%)	(21.77%)	(26.11%)	(29.72%)	(36.25%)
a_2^b (LR)	-0.45	-0.89	-0.30	-0.23	-0.12
	(0.23%)	(0.38%)	(0.17%)	(0.15%)	(0.10%)
b_1^b ($d_{x^2-y^2}$)	-5.34	-22.78	-14.92	-12.11	-6.55
	(2.82%)	(9.73%)	(8.55%)	(8.33%)	(5.46%)
b_2^b ($d_{xy,pz}$)	-68.15	-67.37	-50.02	-40.39	-24.74
	(35.99%)	(28.78%)	(28.69%)	(27.79%)	(20.65%)
e^b ($d_{xz}d_{yz}, p_x p_y$)	-72.71	-92.05	-63.56	-49.37	-44.96
	(38.40%)	(39.32%)	(36.46%)	(33.97%)	(37.52%)
$\Delta E_{\text{prep}} [\text{Pt}]^c$	16.96	16.96	16.96	16.96	16.96
$\Delta E_{\text{prep}} [\text{L}_4]^d$	20.65	9.38	5.77	4.47	3.79
ΔE_{prep}	37.61	26.34	22.73	21.43	20.75
D_e	60.14	155.36	118.40	117.68	98.73

7. η^6 -Bindungsmodus

7.1. Bisbenzol-Komplexe der Chromgruppe

EPA-Ergebnisse

Nachdem die η^1 -Komplexe der Heteroarene mit den Übergangsmetallen der Chrom- und der Nickelgruppe in den vorangegangenen Kapiteln diskutiert worden sind, sollen jetzt die η^6 -Komplexe untersucht werden. Der Chrombisbenzol-Sandwichkomplex wurde bereits mit Hilfe der EPA Methode analysiert [148]. Deshalb werden hier die Sandwichkomplexe der höheren Übergangsmetalle, Molybdän und Wolfram, mit diesem verglichen, bevor im nächsten Kapitel die Heteroaren-Sandwichkomplexe diskutiert werden.

Für die EPA wurden die Sandwichkomplexe in das Metallatom und die beiden Benzolringe in dem Abstand, den sie im Komplex annehmen, fragmentiert (siehe Abbildung 7.1).

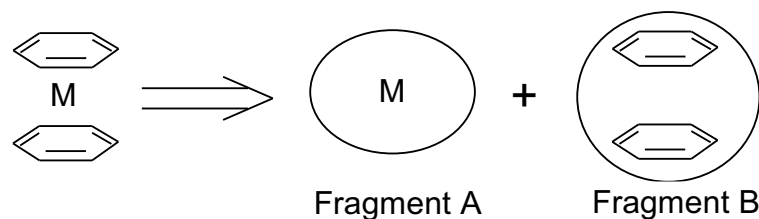


Abbildung 7.1.: Schematische Darstellung der Fragmentierung der η^6 -Bisbenzol-Komplexe in Metallatom und zwei Benzolringe.

7. η^6 -Bindungsmodus

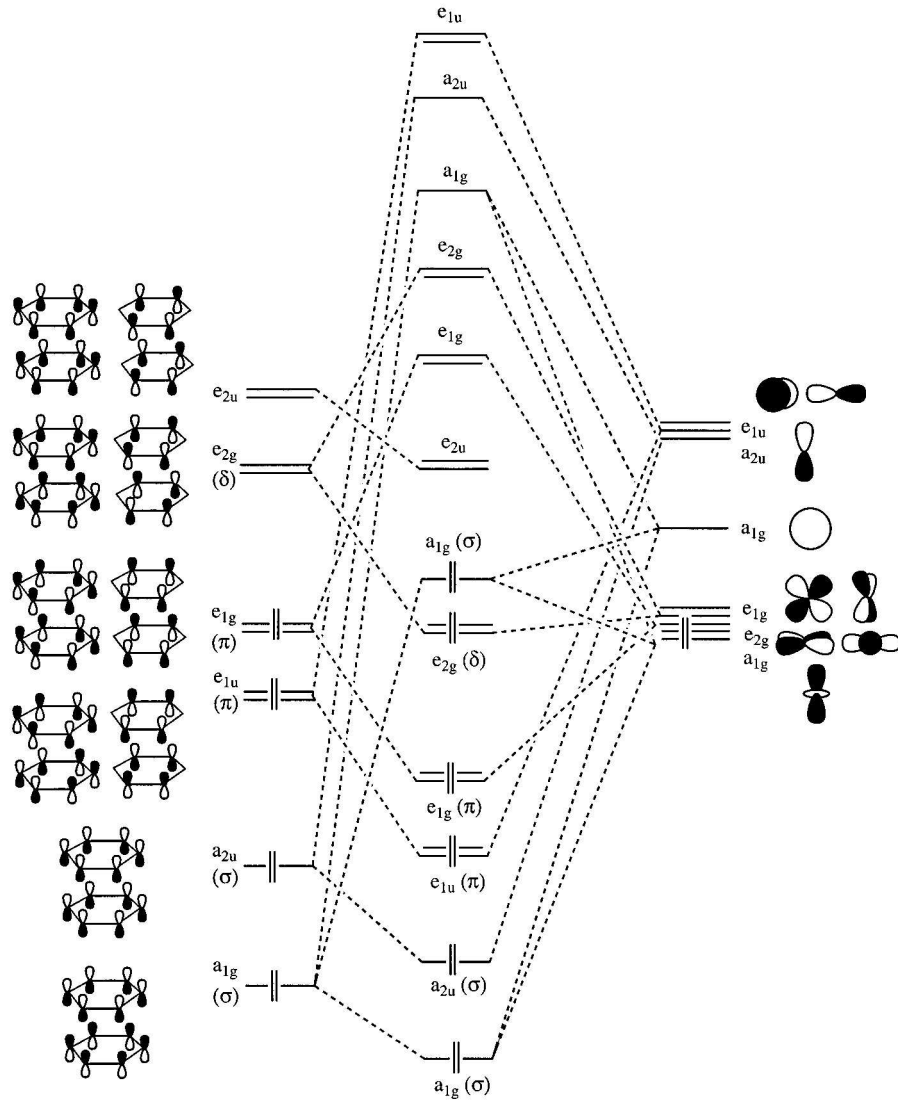


Abbildung 7.2.: Orbitalkorrelationsdiagramm eines d^6 -Übergangsmetalls mit einem zyklischen, aromatischen 12 π -Sandwichligand. Die Energieniveaus sind nur qualitativ dargestellt.

7.1. Bisbenzol-Komplexe der Chromgruppe

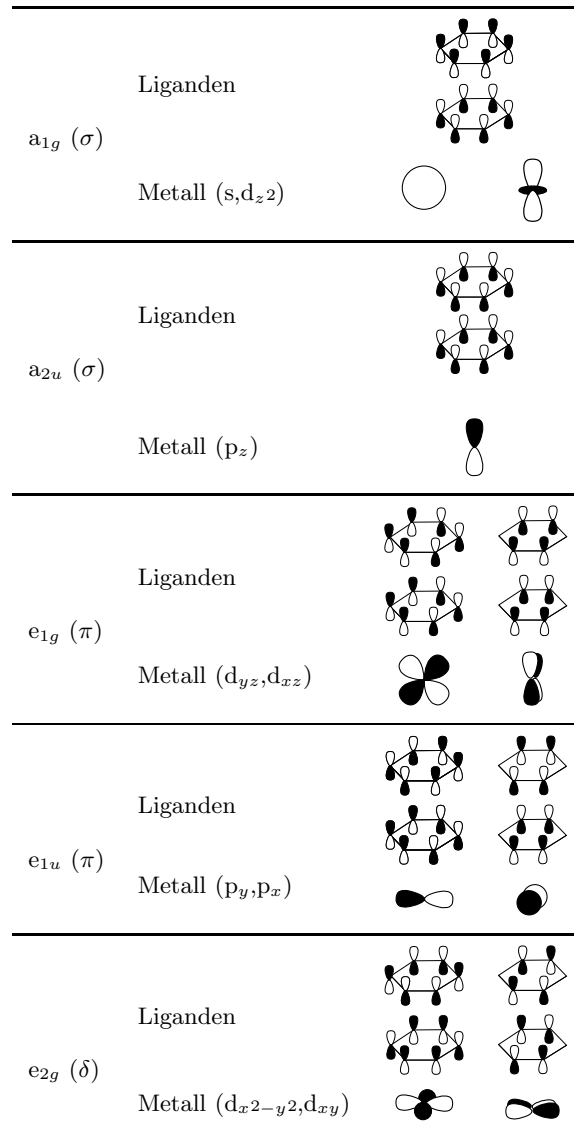


Abbildung 7.3.: Schematische Darstellung der wechselwirkenden Bisbenzol- und Metall-Fragmentorbitale in D_{6h} -Symmmetrie.

Im Sandwichkomplex hat das Zentralatom die Elektronenkonfiguration $[nd_{z^2}, nd_{xy}, nd_{x^2-y^2}]^6 [nd_{xz}, nd_{yz}, (n+1)s]^0$ (siehe Abbildung 7.2). Die Rechnungen für das Metallfragment wurden mit D_{6h} -Symmetrierestriktion durchgeführt. Die d_{xz} - und d_{yz} -Orbitale gehören dann zur irreduziblen Darstellung e_{1g} (siehe Abbildung 7.3). Die d_{xy} - und $d_{x^2-y^2}$ -Orbitale gehören ihrerseits zur irreduziblen Darstellung e_{2g} . Durch die Wahl der D_{6h} -Symmetrie ist es also möglich die π -Wechselwirkung (e_{1g}) von der δ -Wechselwirkung (e_{2g}) zu trennen. Das $(n+1)s$ und das nd_{z^2} -Orbital gehören in D_{6h} -Symmetrie zur gleichen irreduziblen Darstellung (a_{1g}) und mischen daher. Beim Chrom und Wolfram ist der Energieunterschied der beiden Atomorbitale groß genug, weshalb sie nicht bzw. nur sehr schwach mischen, was eine korrekte Beschreibung des Valenzzustandes des Metallatoms erlaubt. Beim Molybdän jedoch führt ein geringer Energieunterschied dazu, dass die $4d_{z^2}$ - und $5s$ - Orbitale 1:1 mischen, welches zu einer fehlerhaften EPA für die Molybdän-Sandwichkomplexe bei der Fragmentierung in Metallatom und zwei Benzolringe führt. Für die EPA wird also eine *falsche* Valenzelektronendichte für das Molybdänatom benutzt, welches nicht diskutierbare Energiewerte bei dieser Art der Fragmentierung liefert.

Bei der Aufspaltung des ΔE_{orb} -Terms in die einzelnen Bestandteile ist zu erkennen, dass der a_{1g} -Term beim Molybdän circa 140 kcal/mol größer ist als beim Chrom oder Wolfram (siehe Tabelle 7.1). Diese Energie resultiert aus der intrafragmentaren Orbitalrelaxation von $[4d_{z^2}, 5s]^2$ nach $[4d_{z^2}]^2$ und $[5s]^0$. Die anderen irreduziblen Darstellungen folgen dem Trend der Absolutwerte vom Chrom zum Wolfram, allerdings geben die prozentualen Werte aufgrund des überhöhten a_{1g} -Terms die Bindungssituation nicht korrekt wieder und werden deshalb nicht angegeben.

Es ist nicht möglich eine andere Punktgruppe, wie z. B. D_{2h} , für Molybdän zu wählen, um eine korrekte Besetzung des $4d_{z^2}$ - und $5s$ -Orbitals zu erhalten, weil dadurch die Separation der übrigen d-Orbitale in π und δ nicht aufrecht erhalten werden kann. Daher können die EPA-Ergebnisse für

7.1. Bisbenzol-Komplexe der Chromgruppe

die Molybdän-Sandwichkomplexe, sowohl mit Benzol als auch später mit den Heteroarenen, nicht vollständig diskutiert werden. Die EPA-Ergebnisse dieser Komplexe werden aber trotzdem dargelegt, weil zumindest die Trends der π - bzw. δ -Wechselwirkung erwartungsgemäß wiedergegeben werden.

Tabelle 7.1.: EPA-Ergebnisse von $M(C_6H_6)_2$ mit $M = Cr, Mo, W$; EPA in D_{6h} -Symmetrie mit der Fragmentierung in $[M]+[(C_6H_6)_2]$; BP86/TZ2P; alle Energien in [kcal/mol].

^aDie Werte in Klammern geben den Anteil an der gesamten attraktiven Wechselwirkung an.

^bDie Werte in Klammern geben den Anteil an der gesamten Orbitalwechselwirkung an.

^cLR = Ligandenorbitalrelaxation ^d [161]

Term	Cr	Mo	W
ΔE_{int}	-255.34	-230.26	-299.61
ΔE_{Pauli}	385.68	814.71	395.23
$\Delta E_{\text{elstat}}^a$	-257.79 (40.21%)	-510.60	-257.82 (37.10%)
ΔE_{orb}^a	-383.23 (59.78%)	-534.37	-437.02 (62.89%)
$a_{1g}^b \sigma$	-43.08 (11.24%)	-184.92	-50.01 (11.44%)
a_{2g}^b	0.00 (0.00%)	0.00	0.00 (0.00%)
b_{1g}^b	-0.08 (0.02%)	-0.13	-0.19 (0.04%)
b_{2g}^b	-0.23 (0.06%)	-0.25	-0.45 (0.10%)
$e_{1g}^b \pi$	-54.09 (14.11%)	-83.80	-114.78 (26.26%)
$e_{2g}^b \delta$	-274.54 (71.63%)	-249.80	-245.18 (56.10%)
a_{1u}^b	0.00 (0.00%)	0.00	0.00 (0.00%)
$a_{2u}^b \sigma$	-3.42 (0.89%)	-4.27	-6.90 (1.57%)
b_{1u}^b	-0.30 (0.07%)	-0.41	-0.71 (0.16%)
b_{2u}^b	-0.16 (0.04%)	-0.25	-0.48 (0.10%)
$e_{1u}^b \pi$	-4.97 (1.29%)	-7.19	-13.22 (3.02%)
e_{2u}^b (LR ^c)	-2.36 (0.61%)	-3.36	-5.09 (1.16%)
ΔE_{prep}	187.97	129.23	176.33
D_e	67.37	101.03	110.98
Exp.	65.5 ^d		

Allgemein ist festzuhalten, dass, ähnlich den η^1 -Komplexen, bei den Sandwichkomplexen sowohl der ΔE_{int} -Term als auch die Dissoziationsenergie von Chrom zum Wolfram steigen (siehe Tabelle 7.1). Dieses ist aber

7. η^6 -Bindungsmodus

nicht auf eine stärkere elektrostatische Wechselwirkung, wie bei den η^1 -Komplexen, sondern auf einen Anstieg der Orbitalwechselwirkung zurückzuführen. Der ΔE_{elstat} -Term bleibt konstant und der repulsive ΔE_{Pauli} -Term steigt sogar um 10 kcal/mol an. Demgegenüber steigt der ΔE_{orb} -Term um ca. 55 kcal/mol an. Dieser Anstieg ist vor allem durch die höhere π -Hinbindung der Liganden in die d_{xz} - und d_{yz} -Orbitale (e_{1g}) zu erklären. Die π -Hinbindung ist im Wolframbisbenzol-Sandwichkomplex fast halb so groß wie die δ -Rückbindung, welche aber immer noch mehr als 50% der Orbitalwechselwirkung ausmacht. Die relativistische, energetische Stabilisierung der σ -Donierung in das 6-s-Orbital des Wolframs beträgt gegenüber Chrom 7 kcal/mol.

7.1.1. Symmetrierniedrigung von D_{6h} auf C_{2v} und C_{2h}

Die Möglichkeit der Interpretation von EPA-Ergebnissen ist stark von der gewählten Punktgruppe abhängig. Die Heteroarene besitzen C_{2v} -Symmetrie, weshalb die Heteroarene-Sandwichkomplexe maximal C_{2v} - bzw. C_{2h} -Symmetrie besitzen können (siehe Abbildung 7.4). Es ist daher wünschenswert ein Verfahren zu entwickeln, welches es erlaubt trotz niedriger Symmetrie den ΔE_{orb} -Term in σ -, π - und δ -Wechselwirkungen aufzuspalten.

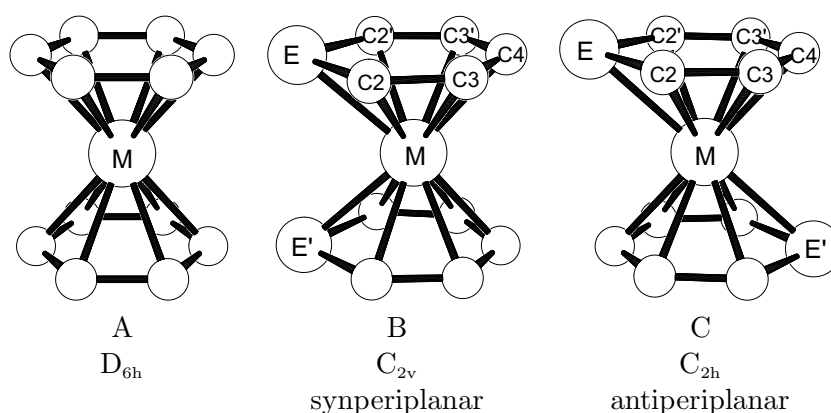


Abbildung 7.4.: Schematische Darstellung eines Bisbenzol-Komplexes (D_{6h}) und der hochsymmetrischen Rotamere der Bisheteroarene-Sandwichkomplexe (C_{2v} und C_{2h}).

In Tabelle 7.2 ist der ΔE_{orb} -Term für das Chrombisbenzol gezeigt, wie er aus EPA-Rechnungen bei Wahl unterschiedlicher Punktgruppen (D_{6h} , C_{2h} , C_{2v}) resultiert. Die d-Orbitale spalten unterschiedlich auf, wenn man die Symmetrie von D_{6h} nach C_{2h} bzw. C_{2v} erniedrigt. Die irreduziblen Darstellungen der D_{6h} -Punktgruppe korrelieren unterschiedlich mit den irreduziblen Darstellungen der C_{2h}^1 - bzw. C_{2v}^2 -Punktgruppe.

In der C_{2h} -Punktgruppe ist es deshalb nicht möglich die σ und δ -Komponenten, welche beide in der irreduziblen Darstellung a_g sind, voneinander zu trennen.

¹ C_{2h} : a_g : $a_{1g}+e_{2g}$, b_g : e_{1g} , a_u : $a_{2u}+e_{2u}$, b_u : e_{1u}

² C_{2v} : a_1 : $a_{1g}+e_{2g}+e_{1u}$, a_2 : $e_{1g}+e_{2u}$, b_1 : $e_{2g}+e_{1u}$, b_2 : $e_{1g}+a_{2u}+e_{2u}$

7. η^6 -Bindungsmodus

Mit mehreren Annahmen ist es möglich den ΔE_{orb} -Term in der C_{2v} -Punktgruppe in alle drei Komponenten (σ , π , δ) aufzuspalten.

1. Die σ -Wechselwirkung des $4p_z$ -Orbitals, welche in der b_2 -irreduziblen Darstellung enthalten ist, ist klein und daher vernachlässigbar.
2. Die π -Anteile in den a_1 und b_1 -Termen stammen aus den Wechselwirkungen der $4p_x$ - bzw. $4p_y$ -Orbitale des Chroms mit den Liganden und sind erwartungsgemäß verhältnismäßig klein.
3. Die δ -Anteile in den b_1 - und a_1 -irreduziblen Darstellungen sind gleich groß.

Aufgrund dieser Annahmen können nun die σ -, π - und δ -Wechselwirkungen für die C_{2v} -Symmetrie abgeschätzt werden.

- Der σ -Anteil wird durch Subtraktion des b_1 - vom a_1 -Term erhalten.
- Die π -Wechselwirkung erhält man durch einfache Addition der a_2 - und b_2 -Terme.
- Der gesamte δ -Anteil wird durch Verdopplung des b_1 -Terms erhalten.

Die Interpretation des ΔE_{orb} -Terms der EPA der η^6 -Heteroarene-Komplexe wird im nächsten Kapitel aufgrund der in diesem Kapitel eingeführten Näherungen durchgeführt.

Tabelle 7.2.: Aufspaltung des Orbitalterms der EPA vom $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ in D_{6h} , C_{2h} und C_{2v} -Symmetrie; BP86/TZ2P; alle Energien in [kcal/mol].

