

**Quantenchemische Rechnungen an Elektronenmangelverbindungen
mit Bor und anderen Elementen der 3. und 4. Hauptgruppe**

Zusammenhänge zwischen elektronischer Struktur, Geometrien und Energien

Dissertation

zur

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

dem

Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg
vorgelegt von

Stefan Fau

aus Wildeshausen

Marburg/Lahn 1998

Vom Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg
als Dissertation angenommen am: 28.4.1998

Erstgutachter: Prof. Dr. G. Frenking

Zweitgutachter: Prof. Dr. A. Berndt

Tag der mündlichen Prüfung: 6. Mai 1998

**Quantenchemische Rechnungen an Elektronenmangelverbindungen
mit Bor und anderen Elementen der 3. und 4. Hauptgruppe**

Zusammenhänge zwischen elektronischer Struktur, Geometrien und Energien

Dissertation

zur

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

dem

Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg
vorgelegt von

Stefan Fau

aus Wildeshausen

Marburg/Lahn 1998

Vom Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg
als Dissertation angenommen am: 28.4.1998

Erstgutachter: Prof. Dr. G. Frenking

Zweitgutachter: Prof. Dr. A. Berndt

Tag der mündlichen Prüfung: 6. Mai 1998

Diese Arbeit wurde am Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg unter der Leitung von Prof. Dr. G. Frenking in der Zeit von Juni 1994 bis April 1998 angefertigt.

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht:

- a) G. Frenking, S. Fau, C.M. Marchand, H. Grützmacher, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 6648.
- b) D. Steiner, H.-J. Winkler, S. Wočadlo, S. Fau, W. Massa, G. Frenking, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2172; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2064.

Diese Arbeit ist meinen Eltern und Großeltern gewidmet,
ohne deren Hilfe das Studium beschwerlicher gewesen wäre.

Ich danke Herrn Prof. Frenking für die interessante Themenstellung, seine stete Diskussionsbereitschaft und für die ausgezeichneten Arbeitsbedingungen. Er ermöglichte auch die Zusammenarbeit mit anderen Arbeitskreisen, die zur Beteiligung an vier weiteren Publikationen führte^[1]. Den Mitgliedern des Arbeitskreises danke ich für ihre Diskussions- und Hilfsbereitschaft sowie die angenehme Atmosphäre. Die Mitarbeiter der Rechenzentren in Marburg, Darmstadt und Frankfurt sorgten für gute Arbeitsbedingungen auf den Großrechnern.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	11
2	Methoden	13
2.1	Ab-initio-Berechnung der elektronischen Struktur von Molekülen	13
2.1.1	Die elektronische Schrödingergleichung	13
2.1.2	Die Hartree-Fock Gleichungen	16
2.1.3	Die Roothaan-Hall Gleichungen	18
2.1.4	Basissätze	20
2.1.5	Pseudopotentiale	21
2.1.6	Berechnung der Korrelationsenergie	23
2.1.6.1	Variationelle Verfahren	23
2.1.6.2	Störungstheoretische Verfahren	25
2.2	Analyse der elektronischen Struktur	26
2.2.1	Natürliche Atomorbitale	27
2.2.2	Natürliche Bindungsorbitale	31
2.2.3	Natürliche Lokalisierte Molekülorbitale	33
2.3	Elektronegativität und Partialladungen	34
3	Verwendete Programme und Rechner	37
4	Halogenverbindungen von Elementen der 3. Hauptgruppe und isoelektronische Kationen mit Elementen der 4. Hauptgruppe	38
4.1	Einleitung	38
4.2	Verbindungen AH_2X^+ mit $A = C \dots Pb$ und $X = F \dots I$	45
4.3	Verbindungen AX_3^+ mit $A = C \dots Pb$ und $X = F \dots I$	57
4.4	Vergleich von mono- und trihalogenierten Kationen $AH_{3-n}X_n^+$	70
4.5	Verbindungen H_2EX mit $E = B \dots Tl$ und $X = F \dots I$	78
4.6	Verbindungen EX_3 mit $E = B \dots Tl$ und $X = F \dots I$	87
4.7	Vergleich von mono- und trihalogenierten Verbindungen $EH_{3-n}X_n$	100

4.8	Vergleich der isoelektronischen Verbindungen AH_2X^+ und EH_2X bzw. AX_3^+ und EX_3 mit $A = C \dots Pb$, $E = B \dots Tl$ und $X = F \dots I$	107
4.9	Zusammenfassung	118
5	Komplexe von BX_3 ($X = H, F, Cl$) mit H_2 , C_2H_4 und C_2H_2	122
6	Methylenborane und <i>Singulett</i> -Borylcarbene	136
7	C=C-Rotationsbarrieren von 2-Vinyliden-1,3-diboretanen	148
8	Verbindungen $A_2(EH)_3$ mit $A = Li, Na$ und $E = B \dots Tl$	166
9	Zusammenfassung	181
	Referenzen	184

1 Einleitung

Diese Arbeit beschäftigt sich mit strukturellen und energetischen Konsequenzen des Elektronenmangels in Molekülen. Im folgenden soll die elektronische Struktur einer Elektronenmangelverbindung störungstheoretisch diskutiert werden. Die Referenzwellenfunktion sei aus lokalisierten Orbitalen aufgebaut, die der günstigsten Lewis-Struktur entsprechen. Die angeregten Wellenfunktionen entsprechen den anderen denkbaren Lewis-Strukturen. Die Wechselwirkung zwischen im Referenzzustand unbesetzten und besetzten Orbitalen hängt von der Überlappung der Orbitale und von der aufzubringenden Anregungsenergie ab. Die Wechselwirkung mit einem gegebenen unbesetzten Orbital ist am größten, wenn das besetzte Orbital eine möglichst hohe Energie hat. Im allgemeinen sind freie Elektronenpaare die besten Donoren, weil hier die Kern-Elektron Anziehung relativ klein ist. Weniger gut geeignet sind Doppelbindungen. Die schlechtesten Voraussetzungen haben σ -Bindungen, weil sie im Allgemeinen energetisch tiefer sind. Je nach Art des donierenden Orbitals spricht man von dativen Doppelbindungen, Konjugation und Hyperkonjugation.

Kationische Strukturen werden in vielen Reaktionen der organischen Chemie diskutiert. Die prominentesten Beispiele sind die S_N1 - und $E1$ -Reaktionen. Die Messung physikalisch-chemischer Daten der Carbokationen ist aber schwierig, weil die Kationen oft sehr reaktiv sind. Deshalb liegt ein Vergleich mit den isoelektronischen Borverbindungen nah. Da diese ungeladen sind und Bor weniger elektronegativer als Kohlenstoff ist, ist die Zahl experimentell untersuchter bororganischer Verbindungen größer als die entsprechender Carbokationen.

Eine besonders faszinierende Gruppe bororganischer Verbindungen sind die – mit Vinylkationen isoelektronischen – Methylenborane $R_2C=BR'$, die im Übersichtsartikel^[2] von A. Berndt beschrieben werden. In nichtklassischen Methylenboranen wird der Elektronenmangel am Boratom nicht durch die Wechselwirkung mit freien Elektronenpaaren von R' sondern mit den Bindungselektronenpaaren der CR -Bindungen vermindert. Dabei kommt es, in Abhängigkeit von R und R' , zu unterschiedlich starker $CR \rightarrow B$ Hyperkonjugation. Diese wird von Deformierungen des RCB -Winkels begleitet, die von leichten Verzerrungen über R -verbrückte Strukturen bis zu Umlagerungsprodukten (Borylcarbenen) reichen.

Im Rahmen dieser Arbeit werden – als Folge der Kontakte zu anderen Arbeitskreisen, besonders dem von Prof. Berndt – verschiedene Themen behandelt, von denen manche eher allgemein und andere speziell sind.

- Welcher Zusammenhang besteht zwischen π -Donierung (dative Doppelbindung) und thermodynamischer Stabilität von halogenierten Kationen der 4. Hauptgruppe? Verhalten sich isoelektronische Verbindungen von Elementen der 3. Hauptgruppe ähnlich?
- Wie stark sind die Komplexe von BH_3 , BF_3 und BCl_3 mit H_2 , C_2H_4 und C_2H_2 ?
- Sind trigonal-bipyramidale Verbindungen $\text{A}_2\text{E}_3\text{H}_3$ mit $\text{A} = \text{Li, Na}$ und $\text{E} = \text{B...Tl}$ stabil? Sind sie aromatisch?
- Warum haben 1,1-diborsubstituierte Allene extrem niedrige Rotationsbarrieren?
- Wie sind die relativen Energien von Methylenboranen und Borylcarbenen $\text{CBH}_n(\text{CH}_3)_{3-n}$ mit $n = 0...3$?

Themenspezifische Einleitungen und eine Beschreibung der im speziellen Fall gewählten Methoden finden sich zu Beginn der einzelnen Abschnitte.

2 Methoden

2.1 Ab-initio-Berechnung der elektronischen Struktur von Molekülen

Zur Zeit sind zwei Ab-initio-Methoden zur Berechnung der elektronischen Struktur von Molekülen weit verbreitet. Die jüngere Methode ist als Dichtefunktional-Theorie (DFT) bekannt und berechnet Moleküleigenschaften als Funktionale der Elektronendichte. Die ältere Methode basiert auf der Berechnung der Wellenfunktion, deren Quadrat als Wahrscheinlichkeitsdichte aufgefaßt werden kann. Da in dieser Arbeit keine DFT Rechnungen durchgeführt wurden, wird in den folgenden Kapiteln nur ein kurzer Abriß der klassischen, auf der Wellenfunktion basierenden Methoden für den nichtrelativistischen Fall gegeben. Die wichtigste Quelle ist das Lehrbuch von Szabo und Ostlund^[3]. Ausführliche Darstellungen finden sich in der dort zitierten Literatur. Die benutzten Symbole werden im Anhang erläutert.

2.1.1 Die elektronische Schrödingergleichung

Die Grundlage der Quantenmechanik ist die zeitabhängige Schrödingergleichung für N Kerne und n Elektronen. In vielen Fällen sind jedoch stationäre Eigenschaften, z.B. die Grundzustandsenergie, von Interesse. Dann ist es ausreichend, die zeitunabhängige Schrödingergleichung (Gl. 1) zu lösen. Die Lösung dieser Eigenwertgleichung besteht aus einem Satz von orthonormalen Eigenfunktionen (Wellenfunktionen) Ψ_i und den zugehörigen Eigenwerten (Energien) \mathcal{E}_i . \vec{r}_A und \vec{r}_i sind Vektor-Variablen, die die räumlichen Koordinaten eines Kerns A bzw. eines Elektrons i beschreiben. \vec{x}_i entsteht durch Hinzufügen der Spinkoordinate zu \vec{r}_i . Der nichtrelativistische Hamiltonoperator $\hat{\mathcal{H}}$ (Gl. 2) setzt sich aus den Operatoren für die kinetische Energie der Kerne (\hat{T}_N) und Elektronen (\hat{T}_e) sowie den Operatoren für die Kern-Kern-, Kern-Elektron- und Elektron-Elektron-Wechselwirkung ($\hat{V}_{NN}, \hat{V}_{Ne}, \hat{V}_{ee}$) zusammen und berücksichtigt den Elektronenspin nicht. Z_A bezeichnet die Kernladung und m_A die Masse eines Atomkerns A. r_{AB} ist der Betrag der Differenz $\vec{r}_A - \vec{r}_B$ und $\bar{\nabla}^2 = \delta^2 / \delta \vec{r}^2$ ist der Operator zur Bildung der zweiten Ableitung nach den Koordinaten. Die Identitäten in Gl. 3 dienen der Erläuterung der Diracschen Notation.

$$\hat{\mathcal{H}} \Psi_i(\{\vec{r}_A\}, \{\vec{x}_i\}) = \mathcal{E}_i \Psi_i(\{\vec{r}_A\}, \{\vec{x}_i\}) \quad \text{Gl. 1}$$

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V}_{NN} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} \quad \text{Gl. 2}$$

$$= -\frac{1}{2} \sum_{A=1}^N \frac{\bar{V}_A^2}{m_A} - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \bar{V}_i^2 + \sum_{A=1}^N \sum_{B>A}^N \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} - \sum_{A=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_A}{r_{Ai}} + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{r_{ij}} \quad \text{in atomaren Einheiten}$$

$$\int \Psi^* (\{\bar{r}_A\}, \{\bar{x}_i\}) \hat{\mathcal{H}} \Psi (\{\bar{r}_A\}, \{\bar{x}_i\}) d\bar{r}_A d\bar{x}_i \equiv \langle \Psi | \hat{\mathcal{H}} | \Psi \rangle \quad \text{Gl. 3}$$

$$\int \Psi^* (\{\bar{r}_A\}, \{\bar{x}_i\}) \Psi (\{\bar{r}_A\}, \{\bar{x}_i\}) d\bar{r}_A d\bar{x}_i \equiv \langle \Psi | \Psi \rangle$$

Exakte Lösungen der zeitunabhängigen Schrödingergleichung können nur für das Wasserstoffatom und wasserstoffartige Ionen berechnet werden, da keine analytische Beschreibung der gleichzeitigen Wechselwirkung von mehr als zwei Teilchen bekannt ist. In den meisten Fällen benutzt man das Variationsverfahren, um genäherte Wellenfunktionen Φ_i zu bestimmen. Dabei ist die genäherte Grundzustands-Wellenfunktion Φ_0 um so besser, je niedriger die zugehörige Energie E_0 ist. Die Energie \mathcal{E}_i ist eine untere Grenze für E_i , wenn es keine Wellenfunktion Ψ_j mit niedriger Energie und gleicher Symmetrie wie Ψ_i gibt. Gl. 4 ist die Bestimmungsgleichung für die Energie E_i einer genäherten Wellenfunktion.