Term	D_{6h}	C_{2h}^a		C_{2v}^b	
a_{1g} ($\sigma[s, d_z 2]$)	-43.08	a_g ($\sigma[s, d_z 2] + \delta[d_{xy}, d_{x^2-y^2}]$)	-317.62	a_1 ($\sigma[s, d_z 2] + \delta[d_{x^2-y^2}] + \pi[p_y]$)	-184.95
a_{2g}	0.00	b_g ($\pi[d_{xz}, d_{yz}]$)	-54.40	a_2 ($\pi[d_{xz}] + \text{LR}$)	-30.07
b_{1g}	-0.08	a_u ($\sigma[p_z] + \text{LR}$)	-5.78	b_1 ($\delta[d_{xy}] + \pi[p_x]$)	-138.44
b_{2g}	-0.23	b_u ($\pi[p_x, p_y]$)	-5.43	b_2 ($\pi[d_{yz}] + \sigma[p_z] + \text{LR}$)	-29.78
e_{1g} ($\pi[d_{xz}, d_{yz}]$)	-54.09				
e_{2g} ($\delta[d_{xy}, d_{x^2-y^2}]$)	-274.54				
a_{1u}	0.00				
a_{2u} ($\sigma[p_z]$)	-3.42				
b_{1u}	-0.30				
b_{2u}	-0.16				
e_{1u} ($\pi[p_x, p_y]$)	-4.97				
e_{2u} (LR)	-2.36				
LR	-2.36				
σ	-46.50	$\sigma + \delta + \text{LR}$	-323.40	σ^c	-46.51
π	-59.06	π	-59.83	π^d	-59.85
δ	-274.54			δ^e	-276.88

^a C_{2h} : a_g : $a_{1g}+e_{2g}$, b_g : e_{1g} , a_u : $a_{2u}+e_{2u}$, b_u : e_{1u} ^b C_{2v} : a_1 : $a_{1g}+e_{2g}+e_{1u}$, a_2 : $e_{1g}+e_{2u}$, b_1 : $e_{2g}+e_{1u}$, b_2 : $e_{1g}+a_{2u}+e_{2u}$ ^c $\sigma \simeq a_1 - b_1$ ^d $\pi \simeq a_2 + b_2$ ^e $\delta \simeq 2 \cdot b_1$

7.2. η^6 -Heteroarene-Komplexe der Chromgruppe

7.2.1. Syn- vs. anti-Rotamere (Teil I)

Die Energieunterschiede der im folgenden analysierten, hochsymmetrischen Rotamere (C_{2v} und C_{2h}) der Heteroarene-Sandwichkomplexe mit den Elementen der Chromgruppe sind in Tabelle 7.3 angegeben. Eine vollständige Konformerensuche aller möglichen Minima und Übergangszustände aller $M(\text{EC}_5\text{H}_5)_2$ -Komplexe (mit $M = \text{Cr, Mo, W}$ und $E = \text{N, P, As, Sb, Bi}$) wurde nicht durchgeführt, weil zum einen eine Abschätzung der Rotationsbarriere durchaus durch diese beiden Rotamere gewährleistet ist und zum anderen eine genaue Untersuchung der Rotationshyperfläche nicht das Ziel dieser Arbeit ist.

Tabelle 7.3.: Energieunterschiede der syn- und antiperiplanaren Rotamere der Bisheteroarene-Sandwichkomplexe; $M(\eta^6\text{-EC}_5\text{H}_5)_2$ mit $M = \text{Cr, Mo, W}$ und $E = \text{N, P, As, Sb, Bi}$ (C_{2v} und C_{2h}); $\Delta E = E_{syn} - E_{anti}$ in [kcal/mol]; BP86/TZ2P.

		E				
		N	P	As	Sb	Bi
	Cr	1.1	-1.3	-3.0	-7.2	-9.6
M	Mo	0.8	-0.6	-2.2	-6.8	-10.5
	W	0.6	-0.7	-2.6	-8.0	-12.3

In Tabelle 7.3 sind die Energieunterschiede der beiden Rotamere angegeben, wobei ein positiver Wert bedeutet, dass das antiperiplanare Rotamer (C_{2h}) energetisch niedriger liegt und für negative Werte entsprechend das synperiplanare Rotamer (C_{2v}). Prinzipiell ist der gleiche Trend für alle drei Metalle zu finden. Nur die Bispyridin-Sandwichkomplexe sind in der C_{2h} -Symmetrie energetisch niedriger als die synperiplanaren C_{2v} -Sandwichkomplexe. Für Phospha- und Arsabenzol ist der Energieunterschied der beiden Rotamere noch relativ gering, wodurch experimentell die bevorzugte Lage des Rotamerengleichgewichtes durch Substitution in *ortho*-Position beeinflusst werden kann. Für die höheren Heteroarenehomo-

logen, Stiba- und Bismabenzol, wird eine deutliche Bevorzugung des synperiplanaren Rotameres von ca. 7 bis 12 kcal/mol vorhergesagt.

Eine mögliche Erklärung für die Präferenz für das synperiplanare Rotamer könnte in einer E-E-Wechselwirkung zwischen den Heteroarenringen in den η^6 -Komplexen zu suchen sein. Dieses wurde aufgrund der experimentellen Daten für das Bisarsabenzol-Sandwichkomplexe postuliert [107]. Um diese Erklärung zu überprüfen und alternative Erklärungen zu suchen, werden in den folgenden Kapiteln die Bisheterorane-Sandwichkomplexe und die Tricarbonyl-Heteroaren-Halbsandwichkomplexe, die über keine E-E-Wechselwirkung verfügen können, eingehend untersucht.

7.2.2. $\text{syn-M}(\eta^6\text{-EC}_5\text{H}_5)_2$ (Teil I)

Strukturergebnisse

In Tabelle 7.4 sind einige ausgesuchte Strukturparameter der synperiplanaren Rotamere angegeben. Der Abstand M-X bezeichnet den Abstand des Zentralatoms (Cr, Mo, W) zu einem Ringmittelpunkt, welcher über die Kohlenstoffatome C2-C3-C3'-C2' definiert wird (siehe Abbildung 7.5). Allgemein ist zu erkennen, dass der Abstand M-X zu höheren Homologen der Gruppe 15 kürzer und der M-E Abstand länger wird. Die Bispyridin-Sandwichkomplexe ähneln den Bisbenzol-Komplexen, wobei diese als einzige Heteroarene-Sandwichkomplexe einen längeren M-X Abstand aufweisen als die Bisbenzolkomplexe.

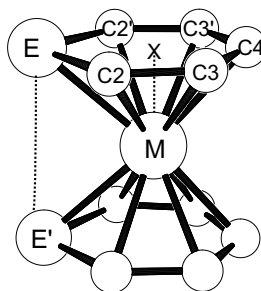


Abbildung 7.5.: Schematische Darstellung eines synperiplanaren Bisheteroarene-Sandwichkomplexes; die Wasserstoffatome sind der Übersicht halber nicht dargestellt.

Im Vergleich zu den freien Heteroarenen findet eine Verlängerung der Element-Kohlenstoff- bzw. Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen im Sandwichkomplex statt. Diese Bindungsverlängerung kann durch die Donor-Wechselwirkung der bindenden π -Orbitale bzw. der Akzeptor-Wechselwirkung der π^* -Orbitale begründet werden. Diese Änderungen sind in den η^6 -Komplexen auch wesentlich stärker als bei den η^1 -Komplexen, weil hier alle Ringatome an der Bindung zum Metall beteiligt sind.

Ähnlich der M-E Bindungsverkürzung beim Übergang vom Molybdän zum Wolfram in den η^1 -Komplexen kann hier eine Bindungsverkürzung beim M-X Abstand festgestellt werden.

Aufgrund der synperiplanaren Anordnung der Heteroarenringe und der steigenden Atomradien der Heteroatome kommt es zu einer relativ starken Abwinkelung der Ringe, wobei das Heteroatom vom Zentralatom weg aus der Ringebene heraustritt, welches durch den Diederwinkel (C3'-C3-C2-E) quantitativ erfaßt wird.

7. η^6 -Bindungsmodus

Tabelle 7.4.: Experimentelle und berechnete Bindungslängen und Winkel von syn-M(η^6 -EC₅H₅)₂(C_{2v}) mit M = Cr, Mo, W und E = N, P, As, Sb, Bi); BP86/TZ2P; alle Bindungslängen in [Å] und Winkel in [°].

^aExp.: Cr-X = 1.613; Cr-C = 2.150; C-C = 1.423 [149]

	CH	N	P	As	Sb	Bi
Cr						
M-X	1.626 ^a	1.631	1.607	1.590	1.569	1.558
M-E	2.159 ^a	2.159	2.435	2.548	2.749	2.859
E-E'	3.252	3.185	3.243	3.319	3.444	3.495
E-C2	1.420 ^a	1.370	1.779	1.908	2.117	2.224
C2-C3	1.420 ^a	1.423	1.414	1.410	1.406	1.403
C3-C4	1.420 ^a	1.417	1.416	1.417	1.417	1.417
E-M-E'	97.7	95.1	83.5	81.3	77.6	75.4
C2-E-C2'	120.0	117.2	97.8	93.6	86.4	82.5
C3'-C3-C2-E	0.0	-0.2	2.0	5.5	11.1	14.9
Mo						
M-X	1.798	1.806	1.770	1.748	1.710	1.692
M-E	2.293	2.297	2.551	2.654	2.831	2.934
E-E'	3.596	3.544	3.583	3.620	3.555	3.515
C2-C3	1.424	1.374	1.784	1.914	2.132	2.250
C3-C4	1.424	1.425	1.418	1.415	1.413	1.409
C3-C5	1.424	1.420	1.420	1.421	1.422	1.423
E-M-E'	103.3	101.0	89.2	86.0	77.8	73.6
C2-E-C2'	120.0	117.1	98.0	93.8	86.3	82.0
C3'-C3-C2-E	0.0	-0.1	2.5	6.0	12.5	17.0
W						
M-X	1.798	1.803	1.764	1.739	1.702	1.687
M-E	2.293	2.299	2.555	2.664	2.847	2.951
E-E'	3.596	3.540	3.579	3.609	3.520	3.485
C2-C3	1.424	1.376	1.786	1.918	2.141	2.262
C3-C4	1.424	1.427	1.421	1.418	1.416	1.412
C3-C5	1.424	1.422	1.422	1.422	1.423	1.425
E-M-E'	103.3	100.7	88.9	85.3	76.4	72.4
C2-E-C2'	120.0	117.1	97.8	93.4	85.3	80.9
C3'-C3-C2-E	0.0	-0.1	3.1	7.3	14.4	18.8

EPA-Ergebnisse

Die möglichen Orbitalwechselwirkungen sind in Abbildung 7.7 schematisch dargestellt. Es ist zu erkennen, dass es aufgrund der C_{2v} -Symmetrie zu einer Mischung der verschiedenen Orbitalwechselwirkungen kommt. Um trotzdem eine Interpretation des Orbitalterms durchführen zu können werden die Näherungen für die σ -, π und δ -Wechselwirkungen, welche im Kapitel 7.1.1 beschrieben wurden, hier angewandt. Die Fragmentierung der Sandwichkomplexe wurde wiederum in Metallatom und zwei Liganden durchgeführt (siehe Abbildung 7.6).

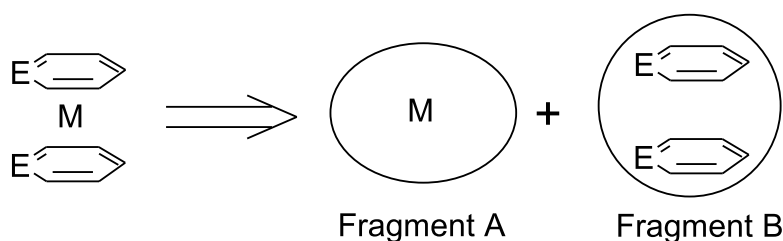


Abbildung 7.6.: Fragmentierung der Sandwichkomplexe in Metallatom und zwei Liganden.

In den Tabellen 7.5-7.7 sind die EPA-Ergebnisse für die synperiplanaren Rotamere (C_{2v} -Symmetrie) angegeben und zusätzlich zum Vergleich die EPA-Ergebnisse der Bisbenzol-Komplexe. Zunächst sollen, wie zuvor, die Trends für die verschiedenen Gruppe-15-Heteroarene und anschließend für die unterschiedlichen Zentralatome der Chromgruppe diskutiert werden.

Mit Ausnahme vom Bispyridinchrom-Komplex zeigen im Vergleich zum Benzol alle höheren Heteroarene eine stärkere attraktive Wechselwirkung, ΔE_{int} wird negativer. Demgegenüber bleibt die Präparationsenergie der Benzol- und Pyridin-Komplexe fast gleich. Deshalb sinkt auch die Dissoziationsenergie vom Bisbenzol- zum Bispyridin-Sandwichkomplex um ca. 10 kcal/mol und ist für die höheren Gruppe-15-Heteroarene stärker als im Bisbenzolkomplex.

7. η^6 -Bindungsmodus

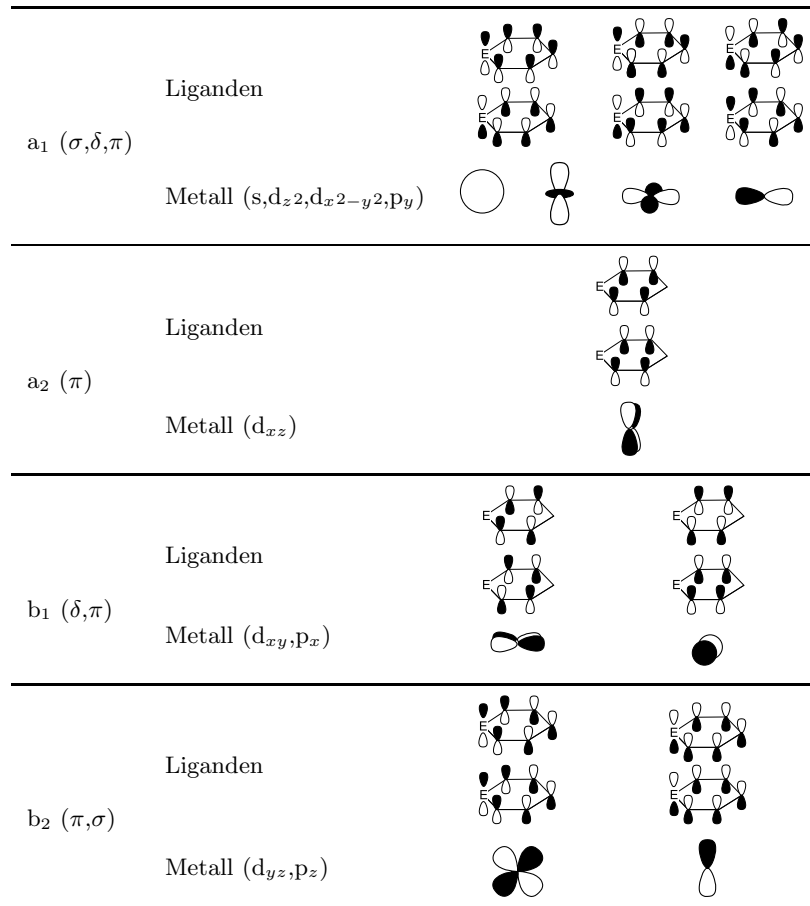


Abbildung 7.7.: Schematische Darstellung der wechselwirkenden Bisheteroaren- und Metall-Fragmentorbitale in C_{2v} -Symmetrie.

Der ΔE_{orb} -Term des Pyridin-Komplexes ist betragsmäßig fast mit dem des Benzol-Komplexes identisch. Die Pauli-Repulsion würde den Bispyridin-Komplex bevorzugen. Daher ist der Grund für die geringere Stabilität des Bispyridin-Komplexes in der gesunkenen elektrostatischen Wechselwirkung, welches auf die kontrahierten π -Orbitale des Pyridins zurückzuführen ist, zu finden.

Insgesamt nehmen die bindenden Wechselwirkungen, ΔE_{elstat} und ΔE_{orb} , der höheren Homologen betragsmäßig zu, bleiben aber prozentual im Vergleich zu den Bisbenzol-Komplexen konstant. Obwohl auch der repulsive ΔE_{Pauli} -Term und die Präparationsenergie steigen, bewirken die größeren attraktiven Wechselwirkungen eine Erhöhung der Dissoziationsenergie in den Chromkomplexen der höheren Homologen.

Der betragsmäßige Anstieg des ΔE_{orb} -Terms ist hauptsächlich auf einen gestiegenen σ -Anteil zurückzuführen, denn der π -Anteil ist zu schwereren Heteroarenen abnehmend und verändert sich kaum. Aufgrund der gewählten Fragmentierung ist dieser σ -Anteil nicht auf eine Wechselwirkung der Heteroatome E und E' miteinander zurückzuführen, sondern stammt eindeutig von einer gestiegenen Wechselwirkung der Liganden mit dem Zentralatom.

Wegen der bereits angesprochenen Mischung des 5s- mit dem $4d_{z^2}$ -Orbital werden die EPA-Ergebnisse der Molybdän-Komplexe nur eingeschränkt diskutiert (siehe Tabelle 7.6).

Die Präparationsenergie der Molybdän-Komplexe ist deutlich niedriger als die der Chrom- bzw. Wolfram-Komplexe. Der Grund dafür ist, dass das Molybdänatom-Fragment eine Energie besitzt, die näher am Grundzustand des Molybdäns liegt als die Atom-Fragmente für Chrom bzw. Wolfram. Daher wird der systematische Fehler, welcher in der Wechselwirkungsenergie ΔE_{int} enthalten ist durch die niedrigere Präparationsenergie ausgeglichen. Deshalb passen die Dissoziationsenergien der η^6 -Molybdän-Komplexe in den Trend der steigenden Stabilität mit schwererem Zentralatom, welcher für die η^1 -Komplexe gefunden wurde.

Die Mischung des 5s- mit dem $4d_{z^2}$ -Orbital findet in der a_1 -irreduziblen Darstellung statt. Weil die π - und δ -Orbitalanteile unabhängig von a_1 bestimmt werden (siehe Kapitel 7.1.1 Seite 127), können ihre Trends ebenfalls diskutiert werden. Im Vergleich zu den Chrom-Komplexen steigen sowohl

7. η^6 -Bindungsmodus

die π als auch die δ -Orbitalwechselwirkungen für die schwereren Heteroarene leicht an. Damit gleichen die Molybdän-Komplexe eher den Wolfram- als den Chrom-Komplexen.

Die η^6 -Wolfram-Komplexe sind, ähnlich wie die η^1 -Komplexe, aufgrund der stärker gestiegenen bindenden Wechselwirkungen stabiler als die Chromkomplexe. Der replusive ΔE_{Pauli} -Term nimmt zwar für die höheren Heteroarene stärker zu als in den Chrom-Komplexen, aber gleichzeitig nehmen sowohl der ΔE_{elstat} - als auch der ΔE_{orb} -Term stärker zu, wodurch eine höhere Wechselwirkungsenergie für die Wolfram-Komplexe im Vergleich zu den Chrom-Komplexen resultiert.

Für die gestiegene Orbitalwechselwirkung ist vor allem die stärkere π -Hinbindung verantwortlich, welche betragsmäßig zwei- bis dreimal so groß ist wie in den Chromkomplexen. Dieser Anstieg wird durch die größere Ausdehnung der d-Orbitale für Molybdän und Wolfram im Vergleich zum Chrom hervorgerufen.

7.2. η^6 -Heteroaren-Komplexe der Chromgruppe

Tabelle 7.5.: EPA-Ergebnisse von syn-Cr(η^6 -EC₅H₅)₂ mit E = CH, N, P, As, Sb, Bi; EPA in C_{2v}-Symmetrie mit der Fragmentierung in [Cr]+[L₂]; BP86/TZ2P; alle Energien in [kcal/mol]; Elektronenkonfiguration von Cr⁰ im Komplex: 3d_{z²}²3d_{x²-y²}²3d_{xy}²3d_{yz}⁰3d_{xz}⁰4s⁰.

^aDie Werte in Klammern geben den Anteil an der gesamten attraktiven Wechselwirkung an.

^bDie Werte in Klammern geben den Anteil an der gesamten Orbitalwechselwirkung an.

^cBestimmt anhand der eingeführten Näherungen (siehe Seite 129).

Term	CH	N	P	As	Sb	Bi
ΔE_{int}	-255.34	-245.67	-278.81	-284.23	-299.32	-309.57
ΔE_{Pauli}	385.68	375.49	388.10	388.46	389.57	391.04
$\Delta E_{\text{elstat}}^a$	-257.79	-239.05	-266.84	-272.71	-279.46	-282.35
	(40.21%)	(38.48%)	(40.01%)	(40.53%)	(40.56%)	(40.30%)
ΔE_{orb}^a	-383.23	-382.11	-400.06	-399.98	-409.44	-418.26
	(59.78%)	(61.51%)	(59.98%)	(59.46%)	(59.43%)	(59.69%)
a_1^b	-184.95	-183.34	-202.69	-209.91	-223.24	-232.94
	(48.26%)	(47.98%)	(50.66%)	(52.47%)	(54.52%)	(55.69%)
a_2^b	-30.07	-31.39	-26.27	-25.20	-24.31	-23.82
	(7.85%)	(8.21%)	(6.56%)	(6.30%)	(5.93%)	(5.69%)
b_1^b	-138.44	-136.37	-142.74	-139.99	-140.17	-141.50
	(36.12%)	(35.68%)	(35.68%)	(34.99%)	(34.23%)	(33.83%)
b_2^b	-29.78	-31.01	-28.35	-24.88	-21.71	-20.00
	(7.77%)	(8.14%)	(7.08%)	(6.22%)	(5.3%)	(4.78%)
σ^c	-46.51	-46.70	-59.95	-69.92	-83.07	-91.44
	(12.14%)	(12.30%)	(14.98%)	(17.48%)	(20.29%)	(21.86%)
π^c	-59.85	-62.40	-54.62	-50.08	-46.02	-43.82
	(15.62%)	(16.35%)	(13.64%)	(12.52%)	(11.23%)	(10.47%)
δ^c	-276.88	-272.74	-285.48	-279.98	-280.34	-283.00
	(72.25%)	(71.36%)	(71.36%)	(70.00%)	(68.46%)	(67.66%)
ΔE_{prep}	187.97	189.24	194.57	198.58	207.91	215.38
D_e	67.37	56.43	84.24	85.64	91.41	94.19

7. η^6 -Bindungsmodus

Tabelle 7.6.: EPA-Ergebnisse von syn-Mo(η^6 -EC₅H₅)₂ mit E = CH, N, P, As, Sb, Bi und Mo(C₆H₆)₂; EPA in C_{2v}-Symmetrie mit der Fragmentierung in [Mo]+[L₂]; BP86/TZ2P; alle Energien in [kcal/mol]; Elektronenkonfiguration von Mo im Komplex: 4d_{z²}²4d_{x²-y²}²4d_{xy}²4d_{yz}⁰4d_{xz}⁰ 5s⁰

^aDie Werte in Klammern geben den Anteil an der gesamten attraktiven Wechselwirkung an.

^bDie Werte in Klammern geben den Anteil an der gesamten Orbitalwechselwirkung an.

^cBestimmt anhand der eingeführten Näherungen (siehe Seite 129).

Term	CH	N	P	As	Sb	Bi
ΔE_{int}	-230.26	-220.10	-255.44	-261.65	-280.77	-296.09
ΔE_{Pauli}	814.72	765.59	752.04	751.65	757.77	764.75
$\Delta E_{\text{elstat}}^a$	-510.60	-482.55	-485.09	-490.18	-496.10	-500.56
	(48.86%)	(48.95%)	(48.14%)	(48.37%)	(47.76%)	(47.18%)
ΔE_{orb}^a	-534.37	-503.15	-522.40	-523.12	-542.43	-560.27
	(51.13%)	(51.04%)	(51.85%)	(51.62%)	(52.23%)	(52.81%)
a_1^b	-315.76	-287.45	-297.15	-300.25	-313.13	-325.32
	(59.09%)	(57.13%)	(56.88%)	(57.39%)	(57.72%)	(58.06%)
a_2^b	-46.15	-45.79	-44.13	-44.31	-46.54	-47.82
	(8.64%)	(9.10%)	(8.44%)	(8.47%)	(8.57%)	(8.53%)
b_1^b	-126.59	-124.31	-129.95	-129.74	-133.37	-137.74
	(23.69%)	(24.7%)	(24.87%)	(24.8%)	(24.58%)	(24.58%)
b_2^b	-45.88	-45.59	-51.16	-48.81	-49.40	-49.40
	(8.59%)	(9.06%)	(9.79%)	(9.33%)	(9.1%)	(8.81%)
σ^c	-189.17	-163.14	-167.20	-170.51	-179.76	-187.58
	(35.40%)	(32.43%)	(32.01%)	(32.59%)	(33.14%)	(33.48%)
π^c	-92.03	-91.38	-95.29	-93.12	-95.94	-97.22
	(17.22%)	(18.16%)	(18.23%)	(17.80%)	(17.67%)	(17.34%)
δ^c	-253.18	-248.62	-259.90	-259.48	-266.74	-275.48
	(47.38%)	(49.40%)	(49.74%)	(49.60%)	(49.16%)	(49.16%)
ΔE_{prep}	129.23	131.09	132.65	136.04	146.76	157.25
D_e	101.03	89.01	122.79	125.61	134.01	138.84

7.2. η^6 -Heteroaren-Komplexe der Chromgruppe

Tabelle 7.7.: EPA-Ergebnisse von $\text{syn-W}(\eta^6\text{-EC}_5\text{H}_5)_2$ mit E = CH, N, P, As, Sb, Bi und $\text{W}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$; EPA in C_{2v} -Symmetrie mit der Fragmentierung in $[\text{W}]+[\text{L}_2]$; BP86/TZ2P; alle Energien in [kcal/mol]; Elektronenkonfiguration von W im Komplex: $5d_{z^2}^2 5d_{x^2-y^2}^2 5d_{xy}^2 5d_{yz}^0 5d_{xz}^0 6s^0$

^aDie Werte in Klammern geben den Anteil an der gesamten attraktiven Wechselwirkung an.

^bDie Werte in Klammern geben den Anteil an der gesamten Orbitalwechselwirkung an.

^cBestimmt anhand der eingeführten Näherungen (siehe Seite 129).

Term	CH	N	P	As	Sb	Bi
ΔE_{int}	-299.61	-287.31	-325.42	-332.63	-356.13	-373.96
ΔE_{Pauli}	395.24	374.32	432.59	449.73	494.20	515.49
$\Delta E_{\text{elstat}}^a$	-257.83	-228.85	-297.46	-316.07	-354.54	-372.10
	(37.10%)	(34.58%)	(39.24%)	(40.39%)	(41.69%)	(41.83%)
ΔE_{orb}^a	-437.02	-432.77	-460.55	-466.29	-495.79	-517.35
	(62.89%)	(65.41%)	(60.75%)	(59.60%)	(58.30%)	(58.16%)
a_1^b	-182.04	-180.51	-197.66	-204.29	-223.54	-236.96
	(41.65%)	(41.71%)	(42.91%)	(43.81%)	(45.08%)	(45.80%)
a_2^b	-65.16	-62.20	-59.15	-59.68	-62.45	-64.29
	(14.91%)	(14.37%)	(12.84%)	(12.79%)	(12.59%)	(12.42%)
b_1^b	-125.15	-128.24	-134.94	-136.13	-142.49	-147.87
	(28.63%)	(29.63%)	(29.30%)	(29.19%)	(28.74%)	(28.58%)
b_2^b	-64.67	-61.83	-68.80	-66.19	-67.31	-68.23
	(14.79%)	(14.28%)	(14.93%)	(14.19%)	(13.57%)	(13.18%)
σ^c	-59.89	-52.27	-62.72	-68.16	-81.05	-89.09
	(13.02%)	(12.08%)	(13.61%)	(14.62%)	(16.34%)	(17.22%)
π^c	-129.83	-124.03	-127.95	-125.87	-129.76	-132.52
	(29.70%)	(28.65%)	(27.77%)	(26.98%)	(26.16%)	(25.60%)
δ^c	-250.30	-256.48	-269.88	-272.26	-284.98	-295.74
	(57.26%)	(59.26%)	(58.60%)	(58.38%)	(57.48%)	(57.16%)
ΔE_{prep}	166.73	162.66	164.52	168.79	182.41	194.08
D_e	138.88	124.65	160.90	163.84	173.72	179.88

7.2.3. anti-M(η^6 -EC₅H₅)₂ (Teil I)**Strukturergebnisse**

Signifikante strukturelle Unterschiede der antiperiplanaren Rotamere (C_{2h}) zu den synperiplanaren Rotameren sind erst bei den höheren Gruppe-15-Heteroarensandwichkomplexen, Bisstiba- und Bisbismabenzol, zu erkennen (siehe Tabelle 7.8). Diese ist auch mit den Energieunterschieden der entsprechenden Rotamere in Übereinstimmung zu bringen (siehe Tabelle 7.3 auf Seite 130).

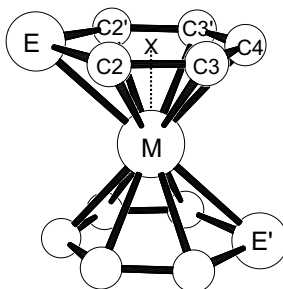


Abbildung 7.8.: Schematische Darstellung eines antiperiplanaren Bisheteroarensandwichkomplexes; die Wasserstoffatome sind zur Vereinfachung nicht dargestellt.

Im Vergleich zu den synperiplanaren Komplexen sind hier die Metall-Abstände zu dem Ringmittelpunkt (X) und den Heteroatomen (E) verlängert. Dadurch ist eine geringere Wechselwirkung der Metallorbitale mit den π -Orbitalen der Liganden sowohl für die Donor- als auch für die Akzeptor-Wechselwirkung zu erwarten. Die Abwinklung des Heteroatoms aus der Ligandenebene, sichtbar anhand des Diederwinkels C3'-C3-C2-E, ist bei den antiperiplanaren Rotameren geringer als bei den synperiplanaren Sandwichkomplexen.

7.2. η^6 -Heteroaren-Komplexe der Chromgruppe

Tabelle 7.8.: Berechnete Bindungslängen und Winkel der antiperiplanaren Rotamere, $M(\text{EC}_5\text{H}_5)_2$ mit $M = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ und $E = \text{N}, \text{P}, \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$; C_{2h} ; BP86/TZ2P; alle Bindungslängen in [\AA] und Winkel in [$^\circ$].

	CH	N	P	As	Sb	Bi
Cr						
M-X	1.626	1.629	1.611	1.599	1.583	1.572
M-E	2.159	2.162	2.445	2.561	2.762	2.870
E-C2	1.420	1.372	1.774	1.900	2.100	2.200
C2-C3	1.420	1.423	1.413	1.410	1.407	1.405
C3-C4	1.420	1.416	1.418	1.419	1.420	1.420
C2-E-C2'	120.0	116.9	98.3	94.1	87.5	84.1
C3'-C3-C2-E	0.0	-0.2	1.6	4.9	9.4	12.4
Mo						
M-X	1.798	1.805	1.776	1.758	1.734	1.719
M-E	2.293	2.306	2.556	2.665	2.848	2.953
C2-C3	1.424	1.375	1.780	1.907	2.109	2.210
C3-C4	1.424	1.425	1.418	1.415	1.413	1.411
C3-C5	1.424	1.420	1.421	1.422	1.424	1.425
C2-E-C2'	120.0	116.7	98.5	94.5	88.1	84.7
C3'-C3-C2-E	0.0	0.0	1.5	4.8	9.1	12.4
W						
M-X	1.798	1.802	1.769	1.748	1.721	1.705
M-E	2.293	2.308	2.561	2.675	2.867	2.975
C2-C3	1.424	1.377	1.782	1.911	2.114	2.217
C3-C4	1.424	1.427	1.420	1.417	1.416	1.414
C3-C5	1.424	1.422	1.423	1.424	1.425	1.426
C2-E-C2'	120.0	116.8	98.3	94.1	87.3	83.7
C3'-C3-C2-E	0.0	-0.1	2.0	6.0	11.0	14.7

EPA-Ergebnisse

Die antiperiplanaren C_{2h} -Rotamere sind, wie in Kapitel 7.2.1 gezeigt wurde, für die Zentralatome und alle Heteroarene, mit Ausnahme des Pyridins, energetisch benachteiligt gegenüber den C_{2v} -Rotameren. Eine EPA der C_{2h} -Rotamere mit der Fragmentierung in ein Metallatom und die beiden Liganden, wie im Kapitel 7.2.2 bei den synperiplanaren Rotameren, könnte möglicherweise Aufschlüsse für die Rotamerenbevorzugung bringen.

Allerdings gibt es bei den antiperiplanaren Rotameren ein prinzipielles Problem, welches auf die vorliegende Symmetriegruppe (C_{2h}) zurückzuführen ist. Im Gegensatz zu den Bisbenzol- und den synperiplanaren Bisheteroaren-Sandwichkomplexen (C_{2v}) besitzen die antiperiplanaren Rotamere (C_{2h}) keine Hauptdrehachse (z), die durch die beiden Ligandenringe und das Zentralatom verläuft (siehe Abbildung 7.9). Deshalb gibt es auch keine σ_h -Spiegelebene, welche die beiden Ligandenringe aufeinander spiegelt (siehe d in Abbildung 7.9).

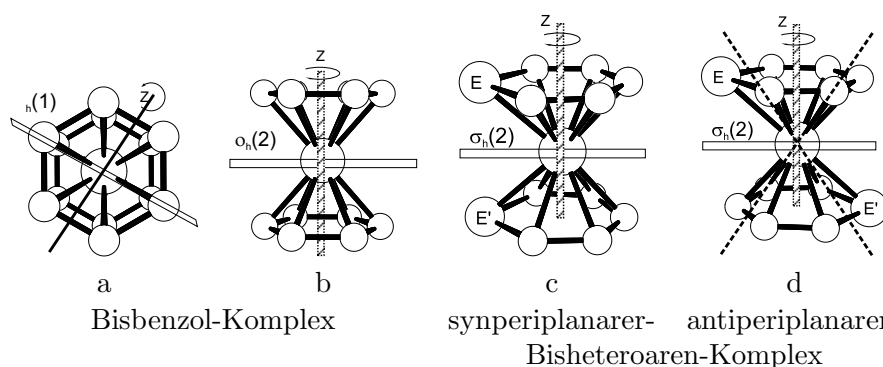


Abbildung 7.9.: Schematische Darstellung der Anwendung der C_{2h} -Symmetrieelemente auf den Bisbenzol-Komplex und das syn- und antiperiplanare Rotamer.

Bei den C_{2h} -Rotameren durchstößt die Hauptachse (z) nur das Zentralatom und nicht die Liganden (siehe a in Abbildung 7.9). Daher werden die Atomorbitale aus der Fragmentierung des Zentralatoms zu Beginn

der EPA-Rechnung mit einer *falschen* Orientierung eingelesen. Aufgrund dieser nicht korrekt orientierten Valenzelektronendichte des Zentralatoms können die EPA-Ergebnisse der C_{2h} -Rotamere nicht diskutiert werden. Die EPA wurde daher in der C_1 -Symmetrie durchgeführt. Die EPA-Ergebnisse für Wolfram sind in Tabelle 7.9 angegeben und die übrigen befinden sich im Anhang (siehe Tabelle B.1-B.2).

Trotz der *falschen*-EPA, lassen sich jedoch zumindest die Trends der Präparations- und Dissoziationsenergien im Vergleich zu den synperiplanaren Rotameren diskutieren. Man erkennt, dass aufgrund der geringeren Verzerrung der Heteroarenringe die Präparationsenergie nicht so stark ansteigt. Die Dissoziationsenergie für die Chromkomplexe ist ab dem Phosphabenzol-Sandwichkomplex fast konstant und für die beiden schwereren Zentralatome nur sehr leicht ansteigend. Die Dissoziationsenergie ist also nach dem Übergang von Pyridin zum Phosphabenzol vom Heteroaren unabhängig.

Der unterschiedliche Trend der Dissoziationsenergie im antiperiplanaren Rotamer im Vergleich zum synperiplanaren Rotamer deutet darauf hin, dass sich der Bindungsmodus der Heteroarene nicht qualitativ mit schwereren Heteroatom für die antiperiplanaren Rotamere ändert.

7. η^6 -Bindungsmodus

Tabelle 7.9.: EPA-Ergebnisse von anti-W(η^6 -EC₅H₅)₂ mit E = CH, N, P, As, Sb, Bi; EPA in C₁ mit der Fragmentierung in [W]+[(EC₅H₅)₂]; BP86/TZ2P; alle Energien in [kcal/mol].

^aDie Werte in Klammern geben den Anteil an der gesamten attraktiven Wechselwirkung an.

^bDie Werte in Klammern geben den Anteil an der gesamten Orbitalwechselwirkung an.

Term	CH	N	P	As	Sb	Bi
ΔE_{int}	-299.62	-286.54	-323.29	-327.29	-336.70	-342.74
ΔE_{Pauli}	395.24	378.08	431.43	440.68	455.83	465.94
$\Delta E_{\text{elstat}}^a$	-257.83	-228.38	-294.03	-307.17	-324.69	-332.71
	(37.10%)	(34.36%)	(38.95%)	(40.00%)	(40.96%)	(41.14%)
ΔE_{orb}^a	-437.02	-436.24	-460.69	-460.80	-467.84	-475.97
	(62.89%)	(65.63%)	(61.04%)	(60.00%)	(59.04%)	(58.85%)
ΔE_{prep}	160.73	161.38	163.01	165.91	170.98	175.16
D_e	138.88	125.16	160.34	161.44	165.77	167.55

7.2.4. Alternative Fragmentierung der synperiplanaren Bisheteroarene-Sandwichkomplex der Chromgruppe (Teil II)

In der EPA in Kapitel 7.2.2 wurde die potentielle Wechselwirkung der Heteroatome im synperiplanaren Rotamer (C_{2v}) aufgrund der gewählten Fragmentierung, in zwei Liganden und ein Zentralatom, bereits im Ligandenfragment berücksichtigt, wodurch sie in den EPA-Ergebnissen nicht auftreten kann. Das ist bei der hier gewählten Fragmentierung anders (siehe Abbildung 7.10). Es wird nun die Wechselwirkung eines Liganden sowohl mit dem Zentralatom als auch mit dem gegenüberliegenden Liganden betrachtet. Die Halbsandwichkomplexe $M(CO)_3(EC_5H_5)$, welche später diskutiert werden, sollten vergleichbare Ergebnisse liefern, wie bei der Analyse der C_{2h} -Rotamere in der hier beschriebenen Fragmentierung, weil auch bei diesen keine Heteroatom-Heteroatom-Wechselwirkung aufgrund der antiperiplanaren Stellung der Ligandenringe zueinander stattfinden kann.

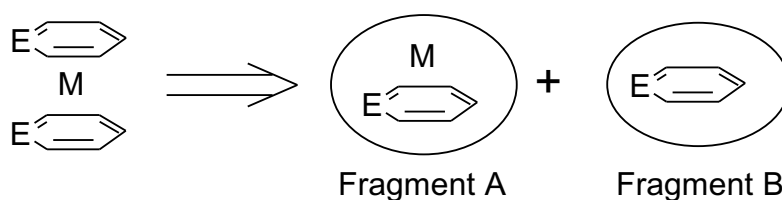


Abbildung 7.10.: Schematische Darstellung der Fragmentierung der synperiplanaren Heteroarene-Sandwichkomplexe in ein Ligand- und ein Metall-Ligand-Fragment.

Die EPA der C_{2v} -, C_{2h} -Bisheteroarene-Sandwichkomplexe und der Tricarbonyl-Heteroarene-Halbsandwichkomplexe kann bei der neu gewählten Fragmentierung nur in C_s -Symmetrie durchgeführt werden. Bei dieser Symmetrie und der gewählten Fragmentierung spalten die π - und δ -Wechselwirkungen in die a' - und a'' -irreduziblen Darstellungen auf.

Bei der hier gewählten Fragmentierung werden für das Metall-Ligand-Fragment nicht die Atomorbitale der Metallatome allein, sondern die Ge-

7. η^6 -Bindungsmodus

samtwellenfunktion dieses Fragments berechnet. Daher konnten in diesem Fall die Molybdän-Komplexe ebenso analysiert werden wie die Chrom- und Wolfram-Komplexe, denn die Mischung der $4d_{z^2}$ und $5s$ -Orbitale ist bei dieser Fragmentierung irrelevant. Für das Wolfram-Pyridin-Fragment konnte aufgrund einer vorliegenden HOMO-LUMO-Entartung ($5d_{z^2}$ und $6s$) keine SCF-Konvergenz erreicht werden.

In Abbildung 7.11 sind die Orbitale des $[\text{Cr}(\text{BiC}_5\text{H}_5)]$ -Fragments abgebildet, die mit dem zweiten Heteroarenliganden σ -, π - und δ -Wechselwirkungen eingehen können. Man erkennt, dass es jeweils zwei Orbitale gibt, die zur π - bzw. δ -Bindung befähigt sind, wobei jeweils ein Orbital nach a' bzw. a'' transformiert. Wenn diese Wechselwirkungen wiederum näherungsweise gleichgesetzt werden, kann man die σ -Wechselwirkung isolieren, indem man a'' von a' subtrahiert. Die π - und δ -Wechselwirkungen kann man dann durch Verdoppelung des a'' -Orbitalterms erhalten.

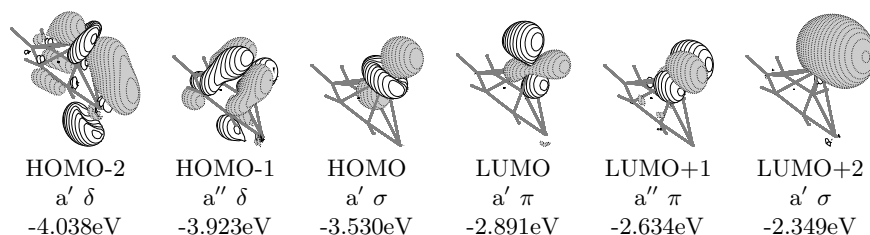


Abbildung 7.11.: Molekülorbitale des Chrom-Bismabenzol-Fragments; $\text{Cr}(\text{BiC}_5\text{H}_5)$; BP86/TZ2P.

Die allgemeinen Trends der EPA-Ergebnisse (siehe Tabelle 7.10-7.12) sind bei der hier gewählten Fragmentierung nicht anders als bei der zuvor gewählten Fragmentierung in das Zentralatom und zwei Liganden. Nur die elektrostatische Wechselwirkung der Heteroarene ist, besonders bei den höheren Homologen der Gruppe 15, prozentual stärker als bei der Fragmentierung, welche in Kapitel 7.2.2 angewendet wurde.