$$\frac{\langle \Phi_i | \hat{\mathcal{H}} | \Phi_i \rangle}{\langle \Phi_i | \Phi_i \rangle} = E_i \geq \mathcal{E}_i \quad \text{Gl. 4}$$

Der nächste Schritt ist die Zerlegung des Gesamt-Hamiltonoperators in kleinere Teile (Gl. 5). Der Kern-Teil \hat{H}_N ist der Operator für die Translations-, Rotations- und Vibrations-Energie der Kerne. Der elektronische Teil \hat{H}_e ist der Operator der elektronischen Energie. Der Kopplungsteil $\Delta\hat{H}$ enthält Terme, die die kinetische Energie von Kernen und Elektronen verknüpfen, z.B. Massenspaltungsterme, die für Isotopeneffekte wichtig sind. Die Born-Oppenheimer Näherung setzt $\Delta\hat{H} = 0$ und ergibt den adiabatischen Hamiltonoperator (Gl. 6). Die adiabatische Wellenfunktion (Gl. 7) ist ein Produkt von Kern- und elektronischer Wellenfunktion. Die Kernwellenfunktion ist nur noch von den Kernkoordinaten abhängig, während die elektronische Wellenfunktion von den elektronischen Koordinaten und parametrisch von den Kernkoordinaten abhängt.

$$\hat{\mathcal{H}} \approx \hat{H}_N + \hat{H}_e + \Delta\hat{H} \quad \text{Gl. 5}$$

$$\hat{H}_{ad} \equiv \hat{H}_N + \hat{H}_e \quad \text{Gl. 6}$$

$$\Phi_{ad} (\{\bar{r}_A\}, \{\bar{x}_i\}) \equiv \Phi_N (\{\bar{r}_A\}) \Phi_e (\{\bar{x}_i\}; \{\bar{r}_A\}) \quad \text{Gl. 7}$$

$$(\hat{H}_N + \hat{H}_e) \Phi_N \Phi_e = (E_N + E_e) \Phi_N \Phi_e \quad \text{Gl. 8}$$

$$\begin{aligned} \bar{T}_N \Phi_N(\{\bar{r}_A\}) \Phi_e(\{\bar{x}_i\}; \{\bar{r}_A\}) &= \Phi_e(\{\bar{x}_i\}; \{\bar{r}_A\}) \bar{T}_N \Phi_N(\{\bar{r}_A\}) \\ &+ \Phi_N(\{\bar{r}_A\}) \bar{T}_N \Phi_e(\{\bar{x}_i\}; \{\bar{r}_A\}) \\ &+ \bar{T}_N \Phi_N(\{\bar{r}_A\}) \bar{T}_N \Phi_e(\{\bar{x}_i\}; \{\bar{r}_A\}) \end{aligned} \quad \text{Gl. 9}$$

Gl. 9 beschreibt die Wirkung des Operators der kinetischen Energie der Kerne auf die adiabatische Wellenfunktion. Falls die letzten beiden Glieder der Summe gleich Null sind, ist die adiabatische Näherung korrekt und die adiabatische Schrödingergleichung (Gl. 8) kann in zwei Differentialgleichungen für Kerne (Gl. 11a) und Elektronen (Gl. 10) zerlegt werden. Der Eigenwert der elektronischen Schrödingergleichung (Gl. 10), die elektronische Energie E_e , ist eine Funktion der Kernkoordinaten und kann für jede Kernanordnung berechnet werden. Die elektronische Energie enthält die Kern-Elektron-Anziehung, die auch die Kernwellenfunktion entscheidend mitbestimmt. Die Kern-Schrödingergleichung (Gl. 11b) wird durch Addition des Produktes aus elektronischer Energie und Kernwellenfunktion zu Gl. 11a gebildet. Man gelangt zur selben Gleichung, wenn man die Lösung der elektronischen Schrödingergleichung in die adiabatische Schrödingergleichung (Gl. 8) einsetzt.

$$(\hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee}) \Phi_e(\{\bar{x}_i\}; \{\bar{r}_A\}) = E_e(\{\bar{r}_A\}) \Phi_e(\{\bar{x}_i\}; \{\bar{r}_A\}) \quad \text{Gl. 10}$$

$$(\hat{T}_N + \hat{V}_{NN}) \Phi_N(\{\bar{r}_A\}) = E_N \Phi_N(\{\bar{r}_A\}) \quad | + E_e(\{\bar{r}_A\}) \Phi_N(\{\bar{r}_A\}) \quad \text{Gl. 11a}$$

$$(\hat{T}_N + \hat{V}_{NN} + E_e(\{\bar{r}_A\})) \Phi_N(\{\bar{r}_A\}) = E \Phi_N(\{\bar{r}_A\}) \quad \text{Gl. 11b}$$

Eine andere, häufig benutzte Vereinfachung ist die Clamped-Nucleus-Näherung. Sie nimmt die Masse der Kerne als unendlich an. Dadurch wird die kinetische Energie der Kerne Null und die Kern-Kern Abstoßung sowie die Kernkoordinaten werden konstant. Deshalb fallen auch die von $\Delta\hat{H}$ beschriebenen Kopplungsterme fort und aus Gl. 1 wird dann Gl. 12. Da die Kernkoordinaten konstant sind, ist die elektronische Wellenfunktion wie in Gl. 10 nur noch von den Elektronenkoordinaten abhängig. Die mit Gl. 12 berechnete Energie unterscheidet sich nur durch die potentielle Energie der Kerne von der elektronischen Energie (Gl. 10). *Im Gegensatz zur Lösung der Kern-Schrödingergleichung (Gl. 11b) sind die Kerne in der Clamped-Nucleus Kernwellenfunktion (Gl. 13) ungekoppelt.* Die meisten quantenchemischen Programme benutzen die Clamped-Nucleus Näherung, die für die Kernwellenfunktion stärker vereinfachend als die Born-Oppenheimer Näherung ist, aber z.B. das Berechnen von genäherten Schwingungsfrequenzen (harmonischer Oszillator) erlaubt.

$$\text{Gl. 1} \xrightarrow{\substack{m_A \rightarrow \infty \\ \vec{r}_A \rightarrow \vec{k}_A}} \left(\hat{V}_{\text{NN}} + \hat{T}_e + \hat{V}_{\text{Ne}} + \hat{V}_{\text{ee}} \right) \Phi(\{\vec{x}_i\}; \{\vec{k}_A\}) = E_{\text{tot}}(\{\vec{k}_A\}) \Phi(\{\vec{x}_i\}; \{\vec{k}_A\}) \quad \text{Gl. 12}$$

$$= E_e(\{\vec{k}_A\}) \Phi(\{\vec{x}_i\}; \{\vec{k}_A\}) + V_{\text{NN}}(\{\vec{k}_A\}) \Phi(\{\vec{x}_i\}; \{\vec{k}_A\})$$

$$\Phi_N^{\text{CN}}(\{\vec{r}_A\}) = \prod_{A=1}^N \delta(\vec{r}_A - \vec{k}_A) \quad \text{Gl. 13}$$

Die Born-Oppenheimer Näherung bricht zusammen, wenn $\Delta\hat{H}$ stark von Null verschieden ist, z.B.:

- Wenn zwei elektronische Zustände ähnliche Energien haben.
- Bei rovibronisch hoch angeregten Molekülen mit hoher kinetischer Energie der Kerne.
- Bei elektronisch hoch angeregten Molekülen (Rydberg-Zustände), in denen die kinetische Energie einiger Elektronen sehr niedrig ist.
- Bei Molekülen, die durch den Jahn-Teller- oder Renner-Teller-Effekt verzerrt sind (siehe Punkt 1).

2.1.2 Die Hartree-Fock Gleichungen

Auch die elektronische Schrödingergleichung ist wegen der Wechselwirkung zwischen den Elektronen nur in Ausnahmefällen exakt lösbar. Deshalb führt man das Modell der unabhängigen Teilchen ein. In diesem Modell ist es möglich, den Hamiltonoperator als Summe von Einelektronenoperatoren zu beschreiben (Gl. 14). Die zugehörige Wellenfunktion ist ein Produkt von Einelektronenwellenfunktionen $\psi_i(\vec{x}_i)$ (Spinorbitalen). Dieser Ansatz wird Hartree-Produkt genannt (Gl. 15).

$$\hat{H}_{\text{HP}} = \sum_{i=1}^n \hat{h}_{\text{HP},i} \quad \text{Gl. 14}$$

$$\Phi_{\text{HP}} = \prod_{i=1}^n \psi_i(\vec{x}_i) \quad \text{Gl. 15}$$

Die so beschriebene Wellenfunktion erfüllt aber nicht das Pauli-Prinzip, das heißt sie ändert beim Vertauschen zweier Elektronen nicht ihr Vorzeichen und läßt zu, daß zwei Elektronen durch identische Raum- und Spinkoordinaten beschrieben werden. Außerdem sind im Hartree-Produkt die Elektronen nicht ununterscheidbar. Beides wird erst erfaßt, wenn man die Wellenfunktion als Slaterdeterminante (Gl. 16) beschreibt. Die Slaterdeterminante ist eine Linearkombination aller Permutationen der Elektronen im entsprechenden Hartree-Produkt.

$$\Phi_{\text{Sl}} = \sqrt{\frac{1}{n!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\bar{x}_1) & \cdots & \psi_n(\bar{x}_1) \\ \vdots & & \vdots \\ \psi_1(\bar{x}_n) & \cdots & \psi_n(\bar{x}_n) \end{vmatrix} \equiv |\psi_1 \cdots \psi_n\rangle \quad \text{Gl. 16}$$

Nachdem nun eine geeignete Form zur Beschreibung der Wellenfunktion gefunden ist, kann man diese Wellenfunktion in die elektronische Schrödingergleichung einsetzen und die Energie minimieren. Durch Anwendung der Methode der Lagrangeschen Multiplikatoren mit der Bedingung orthonormaler Spinorbitale (und anschließende unitäre Transformation der Orbitale) erhält man einen Satz von n Eigenwertgleichungen (Gl. 17), die optimale Spinorbitale beschreiben und Hartree-Fock-Gleichungen genannt werden. Da die Elektronen in einer Slaterdeterminante ununterscheidbar sind, werden nicht sie sondern die von ihnen besetzten Orbitale (Indizes a, b) betrachtet. Die Elektronen werden mit Standard-Indizes 1 und 2 versehen. Im Core-Operator \hat{h} (Gl. 18) sind die Operatoren der kinetischen Energie der Elektronen und der Kern-Elektron Anziehung zusammengefaßt. Der Operator \hat{v}_{HF} (Gl. 19) beschreibt die Wechselwirkung eines Elektrons im Orbital ψ_a mit den anderen Elektronen. Er setzt sich aus dem Coulomb-Operator \hat{J} und dem Austauschoperator \hat{K} zusammen. In diesen Operatoren wird über die Koordinaten der anderen Elektronen integriert, die Wechselwirkung des betrachteten Elektrons mit dem Feld der anderen Elektronen wird also durch die Wechselwirkung mit dem mittleren Feld der anderen Elektronen ersetzt. Die Hartree-Fock Energie ist allgemein durch Gl. 20 gegeben.

$$\hat{f}|a\rangle = \epsilon_a|a\rangle \quad a = 1, \dots, n \quad \text{Gl. 17}$$

$$\hat{f}|a\rangle \equiv \hat{f}(\bar{x}_1)|\psi_a(\bar{x}_1)\rangle = (\hat{h}(\bar{x}_1) + \hat{v}_{\text{HF}}(\bar{x}_1))|\psi_a(\bar{x}_1)\rangle = \epsilon_a|\psi_a(1)\rangle \equiv \epsilon_a|a\rangle$$

$$\langle \psi_a(\bar{x}_1) | \hat{h}(\bar{x}_1) | \psi_a(\bar{x}_1) \rangle = \langle \psi_a(\bar{x}_1) | -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{r_{A1}} | \psi_a(\bar{x}_1) \rangle \quad \text{Gl. 18}$$

$$\begin{aligned} \langle \psi_a(\bar{x}_1) | \hat{v}_{\text{HF}}(\bar{x}_1) | \psi_a(\bar{x}_1) \rangle &= \langle \psi_a(\bar{x}_1) | \hat{J}_b(\bar{x}_1) | \psi_a(\bar{x}_1) \rangle - \langle \psi_a(\bar{x}_1) | \hat{K}_b(\bar{x}_1) | \psi_a(\bar{x}_1) \rangle \quad \text{Gl. 19} \\ &= \langle \psi_a(\bar{x}_1) | \sum_b^n \int \psi_b^*(\bar{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \psi_b(\bar{x}_2) d\bar{x}_2 | \psi_a(\bar{x}_1) \rangle \\ &\quad - \langle \psi_a(\bar{x}_1) | \sum_b^n \int \psi_b^*(\bar{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \psi_a(\bar{x}_2) d\bar{x}_2 | \psi_b(\bar{x}_1) \rangle \\ &\equiv \sum_b^n \langle ab || ab \rangle \end{aligned}$$

$$E_{\text{HF}} = \sum_{a=1}^n \langle a | \hat{h} | a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{a,b=1}^n \langle ab || ab \rangle \quad \text{Gl. 20}$$

2.1.3 Die Roothaan-Hall Gleichungen

Die Hartree-Fock Gleichung kann nur für Ein-Elektronen-Systeme analytisch gelöst werden. Für Molekülberechnungen werden zwei Näherungsverfahren benutzt, die numerische Beschreibung der Orbitale und die LCAO-Methode (**L**inear **C**ombination of **A**tomic **O**rbitals). In der LCAO-Methode werden die Raumorbitale φ durch eine Linearkombination von Basisfunktionen ϕ beschrieben (Gl. 21). Dieser Ausdruck ist nur dann exakt, wenn der Satz der Basisfunktionen vollständig (und als Konsequenz unendlich) ist. Basisfunktionen müssen normierbar aber nicht orthogonal oder atomzentriert sein. Spinorbitale ψ sind Produkte von Raumorbitalen φ und Spinfunktionen σ (Gl. 22). Sowohl die Raumorbitale als auch die Spinfunktionen sind orthonormal. Aus K linear unabhängigen Basisfunktionen kann man K linear unabhängige Raumorbitale bzw. $2K$ Spinorbitale bilden.