Die Orbitalwechselwirkungen sind prinzipiell mit den Ergebnissen aus der vorherigen Betrachtung vergleichbar. Die σ -Wechselwirkungen sind

7.2. η^6 -Heteroaren-Komplexe der Chromgruppe

beim Chromkomplex betragsmäßig in etwa halb so groß wie bei der Wechselwirkung der beiden Heteroarene mit dem Chromatom.

Tabelle 7.10.: EPA-Ergebnisse von $\text{syn-Cr}(\eta^6\text{-EC}_5\text{H}_5)_2$ mit E = N, P, As, Sb, Bi; EPA in C_s -Symmetrie mit der Fragmentierung in $[\text{CrL}]+[\text{L}]$; BP86/TZ2P; alle Energien in [kcal/mol].

^aDie Werte in Klammern geben den Anteil an der gesamten attraktiven Wechselwirkung an.

^bDie Werte in Klammern geben den Anteil an der gesamten Orbitalwechselwirkung an.

Term	N	P	As	Sb	Bi
ΔE_{int}	-77.33	-89.09	-90.53	-95.94	-99.74
ΔE_{Pauli}	209.15	230.78	243.45	268.46	288.45
$\Delta E_{\text{elstat}}^a$	-125.33	-148.03	-161.35	-182.82	-200.44
	(43.74%)	(46.27%)	(48.31%)	(50.17%)	(51.63%)
ΔE_{orb}^a	-161.15	-171.84	-172.62	-181.58	-187.75
	(56.25%)	(53.72%)	(51.68%)	(49.82%)	(48.36%)
$a'^b (\sigma+\pi+\delta)$	-92.50	-104.19	-105.52	-114.07	-119.64
	(57.40%)	(60.63%)	(61.12%)	(62.82%)	(63.72%)
$a''^b (\pi+\delta)$	-68.65	-67.65	-67.10	-67.51	-68.12
	(42.60%)	(39.36%)	(38.87%)	(37.17%)	(36.28%)
$\sigma (a'-a'')$	-23.85	-36.54	-38.42	-46.56	-51.52
	(14.80%)	(21.27%)	(22.25%)	(25.65%)	(27.44%)
$\pi, \delta (2 \cdot a'')$	-137.30	-135.30	-134.20	-135.02	-136.24
	(85.20%)	(78.72%)	(77.74%)	(74.34%)	(72.56%)
ΔE_{prep}	11.30	9.93	11.18	13.92	16.95
D_e	66.03	79.19	79.35	82.02	82.79

7. η^6 -Bindungsmodus

Tabelle 7.11.: EPA-Ergebnisse von syn-Mo(η^6 -EC₅H₅)₂ mit E = N, P, As, Sb, Bi; EPA in C_s-Symmetrie mit der Fragmentierung in [MoL]+[L]; BP86/TZ2P; alle Energien in [kcal/mol].

^aDie Werte in Klammern geben den Anteil an der gesamten attraktiven Wechselwirkung an.

^bDie Werte in Klammern geben den Anteil an der gesamten Orbitalwechselwirkung an.

Term	N	P	As	Sb	Bi
ΔE_{int}	-76.17	-88.98	-91.49	-98.94	-105.73
ΔE_{Pauli}	228.03	252.91	267.52	311.36	348.55
$\Delta E_{\text{elstat}}^a$	-137.75 (45.28%)	-163.62 (47.85%)	-178.50 (49.71%)	-212.68 (51.83%)	-242.85 (53.45%)
ΔE_{orb}^a	-166.45 (54.71%)	-178.27 (52.14%)	-180.51 (50.28%)	-197.62 (48.16%)	-211.43 (46.54%)
a'^b ($\sigma+\pi+\delta$)	-94.67 (56.87%)	-106.16 (59.54%)	-108.15 (59.91%)	-122.69 (62.08%)	-134.16 (63.45%)
a''^b ($\pi+\delta$)	-71.78 (43.12%)	-72.12 (40.45%)	-72.36 (40.08%)	-74.93 (37.91%)	-77.27 (36.54%)
σ ($a'-a''$)	-22.89 (13.75%)	-34.04 (19.09%)	-35.79 (19.83%)	-47.76 (24.17%)	-56.89 (26.91%)
π, δ ($2 \cdot a''$)	-143.56 (86.24%)	-144.24 (80.90%)	-144.72 (80.16%)	-149.86 (75.82%)	-154.54 (73.08%)
ΔE_{prep}	12.55	10.91	11.62	14.36	18.19
D_e	63.62	78.07	79.87	84.58	87.54

7.2. η^6 -Heteroaren-Komplexe der Chromgruppe

Tabelle 7.12.: EPA-Ergebnisse von $\text{syn-W}(\eta^6\text{-EC}_5\text{H}_5)_2$ mit E = N, P, As, Sb, Bi; EPA in C_s -Symmetrie mit der Fragmentierung in [WL]+[L]; BP86/TZ2P; alle Energien in [kcal/mol].

^aDie Werte in Klammern geben den Anteil an der gesamten attraktiven Wechselwirkung an.

^bDie Werte in Klammern geben den Anteil an der gesamten Orbitalwechselwirkung an.

Term	N	P	As	Sb	Bi
ΔE_{int}	–	-106.26	-108.49	-116.46	-123.79
ΔE_{Pauli}	–	300.67	325.34	388.40	433.11
$\Delta E_{\text{elstat}}^a$	–	-199.94	-222.10	-268.60	-303.43
		(49.13%)	(51.19%)	(53.20%)	(54.48%)
ΔE_{orb}^a	–	-206.99	-211.73	-236.27	-253.47
		(50.86%)	(48.80%)	(46.79%)	(45.51%)
$a'^b (\sigma+\pi+\delta)$	–	-126.15	-130.23	-151.17	-165.83
		(60.94%)	(61.50%)	(63.98%)	(65.42%)
$a''^b (\pi+\delta)$	–	-80.84	-81.50	-85.10	-87.64
		(39.05%)	(38.49%)	(36.01%)	(34.57%)
$\sigma (a'-a'')$	–	-45.31	-48.73	-66.07	-78.19
		(21.89%)	(23.01%)	(27.97%)	(30.85%)
$\pi, \delta (2 \cdot a'')$	–	-161.68	-163.00	-170.20	-175.28
		(78.10%)	(76.98%)	(72.02%)	(69.14%)
ΔE_{prep}	–	15.02	16.63	20.50	25.10
D_e	–	91.24	91.86	95.96	98.69

7.2.5. Alternative Fragmentierung der antiperiplanaren Bisheteroaren-Sandwichkomplex der Chromgruppe (Teil II)

Für die antiperiplanaren Komplexe konnte aus Symmetriegründen im Kapitel 7.2.3 keine EPA mit der Fragmentierung in ein Metall und zwei Liganden durchgeführt werden. Deshalb können erst an dieser Stelle die EPA-Ergebnisse der antiperiplanaren Rotamere, vgl. Tabelle 7.13-7.15, vergleichend mit den synperiplanaren Komplexen diskutiert werden. Die Fragmentierung wurde entsprechend der Abbildung 7.12 gewählt, wodurch die Komparabilität der EPA-Ergebnisse der syn- und antiperiplanaren Rotamere gewährleistet ist.

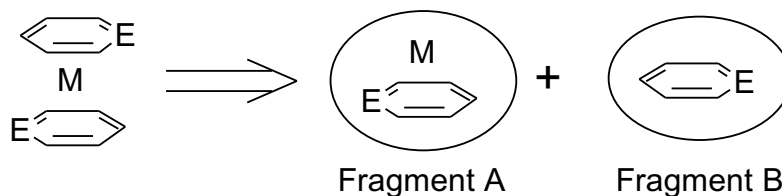


Abbildung 7.12.: Schematische Darstellung der Fragmentierung von anti- $M(\eta^6-EC_5H_5)_2$ in ein Ligand- und ein Metall-Ligand-Fragment.

Die Dissoziationsenergie des antiperiplanaren Pyridin-Komplexes ist, in Übereinstimmung mit der leichten Bevorzugung dieses Rotameres beim Pyridin, sowohl beim Chrom- als auch beim Molybdän-Komplex um ca. 1 kcal/mol höher.

Jedoch steigt die Dissoziationsenergie nicht, wie bei den synperiplanaren Komplexen, mit schwereren Heteroaren weiter an. Weiterhin ist zu erkennen, dass der Grund für die schwächere Bindung des Heteroarens im antiperiplanaren Rotamer in der gesunkenen Wechselwirkungsenergie ΔE_{int} zu finden ist, denn die Präparationsenergie ΔE_{prep} ist für die beiden Rotamere zumindest bis zum Stibabenzol im Bereich von 1 kcal/mol identisch und vom Zentralmetall unabhängig. Erst bei den Bismabenzol-Komplexen wird aufgrund der stärkeren Ringverzerrung des Bismabenzol

im synperiplanaren Rotamer die Präparationsenergie der antiperiplanaren Rotamere deutlich niedriger.

Die prozentualen Trends der elektrostatischen und Orbitalwechselwirkung sind mit denen der synperiplanaren Sandwichkomplexe vergleichbar und zeigen wiederum eine Abnahme des Orbitalterms und dementsprechend eine Zunahme des quasi-klassischen elektrostatischen Terms. Die Absolutwerte weichen aber deutlich von den synperiplanaren Rotameren ab.

Die Orbitalwechselwirkung in der a' -irreduziblen Darstellung nimmt zwar vom Pyridin- zum Phosphabenzol-Komplex hin zu, aber bleibt dann, im Gegensatz zu den synperiplanaren Komplexen, sowohl absolut als auch prozentual nahe zu konstant. Der a'' -Term zeigt ebenfalls ein anderes Verhalten, und bleibt für die schwereren Zentralatome ebenso konstant. Dementsprechend ist vor allem hervorzuheben, dass die σ -Wechselwirkung mit höherem Heteroatom nicht zunimmt.

Eine Erklärung weshalb die Trends der beiden Rotamere unterschiedlich sind und warum die synperiplanaren energetisch bevorzugt werden, wird in Kapitel 7.2.7 auf Seite 166 erläutert.

7. η^6 -Bindungsmodus

Tabelle 7.13.: EPA-Ergebnisse von anti-Cr(η^6 -EC₅H₅)₂ mit E = N, P, As, Sb, Bi; EPA in C_s-Symmetrie mit der Fragmentierung in ein [CrL]+[L]; BP86/TZ2P; alle Energien in [kcal/mol].

^aDie Werte in Klammern geben den Anteil an der gesamten attraktiven Wechselwirkung an.

^bDie Werte in Klammern geben den Anteil an der gesamten Orbitalwechselwirkung an.

Term	N	P	As	Sb	Bi
ΔE_{int}	-78.34	-88.01	-87.93	-88.86	-89.65
ΔE_{Pauli}	209.52	219.54	223.10	224.84	229.78
$\Delta E_{\text{elstat}}^a$	-126.39	-140.64	-146.79	-150.39	-155.86
	(43.90%)	(45.73%)	(47.19%)	(47.94%)	(48.79%)
ΔE_{orb}^a	-161.46	-166.91	-164.24	-163.30	-163.57
	(56.09%)	(54.26%)	(52.80%)	(52.05%)	(51.20%)
$a'^b (\sigma+\pi+\delta)$	-92.73	-99.73	-98.06	-97.77	-98.26
	(57.43%)	(59.75%)	(59.70%)	(59.87%)	(60.07%)
$a''^b (\pi+\delta)$	-68.73	-67.18	-66.18	-65.53	-65.31
	(42.56%)	(40.25%)	(40.29%)	(40.12%)	(39.92%)
$\sigma (a'-a'')$	-24.00	-32.55	-31.88	-32.24	-32.95
	(14.87%)	(19.50%)	(19.41%)	(19.75%)	(20.15%)
$\pi, \delta (2 \cdot a'')$	-137.46	-134.36	-132.36	-131.06	-130.62
	(85.12%)	(80.50%)	(80.58%)	(80.24%)	(79.84%)
ΔE_{prep}	11.17	10.13	11.83	14.05	16.45
D_e	67.17	77.88	76.10	74.81	73.50

7.2. η^6 -Heteroaren-Komplexe der Chromgruppe

Tabelle 7.14.: EPA-Ergebnisse von anti-Mo(η^6 -EC₅H₅)₂ mit E = N, P, As, Sb, Bi; EPA in C_s-Symmetrie mit der Fragmentierung in ein [MoL]+[L]; BP86/TZ2P; alle Energien in [kcal/mol].

^aDie Werte in Klammern geben den Anteil an der gesamten attraktiven Wechselwirkung an.

^bDie Werte in Klammern geben den Anteil an der gesamten Orbitalwechselwirkung an.

Term	N	P	As	Sb	Bi
ΔE_{int}	-76.94	-88.58	-89.61	-91.49	-92.93
ΔE_{Pauli}	228.72	245.50	250.95	255.02	261.49
$\Delta E_{\text{elstat}}^a$	-138.71 (45.38%)	-158.95 (47.57%)	-167.20 (49.09%)	-173.00 (49.92%)	-179.72 (50.70%)
ΔE_{orb}^a	-166.95 (54.61%)	-175.13 (52.42%)	-173.37 (50.90%)	-173.52 (50.07%)	-174.70 (49.29%)
$a'^b (\sigma+\pi+\delta)$	-94.98 (56.89%)	-103.69 (59.20%)	-102.31 (59.01%)	-102.38 (59.00%)	-103.33 (59.14%)
$a''^b (\pi+\delta)$	-71.97 (43.10%)	-71.45 (40.79%)	-71.05 (40.98%)	-71.14 (40.99%)	-71.37 (40.85%)
$\sigma (a'-a'')$	-23.01 (13.79%)	-32.24 (18.41%)	-31.26 (18.03%)	-31.24 (18.01%)	-31.96 (18.29%)
$\pi, \delta (2 \cdot a'')$	-143.94 (86.20%)	-142.9 (81.58%)	-142.1 (81.96%)	-142.28 (81.98%)	-142.74 (81.70%)
ΔE_{prep}	12.50	11.04	11.97	13.68	15.87
D_e	64.44	77.54	77.64	77.81	76.36

7. η^6 -Bindungsmodus

Tabelle 7.15.: EPA-Ergebnisse von anti-W(η^6 -EC₅H₅)₂ mit E = N, P, As, Sb, Bi; EPA in C_s-Symmetrie mit der Fragmentierung in ein [WL]+[L]; BP86/TZ2P; alle Energien in [kcal/mol].

^aDie Werte in Klammern geben den Anteil an der gesamten attraktiven Wechselwirkung an.

^bDie Werte in Klammern geben den Anteil an der gesamten Orbitalwechselwirkung an.

Term	N	P	As	Sb	Bi
ΔE_{int}	–	-105.70	-106.34	-107.83	-109.26
ΔE_{Pauli}	–	291.28	304.26	316.82	329.01
$\Delta E_{\text{elstat}}^a$	–	-193.84	-207.74	-219.23	-229.59
		(48.82%)	(50.59%)	(51.62%)	(52.38%)
ΔE_{orb}^a	–	-203.15	-202.87	-205.41	-208.68
		(51.17%)	(49.40%)	(48.37%)	(47.61%)
$a'^b (\sigma+\pi+\delta)$	–	-123.09	-122.79	-124.61	-127.26
		(60.59%)	(60.52%)	(60.66%)	(60.98%)
$a''^b (\pi+\delta)$	–	-80.05	-80.07	-80.80	-81.43
		(39.40%)	(39.46%)	(39.33%)	(39.02%)
$\sigma (a'-a'')$	–	-43.04	-42.72	-43.81	-45.83
		(21.19%)	(21.06%)	(21.33%)	(21.96%)
$\pi, \delta (2 \cdot a'')$	–	-160.10	-160.14	-161.6	-162.86
		(78.80%)	(78.92%)	(78.66%)	(78.04%)
ΔE_{prep}	–	15.18	17.29	19.84	22.91
D_e	–	90.52	89.05	87.49	86.35

7.2.6. $M(CO)_3(\eta^6-EC_5H_5)$

Strukturerggebnisse

Die $M(CO)_3(\eta^6-EC_5H_5)$ -Komplexe der Chromgruppe bieten im Vergleich zu den Bisheteroaren-Sandwichkomplexen den Vorteil, dass hier keine Wechselwirkung der Heteroarene miteinander stattfinden kann. Die drei Carbonyl-Liganden üben im Komplex einen *trans*-Effekt auf die Bindung des Heteroaren-Liganden aus. Weil die Carbonyle sehr starke Liganden sind, ist zu erwarten, dass die Heteroarene eine schwächere Wechselwirkung mit dem Metallatom eingehen werden als in den Bisheteroaren-Sandwichkomplexen.

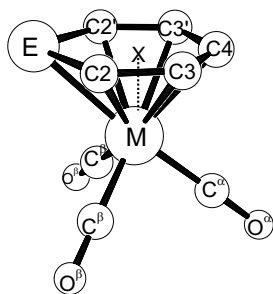


Abbildung 7.13.: Schematische Darstellung der $M(CO)_3(\eta^6-EC_5H_5)$ -Halbsandwichkomplexe der Chromgruppe, die Wasserstoffatome sind der Übersicht halber nicht abgebildet.

Unsubstituierte Komplexe der Zusammensetzung $M(CO)_3(\eta^6-EC_5H_5)$ sind nur vom Chrom mit Pyridin [151] und vom Molybdän mit Arsabenzol bzw. Stibabenzol [118] bekannt. Die letztgenannten Komplexe des Molybdäns wurden zwar als luftstabil beschrieben, aber es liegen keine Strukturdaten von ihnen vor. In der experimentellen Arbeit sind jedoch die CO-Schwingungsfrequenzen angegeben, zu welchen die berechneten Schwingungsfrequenzen in guter Übereinstimmung stehen (siehe Tabelle 7.16).

In Abbildung 7.13 ist die Nummerierung der Atome in den $M(CO)_3(\eta^6-EC_5H_5)$ -Halbsandwichkomplexen aufgeführt, wie sie in Tabelle 7.17 ver-

7. η^6 -Bindungsmodus

Tabelle 7.16.: Vergleich der experimentellen und berechneten CO-Schwingungsfrequenzen von $\text{Mo}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-AsC}_5\text{H}_5)$ und $\text{Mo}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-SbC}_5\text{H}_5)$; IR-Schwingungsfrequenzen in $[\text{cm}^{-1}]$.

^aBP86/TZVP

^b [118].

	ber. ^a		expt. ^b
$\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{AsC}_5\text{H}_5)$	1996(s)	(A')	1997(s)
	1943(m)	(A'')	1926(m)
	1935(m)	(A')	
$\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{SbC}_5\text{H}_5)$	1994(s)	(A')	1990(s)
	1941(m)	(A'')	1919(m)
	1933(m)	(A')	

wendet wird. Die Strukturdaten des experimentell bekannten Chrom-Phosphabenzol-Komplexes beziehen sich auf einen *ortho*- und *para*-substituierten Phosphabenzol-Liganden. Deshalb sind die Abweichungen der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen im Heteroarene-Grundgerüst durch die Substitution zu erklären. Die berechneten Bindungsabstände zum Chromatom stimmen aber sehr gut mit den gemessenen überein.

Die M-C^α-Bindungsabstände sind im Vergleich zu den homoleptischen Hexacarbonylkomplexen, vgl. Tabelle 6.8, deutlich verkürzt, welches die Annahme, dass die Heteroarene auch im η^6 -Bindungsmodus schwächere Liganden als drei CO sind, bestätigt.

Die M-X-Abstände sind, nicht unerwartet, länger als in den Bisheteroarene-Sandwichkomplexen. Es ist aber der gleiche Trend, eine Verkürzung zu schwereren Heteroarenen, wiederzuerkennen.

7.2. η^6 -Heteroaren-Komplexe der Chromgruppe

Tabelle 7.17.: Experimentelle und berechnete Bindungslängen und Winkel von $M(\text{CO})_3(\eta^6\text{-EC}_5\text{H}_5)$ mit $M = \text{Cr, Mo, W}$ und $E = \text{N, P, As, Sb, Bi}$; C_s -Symmetrie; BP86/TZ2P; experimentelle Daten in Klammern.

^a(η^6 -Pyridin)-tricarbonyl-chromium [151]

^b(η^6 -2,4,6-Triphenyl-phosphabenzol)-tricarbonyl-chromium [152]

	N	P	As	Sb	Bi
Cr					
Cr-X	1.716 (1.702) ^a	1.690 (1.686) ^b	1.687	1.679	1.671
Cr-E	2.221 (2.191)	2.501 (2.479)	2.597	2.773	2.860
E-C2	1.369 (1.368)	1.782 (1.763)	1.908	2.110	2.207
C2-C3	1.417 (1.376)	1.409 (1.441)	1.404	1.401	1.399
C2-C4	1.415 (1.405)	1.417 (1.462)	1.418	1.420	1.421
C3-C3'-C2-E	1.0 (-0.1)	2.7 (1.2)	4.1	6.4	7.8
Cr-C ^α	1.841 (1.824)	1.844 (1.814)	1.841	1.838	1.835
C ^α -O ^α	1.164 (1.163)	1.164 (1.173)	1.164	1.165	1.165
Mo					
Mo-X	1.904	1.855	1.847	1.831	1.821
Mo-E	2.375	2.636	2.728	2.896	2.980
E-C2	1.373	1.790	1.919	2.123	2.222
C2-C3	1.419	1.412	1.407	1.405	1.403
C2-C4	1.419	1.421	1.423	1.424	1.425
C3-C3'-C2-E	1.7	4.7	6.2	8.7	10.3
Mo-C ^α	1.974	1.989	1.984	1.981	1.978
C ^α -O ^α	1.165	1.163	1.164	1.164	1.164
W					
W-X	1.887	1.843	1.835	1.817	1.805
W-E	2.362	2.632	2.730	2.903	2.990
E-C2	1.377	1.794	1.923	2.127	2.227
C2-C3	1.422	1.414	1.410	1.408	1.405
C2-C4	1.422	1.424	1.425	1.426	1.427
C3-C3'-C2-E	1.8	5.0	7.0	10.0	11.9
W-C ^α	1.978	1.990	1.986	1.983	1.980
C ^α -O ^α	1.165	1.164	1.165	1.165	1.166

EPA-Ergebnisse

Die Gesamtkomplexe wurden für die EPA in ein $[M(CO)_3]$ -Fragment und ein $[(EC_5H_5)]$ -Fragment aufgespalten.

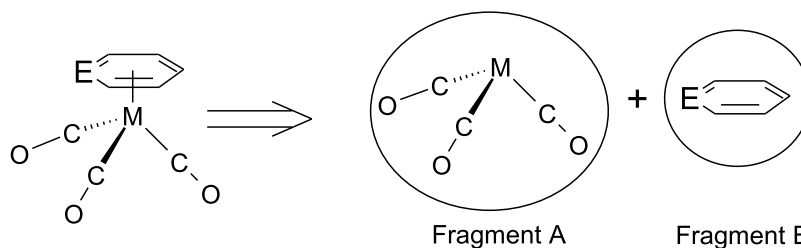


Abbildung 7.14.: Schematische Darstellung der Fragmentierung der $M(CO)_3(\eta^6-EC_5H_5)$ -Halbsandwichkomplexe in ein $[M(CO)_3]$ -Fragment und ein $[(EC_5H_5)]$ -Fragment.

Die Dissoziationsenergien und damit die Bindungsstärke der Heteroarene nimmt mit schwererem Heteroatom für alle drei Zentralatome zu (siehe Tabelle 7.18-7.20). Die Heteroarene sind in den Chrom-Komplexen bis zum Arsabenzol um ca. 10 kcal/mol weniger stark gebunden als in den syn- bzw. antiperiplanaren Rotameren der homoleptischen Heteroarensandwichkomplexe. Für die schwereren Zentralatome, Molybdän und Wolfram, ist dieser Energieunterschied wesentlich höher und liegt bei ca. 15-20 kcal/mol.

Die Stiba- und Bismabenzol-Liganden sind in den Tricarbonyl-Komplexen des Chroms annähernd so stark gebunden wie in den antiperiplanaren Bisheteroarene-Komplexen. Dieses ist nicht auf eine vergleichbar große Wechselwirkungsenergie, welche tatsächlich um ca. 10 kcal/mol niedriger ist, sondern auf die deutlich geringere Präparationsenergie, welche für das $Cr(CO)_3$ -Fragment kleiner ist als für das $Cr(EC_5H_5)$ - bzw. $Cr(EC_5H_5)$ -Fragment, zurückzuführen. In den Molybdän-Komplexen sind die beiden schwersten Heteroarene um ca. 10 kcal/mol und ca. 20 kcal/mol zum syn- bzw. antiperiplanaren Rotamer weniger stark gebunden. Weil die Wechselwirkungsenergie der Stiba- und Bismabenzol-Wolfram-Komplexe sogar

etwas höher ist als bei den antiperiplanaren homoleptischen Rotameren und die Präperationsenergie ebenfalls etwas niedriger ist, sind die schweren Heteroarene in den Tricarbonyl-Komplexen um ca. 4 bzw. 7 kcal/mol stärker gebunden.

Der Grund für die stärkere Wechselwirkung des Stiba- und Bismabenzols in den Tricarbonyl-Wolfram-Komplexen im Vergleich zu den antiperiplanaren Bisheteroaren-Rotameren ist weder auf eine geringere Pauli-Repulsion, welche für Stibabenzol etwas größer und für Bismabenzol fast gleich groß ist, noch auf eine stärkere elektrostatische Anziehung, welche für beide Heteroarene um ca. 5 kcal/mol niedriger ist als in den antiperiplanaren Komplexen. Stattdessen liegt der Grund in der ca. 10 kcal/mol stärkeren Orbitalwechselwirkung.

Aufgrund der C_s -Symmetrie kann die Orbitalwechselwirkung nur in einen σ -Anteil und einen $\pi+\delta$ -Anteil aufgespalten werden. Diese Aufspaltung ist aber ausreichend, denn der Hauptunterschied zwischen den Tricarbonyl-Heteroaren-Wolfram und den homoleptischen antiperiplanaren Bisheteroaren-Wolfram-Komplexen besteht im Trend innerhalb der σ -Wechselwirkung. Für die Tricarbonyl-Heteroaren-Wolfram-Komplexe nimmt der σ -Anteil sowohl betragsmäßig als auch prozentual zu (siehe Tabelle 7.20), demgegenüber bleibt er für die antiperiplanaren Bisheteroaren-Wolfram-Komplexen sowohl betragsmäßig als auch prozentual konstant (siehe Tabelle 7.15 auf Seite 156).

Vergleicht man die M-E- und M-X-Abstände in den Tricarbonyl-Heteroaren-Wolfram- und antiperiplanaren Bisheteroaren-Wolfram-Komplexen mit Stiba- und Bismabenzol, dann erkennt man, dass der Abstand des Wolfram zum Ringmittelpunkt (X) in den erstgenannten Komplexen um 0.1 Å verlängert ist, aber der Wolfram-Heteroatom-Abstand nicht signifikant verlängert ist. Deshalb liegt die Ursache für eine stärkere σ -Wechselwirkung in einer gestiegenen Antimon- bzw. Bismut-Wolfram-Wechselwirkung.

Die Heteroarene sind in den Halbsandwichkomplexen stärker kovalent gebunden als in den Bisheteroaren-Sandwichkomplexen, welches durch eine stärkere Schwächung der elektrostatischen gegenüber der Orbitalwechselwirkung bei längerem M-X-Abstand zu erklären ist. Der σ -Anteil in den Tricarbonyl-Heteroaren-Komplexen ist sowohl betragsmäßig als auch prozentual ansteigend (siehe Tabelle 7.12 auf Seite 151), welches mit den synperiplanaren Bisheteroaren-Komplexen übereinstimmt und im Widerspruch zum Trend in den antiperiplanaren Komplexen steht. Dieses Ergebnis ist auf dem ersten Blick unerwartet, aber leicht erklärbar. In der EPA der Halbsandwichkomplexe wird als Gegenfragment zum Heteroaren immer das gleiche $[M(CO)_3]$ -Fragment verwendet, wohingegen in den Bisheteroaren-Komplexen das Heteroatom im $[M(\eta^6-EC_5H_5)]$ -Fragment identisch ist mit dem Heteroatom im $[EC_5H_5]$ -Fragment. Daher ändert sich die Referenz für jedes Heteroaren in den Sandwichkomplexen. In den antiperiplanaren Komplexen ist kein Transeffekt vorhanden, weil hier die gleichen Heteroatome gegenüberstehen. In den synperiplanaren Komplexen wird der Transeffekt des Heteroatoms gegenüber der Methin-Gruppe beobachtet, daher ist in diesen Komplexen der gleiche Trend für die σ -Wechselwirkung feststellbar.

Die π - und δ -Wechselwirkungen sind nicht vom Transeffekt beeinflusst und sind energetisch konstant und prozentual abnehmend, welches erwartungsgemäß mit den antiperiplanaren Komplexen übereinstimmt.

Eine weitergehende Gegenüberstellung der syn- und antiperiplanaren Bisheteroaren-Komplexe in Bezug auf die Ursachen für eine energetische Bevorzugung des syn-Rotamers soll im nächsten Kapitel erfolgen.

7.2. η^6 -Heteroaren-Komplexe der Chromgruppe

Tabelle 7.18.: EPA-Ergebnisse von $\text{Cr}(\eta^6\text{-CO})_3(\text{EC}_5\text{H}_5)$ mit $\text{E} = \text{CH}, \text{N}, \text{P}, \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$; EPA in C_s -Symmetrie mit der Fragmentierung in $[\text{Mo}(\text{CO})_3]+[\text{EC}_5\text{H}_5]$; BP86/TZ2P; alle Energien in [kcal/mol].

^aDie Werte in Klammern geben den Anteil an der gesamten attraktiven Wechselwirkung an.

^bDie Werte in Klammern geben den Anteil an der gesamten Orbitalwechselwirkung an.

	CH	N	P	As	Sb	Bi
ΔE_{int}	-63.65	-58.63	-71.81	-73.70	-76.89	-79.10
ΔE_{Pauli}	156.68	154.47	167.52	165.51	164.76	165.14
ΔE_{elstat}	-93.02	-83.05	-97.93	-99.75	-102.15	-104.77
	(42.21%)	(38.97%)	(40.92%)	(41.69%)	(42.27%)	(42.89%)
ΔE_{orb}	-127.31	-130.05	-141.39	-139.47	-139.50	-139.47
	(57.78%)	(61.02%)	(59.07%)	(58.3%)	(57.72%)	(57.10%)
$a' (\sigma+\pi+\delta)$	-71.99	-73.13	-84.78	-85.13	-86.44	-86.91
	(56.54%)	(56.23%)	(59.96%)	(61.04%)	(61.96%)	(62.31%)
$a'' (\pi+\delta)$	-55.33	-56.92	-56.61	-54.33	-53.06	-52.55
	(43.45%)	(43.76%)	(40.03%)	(38.95%)	(38.03%)	(37.67%)
$\sigma (a'-a'')$	-16.69	-16.21	-28.17	-30.8	-33.38	-34.36
	(13.09%)	(12.47%)	(19.93%)	(22.09%)	(23.93%)	(24.64%)
$\pi, \delta (2 \cdot a'')$	-110.66	-113.84	-113.22	-108.66	-106.12	-105.10
	(86.90%)	(87.52%)	(80.06%)	(77.90%)	(76.06%)	(75.34%)
ΔE_{prep}	3.16	4.57	5.45	5.79	7.16	7.69
D_e	63.57	54.06	66.36	67.91	69.54	71.41

7. η^6 -Bindungsmodus

Tabelle 7.19.: EPA-Ergebnisse von $\text{Mo}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-EC}_5\text{H}_5)$ mit $\text{E} = \text{CH}, \text{N}, \text{P}, \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$; EPA in C_s -Symmetrie mit der Fragmentierung in $[\text{Mo}(\text{CO})_3]^+[\text{EC}_5\text{H}_5]^-$; BP86/TZ2P; alle Energien in [kcal/mol].

^aDie Werte in Klammern geben den Anteil an der gesamten attraktiven Wechselwirkung an.

^bDie Werte in Klammern geben den Anteil an der gesamten Orbitalwechselwirkung an.

	CH	N	P	As	Sb	Bi
ΔE_{int}	-57.61	-52.96	-68.64	-71.53	-75.65	-78.25
ΔE_{Pauli}	175.05	173.25	191.58	189.72	189.53	189.87
ΔE_{elstat}	-106.08	-96.56	-113.91	-115.94	-118.93	-121.82
	(45.59%)	(42.68%)	(43.77%)	(44.38%)	(44.84%)	(45.43%)
ΔE_{orb}	-126.58	-129.65	-146.31	-145.30	-146.25	-146.29
	(54.40%)	(57.31%)	(56.22%)	(55.61%)	(55.15%)	(54.56%)
$a' (\sigma + \pi + \delta)$	-71.39	-73.22	-87.11	-87.88	-89.61	-90.00
	(56.39%)	(56.47%)	(59.53%)	(60.48%)	(61.27%)	(61.52%)
$a'' (\pi + \delta)$	-55.19	-56.43	-59.20	-57.42	-56.63	-56.29
	(43.60%)	(43.52%)	(40.46%)	(39.51%)	(38.72%)	(38.47%)
$\sigma (a' - a'')$	-16.20	-16.79	-27.91	-30.46	-32.98	-33.71
	(12.80%)	(12.95%)	(19.07%)	(20.97%)	(22.55%)	(23.05%)
$\pi, \delta (2 \cdot a'')$	-110.38	-112.86	-118.4	-114.84	-113.26	-112.58
	(87.20%)	(87.04%)	(80.92%)	(79.02%)	(77.44%)	(76.94%)
ΔE_{prep}	6.44	7.78	9.56	9.95	10.98	11.49
D_e	51.17	45.18	59.08	61.58	64.67	66.76

7.2. η^6 -Heteroaren-Komplexe der Chromgruppe

Tabelle 7.20.: EPA-Ergebnisse von $W(CO)_3(\eta^6-EC_5H_5)$ mit $E = CH, N, P, As, Sb, Bi$; Fragmentierung in ein Heteroaren- und ein Wolfram-Tricarbonyl-Fragment; EPA in C_s -Symmetrie mit der Fragmentierung in $[Mo(CO)_3]+[EC_5H_5]$; BP86/TZ2P; alle Energien in [kcal/mol].

^aDie Werte in Klammern geben den Anteil an der gesamten attraktiven Wechselwirkung an.

^bDie Werte in Klammern geben den Anteil an der gesamten Orbitalwechselwirkung an.

	CH	N	P	As	Sb	Bi
ΔE_{int}	-71.84	-67.37	-84.56	-87.61	-92.17	-95.16
ΔE_{Pauli}	206.27	209.00	228.55	226.70	227.25	228.69
ΔE_{elstat}	-128.37	-120.05	-140.14	-142.68	-146.70	-150.61
	(46.15%)	(43.43%)	(44.75%)	(45.39%)	(45.92%)	(46.50%)
ΔE_{orb}	-149.74	-156.33	-172.97	-171.64	-172.72	-173.24
	(53.84%)	(56.56%)	(55.24%)	(54.60%)	(54.07%)	(53.49%)
$a' (\sigma+\pi+\delta)$	-85.90	-89.62	-104.17	-104.65	-106.28	-106.83
	(57.36%)	(57.32%)	(60.22%)	(60.97%)	(61.53%)	(61.66%)
$a'' (\pi+\delta)$	-63.85	-66.70	-68.80	-66.98	-66.45	-66.41
	(42.64%)	(42.66%)	(39.77%)	(39.02%)	(38.47%)	(38.33%)
$\sigma (a'-a'')$	-22.05	-22.92	-35.37	-37.67	-39.83	-40.42
	(14.72%)	(14.66%)	(20.45%)	(21.95%)	(23.06%)	(23.33%)
$\pi, \delta (2 \cdot a'')$	127.70	-133.40	-137.60	-133.96	-132.9	-132.82
	(85.28%)	(85.32%)	(79.54%)	(78.04%)	(76.94%)	(76.66%)
ΔE_{prep}	8.27	10.05	11.88	12.40	13.69	14.38
D_e	63.57	57.32	72.68	75.68	78.48	80.78

7.2.7. Syn- vs. anti-Rotamere (Teil II)

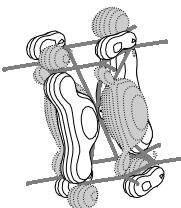
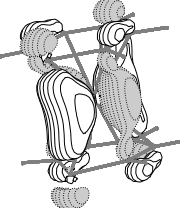
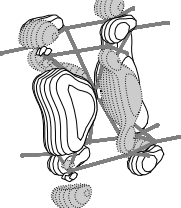
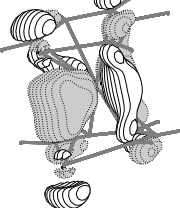
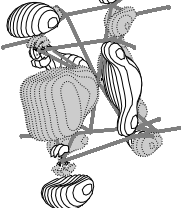
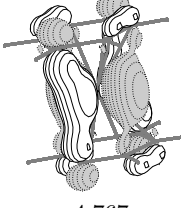
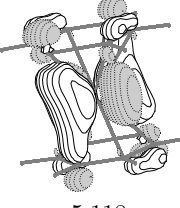
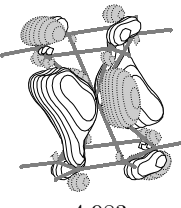
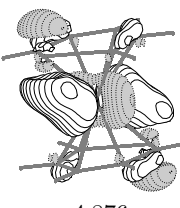
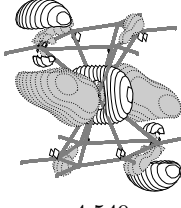
In den vorangegangenen Kapiteln wurden die Sandwichkomplexe der Heteroarene mit einem speziellen Augenmerk auf die Unterschiede der syn- und antiperiplanaren Rotamere untersucht. Bisher wurden nur Indizien aufgezeigt, welche eine Bevorzugung der synperiplanaren Rotamere für die höheren Heteroarene kennzeichnen. Es konnte im Vergleich zu den antiperiplanaren Rotameren ein Anstieg der Orbitalwechselwirkung, speziell der σ -Komponente, für die synperiplanaren Rotamere festgestellt werden, der besonders bei den Wolfram-Komplexen aufgrund des großen Atomradius verstärkt hervortritt.

Bei genauer Untersuchung der Molekülorbitale der beiden Rotamere stellt man fest, dass die Rückbindung, welche vom besetzten $d_{x^2-y^2}$ in das tiefstliegende π^* -Orbital des Liganden erfolgt, ein Grund für die Bevorzugung der synperiplanaren Rotamere darstellt (siehe Abbildung 7.15 und Tabelle 7.21). Für die Pyridin- und Phosphabenzol-Sandwichkomplexe haben die HOMO-1 (N) bzw. HOMO-2 (P) Orbitale in den C_{2v} - und C_{2h} -Rotameren fast die gleiche Energie. Demgegenüber ist für das Arsabenzol bereits eine Differenz der Orbitalenergien von ca. 3 kcal/mol feststellbar. Dieser Energieunterschied steigt für Stiba- und Bismabenzol nochmals deutlich an.

Für die antiperiplanaren Sandwichkomplexe liegt ein *trans*-Effekt vor, weil in diesem Fall die unbesetzten π^* -Heteroaren-Orbitale, welche hauptsächlich durch die p_x -Atomorbitale³ der Heteroatome repräsentiert werden, um die Elektronen des gleichen Metallorbitals konkurrieren. Um eine gleichmäßige Überlappung mit beiden Liganden zu gewährleisten, muß das $d_{x^2-y^2}$ -Orbital in beide Richtungen polarisiert werden.

³Diese Bezeichnung basiert auf dem freien Heteroaren (siehe Kapitel 5.1), im Sandwichkomplex ist dieses Atomorbital entlang der z-Achse ausgerichtet.

Tabelle 7.21.: Orbitalenergien der $d_{x^2-y^2}-\pi^*$ -Rückbindungsenergien der C_{2v} - und C_{2h} -Rotamere in den Wolfram-Komplexen; Orbitalenergien in [eV]; $MO(C_{2v})-MO(C_{2h})$ -Energien in [kcal/mol]; BP86/TZ2P.
^a $MO(C_{2v})-MO(C_{2h})$

	N	P	As	Sb	Bi
C_{2v} [eV]	 -4.759 HOMO-1	 -5.136 HOMO-2	 -5.098 HOMO-2	 -5.271 HOMO-2	 -5.179 HOMO-3
C_{2h} [eV]	 -4.767 HOMO-1	 -5.118 HOMO-2	 -4.983 HOMO-2	 -4.876 HOMO-2	 -4.549 HOMO-2
ΔE^a [kcal/mol]	0.2	-0.4	-2.7	-9.1	-14.5

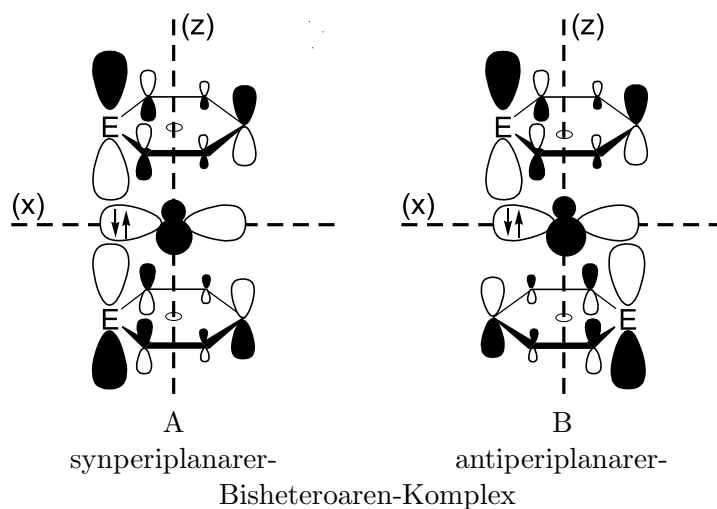


Abbildung 7.15.: Schematische Darstellung der $d_{x^2-y^2}-\pi^*$ -Rückbindung in den syn- (A) und antiperiplanaren (B) Bisheteroaren-Sandwichkomplexen der Chromgruppe.