$$\varphi_i = \sum_{\mu=1}^K c_{\mu i} \phi_{\mu} \quad (i = 1, \dots, K) \quad \text{Gl. 21}$$

$$\psi_k(\bar{x}_i) = \varphi_k(\bar{r}_i) \sigma(s_i) \quad \sigma(s) \in \{\alpha(s), \beta(s)\} \quad \text{Gl. 22}$$

Durch Einsetzen der Basisfunktionen in die unbeschränkte (unrestricted) Hartree-Fock-Gleichung (UHF, Gl. 17) entstehen die Pople-Nesbet-Gleichungen für offenschalige Moleküle. Daneben gibt es die beschränkte (restricted) offenschalige Hartree-Fock-Gleichung (ROHF), in der möglichst viele Paare von Elektronen mit verschiedenem Spin durch Spinorbitale mit identischen Raumorbitalen beschrieben werden und eine minimale Zahl von Elektronen weitere Orbitale einfach besetzt. In geschlossenschaligen Molekülen besetzen Paare von Elektronen mit verschiedenem Spin Spinorbitale mit identischen Raumorbitalen. Durch Einsetzen von Gl. 22 in die unbeschränkte Hartree-Fock-Gleichung (Gl. 17) und integrieren über die Spinkoordinate erhält man die beschränkte (restricted) Hartree-Fock-Gleichung (RHF, Gl. 23).

$$\hat{f}(\bar{r}_i) |\varphi_a(\bar{r}_i)\rangle = \varepsilon_a |\varphi_a(\bar{r}_i)\rangle \quad \text{mit} \quad \hat{f}(\bar{r}_i) = \bar{h}(\bar{r}_i) + \sum_{a=1}^{n/2} 2\hat{J}_a(\bar{r}_i) - \hat{K}_a(\bar{r}_i) \quad \text{Gl. 23}$$

Durch Einfügen der Basisfunktionen (Gl. 21) in Gl. 23 erhält man die Säkulärgleichung (Gl. 24). $F_{\mu\nu}$ bzw. $S_{\mu\nu}$ sind Elemente der Fock-Matrix \mathbf{F} bzw. der Überlappungsmatrix \mathbf{S} in der Basis $\{\phi_{\mu}\}$ (Gl. 25). \mathbf{C} ist die Matrix der Linearkoeffizienten $c_{\mu i}$ und \mathbf{E} ist die diagonale Matrix der Orbitalenergien ε_i . Die $n/2$ niedrigsten Eigenwerte sind die Energien der besetzten Orbitale, die restlichen Eigenwerte gehören zu virtuellen Orbitalen. Diese kann durch eine

Löwdin-Transformation in eine Matrix-Eigenwertgleichung (Gl. 26, Roothaan-Hall-Gleichung) mit K Eigenwerten ε_i überführt werden.

$$\sum_{v=1}^K F_{\mu v} c_{vi} - S_{\mu v} c_{vi} \varepsilon_i = 0 \quad (\mu, i = 1, \dots, K) \quad \text{Gl. 24}$$

$$\text{bzw.} \quad \mathbf{FC} - \mathbf{SC}\boldsymbol{\varepsilon} = \mathbf{0}$$

$$F_{\mu v} = \int \phi_{\mu}^*(\vec{r}_1) \hat{f}(\vec{r}_1) \phi_v(\vec{r}_1) \delta\vec{r}_1 \quad \text{Gl. 25}$$

$$S_{\mu v} = \int \phi_{\mu}^*(\vec{r}_1) \phi_v(\vec{r}_1) \delta\vec{r}_1$$

$$P_{\mu v} = 2 \sum_{i=1}^{n/2} c_{\mu i}^* c_{vi}$$

$$\mathbf{F}'\mathbf{C}' = \mathbf{C}'\boldsymbol{\varepsilon} \quad \text{mit} \quad \mathbf{C}' = \mathbf{S}^{-1/2}\mathbf{C} \quad \text{und} \quad \mathbf{F}' = \mathbf{S}^{-1/2}\mathbf{FS}^{-1/2} \quad \text{Gl. 26}$$

$$F_{\mu v} = H_{\mu v} + G_{\mu v}$$

$$H_{\mu v} = \int \phi_{\mu}^*(\vec{r}_1) \hat{h}(\vec{r}_1) \phi_v(\vec{r}_1) \delta\vec{r}_1$$

$$G_{\mu v} = \sum_{\rho\sigma} P_{\rho\sigma} \left[\int \phi_{\mu}^*(\vec{r}_1) \phi_v(\vec{r}_1) \delta\vec{r}_1 \frac{1}{r_{12}} \phi_{\rho}^*(\vec{r}_2) \phi_{\sigma}(\vec{r}_2) \delta\vec{r}_2 \right. \\ \left. - \frac{1}{2} \int \phi_{\mu}^*(\vec{r}_1) \phi_{\sigma}(\vec{r}_1) \delta\vec{r}_1 \frac{1}{r_{12}} \phi_{\rho}^*(\vec{r}_2) \phi_v(\vec{r}_2) \delta\vec{r}_2 \right] \\ \equiv \sum_{\rho\sigma} P_{\rho\sigma} \left[(\mu v | \rho \sigma) - \frac{1}{2} (\mu \sigma | \rho v) \right]$$

Wie die Hartree-Fock-Gleichung muß auch die Roothaan-Hall-Gleichung iterativ gelöst werden, da die Elemente der Fock-Matrix \mathbf{F} von den Elementen der Koeffizienten-Matrix \mathbf{C} bzw. der Dichtematrix \mathbf{P} (Gl. 25) abhängen. Zur Lösung der Roothaan-Hall-Gleichung wird der folgende Zyklus wiederholt, bis die neu erzeugte Dichtematrix $\mathbf{P}^{(n+1)}$ innerhalb bestimmter Grenzen mit $\mathbf{P}^{(n)}$ übereinstimmt: Aus \mathbf{H} , $\mathbf{P}^{(n)}$ und $(\mu v | \rho \sigma)$ wird die Fock-Matrix $\mathbf{F}^{(n)}$ berechnet und zu $\mathbf{F}'^{(n)}$ transformiert. Durch Diagonalisieren von $\mathbf{F}'^{(n)}$ erhält man $\mathbf{C}'^{(n+1)}$ und $\boldsymbol{\varepsilon}^{(n+1)}$. Man transformiert $\mathbf{C}'^{(n+1)}$ zu $\mathbf{C}^{(n+1)}$ und erzeugt daraus eine neue Dichtematrix $\mathbf{P}^{(n+1)}$, die mit $\mathbf{P}^{(n)}$ verglichen wird. Vor dem ersten Durchlaufen des Zyklus werden bei gegebener Kernanordnung und Elektronenzahl die Integrale $S_{\mu v}$, $H_{\mu v}$ und die Zweielektronenintegrale $(\mu v | \rho \sigma)$ über die Basisfunktionen berechnet, die Transformationsmatrix $\mathbf{S}^{-1/2}$ gebildet und eine geschätzte Dichtematrix $\mathbf{P}^{(0)}$ vorgegeben.

Das Verfahren bildet also neue Orbitale, die für das von den Elektronen in den alten Orbitalen ausgehende elektrostatische Feld optimal sind. Es werden solange neue Orbitale gebildet, bis die Dichtematrix \mathbf{P} sich (fast) nicht mehr ändert, also bis die im Feld der Elektronen

optimierten Orbitale zur Entstehung eines (fast) identischen Feldes führen. Dieses Feld ist selbstkonsistent, deshalb wird die Prozedur SCF-Verfahren (**S**elf **C**onsistent **F**ield) genannt.

2.1.4 Basissätze

Für LCAO-Rechnungen werden meist zwei Typen von Funktionen benutzt: 'Slater Type' Orbitale (STO) und 'Gaussian Type' Orbitale (GTO). STOs sind das Produkt einer Kugelfunktion $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ und der Radialfunktion $N_{\zeta} r^{n-1} e^{-\zeta r}$, wobei N_{ζ} eine Normierungskonstante, r der Abstand des Elektrons zum Kern und ζ der Orbitalexponent ist. STOs haben die richtige r -Abhängigkeit. Deshalb braucht man nur wenige STOs um ein Atomorbital gut zu beschreiben. Die meisten semiempirischen Verfahren benutzen STOs. GTOs sind das Produkt einer Kugelfunktion $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ und der radialen Gauss-Funktion $N_{\alpha} r^n e^{-\alpha r^2}$, wobei N_{α} der Normierungsfaktor und α der Orbitalexponent ist. GTOs haben die falsche r -Abhängigkeit und man braucht mehr GTOs für eine gute AO-Beschreibung. Für Ab-initio-Rechnungen werden dennoch meist GTOs benutzt, weil das Produkt zweier s -symmetrischer GTOs auch ein s -symmetrisches GTO ist. Das Produkt zweier STOs hat eine kompliziertere Form, so daß die Berechnung des Integrals länger dauert. Die Berechnung der Zweielektronenintegrale ist aber ein zeitbestimmender Schritt bei SCF-Rechnungen. In Basissätzen werden oft mehrere Gauss-Funktionen mit konstanten Linearkoeffizienten verknüpft, um die Zahl der zu optimierenden Koeffizienten zu verringern. Eine solche Kombination wird Kontraktion und die beteiligten Funktionen werden Primitives genannt.

Es gibt verschiedene Typen von Basissätzen. Am kleinsten ist die minimale Basis. In ihr gibt es für jedes Core- und Valenzorbital eine Kontraktion von GTOs (oder ein STO). Zum Beispiel besteht ein STO-3G-Basissatz für Elemente der 1. Achterperiode aus drei Kontraktionen zu je drei Gauss-Funktionen, die an 1s, 2s und 2p STOs optimiert wurden (daher STO-3G) und erzeugt fünf Basisfunktionen (2 s - und 3 p -Funktionen). Eine alternative Beschreibung dieses Basissatzes wäre (33|3), wobei in der Form (1s2s...ns|2p...np|3d...nd|...) die Zahl der Gauss-Funktionen pro Kontraktion aufgezählt wird. Eine weitere Notation für diesen Basissatz ist (6s3p)/[2s1p]. Dabei wird zuerst die Zahl der Primitives und dann die Zahl der Kontraktionen genannt. Die nächstbesseren Basissätze sind Split-Valence-Basissätze wie z.B. 6-31G. Hier wird jedes Core Orbital durch eine Kontraktion aus sechs GTOs und die Valenzorbitale durch eine Kontraktion aus drei GTOs und ein weiteres GTO beschrieben. Die flexiblere Darstellung der Valenzorbitale entspricht der Beobachtung, daß das chemische Verhalten eines Atoms von den Valenzorbitalen bestimmt wird. Diese können, abhängig von den anderen Atomen, mehr oder weniger diffus sein. Eine weitere Verbesserung läßt sich

durch Polarisationsfunktionen erreichen. Beispiele sind 6-31G(d) oder 6-31G(d,p), wobei erst die Polarisationsfunktionen für schwere Atome und dann die für Wasserstoffatome genannt werden. Polarisationsfunktionen haben eine höhere Nebenquantenzahl als der Valenzbereich des Atoms und erlauben eine bessere Beschreibung der AO-Deformierung in Bindungen. Bei Atomen mit negativen Partialladungen sind diffuse Funktionen nützlich. Sie haben kleinere Orbitalexponenten als die äußerste für das ungeladene Atom optimierte Funktion. Diffuse Funktionen werden oft als + notiert, beispielsweise im 6-31+G-Basissatz.

2.1.5 Pseudopotentiale

Schwere Atome verursachen aus zwei Gründen Probleme. Einerseits erhöhen sie die Zahl n der Elektronen, die mit einem Faktor n^4 oder mehr in die benötigte Rechenzeit eingeht, und andererseits werden, spätestens ab der 5. Periode, relativistische Effekte wichtig, die in der elektronischen Schrödingergleichung nicht berücksichtigt sind. Die Beobachtung, daß das chemische Verhalten der Elemente durch die Valenzelektronen bestimmt wird, ist die Grundlage der Pseudopotentiale. Ein Pseudopotential ersetzt den Atomrumpf (Core-Elektronen und Kern) und kann auch relativistische Effekte beschreiben.