Bei den synperiplanaren Rotameren findet eine viel stärkere Wechselwirkung der beiden unbesetzten p_x -Heteroatom-Atomorbitale mit dem besetzten $d_{x^2-y^2}$ -Orbital des Zentralatoms statt. Unter Vernachlässigung der übrigen Bindungsorbitale könnte man hier von einer drei-Zentren-zwei-Elektronen-Wechselwirkung sprechen, welche für die Bevorzugung der synperiplanaren Rotationskonformere gegenüber den antiperiplanaren verantwortlich ist.

Dass die Stabilisierung der synperiplanaren Konformation wirklich durch das Metallatom vermittelt wird, kann man durch einen Vergleich der Bisheteroaren-Fragmente aus den Kapiteln 7.2.2 und 7.2.3 zeigen. In Tabelle 7.22 sind die Energieunterschiede der Wolfram-Bisheteroaren-Sandwichkomplexe zum einen für die Gesamtmoleküle und zum anderen nur für die Bisheteroaren-Fragmente in C_{2v} - und C_{2h} -Symmetrie aufgelistet. Würde eine stabilisierende Wechselwirkung der beiden Heteroatome in der synperiplanaren Konformation stattfinden, dann müßte eine negative Energiedifferenz für die höheren Homologen erkennbar sein. Stattdessen findet man, dass die Energiedifferenz der Ligand-Fragmente deutlich ansteigt und damit das antiperiplanare Rotamer begünstigen würde.

Die sogenannte C_{2v} -Stabilisierungsenergie erhält man, wenn man von der Energiedifferenz der Liganden-Fragmente die Energiedifferenz der Gesamtmoleküle abzieht. Diese Stabilisierungsenergie ist mit ca. 20 bzw. 30 kcal/mol für die Bisstiba- bzw. Bisbismabenzol-Wolfram-Sandwichkomplexe besonders groß.

Tabelle 7.22.: $W(EC_5H_5)_2$ -Sandwichkomplexe: Energieunterschiede der C_{2v} - und C_{2h} -Rotamere; $\Delta E = (E_{syn} - E_{anti})$ in [kcal/mol]; BP86/TZ2P.

	N	P	As	Sb	Bi
Gesamtmolekül	0.6	-0.7	-2.6	-8.0	-12.3
Bisheteroaren-Fragment	1.3	1.5	2.9	11.4	18.9
C_{2v} -Stabilisierungsenergie	0.7	2.2	5.5	19.4	31.2

In Abbildung 7.16 sind die Dichtedifferenzplots der syn- $W(\eta^6EC_5H_5)_2$ -Sandwichkomplexe im Vergleich zum anti- $W(\eta^6BiC_5H_5)_2$ -Sandwichkomplex (f) dargestellt. Der Querschnitt ist so gewählt, dass die Heteroatome, das C4-Atom und das Zentralmetall auf der gleichen Ebene liegen. Allgemein ist zu erkennen, dass Elektronendicht hauptsächlich zwischen dem Zentralmetall und dem Ring angehäuft wird. Außerdem nimmt die Elektronendichte in den π -Bereich der Heteroatome und des C4-Atoms

zu, welches die Akzeptorwechselwirkung der Heteroarene unterstreicht. Zusätzlich findet bei den synperiplanaren Rotameren ab dem Phosphabenzol eine Erhöhung der Elektronendichte zwischen den Heteroatomen. Leider ist es nicht möglich die Elektronendichtedifferenzen der einzelnen irreduziblen Darstellungen darzustellen um ein genaueres Bild der Dichteveränderungen zu erhalten. Auch kann nicht genau festgestellt werden woher die Elektronendichte stammt, die sich zwischen den Heteroatomen anhäuft. Die Darstellungen sind aber sehr wohl dafür geeignet eine qualitative Änderung der Bindung beim Übergang zu schwereren Heteroarenen für die synperiplanare Rotamere festzustellen. Die Elektronendichteänderung des antiperiplanaren Rotamers (f) zeigt eine größere Ähnlichkeit zum synperiplanaren Pyridin-Komplex (a) als zu den schwereren synperiplanaren Rotameren.

Die hier diskutierten Effekte weisen darauf hin, dass die Bevorzugung des synperiplanaren Rotamers durch eine wachsende Metall-Heteroatom-Wechselwirkung in synperiplanarer Stellung der Heteroarene zustande kommt und nicht durch eine Heteroatom-Heteroatom-Wechselwirkung begründet ist.

7.2. η^6 -Heteroarene-Komplexe der Chromgruppe

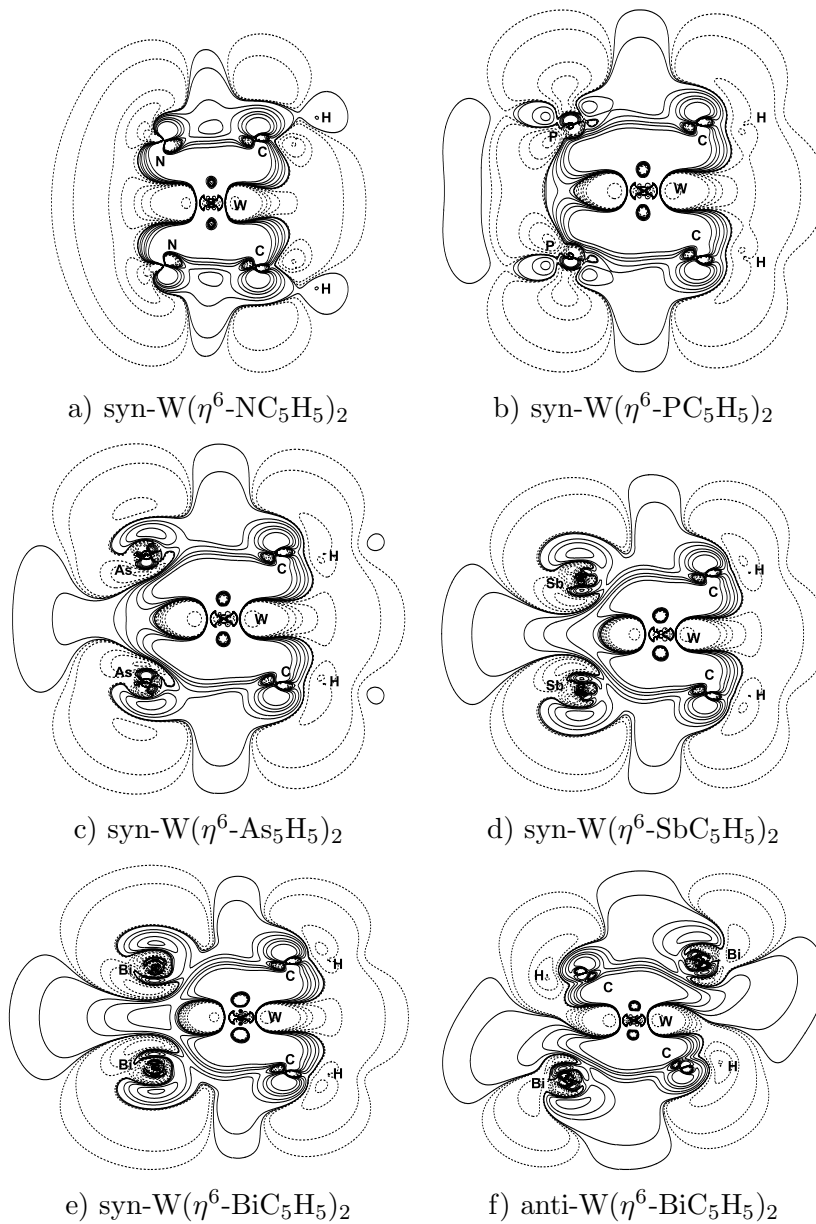


Abbildung 7.16.: Dichtedifferenzplots der gesamten EPA von $\text{syn-W}(\eta^6\text{-EC}_5\text{H}_5)_2$ mit $E = \text{N, P, As, Sb, Bi}$ und $\text{anti-W}(\eta^6\text{-BiC}_5\text{H}_5)_2$; BP86/TZ2P. Durchgezogene Linien entsprechen einer Elektronendichte Anhäufung und gestrichelte entsprechend eine Abnahme der Elektronendichte.

8. η^1 - vs. η^6 -Bindungsmodus

8.1. η^1 - η^6 Transformationsreaktion

Bisher wurden die η^1 - und η^6 -Komplexe der Chromgruppe getrennt voneinander diskutiert. In diesem Abschnitt soll herausgestellt werden, ob anhand einfacher Faktoren die Lage des Reaktionsgleichgewichtes (siehe Abbildung 8.1) zwischen den η^1 - und η^6 -Komplexen bestimmt werden kann.

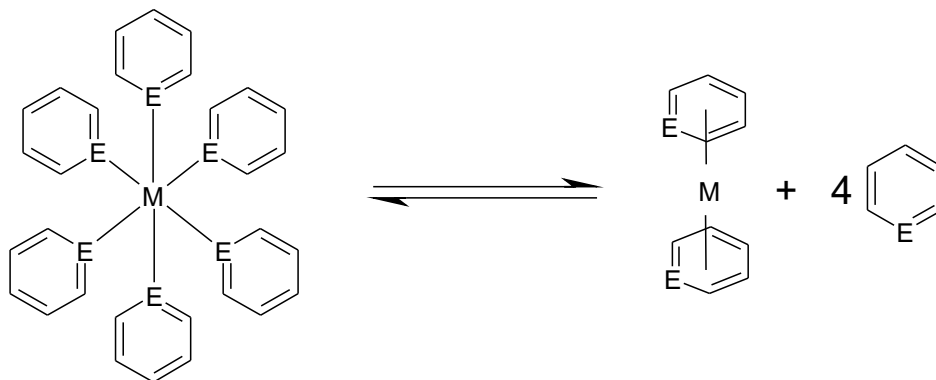


Abbildung 8.1.: Transformationsreaktion der η^1 - und η^6 -Komplexe.

Vergleich der Reaktionsenergien

In Tabelle 8.1 sind die elektronischen Reaktionsenergien, die Standardreaktionsenthalpie und die freien Standardreaktionsenergien der Transformationsreaktion für die Heteroarene-Komplexe der Chromgruppe aufgeführt. Ohne entropische Korrekturen, welche in der freien Standardreaktionsenergie enthalten sind, liegt, mit Ausnahme der Bismabenzol-Komplexe und der Chrom-Stibabenzol-Komplexe, für alle Heteroarene und Metalle eine

8. η^1 - vs. η^6 -Bindungsmodus

mehr oder minder deutliche Bevorzugung der η^1 -Komplexe vor. Das bedeutet, dass in Synthesen in den meisten Fällen zunächst der η^1 -Komplexen gebildet wird, welcher dann durch Kontrolle der Reaktionsbedingungen stabil bleibt oder sich in den η^6 -Komplex umwandelt.

Tabelle 8.1.: Reaktionsenergie der Transformationsreaktion der η^1 - in die η^6 -Komplexe; BP86/TZVP; alle Energien in [kcal/mol].

		N	P	As	Sb	Bi
Cr	ΔE	25.8	44.2	7.9	-7.2	-73.4
	ΔE^{ZPC}	22.0	40.7	6.9	-7.7	-72.8
	ΔH^\ominus	21.4	38.5	4.5	-11.5	-77.6
	ΔG^\ominus	-28.7	-6.4	-38.4	-51.5	-113.8
Mo	ΔE	45.5	74.4	28.4	13.0	-57.9
	ΔE^{ZPC}	40.9	62.0	26.5	11.7	-59.5
	ΔH^\ominus	40.5	59.7	23.1	7.9	-62.6
	ΔG^\ominus	-9.9	15.6	-17.6	-31.9	-99.7
W	ΔE	57.7	74.8	35.1	9.4	-60.6
	ΔE^{ZPC}	52.7	70.4	31.8	7.8	-61.2
	ΔH^\ominus	52.5	68.3	28.5	2.9	-66.2
	ΔG^\ominus	1.3	23.4	-15.6	-35.7	-102.4

Die maximale Stabilität der η^1 -Komplexe ist unabhängig vom Metall jeweils beim Phosphabenzol zu finden. Die steigende Stabilität der η^1 -Komplexe beim Übergang zu den schwereren Elementen der Chromgruppe, welches in Kapitel 6.3 gezeigt wurde, zeigt sich auch in der Reaktionsenergie, denn hier ist das Gleichgewicht ebenfalls stärker auf die Seite der η^1 -Komplexe verschoben.

Die berechneten freien Standardreaktionsenergien ΔG^\ominus zeigen eine gute Übereinstimmung mit den bisher experimentell gefundenen Komplexen (siehe Tabelle 3.3 auf Seite 39). Zum Beispiel wird für die Chrom-Phosphabenzol-Komplexe eine freie Reaktionsenergie von -6.4 kcal/mol berechnet, wodurch beide Komplexe durch eine unterschiedliche Wahl der Syntheserouten experimentell zugänglich wären. Diese Annahme stimmt

mit den experimentell bekannten η^1 - und η^6 -Chrom-Phosphabenzol-Komplexen überein.

Der η^6 -Molybdän-Arsabenzol-Sandwichkomplex konnte in Gegenwart eines hohen Arsabenzol-Überschusses in den η^1 -Komplex überführt werden [153], welches die höhere Stabilität des η^1 -Komplexes von ca. 29 kcal/mol unter Vernachlässigung der entropischen Effekte bestätigt. Demgegenüber war es nicht möglich den η^1 -Wolfram-Arsabenzol-Komplex in den entsprechenden η^6 -Komplex zu überführen, obwohl das thermodynamische Gleichgewicht auf der Seite des Sandwichkomplexes liegen sollte. Die Reaktion ist aber durch die sehr starke Wolfram-Arsen- η^1 -Bindung kinetisch gehemmt.

Die außerordentlich große Stabilität der synperiplanaren- η^6 -Bismabenzol-Sandwichkomplexe und die geringe Stabilität der η^1 -Bismabenzol-Komplexe führt in der hypothetischen Umlagerungsreaktion zu einer starken Verlagerung des Gleichgewichts auf die Seite der Sandwichkomplexe. Die erfolgreiche Synthese dieser Komplexe ist allerdings durch die extreme Labilität des Bismabenzols bisher verwehrt geblieben. Deshalb besteht die einzige Möglichkeit zu diesen Sandwichkomplexen zu gelangen darin, die schweren Heteroatome erst nach der erfolgreichen Synthese einer Vorstufe in das Kohlenstoffgerüst einzubauen.

Zusammenfassend sind die zwei Trends feststellbar:

1. Für die Heteroarene ist die Stabilität des η^1 - gegenüber des η^6 - Bindungsmodus in der Reihenfolge $P > N > As > Sb > Bi$ unabhängig vom Zentralmetall abnehmend.
2. Die Stabilität des η^6 - gegenüber des η^1 - Bindungsmodus nimmt mit schwererem Metallatom $Cr < Mo < W$ zu.

Vergleich der EPA-Ergebnisse

Versucht man die Lage der Reaktionsgleichgewichte durch die zuvor diskutierten EPA-Ergebnisse zu ergründen (siehe Abbildung 8.2), so stellt man fest, dass man keinen dominierenden Faktor isolieren kann, der für den energetischen Trend des Gleichgewichtes verantwortlich gemacht werden kann.

Man sieht aber, dass die stärkere Bevorzugung der η^1 -Phosphabenzol-Komplexe im Vergleich zu den Pyridin-Komplexen, $\Delta D_e^N < \Delta D_e^P$, durch die $\Delta\Delta E_{\text{prep}}$ -Energie begründet werden kann. Diese ist für Phosphabenzol positiv und begünstigt somit den η^1 -Komplex und kompensiert die gesunkenen attraktiven Wechselwirkungen $\Delta\Delta E_{\text{int}}$. Allgemein sinken die attraktiven Wechselwirkungen $\Delta\Delta E_{\text{int}}$ ($N > P \gg \text{As} > \text{Sb} \gg \text{Bi}$) und führen zur Stabilisierung der η^6 -Sandwichkomplexe. Demgegenüber ist der Trend der Präparationsenergie, bedingt durch die starke Verzerrung der Heteroarene in den synperiplanaren Sandwichkomplexen, gegenläufig. Anhand der Stibabenzolkomplexe kann man erkennen, dass die Verzerrung der Heteroarene im η^6 -Sandwichkomplex dafür sorgt, dass trotz gesteigener attraktiver Wechselwirkung eine Bevorzugung der η^1 -Komplexe besteht, $\Delta D_e^{\text{Sb}} > 0$.

Bei der Aufspaltung der Wechselwirkungsenergie $\Delta\Delta E_{\text{int}}$ in die attraktiven Terme ($\Delta\Delta E_{\text{elstat}}$ und $\Delta\Delta E_{\text{orb}}$) und den repulsiven Pauli-Term ist zu erkennen, dass die attraktiven Terme mit schwererem Heteroatom abnehmen und damit die η^6 -Komplexe begünstigen. Der Trend der repulsiven Pauli-Wechselwirkung ist genau entgegengesetzt.

Für Pyridin und Phosphabenzol dominiert der elektrostatische Term über den Orbitalwechselwirkungsterm und kann als Grund für die starke Präferenz der η^1 -Komplexe dieser Heteroarene angeführt werden. Im Phosphabenzol-Komplex sind die Pauli-Repulsion und der Orbitalterm gleich groß und der $\Delta\Delta E_{\text{int}}$ -Term wird praktisch vom elektrostatischen Term dominiert.

Im Arsabenzol-Komplex heben sich die attraktiven und repulsiven Wechselwirkungen auf, und das Gleichgewicht wird alleine durch die Präparationsenergie bestimmt. Erst ab dem Stibabenzol ist die Summe aus $\Delta\Delta E_{\text{elstat}}$ und $\Delta\Delta E_{\text{orb}}$ groß genug, um die hohe Pauli-Abstoßung in den η^6 -Komplexen zu kompensieren.

8. η^1 - vs. η^6 -Bindungsmodus

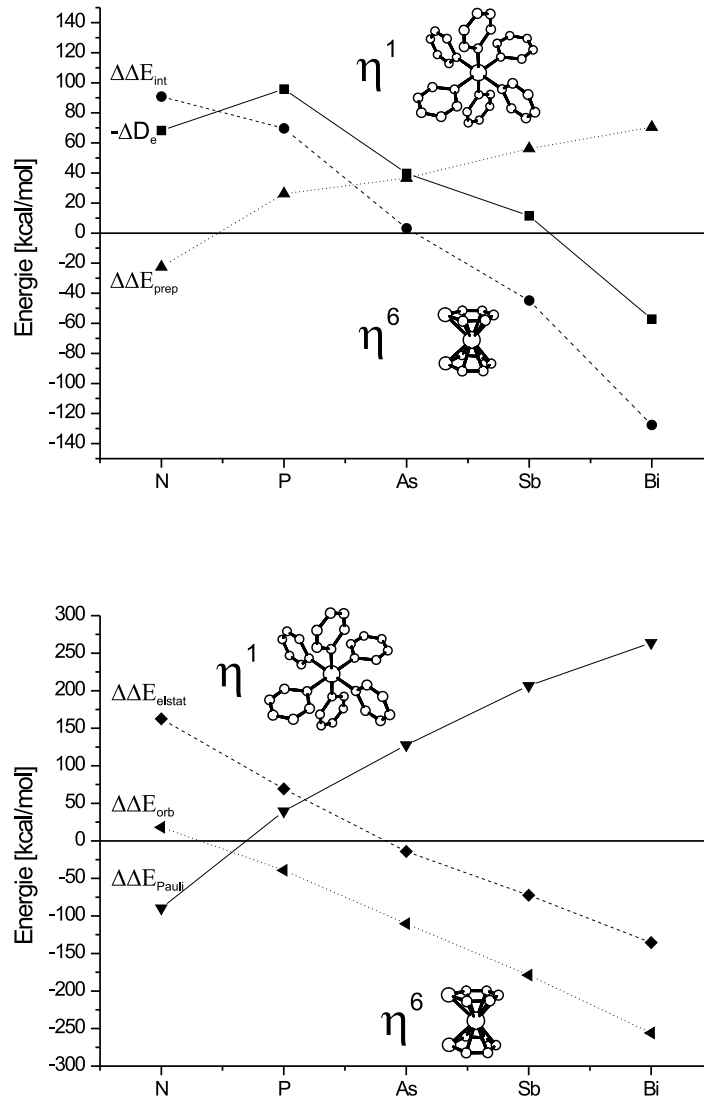


Abbildung 8.2.: Vergleich der EPA-Ergebnisse der η^1 - und η^6 -Wolfram-Komplexe; ($\eta^6_{syn} - \eta^1$); BP86/TZ2P.

Teil III.

Zusammenfassung und Ausblick

Zusammenfassung und Ausblick

8.2. η^1 -Bindungsmodus

Der η^1 -Bindungsmodus der Heteroarene wurde anhand von einfachen Modellkomplexen und an Übergangsmetallkomplexen untersucht.