Die in dieser Arbeit verwendeten Pseudopotentiale basieren auf der Phillips-Kleinman Prozedur^[4]. Dabei wird die Wellenfunktion des Atoms in orthonormale Core- und Valenzorbitale ϕ_C und ϕ_V geteilt (Gl. 27). Die Energien ϵ_V und ϵ_C der Valenz- und Core-Orbitale sind durch den vollständigen atomaren Fock-Operator \hat{F} gegeben. Gl. 28 beschreibt die Bildung neuer Orbitale χ_V als Linearkombinationen eines Valenzorbitals und der Core-Orbitale. Der zugehörige Energieausdruck ergibt sich durch Substitution von $|\chi_V\rangle$ und Ausnutzen der Orthogonalität von Core- und Valenzorbitalen. Aus der Anwendung des atomaren Fock-Operators auf solche Pseudoorbitale $|\chi_V\rangle$ folgt die Definition des Phillips-Kleinman-Potentials \hat{V}_{PK} (Gl. 29). Die angegebene Wahl der Linearkoeffizienten führt zu Pseudoorbitalen ohne radiale Knotenflächen.

$$\langle \phi_C | \phi_V \rangle = \delta_{CV} \quad \text{mit} \quad \langle \phi_V | \hat{F} | \phi_V \rangle = \epsilon_V \quad \text{und} \quad \langle \phi_C | \hat{F} | \phi_C \rangle = \epsilon_C \quad \text{Gl. 27}$$

$$|\chi_V\rangle = |\phi_V\rangle + \sum_C a_{CV} |\phi_C\rangle \quad \text{mit} \quad \langle \chi_V | \hat{F} | \chi_V \rangle = \epsilon_V + \sum_C a_{CV}^2 \epsilon_C \quad \text{Gl. 28}$$

$$\hat{F} |\chi_V\rangle = \epsilon_V |\chi_V\rangle + \sum_C a_{CV} (\epsilon_C - \epsilon_V) |\phi_C\rangle \quad \text{und} \quad a_{CV} = \langle \chi_V | \phi_C \rangle \quad \text{Gl. 29}$$

$$\Leftrightarrow (\hat{F} + \hat{V}_{PK}) |\chi_V\rangle \equiv \left(\hat{F} + \sum_C (\epsilon_V - \epsilon_C) |\phi_C\rangle \langle \phi_C| \right) |\chi_V\rangle = \epsilon_V |\chi_V\rangle$$

Wenn ein Valenz-Fock-Operator \hat{F}_V definiert ist, der nur auf Valenzelektronen wirkt, und gefordert wird, daß er zusammen mit einem Phillips-Kleinman-**Pseudopotential** $\hat{V}_{PP}^V(\bar{x}_i)$ und Pseudoorbitalen $\chi_v(\bar{x}_i)$ die entsprechenden Orbitalenergien $\varepsilon_v = \langle \phi_v | \hat{F} | \phi_v \rangle$ der Valenzelektronen reproduziert (Gl. 30), folgt daraus die Definition des Phillips-Kleinman-**Pseudopotentials** $\hat{V}_{PP}^V(\bar{x}_i)$ (Gl. 31). Das Phillips-Kleinman-**Pseudopotential** enthält einen Term für die potentielle Energie des (Valenz-) Elektrons i im Feld des ersetzten Rumpfes, einen Term für die Wechselwirkung mit den ersetzten Core-Elektronen und einen Term, der die Energie der Core-Orbital-Anteile des Pseudoorbitals auf die Energie des Valenzorbitals erhöht. Der Valenz-Fock-Operator beschreibt die kinetische Energie des Elektrons i und die Wechselwirkung mit anderen Valenzelektronen

$$\left(\hat{F}_V(\bar{x}_i) + \hat{V}_{PP}^V(\bar{x}_i) \right) \chi_v(\bar{x}_i) = \varepsilon_v \chi_v(\bar{x}_i) \quad \text{Gl. 30}$$

$$\hat{V}_{PP}^V(\bar{x}_i) = -\frac{Z - N_C}{r_i} + \sum_{k=1}^{N_C/2} (2J_k^C + K_k^C) + \sum_{k=1}^{N_C/2} |\phi_k\rangle (\varepsilon_i^V - \varepsilon_k^C) \langle \phi_k| \quad \text{Gl. 31}$$

In den ECPs wird ein Teil des Phillips-Kleinman-Pseudopotentials durch eine Linearkombination von Gauss-Funktionen für verschiedene Nebenquantenzahlen l angenähert (Gl. 32). Q_A ist die Rumpfladung von Atom A und \hat{P}_{Al} ist der Projektionsoperator auf den Hilbert-Subraum des Rumpfs A mit Symmetrie l . Die Koeffizienten a_{Alk} und Exponenten α_{Alk} werden so gewählt, daß charakteristische Daten des Atoms möglichst gut reproduziert werden. Da die zugehörigen Pseudoorbitale (innerhalb des ersetzten Rumpfes) knotenlos sind, also keine starken Oszillationen in Kernnähe haben, können sie durch relativ wenige Gauss-Funktionen gut beschrieben werden.

$$\hat{V}_A^P = -\frac{Q_A}{r_{Ai}} + \sum_l \hat{P}_{Al} \sum_k a_{Alk} e^{-\alpha_{Alk} r_{Ai}^2} \quad \text{Gl. 32}$$

Zur Bestimmung der Parameter a_{Alk} und α_{Alk} werden verschiedene Prozeduren benutzt. In den ‘shape-consistent’-ECPs^[5] (z.B. von Hay und Wadt^[6]) ist das Kriterium eine möglichst gute Übereinstimmung der Pseudoorbitale mit den durch numerische Rechnungen bestimmten Valenzorbitalen außerhalb eines kritischen Radius r_{Core} . In den ‘energy-consistent’-ECPs^[7] von Stoll, Preuss und Mitarbeitern wird das Energiespektrum des Atoms A reproduziert. Falls nicht genug experimentelle Daten zur Verfügung stehen, wird das Energiespektrum durch numerische Ab-initio-Rechnungen bestimmt.

2.1.6 Berechnung der Korrelationsenergie

Im Rahmen der Hartree-Fock Theorie wird die $1/r_{12}$ -Wechselwirkung der Elektronen durch die Wechselwirkung eines Elektrons mit dem mittleren Feld der anderen Elektronen ersetzt. Deshalb ist die zugehörige Wellenfunktion nicht die exakte Lösung der elektronischen Schrödingergleichung. Die Differenz zwischen exakter, nichtrelativistischer Born-Oppenheimer-Energie E_e (Gl. 10) und Hartree-Fock Energie E_0 des Grundzustands wird Korrelationsenergie genannt. Dabei spielt es keine Rolle, daß der Austausch von Elektronen mit gleichem Spin in der Hartree-Fock Wellenfunktion exakt berücksichtigt wird.

2.1.6.1 Variationelle Verfahren

Wie zu Beginn von Kapitel 2.1.2 erwähnt, kann eine Eielektronen-Wellenfunktion exakt durch eine Linearkombination von Basisfunktionen beschrieben werden, wenn die Basis vollständig ist. Analog kann eine Mehrelektronen-Wellenfunktion $|\Phi\rangle$ exakt durch eine Linearkombination von Slaterdeterminanten $|\Psi_k\rangle$ beschrieben werden, wenn die Basis vollständig ist, d.h. wenn **alle** möglichen Slaterdeterminanten einbezogen werden (Gl. 33) und die Slaterdeterminanten aus einer vollständigen Basis gebildet werden. Die ‘angeregten’ Determinanten $|\Psi_a^r\rangle$, z.B. aus dem besetzten Orbital a ins unbesetzte Orbital r werden durch Referenz auf die Grundzustandsdeterminante $|\Psi_0\rangle$ bezeichnet. Da jede Determinante eine bestimmte Elektronenkonfiguration beschreibt, wird dieses Verfahren als ‘Configuration Interaction’ (CI) bezeichnet. Man bezeichnet $|\Phi\rangle$ als intermediär normalisiert, wenn c_0 gleich Eins ist. Wenn $|\Phi\rangle$ intermediär normalisiert ist, ergibt sich ein Satz von Gleichungen (Gl. 34), die zur Bestimmung der Linearkoeffizienten c und der Korrelationsenergie simultan gelöst werden müssen. Die Matrixelemente $\langle\Psi_k|\hat{H}|\Psi_l\rangle$ haben nur dann von Null verschiedene Werte, wenn sich $|\Psi_k\rangle$ durch höchstens zwei Anregungen in $|\Psi_l\rangle$ überführen läßt.

$$|\Phi\rangle = c_0|\Psi_0\rangle + \sum_{a,r} c_a^r |\Psi_a^r\rangle + \sum_{\substack{a<b \\ r<s}} c_{ab}^{rs} |\Psi_{ab}^{rs}\rangle + \sum_{\substack{a<b<c \\ r<s<t}} c_{abc}^{rst} |\Psi_{abc}^{rst}\rangle + \dots + \sum_{\substack{1<\dots<n \\ r<\dots<z}} c_{1\dots n}^{r\dots z} |\Psi_{1\dots n}^{r\dots z}\rangle \quad \text{Gl. 33}$$

$$E_{\text{corr.}} = \sum_{\substack{a<b \\ r<s}} c_{ab}^{rs} \langle\Psi_0|\hat{H}|\Psi_{ab}^{rs}\rangle \quad \text{Gl. 34a}$$

$$c_a^r E_{\text{corr.}} = \sum_b c_b^s \langle\Psi_a^r|\hat{H} - E_0|\Psi_b^s\rangle + \sum_{\substack{b<c \\ s<t}} c_{bc}^{st} \langle\Psi_a^r|\hat{H}|\Psi_{bc}^{st}\rangle + \sum_{\substack{b<c<d \\ s<t<u}} c_{bcd}^{stu} \langle\Psi_a^r|\hat{H}|\Psi_{bcd}^{stu}\rangle \quad \text{Gl. 34b}$$

⋮
⋮

In der Praxis arbeitet man nur mit einer endlichen Zahl K von Basisfunktionen, aus der sich $\binom{2K}{N}$ Slaterdeterminanten bilden lassen. Werden sie vollständig berücksichtigt, spricht man von full CI und man erhält die exakte Energie E **im Rahmen des Basissatzes**, für die die exakte elektronische Energie E_e eine untere Grenze ist. Full CI ist größenkonsistent. Das heißt, daß die Energie $E(A+A)$, die für zwei unendlich weit entfernte Moleküle A berechnet wird, gleich dem Doppelten der Energie $E(A)$ ist, die man für ein Moleküle A allein berechnet. Größenkonsistenz ist eine notwendige Bedingung für die Berechnung von Reaktionsenergien.

Da man full CI Rechnungen nur für kleine Moleküle durchführen kann, hat man eingeschränkte CI Verfahren entwickelt, die nur einen Teil der Anregungen berücksichtigen. Da nach Brillouins Theorem $\langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_a^r \rangle = 0$ ist, berücksichtigt das einfachste eingeschränkte CI nur doppelt angeregte Wellenfunktionen. Es wird als CID bezeichnet und kann verbessert werden, indem man die angeregten Determinanten einbezieht, die mit den doppelt angeregten Determinanten wechselwirken (in steigender Zahl sind das einfach, dreifach und vierfach angeregte Determinanten). Diese Determinanten und ihre Koeffizienten werden nicht für die Energieberechnung (Gl. 34a, intermediär normalisiert) benötigt, beeinflussen aber die Koeffizienten für die doppelt angeregten Determinanten. Eingeschränkte CI Verfahren sind nicht größenkonsistent, d.h. $2 \cdot E(A) \neq E(A + A)$, auch wenn beide Moleküle in der gemeinsamen Rechnung unendlich weit voneinander entfernt sind. Dies soll am Beispiel von CISD-Rechnungen plausibel gemacht werden: In die Summe der Einzelrechnungen gehen auch Zustände ein, die in der gemeinsamen Rechnung dreifach oder vierfach angeregt wären. Diese werden in der gemeinsamen Rechnung ausgeschlossen und führen so zum Verlust der Größenkonsistenz.

Es gibt Methoden, die auf dem eingeschränkten CI Verfahren aufbauen, aber dennoch größenkonsistent sind. Diese Verfahren sind aber nicht mehr variationell und die berechnete Energie kann unterhalb der exakten Energie liegen. Beispiele sind die Coupled-Cluster-Verfahren (CC) oder die Quadratic-Configuration-Interaction (QCI).

2.1.6.2 Störungstheoretische Verfahren

Møller-Plesset-Verfahren (MP) sind Anwendungen der Rayleigh-Schrödinger-Störungstheorie auf die Hartree-Fock Wellenfunktion. Sie sind größenkonsistent aber nicht variationell. In der Rayleigh-Schrödinger-Störungstheorie geht man davon aus, daß ein Operator \hat{O} mit unbekanntem Eigenfunktionen $|\Theta_i^u\rangle$ und Eigenwerten O_i^u sich nur durch eine kleine Störung vom Operator $\hat{O}^{(0)}$ einer Eigenwertgleichung mit bekannten Eigenfunktionen $|\Theta_i^{(0)}\rangle$ und Eigenwerten $O_i^{(0)}$ unterscheidet (Gl. 35). Die Eigenwerte und Eigenfunktionen des exakten Operators werden als Taylor-Serien des Ordnungsparameters λ dargestellt (Gl. 36, Gl. 37). Die Taylor-Serien sind exakt, wenn die Summen unendlich sind. Die gestörten Eigenfunktionen n-ter Ordnung $|\Theta_i^{(n)}\rangle$ sind orthogonal zur Referenzeigenfunktion, wenn $|\Theta_i^u\rangle$ intermediär normalisiert ist.

$$\hat{O} = \hat{O}^{(0)} + \lambda \hat{V} \quad \text{Gl. 35}$$

$$O_i = O_i^{(0)} + \lambda O_i^{(1)} + \lambda^2 O_i^{(2)} + \dots \quad \text{Gl. 36}$$

$$|\Theta_i^u\rangle = |\Theta_i^{(0)}\rangle + \lambda |\Theta_i^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\Theta_i^{(2)}\rangle + \dots \quad \text{Gl. 37}$$

Um die Lösungen der elektronischen Schrödingergleichung (Gl. 10) durch Rayleigh-Schrödinger-Störungstheorie zu finden, wählt man $\hat{O} = \hat{H}$ und $\hat{O}^{(0)} = \hat{F}$, da die Eigenfunktionen $\Psi_i^{(0)}$ und Eigenwerte $E_i^{(0)}$ des Fock-Operators bekannt sind. Dadurch ergeben sich Gl. 38 bis Gl. 40. Die ‘angeregten’ Wellenfunktionen $\Psi_i^{(n)}$ werden wie in Kapitel 2.1.6.1 als Linearkombination ‘angeregter’ Determinanten dargestellt. Die Linearkombinationen sind exakt, wenn der Basissatz vollständig ist, weil dann ein vollständiger Satz von MOs gebildet wird und die Determinanten $\Psi_i^{(n)}$ einen vollständigen Satz bilden.

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \lambda \hat{V} = \sum_{i=1}^n [\hat{h}(i) + \hat{v}_{\text{HF}}(i)] + \lambda \left[\sum_{i<j}^n r_{ij}^{-1} - \sum_{i=1}^n \hat{v}_{\text{HF}}(i) \right] \quad \text{Gl. 38}$$

$$E_i = E_i^{(0)} + \lambda E_i^{(1)} + \lambda^2 E_i^{(2)} + \dots \quad \text{Gl. 39}$$

$$|\Phi_i\rangle = |\Psi_i^{(0)}\rangle + \lambda |\Psi_i^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\Psi_i^{(2)}\rangle + \dots \quad \text{Gl. 40}$$

In der Praxis wird die Taylor-Entwicklung der Energie meist nach dem zweiten, dritten oder vierten Glied abgebrochen. Man spricht dann von MP2, MP3 oder MP4. Wenn die Störung $\lambda \hat{V}$ klein ist, kann man erwarten, daß die Korrekturen zu Energie und Wellenfunktion klein sind und die Reihen bei kleinen Ordnungen konvergieren. MP2 ergibt etwa 80% der Korrelationsenergie, während MP3 die Korrelationsenergie eher überschätzt. MP4 liegt meist

zwischen MP2 und MP3. Ein vollständiges MP kann – im Gegensatz zum full CI – auch für kleine Moleküle nicht durchgeführt werden.

In Gl. 41 bis Gl. 44 sind die Formeln zur Berechnung der Referenzenergie und der Energiekorrekturen 1. bis 3. Ordnung angegeben. Die zum ungestörten Referenzoperator \hat{F} gehörige Referenzenergie ist die Summe der Orbitalenergien. Die Hartree-Fock Energie ist gleich $E_i^{(0)} + E_i^{(1)}$, also die MP1-Energie. $E_i^{(2)}$ ist die erste Korrektur der HF-Energie und berücksichtigt die Anregung von Elektronenpaaren unabhängig voneinander. In $E_i^{(3)}$ wird die Wechselwirkung der Paaranregungen berücksichtigt. $E_i^{(2)}$ ist groß, wenn es ‘Anregungen’ gibt, die eine starke elektronische Wechselwirkung und eine niedrige Anregungsenergie haben. Elektronisch fast entartete Zustände sind problematisch, da die Energiedifferenz im Nenner steht, und $E_i^{(2)}$ sehr groß werden kann. In diesem Fall ist die Störung \hat{V} nicht mehr klein. Das Normierungsintegral der intermediär normalisierten Wellenfunktion $|\Phi_i\rangle$ ist ein grobes Maß für die Größe der Störung, da die Störung in die Berechnung der Linearkoeffizienten für $\Psi_i^{(n)}$ eingeht.

$$E_i^{(0)} = \langle \Psi_i^{(0)} | \hat{H}^{(0)} | \Psi_i^{(0)} \rangle = \sum_{a=1}^n \epsilon_a \quad \text{Gl. 41}$$

$$E_i^{(1)} = \langle \Psi_i^{(0)} | \hat{V} | \Psi_i^{(0)} \rangle = -\frac{1}{2} \sum_{a,b=1}^n \langle ab || ab \rangle \quad \text{Gl. 42}$$

$$E_i^{(2)} = \langle \Psi_i^{(0)} | \hat{V} | \Psi_i^{(1)} \rangle = \sum_{\substack{a<b \\ r<s}} \frac{\langle ab || rs \rangle \langle rs || ab \rangle}{\epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_r - \epsilon_s} \quad \text{Gl. 43}$$

$$\begin{aligned} E_i^{(3)} &= \langle \Psi_i^{(0)} | \hat{V} | \Psi_i^{(2)} \rangle \quad \text{Gl. 44} \\ &= \sum_{\substack{a<b<c<d \\ r<s}} \frac{\langle ab || rs \rangle \langle rs || cd \rangle \langle cd || ab \rangle}{(\epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_r - \epsilon_s)(\epsilon_c + \epsilon_d - \epsilon_r - \epsilon_s)} \\ &\quad + \sum_{\substack{a<b<c \\ r<s<t}} \frac{\langle ab || rs \rangle \langle cs || tb \rangle \langle rt || ac \rangle}{(\epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_r - \epsilon_s)(\epsilon_a + \epsilon_c - \epsilon_r - \epsilon_t)} \\ &\quad + \sum_{\substack{a<b \\ r<s<t<u}} \frac{\langle ab || rs \rangle \langle rs || tu \rangle \langle tu || ab \rangle}{(\epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_r - \epsilon_s)(\epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_t - \epsilon_u)} \end{aligned}$$

2.2 Analyse der elektronischen Struktur

Die Analyse der elektronischen Struktur kann im kartesischen Raum oder im Hilbert-Raum der Wellenfunktionen durchgeführt werden. Das bekannteste Beispiel für eine Analyse im

kartesischen Raum ist die Analyse der Elektronendichte nach Bader^[8]. Sie kann sowohl auf berechnete als auch auf gemessene Elektronendichten angewandt werden. Da sie für diese Arbeit von geringerer Bedeutung ist, wird auf die Literatur verwiesen^[9,10]. Andere Verfahren bestimmen Partialladungen, die das elektrostatische Potential des Moleküls in einer gewissen Entfernung reproduzieren (z.B. Merz-Kollman^[11], CHelp^[12], CHelpG^[13]).

Die Analyse der elektronischen Struktur im Hilbert-Raum der Wellenfunktionen wurde zuerst von Mulliken entwickelt. Ausgehend von Gl. 45 werden die Elektronen eines Moleküls anhand der Basisfunktionen den Atomen zugeordnet (Gl. 46). Gehören μ und ν zu zwei Atomen A und B, wird die durch $P_{\mu\nu}$ beschriebene Ladung dem Atom A zugeteilt, während die durch $P_{\nu\mu}$ beschriebene Ladung dem Atom B zugeteilt wird. Da \mathbf{P} symmetrisch ist, ist $P_{\mu\nu} = P_{\nu\mu}$ und die Atome A und B erhalten gleiche Teile der durch $\sum_i n_i (c_{\mu i} c_{\nu i} + c_{\nu i} c_{\mu i}) S_{\mu\nu}$ beschriebenen Elektronendichte.

$$n = \sum_{\mu=1}^K \sum_{\nu=1}^K P_{\mu\nu} S_{\mu\nu} = \sum_{\mu=1}^K \left[P_{\mu\mu} + \sum_{\mu \neq \nu}^K P_{\mu\nu} S_{\mu\nu} \right] \quad \text{mit} \quad P_{\mu\nu} = \sum_i n_i c_{\mu i} c_{\nu i} = P_{\nu\mu} \quad \text{Gl. 45}$$

$$n^{(A)} = \sum_{\mu \text{ an A}} \left[P_{\mu\mu} + \sum_{\mu < \nu}^K P_{\mu\nu} S_{\mu\nu} \right] \quad \text{Gl. 46}$$

Die Mulliken-Partialladungen sind einfach zu berechnen, aber stark basissatzabhängig. Die Grundidee wurde später von Weinhold und Mitarbeitern mit dem Konzept der natürlichen Orbitale zusammengeführt und ausgebaut. Ihre NBO-Analyse (Natürliche Bindungorbitale) liefert Partialladungen, Bindungsordnungen und Lewis-Strukturen. Diese Methode soll in den folgenden Kapiteln näher betrachtet werden.

2.2.1 Natürliche Atomorbitale

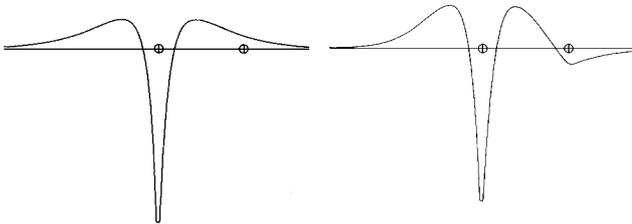
Natürliche Atomorbitale^[14] (NAOs) sind orthonormal. Deshalb erfordert die Zuordnung der Elektronen zu Atomen nur die Diagonalelemente der Besetzungszahlenmatrix[*] $\mathbf{B} = \mathbf{S}\mathbf{P}\mathbf{S}$ (oder Ein-Elektronen-Dichtematrix in der gewählten Basis), denn in einer orthogonalen Basis sind alle Nichtdiagonalelemente von \mathbf{S} gleich Null. Die Besetzungszahlen von NAOs liegen zwischen Null und Zwei. Da üblicherweise in nichtorthogonalen Basen gerechnet wird, muß die Basis orthogonalisiert werden. NAOs minimieren den mit der Besetzung gewichteten

[*]Da der Buchstabe P im Szabo-Ostlund (Index SO) und in der NBO-Literatur für verschiedene Matrizen verwandt wird, verwende ich andere Buchstaben als die NBO-Literatur: $\mathbf{P}_{SO} = \mathbf{D}_{NBO}$, $\mathbf{B} = \mathbf{P}_{NBO}$.

Unterschied zwischen nichtorthogonalen und orthogonalen Basisfunktionen (Gl. 47) und führen bei Verbesserung des Basissatzes und der Methode zu einer asymptotischen Näherung der Partiaalladungen an die Werte der exakten Wellenfunktion. Die Orthogonalität der NAOs bedeutet nicht, daß ein an A zentriertes NAO nur Elektronendichte an A beschreibt. Das ist wegen des exponentiellen Abfalls der durch ein Orbital beschriebenen Elektronendichte nur durch Aufteilung der Elektronendichte im kartesischen Raum möglich.

$$\min \left\{ \sum_i w_i \int |\phi_i - \phi_{\text{NAO},i}|^2 \delta\tau \right\} \quad \text{Gl. 47}$$

Abb. 1: Elektronendichte entlang einer CH-Bindung in CH₄ für das 2s-pre-NAO (links) und das 2s-NAO (rechts) des Kohlenstoffatoms



Die Transformation der Basis-AOs in NAOs erfordert die folgenden Schritte:

(1a) Die Ein-Elektronen-Dichtematrix **B** (Gl. 48) und die Überlappungsmatrix **S** werden von kartesischen Basisfunktionen in sphärische Funktionen (Winkelfunktion = Kugelflächenfunktion) transformiert, z.B. 6d→5d+s.

$$B_{\mu\nu} = \int \varphi_{\mu}^*(\vec{r}) \rho(\vec{r}, \vec{r}') \varphi_{\nu}(\vec{r}') \delta\vec{r} \delta\vec{r}' = \sum_{\kappa, \lambda} S_{\mu\kappa} P_{\kappa\lambda} S_{\lambda\nu} \quad \text{Gl. 48}$$

mit $\{\varphi_{\mu}\} = \{\varphi_{\nu}\} = \{\varphi_{\kappa}\} = \{\varphi_{\lambda}\}$ und $P_{\kappa\lambda} = \sum_i n_i c_{\kappa i}^* c_{\lambda i}$

(1b) Beide Matrizen werden nach Atomen (A), Orbitalsymmetrien (Nebenquantenzahl l) und Orbitalausrichtung (m für z.B. p_x, p_y, p_z) in Blöcke aufgeteilt. Innerhalb dieser Blöcke sind die Matrixelemente nach abnehmenden Orbitalexponenten ('Hauptquantenzahl' n) sortiert. (Logisch entspricht das dem Sortieren der Basisfunktionen nach Atomen, Orbitalsymmetrien, Orbitalausrichtungen und Orbitalexponenten). Anschließend werden die monoatomaren, auf der Diagonale liegenden (AI)-Blöcke (z.B. die p-Orbitale von Si1) beider Matrizen so transformiert, daß für jede 'Hauptquantenzahl' Kugelsymmetrie erzielt wird (Gl. 49, $\mathbf{B}^{(AI)} \rightarrow \tilde{\mathbf{B}}^{(AI)}$). Dieselbe Prozedur wird für die (AI)-Blöcke der Überlappungsmatrix **S** durchgeführt ($\mathbf{S}^{(AI)} \rightarrow \tilde{\mathbf{S}}^{(AI)}$). Diese Symmetrisierung[*] zerstört die Unitarität der

[*] Die Symmetrisierung mittelt die Besetzungszahlen von Orbitalen mit gleichem Exponenten und gleicher Symmetrie und erzeugt so kugelsymmetrische Ladungsverteilungen für die Atome. Die Symmetrisierung

BasisAO→NAO Transformation, führt aber dazu, daß die Partialladungen der Atome invariant gegenüber Koordinatentransformationen werden.

$$\tilde{\mathbf{B}}_{ij}^{(Al)} = \frac{1}{2l+1} \sum_{m=1}^{2l+1} \mathbf{B}_{ij}^{(Alm)} \quad \text{für jeden der } 2l+1 \text{ Diagonalblöcke in } \tilde{\mathbf{B}}_{ij}^{(Al)} \quad \text{Gl. 49}$$

(1c) Für jeden symmetriegemittelten (Al)-Block wird die pre-NAO Transformation ($\mathbf{N}^{(Al)}$) durchgeführt, um die diagonale Untermatrix $\mathbf{W}^{(Al)}$ der pre-NAO Besetzungszahlen zu erhalten. Dazu muß Gl. 50 gelöst werden, was der Diagonalisierung von $\tilde{\mathbf{B}}^{(Al)}$ in einer nach Löwdin symmetrisch orthogonalisierten Basis am Atom A entspricht. Da sphärische Basisfunktionen verschiedener Symmetrie oder Ausrichtung an einem Atom immer orthogonal sind, betrifft diese Orthogonalisierung nur Basisfunktionen gleicher Symmetrie und Ausrichtung mit verschiedenen Exponenten (z.B. alle p_z -Orbitale an Si1).

$$\begin{aligned} \tilde{\mathbf{B}}^{(Al)} \mathbf{N}^{(Al)} &= \tilde{\mathbf{S}}^{(Al)} \mathbf{N}^{(Al)} \mathbf{W}^{(Al)} & \text{Gl. 50} \\ \Leftrightarrow \tilde{\mathbf{B}}_L^{(Al)} \mathbf{N}_L^{(Al)} &= \mathbf{N}_L^{(Al)} \mathbf{W}^{(Al)} \\ \text{mit } \tilde{\mathbf{B}}_L^{(Al)} &= \left(\tilde{\mathbf{S}}^{(Al)}\right)^{-\frac{1}{2}} \tilde{\mathbf{B}}^{(Al)} \left(\tilde{\mathbf{S}}^{(Al)}\right)^{-\frac{1}{2}} \quad \text{und } \mathbf{N}_L^{(Al)} = \left(\tilde{\mathbf{S}}^{(Al)}\right)^{\frac{1}{2}} \mathbf{N}^{(Al)} \end{aligned}$$

(2a) Aus jedem atomaren Block werden die pre-NAOs mit den höchsten Besetzungszahlen w_i für die ‘natürliche minimale Basis’ (NMB) ausgewählt. Die NMB enthält alle Subschalen eines Atoms, die im Grundzustand dieses Atoms besetzt sind: z.B. 1s2s für Li,Be, 1s2s2p für B...Ne, 1s2s2p3s3p4s3d für Sc...Zn. Alle anderen pre-NAOs werden zur ‘Natürlichen Rydberg Basis’ (NRB) gezählt.