In den Modellkomplexen mit BH_3 und BH_2^+ sind die σ - und π -Donor- und π -Akzeptoreigenschaften der Heteroarene prinzipiell erfaßt worden. Im Lewis-Säure-Base-Addukt mit BH_3 wurde für die σ -Donierung die Reihenfolge $\text{P} < \text{N} < \text{As} < \text{Sb} < \text{Bi}$ für die Heteroarene festgestellt, welche aufgrund der größeren Ausdehnung des freien Elektronenpaares am Heteroatom der schwereren Heteroarene ab dem Phosphabenzol, wodurch eine daraus resultierende bessere Überlappung mit dem Akzeptororbital begründet werden kann. Diese Reihenfolge konnte ebenfalls für die Addukte der Elementwasserstoffverbindung mit BH_3 bestätigt werden. Die π -Akzeptorfähigkeit in das $3b_1$ - π^* -Orbital, π_\perp , des Pyridins bzw. Phosphabenzols sind im Vergleich zum CO energetisch nur halb so stark ausgeprägt. Die π -Donorpotenz der Heteroarene wurde mit Hilfe der BH_2^+ -Addukte abgeschätzt. Diese liegt für alle Heteroarene zwischen 30-36 kcal/mol und die prozentuale Beteiligung an der Gesamtorbitalwechselwirkung ist fast konstant bei ca. 20%. Als Nebenergebnis konnte hier die Donorfähigkeit der besetzten π -Orbitale des CO zum ersten Mal eindeutig quantifiziert werden. Das CO ist aufgrund der stark lokalisierten und schlecht polarisierbaren π -Orbitale nicht in der Lage eine wirksame π -Donierung durchzuführen. Die π -Donorstärke des COs beträgt energetisch nur 1/4 der Donorstärke der Heteroarene.

Die experimentell gefundene Sonderstellung des Phosphabenzols im Vergleich zu den übrigen Heteroarenen und die geringe Stabilität der Pyridin-Komplexe konnte in dieser Arbeit bestätigt und quantenchemische Effekte als Quelle dieser Beobachtungen identifiziert werden. Desweiteren wurde das Arsabenzol als zweitstärkster η^1 -Ligand innerhalb der Heteroare-

ne bestätigt. Der Bindungsmodus des Pyridins unterscheidet sich qualitativ von dem der schwereren Heteroarene. Qualitativ binden die schweren Homologen ab dem Phosphabenzol gleich, jedoch findet eine Bindungsschwächung zu den schweren Homologen statt.

Die besonders kurzen P-M-Abstände innerhalb der η^1 -Phosphabenzolmetallkomplexe, für Chrom, Eisen und Nickel, wurde in einer früheren experimentellen Arbeit als Argument für den postulierten Mehrfachbindungscharakter der Phosphabenzol-Metall-Bindung angeführt. Diese Mehrfachbindung wurde durch eine Rückbindung in das tiefstliegende π^* - $3b_1$ -Orbital des Phosphabenzols erklärt.

Diese π -Rückbindung in das $\pi^*(3b_1)$ -Orbital, welche als π_{\perp} -Wechselwirkung charakterisiert werden kann, ist für die hier untersuchten η^1 -Komplexe der Chrom- und Nickelgruppe bestätigt worden. Die Sonderstellung des Phosphabenzols innerhalb der Heteroarene ist aber nicht allein auf diese π_{\perp} -Rückbindung zurückzuführen. Denn zum einen ist diese Orbitalwechselwirkung beim Pyridin mindestens ebenso stark ausgeprägt und zum anderen ist sie für Arsabenzol prozentual nicht schwächer ausgebildet und nimmt erst zum Stiba- und Bismabenzol deutlich ab.

Für die hohe Stabilität der η^1 -Phosphabenzolkomplexe konnten noch weitere Faktoren identifiziert werden. Erstens ist die Präparationsenergie der η^1 -Pyridin-Komplexe im Vergleich zu den übrigen Heteroarenen besonders hoch, welches einer Komplexbildung entgegenwirkt. Zweitens besteht für die schwereren Homologen ab dem Phosphabenzol die Möglichkeit zur Ausbildung einer weiteren π -Wechselwirkung, welche als π_{\parallel} -Rückbindung zu beschreiben ist. Diese zweite π -Orbitalwechselwirkung hilft die sinkende π_{\perp} -Wechselwirkung zu kompensieren, wodurch insgesamt der π -Anteil für Phosphabenzol am größten ist. Drittens konnte die größere elektrostatische Wechselwirkung des Phosphabenzols im Vergleich zum Pyridin als zusätzliche stabilisierende Komponente für die η^1 -Komplexe der Nickelgruppe herausgearbeitet werden. Demnach ist sowohl die große Ausdeh-

nung des freien Elektronenpaars als auch die Akzeptorfähigkeit der π_{\perp} - und π_{\parallel} -Orbitale für die außerordentliche Stabilität der η^1 -Komplexe des Phosphabenzols verantwortlich.

Die Orbitalwechselwirkungen der schwereren Heteroarene ab dem Phosphabenzol entsprechen qualitativ denen des COs. Es findet eine σ -Donierung statt und zusätzlich wird Elektronendichte vom Metallzentrum durch zwei π -Rückbindungen, π_{\perp} - und π_{\parallel} , aufgenommen. Dementsprechend ist der Bindung der schweren Heteroarene als Dreifachbindung zu charakterisieren. Die Kontraktion des π_{\parallel} -Orbitals im Pyridin verhindert eine Rückbindung in dieses Molekülorbital, daher ist die Bindung des Pyridins als Doppelbindung zu beschreiben.

8.3. η^6 -Bindungsmodus

Die η^6 -Heteroaren-Komplexe der Chromgruppe wurden mit dem speziellen Augenmerk auf die Ursachen einer Vorzugskonfiguration der Sandwichkomplexe behandelt. Experimentell wurde für das Bisarsabenzolchrom eine Bevorzugung des synperiplanaren Rotamers vorhergesagt.

In der vorliegenden Arbeit konnte eine Bevorzugung der antiperiplanaren Konfiguration unabhängig vom Zentralatom nur für Pyridin festgestellt werden. Für alle anderen Heteroarene wurde eine energetische Stabilisierung des synperiplanaren Rotamers nachgewiesen. Die Bevorzugung des synperiplanaren gegenüber dem antiperiplanaren Rotamers wächst mit schwererem Heteroaren. Dieses legt die Vermutung nahe, dass eine sekundäre Wechselwirkung zwischen den Heteroarenen bestehen könnte, wie es bereits für das 1,1'-Diarsferrocene von Ashe III und Mitarbeitern postuliert worden ist. [94] Als Grund für dieser Stabilisierung konnte diese sekundäre Wechselwirkung allerdings nicht identifiziert werden. Stattdessen wurde eine in den synperiplanaren Rotameren stärker anwachsende Heteroatom-Metall-Wechselwirkung als Ursache der Bevorzugung ge-

genüber dem antiperiplanaren Rotamer bei schwererem Heteroaren herausgearbeitet.

Die Dissoziationsenergien sind sowohl mit schwererem Heteroaren als auch mit schwererem Zentralatom zunehmend. Dieses ist dadurch zu erklären, dass die Wechselwirkung mit dem π -System der Heteroarene zu schwereren Homologen ansteigt, wodurch der Metall-Ringmittelpunktsabstand abnimmt. Dieser Anstieg ist bei den synperiplanaren Rotameren sehr stark und bei den antiperiplanaren Rotameren nur relativ schwach ausgeprägt. Durch unterschiedliche Fragmentierungen der Rotamere in der EPA und eine vergleichende Analyse der Tricarbonyl-Heteroaren-Halbsandwichkomplexe der Chromgruppe konnte gezeigt werden, dass die Stabilisierung des synperiplanaren Rotamers auf eine verstärkte $d_{x^2-y^2}-\pi^*$ -Rückbindung im Vergleich zu den antiperiplanaren Rotameren zurückzuführen ist.

8.4. η^1 - vs. η^6 -Bindungsmodus

Die Untersuchung der Stabilität der beiden verschiedenen Bindungsmodi der Heteroarene, η^1 - oder η^6 , zeigt zunächst einmal, dass ohne entropische Korrekturen nur eine geringe Anzahl an η^6 -Komplexen gegenüber den η^1 -Komplexen bevorzugt sind. Das bedeutet, dass in Synthesen bei in den meisten Fällen zunächst der η^1 -Komplexen gebildet wird.

Unter Berücksichtigung der Entropie ist das Verhältnis umgekehrt, das heißt dass mit Ausnahme der Phosphabenzolkomplexe fast ausschließlich die η^6 -Komplexen energetisch bevorzugt werden.

Für Pyridin ist zu beachten, dass dessen η^1 -Komplexe im Vergleich zu den Phosphabenzolkomplexen deutlich instabiler sind und daher – wie experimentell vorgeschlagen – möglicherweise in Lösung existieren, aber nicht isolierbar sind. Der experimentell hergestellte η^6 -Pyridin-Chrom-Komplexe ist im Vergleich zu den Komplexen mit schwererem Zentralatom deutlich gegenüber der η^1 -Koordination bevorzugt. Die Komplexe mit Mo-

lybdän und Wolfram sollten wesentlich schwieriger zu synthetisieren und isolieren sein.

Das Phosphabenzol zeigt eine besondere Stabilität und Bevorzugung des η^1 -Bindungsmodus. Die Ursache für die Sonderstellung des Phosphabenzols ist vom Koordinationspartner abhängig. Zum einen konnte in den η^1 -Komplexen mit den Metallen der Nickelgruppe eine gestiegene klassische Coulomb-Wechselwirkung, also ein stärkerer ionischer Anteil der Bindung festgestellt werden. Zum anderen war die höhere Stabilität in den η^1 -Komplexen mit den Metallen der Chromgruppe auf eine geringere Präparationsenergie im Vergleich zum Pyridin und eine stärkere attraktive Wechselwirkung im Vergleich zum Arsabenzol zurückzuführen. Experimentell ist mit η^6 -Koordination des Phosphabenzols nur ein Vanadium- und ein Chrom-Komplex bekannt. Für das Phosphabenzol ist die Stabilität des η^6 -Bindungsmodus für die Metalle der Chromgruppe in der Reihenfolge Cr>Mo>W unter Normalbedingungen abnehmend. Anhand der hier präsentierten Ergebnisse erscheint es aus zwei Gründen unwahrscheinlich, dass es unsubstituierte homoleptische η^6 -Komplexe der Molybdän und Wolfram geben kann. Erstens bilden sich bei tiefen Temperaturen bevorzugt die η^1 -Komplexe und zweitens zersetzt sich, wenn ein Syntheseweg mit Schutzgruppen gewählt wird, dann der möglicherweise als Zwischenprodukt gebildete η^6 -Komplex in den η^1 -Komplex.

Arsabenzol stellt in gewissem Sinne ebenfalls einen besondern Liganden innerhalb der Heteroarene dar, denn im Überschuß eingesetzt ist der η^1 -Bindungsmodus bevorzugt. Der η^1 -Arsabenzol-Chrom-Komplex ist aber relativ instabil gegenüber Umwandlung in den entsprechenden η^6 -Komplexe, welcher experimentell isoliert werden konnte. Der η^1 -Arsabenzol-Chrom-Komplex dürfte nur bei sehr tiefen Temperaturen existieren und unter Normalbedingungen nicht isolierbar sein. Der η^6 -Arsabenzol-Molybdän-Komplex konnte experimentell aus dem η^1 -Komplex gewonnen werden. Diese Transformierbarkeit des Bindungsmodus in Komplexen mit Mo-

lybdän entspricht dem energetischen Verhältnissen zwischen der η^1 - und η^6 -Koordination des Arsabenzols mit Molybdän. Diese einfache Transformation ist beim Wolfram nicht gegeben, welches der Grund dafür ist, dass bisher nur der η^1 -Arsabenzol-Wolfram-Komplex bekannt ist. Zur Synthese des η^6 -Arsabenzol-Wolfram-Komplexes ist es möglicherweise notwendig den gleichen Weg über Schutzgruppen in *ortho*-Position zur Blockierung der η^1 -Koordination wie beim η^6 -Phosphabenzol-Chrom-Komplex.

Für Stiba- bzw. Bismabenzol wird ein stärkere bis viel stärkere Stabilität der η^6 -Komplexe gegenüber den η^1 -Komplexen unabhängig vom Zentralmetall vorhergesagt, welches auf die ansteigende Heteroatom-Metall-Wechselwirkung in den synperiplanaren Rotameren der Sandwichkomplexe und die Instabilität der η^1 -Komplexe zurückzuführen ist.

8.5. Anregungen für weiterführende Arbeiten

Als weiteres Ziel zur Erforschung der Ligandeigenschaften der Heteroarene wäre eine Untersuchung des η^1 -Bindungsmodus bei gleichzeitiger η^6 -Koordination (siehe Abbildung 8.3 und Abbildung 8.4) erstrebenswert.

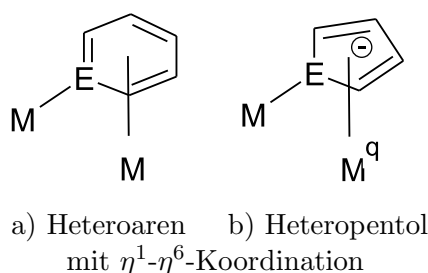


Abbildung 8.3.: η^1 - η^6 -Koordination der Heteroarene und Heteropentole.

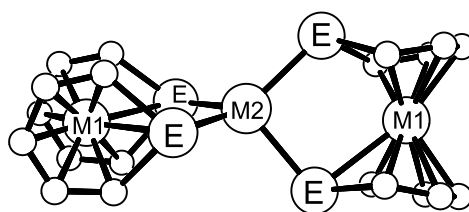


Abbildung 8.4.: η^1 - η^6 -Koordination eines Heteroarene in einem dreikernigen Komplex mit der Zusammensetzung $(EC_5H_5)_4(M1)_2M2$ mit $E = N, P, As, Sb, Bi$, $M1 = Cr, Mo, W$ und $M2 = Ni, Pd, Pt$.

Zusätzlich könnte außerdem ein Vergleich mit den Pentolen der Gruppe 15 (EC_4H_4) durchgeführt werden. Die Pentole der Gruppe 15 sind mit dem Cyclopentadien verwandt, besitzen jedoch, wie die Heteroarene im Gegensatz zum Benzol, ein freies Elektronenpaar am Heteroatom, welches sie zur Ausbildung einer σ -Bindung befähigt. Im Gegensatz zu den Heteroarenen wurde diese η^1 -Koordination der Heteropentole mit Übergangsmetallen bisher nicht isoliert beobachtet, sondern nur bei gleichzeitiger η^6 -Koordination, welches auf eine starke Bevorzugung des

letzten genannten Bindungsmodus spricht. Allerdings wäre ein Vergleich der Bindungsstärken der σ -Bindung in den gemischten Komplexen der Heteroarene und Heteropentole wünschenswert.

Desweiteren wäre es interessant den hypothetischen, einkernigen gemischten 18-Elektronenkomplex η^1 - η^6 Komplex $M(\eta^1\text{-EC}_5\text{H}_5)(\eta^6\text{-EC}_5\text{H}_5)$ mit $M = \text{Ni, Pd, Pt}$ zu untersuchen (siehe Abbildung 8.5). Nach den Ergebnissen der Chromgruppe ist η^1 -Bindungsmodus bei tiefen Temperaturen begünstigt, jedoch sagt dieses noch nichts über den Bildungsmechanismus eines Komplexes aus. Dieser einkernige Komplex könnte hilfreich zum Verständnis der Komplexbildung sein.

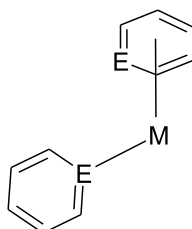


Abbildung 8.5.: Schematische Darstellung eines einkernigen $M(\eta^1\text{-EC}_5\text{H}_5)(\eta^6\text{-EC}_5\text{H}_5)$ mit $M = \text{Ni, Pd, Pt}$.

Anhang A.

Charaktertafeln

C_s	E	σ_h		
A'	1	1	x, y, R_z	x^2, y^2, z^2, xy
A''	1	-1	z, R_x, R_y	xz, yz

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma'_v(yz)$		
A_1	1	1	1	1	z	x^2, y^2, z^2
A_2	1	1	-1	-1	R_z	xy
B_1	1	-1	1	-1	x, R_y	xz
B_2	1	-1	-1	1	y, R_x	yz

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$		
A_1	1	1	1	z	$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	-1	R_z	
E	2	-1	0	$(x, y), (R_x, R_y)$	$(x^2 - y^2, xy), (xz, yz)$

C_{4v}	E	C_2	$2C_4$	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1	z	$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	1	-1	-1	R_z	
B_1	1	1	-1	1	-1		$x^2 - y^2$
B_2	1	1	-1	-1	1		xy
E	2	-2	0	0	0	$(x, y), (R_x, R_y)$	(xz, yz)

D_{2h}	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$		
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1	x^2, y^2, z^2	
B_{1g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	R_z	xy
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	R_y	xz
B_{3g}	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	R_x	yz
A_u	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1		
B_{1u}	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	z	
B_{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	y	
B_{3u}	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	x	

Anhang A. Charaktertafeln

D_{2d}	E	C_2	$2S_4$	$2C_2'$	$2\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	1	-1	-1	R_z	
B_1	1	1	-1	1	-1		x^2-y^2
B_2	1	1	-1	-1	1	z	xy
E	2	-2	0	0	0	$(x,y), (R_x, R_y)$	(xz, yz)

T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6\sigma_d$	$6S_4$		
A_1	1	1	1	1	1		$x^2+y^2+z^2 (=r^2)$
A_2	1	1	1	-1	-1		
E	2	-1	2	0	0		$(x^2-y^2, 3z^2-r^2)$
T_1	3	0	-1	-1	1	(R_x, R_y, R_z)	
T_2	3	0	-1	1	-1	(x,y,z)	(xy, yz, zx)

D_{6h}	E	$2C_6$	$2C_3$	C_2	$3C_2'$	$3C_2''$	i	$2S_3$	$2S_6$	σ_h	$3\sigma_d$	$3\sigma_v$	
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	x^2+y^2, z^2
A_{2g}	1	1	1	1	-1	-1	1	1	1	1	-1	-1	R_z
B_{1g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	
B_{2g}	1	-1	1	-1	-1	1	1	-1	1	-1	-1	1	
E_{1g}	2	1	-1	-2	0	0	2	1	-1	-2	0	0	(R_x, R_y)
E_{2g}	2	-1	-1	2	0	0	2	-1	-1	2	0	0	(yz, zx) (x^2-y^2, xy)
A_{1u}	1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	
A_{2u}	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	z
B_{1u}	1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1	
B_{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1	1	-1	
E_{1u}	2	1	-1	-2	0	0	-2	-1	1	2	0	0	(x,y)
E_{2u}	2	-1	-1	2	0	0	-2	1	1	-2	0	0	

O_h	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2'$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$	
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	$x^2+y^2+z^2 (=r^2)$
A_{2g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	1	1	-1	
E_g	2	-1	0	0	2	2	0	-1	2	0	$(3z^2-r^2, x^2-y^2)$
T_{1g}	3	0	-1	1	-1	3	1	0	-1	-1	(R_x, R_y, R_z)
T_{2g}	3	0	1	-1	-1	3	-1	0	-1	1	(xy, yz, zx)
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	
A_{2u}	1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	
E_u	2	-1	0	0	2	-2	0	1	-2	0	
T_{1u}	3	0	-1	1	-1	-3	-1	0	1	1	(x,y,z)
T_{2u}	3	0	1	-1	-1	-3	1	0	1	-1	

Anhang B.

EPA der antiperiplanaren C_{2h} -Rotamere

Anhang B. EPA der antiperiplanaren C_{2h} -Rotamere

Tabelle B.1.: EPA-Ergebnisse von anti-Cr(η^6 -EC₅H₅)₂ mit E = CH, N, P, As, Sb, Bi; EPA in C₁ mit der Fragmentierung in [Cr]+[(EC₅H₅)₂]; BP86/TZ2P; alle Energien in [kcal/mol].

^aDie Werte in Klammern geben den Anteil an der gesamten attraktiven Wechselwirkung an.

^bDie Werte in Klammern geben den Anteil an der gesamten Orbitalwechselwirkung an.

Term	CH	N	P	As	Sb	Bi
ΔE_{int}	-255.35	-244.34	-275.91	-278.18	-284.22	-287.68
ΔE_{Pauli}	385.71	702.88	688.65	676.37	650.74	641.04
$\Delta E_{\text{elstat}}^a$	-257.82	-422.97	-441.23	-443.55	-438.06	-434.49
	(40.21%)	(44.64%)	(45.74%)	(46.46%)	(46.85%)	(46.78%)
ΔE_{orb}^a	-383.23	-524.36	-523.34	-511.00	-496.90	-494.24
	(59.78%)	(55.35%)	(54.25%)	(53.53%)	(53.14%)	(53.21%)
ΔE_{prep}	187.63	187.33	192.76	195.35	199.90	202.83
D_e	67.37	57.00	83.15	82.80	84.32	84.85

Tabelle B.2.: EPA-Ergebnisse von anti-Mo(η^6 -EC₅H₅)₂ mit E = CH, N, P, As, Sb, Bi; EPA in C₁ mit der Fragmentierung in [Mo]+[(EC₅H₅)₂]; BP86/TZ2P; alle Energien in [kcal/mol].

^aDie Werte in Klammern geben den Anteil an der gesamten attraktiven Wechselwirkung an.

^bDie Werte in Klammern geben den Anteil an der gesamten Orbitalwechselwirkung an.

Term	CH	N	P	As	Sb	Bi
ΔE_{int}	-230.26	-219.41	-253.74	-257.20	-264.72	-269.05
ΔE_{Pauli}	814.72	768.98	754.10	743.83	726.77	720.32
$\Delta E_{\text{elstat}}^a$	-510.61	-477.68	-497.27	-499.43	-498.02	-495.31
	(48.86%)	(48.32%)	(49.34%)	(49.89%)	(50.22%)	(50.06%)
ΔE_{orb}^a	-534.38	-510.71	-510.57	-501.59	-493.48	-494.06
	(51.13%)	(51.67%)	(50.65%)	(50.10%)	(49.77%)	(49.93%)
ΔE_{prep}	129.23	129.58	131.33	133.60	137.33	140.59
D_e	101.03	89.83	122.41	123.60	127.39	128.46

Literaturverzeichnis

- [1] I. N. Levine. *Quantum Chemistry*, 5. Auflage (Prentice Hall, Upper Saddle River, New Jersey, 2000).
- [2] W. Kutzelnigg. *Einführung in die theoretische Chemie* (Wiley-VCH, Weinheim, 2002).
- [3] A. Szabo, N. S. Ostlund. *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, 1. Auflage (McGraw-Hill, New York, 1989).
- [4] W. Koch, M. C. Holthausen. *A chemist's guide to density functional theory* (Wiley-VCH, Weinheim, New York, 2000).
- [5] F. Jensen. *Introduction to Computational Chemistry* (Wiley, Chichester, England, 1999).
- [6] C. J. Cramer. *Essentials of Computational Chemistry. Theories and Models*. (Wiley, Chichester, England, 2002).
- [7] G. Frenking, T. Wagener. *Transition Metal Chemistry* in *Encyclopedia of Computational Chemistry*, P.v.R. Schleyer, N.L. Allinger, T. Clark, J. Gasteiger, P.A. Kollman, H.F. Schaefer III, P.R. Schreiner (Eds), (Wiley-VCH, New York, 1998).
- [8] E. Schrödinger. *Ann. Phys.*, **79**, (1926), 361.
- [9] M. Born, R. Oppenheimer. *Ann. Phys.*, **84**, (1927), 457.
- [10] D. R. Hartree. *Proc. Camb. Phil. Soc.*, **24**, (1928), 89.
- [11] V. Fock. *Z. Phys.*, **61**, (1930), 126.
- [12] J. C. Slater. *Phys. Rev.*, **36**, (1930), 57.
- [13] R. Ahlrichs, H. Lischka, B. Zurawski, W. Kutzelnigg. *J. Chem. Phys.*, **63**, (1975), 4685.

- [14] R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel. *Chem. Phys. Letters*, **162**, (1989), 165.
- [15] C. C. J. Roothaan. *Rev. Mod. Phys.*, **23**, (1951), 69.
- [16] G. G. Hall. *Proc. R. Soc. London Ser. A*, **205**, (1951), 541.
- [17] P.-O. Löwdin. *Rev. Modern. Phys.*, **27**, (1955), 1509.
- [18] L. Brillouin. *Actualities Sci. Ind.*, **71**, (1934), 159.
- [19] C. Møller, M. S. Plesset. *Phys. Rev.*, **46**, (1934), 618.
- [20] G. Frenking, I. Antes, M. Boehme, S. Dapprich, A. W. Ehlers, V. Jonas, A. Neuhaus, M. Otto, R. Stegmann, A. Veldkamp, S. F. Vydroishchikov. *Pseudopotential Calculations of Transition Metal Compounds: Scope and Limitations* in *Rev. Comp. Chem.* (Band 8, Seite 63), (Wiley-VCH, New-York, 1996).
- [21] N. C. Handy, P. J. Knowles, K. Somasundram. *Theoret. Chim. Acta*, **68**, (1985), 75.
- [22] R. Bartlett, J. F. Stanton. *Applications of Post-Hartree-Fock Methods: A Tutorial* in *Rev. Comp. Chem.*, (Band 5, Seite 65), (VCH, New York, 1994).
- [23] T. Helgaker, W. Klopper, A. Halkier, L. Keld, K. Bak, P. Jorgensen, J. Olsen. *Highly Accurate Ab Initio Computation of Thermochemical Data* in *Quantum-mechanical prediction of thermochemical data* (Seite 1), (Kluwer Academic, Dordrecht; Boston, 2001).
- [24] J. A. Pople, M. Head-Gorden, K. Raghavachari. *J. Chem. Phys.*, **87**, (1987), 5968.
- [25] D. Feller, D. A. Dixon. *J. Chem. Phys.*, **113**, (2001), 3484.
- [26] P. Hohenberg, W. Kohn. *Phys. Rev. B*, **136**, (1964), 864.
- [27] W. Kohn, L. J. Sham. *Phys. Rev. A*, **140**, (1965), 1133.
- [28] P. Politzer, F. Abu-Awwad. *Theor. Chem. Acta.*, **99**, (1998), 83.

- [29] F. Bloch. *Z. Physik*, **57**, (1929), 545.
- [30] P. A. M. Dirac. *Proc. Camb. Phil. Soc.*, **26**, (1930), 376.
- [31] S. J. Vosko, L. Wilk, M. Nusair. *Can. J. Phys.*, **58**, (1980), 1200.
- [32] R. H. Hertwig, W. Koch. *Chem. Phys. Lett.*, **268**, (1997), 345.
- [33] A. D. Becke. *Phys. Rev. A*, **38**, (1988), 3098.
- [34] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr. *Phys. Rev. B*, **37**, (1988), 785.
- [35] J. P. Perdew. *Phys. Rev. B*, **33**, (1986), 8822.
- [36] J. Harris. *Phys. Rev. A*, **29**.
- [37] A. D. Becke. *J. Chem. Phys.*, **98**, (1992), 1372.
- [38] A. D. Becke. *J. Chem. Phys.*, **98**, (1993), 5648.
- [39] C. W. Bauschlicher. *Chem. Phys. Lett*, **246**, (1995), 40.
- [40] C. J. Barden, J. C. Rienstra-Kiracofe, H. F. Schaefer III. *J. Chem. Phys.*, **113**, (2000), 690.
- [41] M. Reiher, O. Salomon, B. A. Hess. *Theor. Chem. Acc.*, **107**, (2001), 48.
- [42] N. Fröhlich. Doktorarbeit, Universität Marburg (2002).
- [43] S. F. Boys. *Proc. Roy. Soc. A*, **200**, (1950), 542.
- [44] L. Pauling. *Die Natur der Chemischen Bindung* (VCH, Weinheim, 1976).
- [45] J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter (Walter de Gruyter, Berlin, New York, 1995), 2. Auflage.
- [46] R. S. Mulliken. *J. Chem. Phys.*, **2**, (1934), 782.
- [47] K. Morokuma. *J. Chem. Phys.*, **55**, (1971), 1236.
- [48] K. Kitaura, K. Morokuma. *Int. J. Quantum Chem.*, **10**, (1976), 325.

- [49] K. Morokuma. *Acc. Chem. Res.*, **10**, (1977), 294.
- [50] K. Morokuma. *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, (1977), 1316.
- [51] K. Morokuma, H. Umeyama. *Chem. Phys. Lett.*, **49**, (1977), 333.
- [52] T. Ziegler, V. Tschinke, C. Ursenbach. *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, (1987), 4825.
- [53] T. Ziegler, A. Rauk. *Theor. Chim. Acta*, **46**, (1977), 1.
- [54] T. Ziegler, A. Rauk. *Inorg. Chem.*, **18**, (1979), 1558.
- [55] T. Ziegler, A. Rauk. *Inorg. Chem.*, **18**, (1979), 1755.
- [56] F. M. Bickelhaupt, N. M. M. Nibbering, E. M. van Wezenbeek, E. J. Baerends. *J. Phys. Chem.*, **96**, (1992), 4864.
- [57] F. M. Bickelhaupt, E. J. Baerends. *Kohn-Sham density functional theory: Predicting and understanding chemistry in Rev. Comp. Chem.* (Band 15, Seite 1), (Wiley-VCH, New-York, 2000).
- [58] G. teVelde, F. M. Bickelhaupt, E. J. Baerends, S. J. A. van Gisbergen, C. F. Guerra, T. Ziegler. *J. Comput. Chem.*, **22**, (2001), 931.
- [59] J. G. Snijders. *Mol. Phys.*, **36**, (1978), 1789.
- [60] J. G. Snijders, P. Ros. *Mol. Phys.*, **38**, (1979), 1909.
- [61] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V.

- Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople. *Gaussian 03, Revision C.02*. Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2004.
- [62] A. Schäfer, C. Huber, R. Ahlrichs. *J. Chem. Phys.*, **100**, (1994), 5829.
- [63] A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs. *J. Chem. Phys.*, **97**, (1992), 2571.
- [64] M. Dolg, U. Wedig, H. Stoll, H. Preuss. *J. Chem. Phys.*, **86**, (1987), 866.
- [65] D. Andrae, U. Häußermann, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss. *Theor. Chim. Acta*, **77**, (1990), 123.
- [66] W. Küchle, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss. *Mol. Phys.*, **74**, (1991), 1245.
- [67] A. Bergner, M. Dolg, W. Küchle, H. Stoll, H. Preuss. *Mol. Phys.*, **80**, (1993), 1431.
- [68] P. Jutzi. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **14**, (1975), 232 .
- [69] R. S. Mulliken. *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, (1955), 884.
- [70] R. S. Mulliken. *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, (1950), 4493.
- [71] K. S. Pitzer. *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, (1948), 2140.
- [72] G. Märkl. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **5**, (1966), 846.
- [73] P. Jutzi, K. Deuchert. *Angew. Chem.*, **81**, (1969), 1051.
- [74] H. Vermeer, F. Bickelhaupt. *Angew. Chem.*, **81**, (1969), 1052.
- [75] A. J. Ashe III. *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, (1971), 3293.
- [76] A. J. Ashe III. *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, (1971), 6690.

- [77] A. J. Ashe III, M. D. Gordon. *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, (1972), 7596.
- [78] A. J. Ashe III. *Tetrahedron Lett.*, (1976), 415.
- [79] A. J. Ashe III, T. R. Diephouse, M. Y. El-Sheikh. *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, (1982), 5693.
- [80] R. L. Kuczkowski, A. J. Ashe III. *J. Mol. Spec.*, **42**, (1972), 457.
- [81] A. J. Ashe III. *Acc. Chem. Res.*, **11**, (1978), 153.
- [82] C. Batich, E. Heilbronner, V. Hornung, A. J. Ashe III, D. T. Clark, U. T. Cobby, D. Kilcast, I. Scanlan. *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, (1973), 928.
- [83] A. J. Ashe III, W.-T. Chan. *Tetrahedron Lett.*, (1975) 2749.
- [84] J. Bastide, E. Heilbronner, J. P. Maier, A. J. Ashe III. *Tetrahedron Lett.*, (1976), 411.
- [85] A. J. Ashe III, R. R. Sharp, J. W. Tolan. *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, (1976), 5451.
- [86] A. J. Ashe III, M. K. Bahl, K. D. Bomben, W.-T. Chan, J. K. Gimzewski, P. G. Sitton, T. D. Thomas. *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, (1979), 1764.
- [87] A. J. Ashe III, W.-T. Chan. *J. Org. Chem.*, **45**, (1980), 2016.
- [88] A. J. Ashe III, W.-T. Chan, T. W. Smith, K. M. Taba. *J. Org. Chem.*, **46**, (1981), 881.
- [89] P. D. Burrow, A. J. Ashe III, D. J. Bellville, K. D. Jordan. *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, (1982), 425.
- [90] R. V. Hodges, J. L. Beauchamp, A. J. Ashe III, W.-T. Chan. *Organometallics*, **4**, (1985), 457.
- [91] J. Waluk, H.-P. Klein, A. J. Ashe III, J. Michl. *Organometallics*, **8**, (1989), 2804.
- [92] A. J. Ashe III, T. W. Smith. *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, (1976), 7861.

-
- [93] A. J. Ashe III, W.-T. Chan. *J. Org. Chem.*, **44**, (1979), 1409.
- [94] A. J. Ashe III, S. Mahmoud, C. Elschenbroich, M. Wünsch. *Angew. Chem.*, **99**, (1987), 229.
- [95] A. J. Ashe III, S. T. Abu-Orabi. *J. Org. Chem.*, **48**, (1983), 767.
- [96] G. Märkl. *Chem. in unserer Zeit*, **16**, (1982), 139148.
- [97] H. Oehling, A. Schweig. *Tetrahedron Lett.*, 4941.
- [98] J. Kroker. Doktorarbeit, Universität Marburg (1986).
- [99] R. J. Doedens, L. F. Dahl. *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, (1966), 4847.
- [100] C. Elschenbroich, J. Koch, M. Wünsch, W. Massa, G. Baum, G. Stork. *Chem. Ber.*, **121**, (1988), 1983.
- [101] C. Elschenbroich, M. Nowotny, J. Kroker, A. Behrendt, W. Massa, S. Wocadlo. *J. Organomet. Chem.*, **459**, (1993), 157.
- [102] C. Elschenbroich, M. Nowotny, A. Behrendt, K. Harms, S. Wocadlo, J. Pebler. *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, (1994), 6217.
- [103] C. Elschenbroich, M. Nowotny, A. Behrendt, W. Massa, S. Wocadlo. *Angew. Chem.*, **104**, (1992), 1388.
- [104] C. Elschenbroich, M. Nowotny, B. Metz, W. Massa, J. Graulich, K. Biehler, W. Sauer. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **30**, (1991), 547.
- [105] C. Elschenbroich, F. Bär, E. Bilgar, D. Mahrwald, M. Nowotny, B. Metz. *Organometallics*, **12**, (1993), 3373.
- [106] M. Nowotny. Doktorarbeit, Universität Marburg (1993).
- [107] C. Elschenbroich, J. Kroker, M. Nowotny, A. Behrendt, B. Metz, K. Harms. *Organometallics*, **18**, (1999), 1495.
- [108] C. Elschenbroich, J. Kroker, W. Massa, M. Wünsch, A. J. A. III. *Angew. Chem.*, **98**, (1986), 562.

- [109] C. Elschenbroich, S. Voß, O. Schiemann, A. Lippek, K. Harms. *Organometallics*, **17**, (1998), 4417.
- [110] J. B. Pedley, J. Rylance. *Sussex-N.P.L. Computer Analysed Thermochemical Data: Organic and Organometallic Compounds*. (University of Sussex, England, 1977).
- [111] C. Elschenbroich. Persönliche Mitteilung.
- [112] J. Six. Diplomarbeit, Universität Marburg (1999).
- [113] P. Tomasik, Z. Ratajewicz. *Chem. Heterocycl. Compd.*, **14**, (1985), 1.
- [114] L. H. Simons, P. E. Riley, R. E. Davis, J. J. Lagowski. *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, (1976), 1044.
- [115] P. E. Riley, R. E. Davis. *Inorg. Chem.*, **15**, (1976), 2735.
- [116] P. Le Floch, F. Mathey. *Coord. Chem. Rev.*, **179.180**, (1998), 771.
- [117] N. Mezailles, F. Mathey, P. Le Floch. *Progr. Inorg. Chem.*, **49**, (2001), 455.
- [118] A. J. Ashe III, J. C. Colburn. *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, (1977), 8099.
- [119] H. Oehling, A. Schweig. *Phosphorous*, **1**, (1971), 203.
- [120] J. Waluk, H.-P. Klein, A. J. Ashe III, J. Michl. *Organometallics*, **8**, (1989), 2804.
- [121] J. A. Chamizo, J. Morgado, P. Sosa. *Organometallics*, **12**, (1993), 5005.
- [122] L. Nyulászi. *Chem. Rev.*, **101**, (2001), 1229.
- [123] G. O. Sorensen, L. Mahler, N. Rastrup-Andersen. *J. Mol. Struct.*, **20**, (1974), 119.
- [124] D. T. Clark, I. W. Scanlan. *J. Chem. Soc., Faraday Trans 2*, **70**, (1974), 1222.

-
- [125] D. R. Lide (Editor). *Handbook of Chemistry and Physics* (CRC Press, Boca Radon, Florida, 1998-1999), 79. Auflage.
- [126] E. Riedel. *Anorganische Chemie* 3. Auflage (Walter de Gruyter, Berlin, New York, 1994).
- [127] L. R. Thorne, R. D. Suenram, F. J. Lovas. *J. Chem. Phys.*, **78**, (1956), 167.
- [128] F. Calderazzo, U. Englert, G. Pampaloni, G. Pelizzi, R. Zamboni. *Inorg. Chem.*, **22**, (1983), 1865.
- [129] J. E. Ellis, K. M. Chi. *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, (1990), 6022.
- [130] C. Elschenbroich, A. Salzer. *Organometallchemie* 2. Auflage (VCH, Weinheim, Germany, 1992).
- [131] M. J. S. Dewar. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **18**, (1951), C71.
- [132] J. Chatt, L. A. Duncanson. *J. Chem. Soc.*, Seite 2939.
- [133] V. Jonas, W. Thiel. *J. Chem. Phys.*, **102**, (1995), 8474.
- [134] B. Rees, A. Mitschler. *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, (1976), 7918.
- [135] S. V. Arnesen, H. M. Seip. *Acta Chem. Scand.*, **20**, (1966), 2711.
- [136] J. Li, G. Schreckenbach, T. Ziegler. *J. Phys. Chem.*, **98**, (1994), 4838.
- [137] P. S. Braterman. *Metal Carbonyl Spectra* (Academic, London, 1979).
- [138] L. H. Jones, R. S. McDowell, M. Goldblatt. *Inorg. Chem.*, **8**, (1969), 2349.
- [139] L. Mond, C. Langer, F. Quincke. *J. Chem. Soc.*, **58**, (1890), 749.
- [140] E. P. Kündig, D. McIntosh, M. Moskovits, G. A. Ozin. *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, (1973), 7234.
- [141] A. F. Stevens, C. S. Feigerle, W. C. Leinberger. *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, (1982), 5026.

- [142] C. van Wüllen. *J. Comput. Chem.*, **20**, (1999), 51.
- [143] V. Jonas, W. Thiel. *J. Phys. Chem. A*, **103**, (1999), 1381.
- [144] A. S. Goldmann, K. Krogh-Jespersen. *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, (1996), 12159.
- [145] A. W. Ehlers, G. Frenking. *Organometallics*, **14**, (1995), 423.
- [146] J. Li, G. Schreckenbach, T. Ziegler. *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, (1995), 486.
- [147] M. Doerr, G. Frenking. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **628**, (2002), 843.
- [148] V. M. Rayón, G. Frenking. *Organometallics*, **22**, (2003), 3304.
- [149] A. Haaland. *Acta Chem. Scand.*, **19**, (1965), 41.
- [150] A. Haaland. *Angew. Chem.*, **101**, (1989), 1017.
- [151] S. M. Draper, J. J. Byrne, C. J. Breheny, C. Long, J. N. Low. *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.*, **50**, (1994), 169.
- [152] H. Vahrenkamp, H. Noth. *Chem. Ber.*, **105**, (1972), 1148.
- [153] M. Nowotny. persönliche Mitteilung.
- [154] A. C. Venkatachar, R. C. Taylor, R. L. Kuczkowski. *J. Mol. Struct.*, **38**, (1977), 17.
- [155] S. G. Lias, J. E. Bartmess, J. F. Liebman, J. L. Holmes, R. D. Levin, W. G. Mallard. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **17**, (1988), Suppl. 1.
- [156] A. Diefenbach, F. M. Bickelhaupt, G. Frenking. *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, (2000), 6449.
- [157] E. R. Davidson, K. L. Kunze, F. B. C. Machado, S. J. Chakravorty. *Acc. Chem. Res.*, **26**, (1993), 628.
- [158] F. B. C. Machado, E. R. Davidson. *J. Phys. Chem.*, **97**, (1993), 4397.

- [159] S. Decurtins, H. W. Schmale, R. Pellaux, P. Schneuwly, A. Hauser. *Inorg. Chem.*, **35**, (1996), 1451.
- [160] A. Wada, N. Sakabe, J. Tanaka. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.*, **32**, (1976), 1121.
- [161] Y Li, T. Baer. *J. Phys. Chem. A*, **106**, (2002), 9820.
- [162] M. R. A. Blomberg, P. E. M. Siegbahn, T. J. Lee, A. P. Rendell, J. E. Rice. *J. Chem. Phys.*, **95**, (1991), 5898.