(2b) Die NRB-Orbitale werden einer Schmidt-Orthogonalisierung zu den NMB-Orbitalen (aller Atome) unterworfen (Gl. 51).

$$\phi_{ir}^{(S)} = \phi_{ir} - \sum_j^{\text{NMB}} \phi_{jm} \langle \phi_{jm} | \phi_{ir} \rangle \quad \text{Gl. 51}$$

Dies führt zu größeren Änderungen der schwach besetzten Orbitale der NRB, läßt aber die stark besetzten pre-NAOs der NMB unverändert. Als Folge der Orthogonalisierung zur NMB treten Nichtdiagonalelemente in den (Al)-Blöcken im NRB-Bereich der Besetzungsmatrix auf.

vermeidet auch Probleme bei der intraatomaren Orthogonalisierung (Schritt 3a), in der vorausgesetzt wird, daß innerhalb der natürlichen minimalen Basis (siehe 2a) kein Orbital unbesetzt ist. Gegenbeispiel CH_3^+ : $n(p_z)=0.016$, $n(p_x, p_y) \approx 1$, undokumentierte Änderung des Codes?!?

Um die pre-NAO Eigenschaften wiederherzustellen, werden die Schritte 1b und 1c innerhalb der NRB wiederholt. Die zugehörigen Matrizen $\tilde{\mathbf{B}}_{\text{pNAO,MoR}}$ und $\tilde{\mathbf{S}}_{\text{pNAO,MoR}}$ sind jetzt innerhalb der (Al)-Blöcke diagonal und die Überlappungsmatrix ist bezüglich der NMB und NRB AOs blockdiagonal, da in den gemischtatomigen Nichtdiagonalblöcken der NMB und NRB von Null verschiedene Werte enthalten sind.

(3a) Die pre-NAOs der NMB und NRB werden interatomar besetzungsgewichtet orthogonalisiert. Der Transformationsoperator hat die folgende Form:

$$\mathbf{O}_w = \mathbf{W}_{\text{pNAO,MoR}} \left(\mathbf{W}_{\text{pNAO,MoR}} \mathbf{S}_{\text{pNAO,MoR}} \mathbf{W}_{\text{pNAO,MoR}} \right)^{-\frac{1}{2}} \quad \text{Gl. 52}$$

Die Elemente des Produktes \mathbf{WSW} können sehr klein sein, wenn fast lineare Abhängigkeiten der Basisfunktionen oder sehr kleine Besetzungen w_i vorhanden sind und führen zu numerischen Problemen bei der Berechnung von $(\mathbf{WSW})^{-1}$. Das Problem tritt nur in der NRB auf[*] und wird durch eine Unterteilung der NRB in niedrig und sehr niedrig besetzte ($w_i < 0.0001$) Orbitale gelöst. Die sehr niedrig besetzten Orbitalen werden (siehe 2b) einer Schmidt Orthogonalisierung zu den niedrig besetzten Rydberg Orbitalen unterworfen. Die Überlappungsmatrix \mathbf{S} ist jetzt blockdiagonal bezüglich der NMB und der beiden Teile der NRB. Die Orbitale des NMB-Blocks und des höher besetzten NRB-Blocks werden besetzungsgewichtet (\mathbf{O}_w) orthogonalisiert, während die Orbitale des niedrig besetzte NRB-Blocks nach Löwdin orthogonalisiert werden. Dadurch wird \mathbf{S} blockdiagonal bezüglich der (Al)-Blöcke.

(3b) Durch Schritt 3a können von Null verschiedene Nichtdiagonalelemente in den (Al)-Blöcken entstehen. Diese werden durch erneute Anwendung der Schritte 1b und 1c auf die vollständigen Matrizen \mathbf{B} und \mathbf{S} diagonalisiert, so daß die monoatomaren (Al)-Blöcke beider Matrizen diagonal werden.

\mathbf{S}_{NAO} , die Überlappungsmatrix der NAOs ist jetzt vollständig diagonal und gleich der Einheitsmatrix. Deshalb ist $\mathbf{B}_{\text{NAO}} = \mathbf{P}_{\text{NAO}}$ (Gl. 48). \mathbf{B}_{NAO} wird als 'die Dichtematrix in der Basis der NAOs' bezeichnet. Die Diagonalelemente $b_i (= w_i)$ von \mathbf{B}_{NAO} sind die

[*] Wenn das Überlappungsintegral zweier NMB-Orbitale ≈ 0 ist, sind die Orbitale fast orthogonal, und die Methode der vollständigen Orthogonalisierung ist irrelevant. [? Fast leere NMB-Orbitale können wegen 1c nicht existieren (auch wenn sie in der ursprünglichen Wellenfunktion leer sind). Gegenbeispiel CH_3^+ : $n(p_z) = 0.016$, $n(p_x, p_y) \approx 1$, undokumentierte Änderung des Codes?!?]

Besetzungszahlen der NAOs und werden in der ‘natürlichen Populationsanalyse’ (NPA) verwendet. Dort werden auch Bindungsindizes berechnet. Der ‘Wiberg Bindungsindex’ (WBI) ist die Summe der Quadrate der (oberen) Nichtdiagonalelemente der Dichtematrix in der Basis der NAOs. Die ‘überlappungsgewichtete NAO-Bindungsordnung’ (NAO-BO) ist die Summe der (oberen) Nichtdiagonalelemente der Dichtematrix in der Basis der NAOs, die mit dem entsprechenden pre-NAO Überlappungsintegral gewichtet sind^[*].

$$\text{WBI}(A, B) = \sum_{\substack{i \text{ an } A \\ j \text{ an } B}} b_{ij}^2 \quad \text{Gl. 53}$$

$$\text{NAO-BO}(A, B) = \sum_{\substack{i \text{ an } A \\ j \text{ an } B}} s_{ij}^{\text{PNAO}} b_{ij} \quad \text{Gl. 54}$$

Der Operator T_N der NAO-Transformation ist das Produkt der in den Schritten 1a bis 3b benutzten Operatoren. Operatoren die auf Untermatrizen angewandt wurden müssen dazu an den passenden Stellen in Einheitsmatrizen der benötigten Dimension eingesetzt werden. T_N ist wegen Schritt 1b nicht unitär. Die Unterteilung in NMB und NRB kann bei Übergangsmetallen zu Problemen führen^[15].

2.2.2 Natürliche Bindungsorbitale

Die Natürlichen Bindungsorbitale^[16] (NBOs) sind lokalisierte Orbitale. NBOs können Einzentren-Orbitale (Core-Orbitale, freie Elektronenpaare), Zweizentrenorbitale (Bindungen) oder Dreizentren-Orbitale (Dreizentrenbindungen) sowie die entsprechenden antibindenden und Rydbergorbitale sein. Die NBOs lassen sich wie die NAOs in hoch besetzte und niedrig besetzte Bindungsorbitale unterteilen. Die besetzten NBOs beschreiben meist mehr als 99% der Elektronendichte und bilden die ‘natürliche Lewis-Struktur’ des Moleküls. Die schwache Besetzung der antibindenden und Rydberg NBOs resultiert aus Abweichungen vom idealen Lewis-Bild. NBOs sind gut geeignet, um Bindungen zwischen gleichen Atompaares in verschiedenen Molekülen zu vergleichen^[17].

Die Berechnung der NBOs erfolgt in den folgenden Schritten:

[*] Diese Definitionen stammen aus dem vorläufigen, nicht zur Publikation bestimmten Manual des NBO3.0-Programms. Die Verwendung der oberen Nichtdiagonalelemente impliziert einen Faktor 0.5, der durch die Umrechnung von Elektronen auf Bindungen (=Elektronenpaare) notwendig wird.

(1) Aus der Besetzungszahlenmatrix \mathbf{B}_{NAO} in der Basis der NAOs werden alle Orbitale mit Besetzungszahlen $n_c = b_{cc} > 1.999$ entfernt. Dies sind die Core-Orbitale.

(2) \mathbf{B}_{NAO} wird in zwischenatomare Blöcke \mathbf{B}_{AB} (Gl. 55) unterteilt. In den monoatomaren Blöcken \mathbf{B}_{AA} wird nun nach Vektoren gesucht, deren Besetzungszahl größer als 1.9 ist (Gl. 56). Dies sind freie Elektronenpaare, die ebenfalls aus der Besetzungszahlenmatrix \mathbf{B} entfernt werden. Das dient zur Vermeidung des Mischens von Eigenfunktionen, die ähnliche Eigenwerte haben und ist für das Finden der Mehrzentren-Orbitale wichtig.

$$\mathbf{B} = \begin{bmatrix} \mathbf{B}_{\text{AA}} & \cdots & \mathbf{B}_{\text{AL}} & \cdots & \mathbf{B}_{\text{AN}} \\ \vdots & \ddots & \vdots & & \vdots \\ \mathbf{B}_{\text{LA}} & \cdots & \mathbf{B}_{\text{LL}} & \cdots & \mathbf{B}_{\text{LN}} \\ \vdots & & \vdots & \ddots & \vdots \\ \mathbf{B}_{\text{NA}} & \cdots & \mathbf{B}_{\text{NL}} & \cdots & \mathbf{B}_{\text{NN}} \end{bmatrix} \quad \text{Gl. 55}$$

$$\mathbf{B}_{\text{AA}} \vec{h}_i^{(\text{AA})} = n_i^{(\text{AA})} \mathbf{S}_{\text{AA}} \vec{h}_i^{(\text{AA})} \quad \text{Gl. 56}$$

(3) In den zweiatomigen Submatrizen $\mathbf{B}^{(\text{AL})}$ wird nun nach Vektoren $h_i^{(\text{AL})}$ mit $n_i > 1.9$ gesucht. Wenn die Basis – wie im Fall der NAOs – orthonormal ist, vereinfachen sich Gl. 56 und Gl. 58 entsprechend^[16,*]. Falls die Summe von freien Elektronenpaaren, Core- und Bindungorbitalen kleiner als die Zahl der Elektronenpaare ist, wird analog nach Dreizentrenbindungen gesucht.

$$\mathbf{B}^{(\text{AL})} \equiv \begin{bmatrix} \mathbf{B}_{\text{AA}} & \mathbf{B}_{\text{AL}} \\ \mathbf{B}_{\text{LA}} & \mathbf{B}_{\text{LL}} \end{bmatrix} \quad \text{Gl. 57}$$

$$\mathbf{B}^{(\text{AL})} \vec{h}_i^{(\text{AL})} = n_i^{(\text{AL})} \mathbf{S}^{(\text{AL})} \vec{h}_i^{(\text{AL})} \quad \text{mit} \quad \vec{h}_i^{(\text{AL})} = \begin{bmatrix} \vec{h}_i^{(\text{A})} \\ \vec{h}_i^{(\text{L})} \end{bmatrix} \quad \text{Gl. 58}$$

Aus den Vektoren $\vec{h}_i^{(\text{AL})}$ der Bindungen ergeben sich die Vektoren der Antibindungen durch Inversion (Gl. 59). Alle NAOs, die jetzt noch übrig sind, werden zu Rydberg-NBOs. Die Gesamtzahl aller NBOs ist gleich der Zahl der Basisfunktionen.

$$\vec{h}_i^{(\text{AL})} = \begin{bmatrix} \vec{h}_i^{(\text{A})} \\ \vec{h}_i^{(\text{L})} \end{bmatrix} \Rightarrow \vec{h}_i^{*(\text{AL})} = \begin{bmatrix} \vec{h}_i^{(\text{L})} \\ \vec{h}_i^{(\text{A})} \end{bmatrix} \quad \text{Gl. 59}$$

[*] Wenn $\mathbf{S} = \mathbf{1}$ ist, kann \mathbf{S} aus Gl. 56 und Gl. 58 gestrichen werden, da $\mathbf{1}\vec{h} = \vec{h}$ ist.

Da die durch die Vektoren $\vec{h}_i^{(A)}$ beschriebenen atomaren Hybride im allgemeinen nicht orthogonal sind, werden sie intraatomar symmetrisch orthogonalisiert. Die orthogonalisierten Hybride werden als ‘natürliche Hybrid-Orbitale’ (NHOs) bezeichnet, und beschreiben, aus welchen NAOs eine Bindung (oder ein freies Elektronenpaar) aufgebaut ist.

2.2.3 Natürliche Lokalisierte Molekülorbitale

Natürliche Lokalisierte Molekülorbitale^[18] (NLMOs) sind im Gegensatz zu den NBOs, aus denen sie konstruiert werden, nicht mehr vollständig lokalisiert, sondern enthalten kleine Beiträge an weiteren Atomen. Sie sind eine Näherung an Lokalisierte Molekülorbitale (LMOs), wie man sie nach Boys^[19] oder Edminston und Ruedenberg^[20] erhält. Der wichtigste Unterschied zu LMOs ist, daß NLMOs, die aus korrelierten Wellenfunktionen gebildet werden, nicht ganzzahlig besetzt sind. Zur Berechnung von NLMOs sind die folgenden Schritte erforderlich:

(1) Die Besetzungszahlenmatrix \mathbf{B}_{NBO} (die Ein-Elektronen-Dichtematrix in der Basis der NBOs) wird nach der Besetzung in Blöcke \mathbf{B}_b und \mathbf{B}_l für stark besetzte und fast leere NBOs sowie die Nichtdiagonalblöcke \mathbf{B}_{bl} und \mathbf{B}_{lb} unterteilt.

(2) Das größte Element B_{ij} in \mathbf{B}_{bl} wird mit einem Grenzwert G verglichen. Falls $|B_{ij}| < G$ ist, ist die Prozedur beendet.

(3) Es wird eine Jacobi-Rotation $\mathbf{T}_{ij} = \begin{pmatrix} \cos \theta & \sin \theta \\ -\sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix}$ bestimmt, die die Matrix $\begin{pmatrix} B_{ii} & |B_{ji}| \\ |B_{ij}| & B_{jj} \end{pmatrix}$

diagonalisiert. Die Nichtdiagonalelemente von \mathbf{T}_{ij} werden mit dem Vorzeichen des entsprechenden Elements B_{ij} multipliziert. Die Elemente von \mathbf{T}_{ij} werden an den Stellen ij in eine Einheitsmatrix \mathbf{T} (mit derselben Dimension wie \mathbf{B}) eingesetzt.

(4) \mathbf{B} wird mit \mathbf{T} transformiert und Schritt (2) erneut ausgeführt.

Symmetrieäquivalente NBOs werden durch eine Erweiterung von Schritt (2) gefunden und in einer Modifikation von Schritt (3) symmetrisch behandelt.

2.3 Elektronegativität und Partiaalladungen

Partiaalladungen der Atome im Molekül bzw. Polarisierung der Bindungen lassen sich durch den Ausgleich der atomaren Elektronegativitäten^[21] erklären. Dabei wird angenommen, daß die Energie des Atoms (Gl. 60) von der Kernladungszahl Z abhängig und eine differenzierbare Funktion der Zahl der Elektronen N_A bzw. der Partiaalladung q_A ist.

$$E(A) = E(A^0) - \chi_A^0 \Delta N_A + \eta_A \Delta N_A^2 = E(A^0) + \chi_A^0 q_A + \eta_A q_A^2 \quad \text{Gl. 60}$$

$$\chi_A^0 = - \left(\frac{\delta E(A)}{\delta N_A} \right)_Z = \left(\frac{\delta E(A)}{\delta q_A} \right)_Z \approx \frac{IP(A^0) + EA(A^0)}{2}$$

$$\eta_A = \frac{1}{2} \left(\frac{\delta^2 E(A)}{\delta N_A^2} \right)_Z = \frac{1}{2} \left(\frac{\delta^2 E(A)}{\delta q_A^2} \right)_Z \approx \frac{IP(A^0) - EA(A^0)}{2}$$

$$\chi_A = \chi_A^0 - 2\eta_A \Delta N_A = \chi_A^0 + 2\eta_A q_A$$

$$\Delta N_A = N_A - N_A^0 = -q_A$$

0	Bezug auf das neutrale Atom	q_A	Partiaalladung des Atoms A
χ_A	absolute Elektronegativität des Atoms A	$E(A)$	Energie des Atoms A
η_A	Härte des Atoms A	IP	Ionisationspotential
N_A	Zahl der Elektronen am Atom A	EA	Elektronenaffinität

Das Modell der atomaren Elektronegativitäten stößt an seine Grenzen, wenn polare oder dative Mehrfachbindungen beschrieben werden sollen. Effekte wie σ -Donierung mit gleichzeitiger π -Rückdonierung (z.B. bei Übergangsmetallcarbonylen) sind erst erklärbar, wenn man das Modell auf Orbitale erweitert^[22] und zuläßt, daß verschiedene Orbitale eines Atoms unterschiedliche Elektronegativitäten χ_ϕ und Härten η_ϕ besitzen. Da die Elektronegativität eines Orbitals nicht nur von der Zahl der Elektronen in diesem Orbital, sondern auch von der Partiaalladung des Atoms im Molekül abhängt, gibt es einen weiteren Parameter η_ϕ^* , der analog zur Härte ist. Im Modell der Orbitalelektronegativitäten hat ein voll besetztes p_π -Orbital eines elektronegativen Atoms X normalerweise eine niedrigere Elektronegativität als ein leeres p_π -Orbital eines weniger elektronegativen Atoms A, obwohl die zugehörige A-X- σ -Bindung zu X polarisiert ist. Analog zu Gl. 60 kann die Elektronegativität eines Raumorbitals ϕ genähert werden (Gl. 61).

$$E(\phi_i) = E(\phi_i^0) - \chi_{\phi_i}^0 \Delta N_{\phi_i} + \eta_{\phi_i} \Delta N_{\phi_i}^2 + \eta'_{\phi_i} \Delta N_{\phi_i} \sum_{k \neq i} \Delta N_{\phi_k} \quad \text{Gl. 61}$$

$$\chi_{\phi_i} = \chi_{\phi_i}^0 - 2\eta_{\phi_i} \Delta N_{\phi_i} - 2\eta'_{\phi_i} \sum_{k \neq i} \Delta N_{\phi_k}$$

$$\chi_{\phi_i}^0 \approx \frac{3IP(\phi_i) - EA(\phi_i)}{2}$$

$$\chi_{\phi_i}^1 = \chi_{\phi_i}^0 - 2\eta_{\phi_i} \approx \frac{IP(\phi_i) + EA(\phi_i)}{2}$$

$$\eta_{\phi_i} \approx \frac{IP(\phi_i) - EA(\phi_i)}{2}$$

$$\chi_{\phi_i}^2 = \chi_{\phi_i}^0 - 4\eta_{\phi_i} \approx \frac{-IP(\phi_i) + 3EA(\phi_i)}{2}$$

$E(\phi_i)$ Energie des Atoms mit N_{ϕ_i} Elektronen im Raumorbital ϕ_i	η_{ϕ_i} Härte des Orbitals ϕ_i bzgl. N_{ϕ_i}
N_{ϕ_i} Zahl der Elektronen im Raumorbital ϕ_i	η'_{ϕ_i} Härte des Orbitals ϕ_i bzgl. $\sum N_{\phi_k}$
ϕ^0 leeres Orbital im neutralen Atom	$IP(\phi) = E(\phi^0) - E(\phi^1)$
χ_{ϕ_i} Elektronegativität des Atoms bzgl. N_{ϕ_i}	$EA(\phi) = E(\phi^1) - E(\phi^2)$

In Tab. 1 sind die nach Ref. 22 bestimmten Orbitalelektronegativitäten und -Härten zusammen mit atomaren Werten aufgeführt. Die Orbitalelektronegativitäten sind nicht nur von der Besetzung des entsprechenden Orbitals (η_{ϕ}) sondern auch von der Partialladung des Atoms (η'_{ϕ}) abhängig. Obwohl χ_A^0 und χ_p^1 für die aufgeführten Elemente nicht direkt vergleichbar sind (bei der Bildung von Kation und Anion sind verschiedene p-Orbitale beteiligt), sind die Zahlen ähnlich. Die negativen χ_p^2 der Halogene bedeuten nicht, daß die entsprechenden Anionen instabil sind, sondern nur, daß bei der Abgabe von Elektronen in ein Akzeptor-Orbital zunächst Energie frei wird.

Tab. 1: Experimentelle Orbitalelektronegativitäten und -Härten (Ref. 22) sowie absolute, atomare Elektronegativitäten und Härten (Gl. 60, Ref. 51a).^a

A	$\chi_{sp^2}^1$	η_{sp^2}	η'_{sp^2}	χ_p^0	η_p	η'_p	χ_p^1	χ_A^0	η_A
B	6.31	4.98	8.72	11.82	3.48	8.63	4.85	4.29	6.02
Al	5.44	3.39	6.21	8.39	1.96	5.89	4.48	3.21	2.77
Ga	6.08	3.68	-	8.69	1.63	-	5.44	3.15	2.85
In	5.33	3.34	-	8.74	2.45	-	3.84	3.04	2.74
Tl	-	-	-	-	-	-	-	3.15	2.95
C	8.87	6.77	10.98	16.67	5.50	11.13	5.67	6.26	5.00
Si	7.87	4.74	7.32	12.80	3.63	7.11	5.55	4.77	3.38
Ge	8.66	3.77	-	11.03	2.31	-	6.41	4.57	3.33
Sn	8.54	2.65	-	9.47	1.44	-	6.58	4.23	3.12
Pb	-	-	-	-	-	-	-	3.89	3.53
	χ_s^1	η_s		χ_p^2	η_p		χ_p^1	χ_A^0	η_A
F	-	-	-	-5.31	8.73	-	12.14	10.41	7.01
Cl	-	-	-	-2.06	5.72	-	9.37	8.29	4.68
Br	-	-	-	-0.68	4.80	-	8.31	7.59	4.23
I	-	-	-	-1.28	4.65	-	8.03	6.76	3.70
H	7.18	6.42	-	-5.67 ^b	-	-	-	7.19	6.41
LP(H ₂ O)	-	-	-	1.77	4.99	-	11.76	-	-

^a Elektronegativitäten χ in V, Härten η und η' in Ve^{-1} . ^b χ_s^2

Das Modell der Orbitalelektronegativitäten und -Härten ist komplex und flexibel, aber nicht vollständig, da die Energie eines Atoms nicht nur von der Zahl der Elektronen sondern auch von der Kernladungszahl abhängt^[23]. Beispielsweise ist die Energie isoelektronischer Atome und Ionen unterschiedlich. Ein anderes Beispiel ist die Bildung von homoatomaren Molekülen, z.B. H₂. Der Energiegewinn kann nicht durch unterschiedliche Orbitalelektronegativitäten, aber zumindest teilweise durch eine Änderung der effektiv wirksamen Kernladung erklärt werden.

Ein interessanter Aspekt der Elektronegativität ist, daß molekulare Elektronenaffinitäten (EAs) größer als die EAs der Atome im Molekül sein können. Ebenso können molekulare Ionisationspotentiale (IPs) kleiner als die IPs der Atome im Molekül sein. Die EA einer Verbindung ist besonders hoch, wenn das HOMO des zugehörigen Anions nichtbindend ist^[24]. Die EA ist eher niedrig, wenn das HOMO des zugehörigen Anions antibindend ist. Die Elektronegativität eines Moleküls kann mit Hilfe der atomaren Elektronegativitäten und Härten geschätzt werden, aber die Abweichungen zu den tatsächlichen EAs oder IPs können – abhängig von der elektronischen Struktur des Moleküls – beträchtlich sein. Deshalb ist es im allgemeinen nicht sinnvoll, Reaktionsenergien auf der Basis atomarer Elektronegativitäten und Härten zu berechnen. Man kann aber z.B. Trends in den EAs eng verwandter Moleküle deuten, weil die elektronische Struktur vergleichbar sein sollte.

3 Verwendete Programme und Rechner

Geometrieoptimierungen und Frequenzberechnungen wurden mit den Programmpaketen GAUSSIAN92^[25], GAUSSIAN94^[26] und TURBOMOLE^[27] durchgeführt. Zur Interpretation wurde die elektronische Struktur mit der NBO-Analyse^[14...18] oder der Charge Decomposition Analyse^[28] untersucht.

Es wurden Rechner des HRZ der Philipps-Universität Marburg, des HRZ der Technischen Hochschule Darmstadt und des HRZ der Justus-Liebig-Universität Giessen benutzt.

4 Halogenverbindungen von Elementen der 3. Hauptgruppe und isoelektronische Kationen mit Elementen der 4. Hauptgruppe

4.1 Einleitung

Da Kationen aus der 4. Hauptgruppe isoelektronisch mit Elementen der 3. Hauptgruppe sind, werden sie oft miteinander verglichen. Dabei müssen aber die verschiedene Kernladung und die unterschiedliche Elektronegativität berücksichtigt werden. Beispielsweise ist Bor deutlich weniger elektronegativer als Kohlenstoff und eher dem Silizium vergleichbar, während Thallium und Blei gleiche Pauling-Elektronegativitäten haben. Es gibt mehrere experimentelle^[29...31] und theoretische^[29,30,32...35] Arbeiten, die sich mit der Stabilisierung von Carbeniumionen durch π -Donoren der 2. bis 5. Periode beschäftigen, aber keine systematischen Untersuchungen über die Stabilität von einfach und mehrfach π -Donor substituierten Homologen von Kohlenstoff oder Bor.

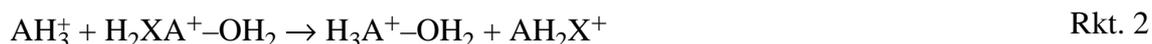
In diesem Teil der Arbeit werden die Halogenide $H_{3-n}EX_n$ ($n = 1,3$, $X = F...I$, $E = B...Tl$) bzw. isoelektronischen Halogenid-Kationen $H_{3-n}AX_n^+$ ($A = C...Pb$) miteinander verglichen. Dabei sollen die folgenden Fragen beantwortet werden:

- Wie unterscheiden sich die Verbindungen mit Zentralatomen aus der 3. bzw. 4. Hauptgruppe?
- Welchen Einfluß hat die Zahl der Halogensubstituenten auf die energetischen Trends?
- Welche Beziehung besteht zwischen der π -Donierung zum Zentralatom und der relativen Stabilität der Verbindung?
- Wie ändern sich die Polarisierungen von σ - und π -Bindungen bei Variation von Zentral- und Halogenatomen?

Die Polarisierung der Bindungen sowie der Zusammenhang zwischen π -Donierung und relativer Stabilität der Verbindungen kann für jede Verbindungsklasse einzeln beschrieben werden. Deshalb werden in den folgenden zwei Kapiteln die Ergebnisse der Rechnungen für mono- und trihalogenierte Kationen vorgestellt und die Änderungen diskutiert, die sich durch andere Methoden oder Basissätze ergeben. Im vierten Kapitel wird der Einfluß der Zahl der Halogenatome untersucht. Danach werden die Verbindungen mit Zentralatomen aus der 3. Hauptgruppe analog behandelt. Im achten Kapitel werden die Unterschiede zwischen den Verbindungen mit Zentralatomen aus der 3. bzw. 4. Hauptgruppe diskutiert.

Abgeleitete Größen

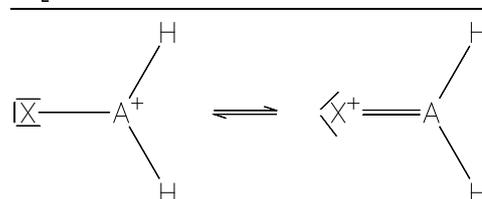
Zur Untersuchung der energetischen Trends wurden die Reaktionsenergien von isodesmischen Reaktionen berechnet, weil sich systematische Fehler der Rechnungen so weitgehend aufheben.



In Rkt. 1 wird ein Hydrid-Anion aus der halogenierten Verbindung auf das Stamm-Kation übertragen. Die Reaktionsenergie wird als Hydrid-Transferenergie (HTE) bezeichnet und entspricht dem Vergleich der Energien, die in der halogenierten Verbindung bzw. der Stammverbindung zur Abspaltung eines Hydrid-Anions benötigt werden. Analog zu Komplexen mit sauerstoffhaltigen Lösungsmitteln wurden die Wasser-Komplexe der trihalogenierten Kationen und der Stamm-Kationen berechnet. Der Vergleich der Bindungsdissoziationsenergien (BDEs) der Wasserkomplexe des halogenierten Kations und des Stamm-Kations wird als Wasser-Transferenergie (WTE, Rkt. 2) bezeichnet.

Die $\text{X} \rightarrow \text{A}$ π -Donierung ist definiert als $1/n_{\text{X}}\text{p}_{\pi}(\text{A})$, die Besetzung des formal leeren p-Orbitals am Zentralatom A geteilt durch die Zahl der Halogenatome X. Die $\text{A} \rightarrow \text{H}$ σ -Donierung ist definiert als $-\text{q}(\text{H})$, das negative der Partialladung des Wasserstoffatoms. Die $\text{A} \rightarrow \text{X}$ σ -Donierung ist definiert als $-\text{q}(\text{X}) + 1/n_{\text{X}}\text{p}_{\pi}(\text{A})$,

Abb. 2: Lewis-Resonanzstrukturen von AH_2X^+



berücksichtigt also die $\text{X} \rightarrow \text{A}$ π -Donierung. $\text{A} \rightarrow \text{H}_2\text{X}$ σ -Donierung bezeichnet die Summe der $\text{A} \rightarrow \text{H}$ - und $\text{A} \rightarrow \text{X}$ σ -Donierungen. Die σ - und π -Donierungen geben die Abweichung von unpolaren Bindungen und freien Elektronenpaaren in einem hypothetischen Referenzmolekül (Abb. 2, links) an. Donierungen und Partialladungen werden auf die Elektronegativitäten und Härten der beteiligten Elemente (Tab. 2) zurückgeführt.

Tab. 2: Absolute Elektronegativitäten χ^0 und Härten η in V bzw. Ve^{-1} ^a

	χ^0	η		χ^0	η		χ^0	η
B	4.288	6.021	C	6.262	4.999	F	10.411	7.012
Al	3.214	2.773	Si	4.769	3.384	Cl	8.292	4.675
Ga	3.150	2.850	Ge	4.566	3.333	Br	7.590	4.225
In	3.043	2.743	Sn	4.229	3.116	I	6.755	3.696
Tl	3.154	2.954	Pb	3.890	3.526	H	7.189	6.409

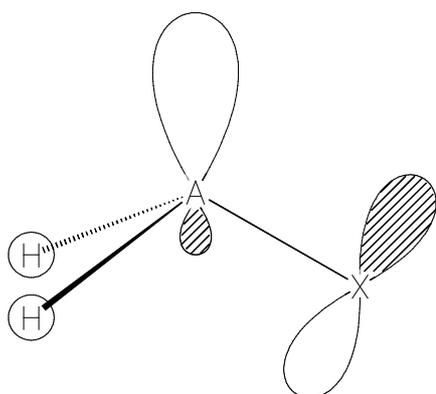
^a berechnet als $\chi^0 = 0.5 \cdot (\text{IP} + \text{EA})$ bzw. $\eta = 0.5 \cdot (\text{IP} - \text{EA})$, siehe Gl. 60, S. 34. Ionisationspotentiale und Elektronenaffinitäten aus Ref. 51a

Abhängigkeit der Reaktionsenergien

Die Hydrid-Transferreaktion (Rkt. 1) vergleicht die Hydrid-Abspaltung aus der halogenierten Verbindung und der Stammverbindung. Die Hydrid-Abspaltung läßt sich gedanklich in zwei Schritte unterteilen. Im ersten Schritt entstehen ein Hydrid-Anion und ein pyramidales Kation. Im zweiten Schritt wird das Kation planar.

Die Energie für den ersten Schritt hängt wesentlich von der Orbitalenergie des LUMOs (genauer: des niedrigsten leeren, mit dem Hydrid-Anion wechselwirkenden MOs) im pyramidalen Kation ab. Je niedriger die Orbitalenergie des LUMOs ist, desto stärker ist die Wechselwirkung mit dem Hydrid-Anion. In den pyramidalen Stammkationen entspricht das LUMO etwa dem leeren sp -Orbital am Zentralatom. In den halogenierten Kationen entspricht das LUMO etwa der antibindenden Kombination aus dem leeren sp^x -Orbital am Zentralatom und dem „parallel“ orientierten freien Elektronenpaar des Halogens (Abb. 3). Dies wird als ' π' -Wechselwirkung bezeichnet, weil es eine Knotenfläche entlang der AX - σ -Bindung gibt. Je weniger elektronegativ das Halogenatom ist, desto höher ist die Orbitalenergie der freien Elektronenpaare. Je höher die Orbitalenergie der freien Elektronenpaare am Halogenatom ist, desto größer ist die Wechselwirkung mit dem leeren sp^x -Orbital am Zentralatom, desto höher ist die Orbitalenergie des LUMOs und desto weniger elektronegativ ist das halogenierte Fragment. Weniger elektronegative Halogene führen als bessere π -Donoren zu weniger elektronegativen Fragmenten.

Abb. 3: Schematische Darstellung des niedrigsten unbesetzten, mit dem Hydrid-Anion wechselwirkenden MOs in pyramidalen Kationen AH_2X^+



Die Halogene beeinflussen die Orbitalenergie des LUMOs auch indirekt durch die ' σ' -Wechselwirkung. Je elektronegativer das Halogen ist, desto stärker ist die AX - σ -Bindung zum Halogen polarisiert und desto positiver ist die Partialladung des Zentralatoms. Je positiver das Zentralatom geladen ist, desto niedriger ist die Orbitalenergie des leeren sp^x -

Orbitals am Zentralatom (siehe S. 35) und des LUMOs. Das halogenierte Fragment wird also um so elektronegativer, je elektronegativer das Halogen ist. Wie im Ergebnisteil gezeigt wird, kann die σ -Wechselwirkung wichtiger als die π -Wechselwirkung sein, so daß die Elektronegativität eines halogenierten Fragments trotz Donierung in das leere sp^x -Orbital des Zentralatoms größer als in dem unsubstituierten Fragment ist.

Natürlich hängt die Elektronegativität der Fragmente auch von der Elektronegativität des Zentralatoms ab. Je elektronegativer das Zentralatom ist, desto niedriger ist die Orbitalenergie des leeren sp -Orbitals und des LUMOs und desto elektronegativer ist das Fragment.

Da die Halogene die Elektronegativität des halogenierten Fragments sowohl über die σ - als auch über die π -Wechselwirkung beeinflussen, kann man die Reaktionsenergie für den ersten Schritt nicht auf eine der beiden Wechselwirkungen sondern nur auf die Elektronegativitäten von Zentralatom und Halogen zurückführen.

Im zweiten Schritt der Hydrid-Abspaltung wird das pyramidale Kation planar. Dabei ändern sich die Bindungslängen und die Hybridisierung des Zentralatoms. Vermutlich wird auch die Wechselwirkung des freien Elektronenpaares des Halogenatoms mit dem leeren Orbital des Zentralatoms größer, da die Bindung zum Halogen kürzer wird (siehe Ergebnisteil). Bei der Planarisierung des Kations wird Energie frei, aber der Energiegewinn läßt sich nicht eindeutig einer Ursache zuordnen.

Um den Einfluß von Elektronegativität und Härte der Fragmente einzuschätzen, wird die Hydrid-Transferreaktion in zwei Teilreaktionen 1a und 1b getrennt.



Die Reaktionsenergie von Rkt. 1a ist auf die unterschiedlichen Fragment-Elektronegativitäten und -Härten der pyramidalen Kationen zurückzuführen. Die Reaktionsenergie von Rkt. 1b ist auf mehrere Ursachen, darunter auch Elektronegativität und Härte der Atome in den Kationen, zurückzuführen.

Details der Rechnungen

Alle Berechnungen in Abschnitt 4 wurden mit dem Programmpaket GAUSSIAN94^[26] in der 'frozen core'-Näherung durchgeführt. Die Geometrien aller Moleküle wurden auf dem MP2/II-Niveau^[38] optimiert. Frequenzberechnungen auf demselben Niveau zeigen, daß die erhaltenen Geometrien Minima auf der Potentialhyperfläche sind. Energieberechnungen wurden mit dem größeren Basissatz III^[39] durchgeführt (MP2III//MP2/II und CCSD(T)/III//MP2/II). Die berechneten Reaktionsenergien wurden mit den (mit einem Faktor 0.90 skalierten^[40]) Nullpunktschwingungsenergien (ZPEs) aus den MP2/II Frequenzberechnungen korrigiert. Die elektronische Struktur der Kationen mit Zentralatomen aus der 4. Hauptgruppe und der isoelektronischen Neutralverbindungen mit Zentralatomen aus der 3. Hauptgruppe wurde mit der NBO-Analyse^[14...18] untersucht. Dazu wurden MP2/II, MP2/III//MP2/II und QCISD/III//MP2/II Elektronendichten benutzt, da GAUSSIAN94 Analysen der Elektronendichte nicht auf CCSD(T)- sondern bestenfalls auf QCISD-Niveau durchführen kann.

Vergleich mit experimentellen Daten

In Tab. 3 werden experimentelle Gleichgewichtsabstände und auf dem MP2/II Niveau berechnete Bindungslängen verglichen. Die geringe Zahl der experimentellen Werte erlaubt nur wenige Vergleiche. Die berechneten Bindungslängen sind im allgemeinen größer als die experimentellen Bindungslängen. Die Differenz wächst, wenn das Molekül Silizium oder Chlor enthält. Die Bindungslängen für ein Atompaar AX werden gleichmäßig überschätzt und die Abweichung beträgt weniger als 3% des experimentellen Gleichgewichtsabstands.

Tab. 3: berechnete (MP2/II) und experimentelle (r_e) Bindungsabstände in Å

	r_{A-X}			r_{A-H}		
	ber.	exp.	Δr	ber.	exp.	Δr
CH ₄				1.090	1.0870 ^a	0.003
					1.0862 ± 0.0024 ^b	0.004
					1.0877 ^c	0.002
CH ₃ F	1.393	1.383 ± 0.001 ^d	0.010	1.092	1.086 ± 0.002	0.006
CH ₂ F ₂	1.367	1.3508 ± 0.0005 ^e	0.016	1.091	1.084 ± 0.003	0.007
CHF ₃	1.345	1.3284 ± 0.0031 ^f	0.017	1.088	1.091 ± 0.014	-0.003
CH ₃ Cl	1.801	1.776 ± 0.002 ^g	0.025	1.087	1.087 ± 0.005	0.
SiH ₃ F	1.632	1.5910 ^h	0.041	1.494	1.4695	0.024
SiH ₂ F ₂	1.618	1.5760 ⁱ	0.042	1.488	1.4652	0.023
SiHF ₃	1.605	1.5624 ± 0.0001 ^k	0.043	1.476	1.4486 ± 0.0005	0.027

^a Ref. 41; ^b Ref. 42; ^c Ref. 43; ^d Ref. 44; ^e Ref. 45; ^f Ref. 46; ^g Ref. 47; ^h Ref. 48; ⁱ Ref. 49; ^k Ref. 50

Der Vergleich von experimentellen und auf verschiedenen Niveaus berechneten Reaktionsenergien zeigt, daß die berechneten Reaktionsenergien (Rkt. 3) für monohalogenierte Methylkationen (Tab. 4) innerhalb der experimentellen Ungenauigkeit liegen.

Tab. 4: Experimentelle^a und berechnete (incl. sc. ZPE) Reaktionsenergien mit Meßgenauigkeit bzw. Differenz in kcal/mol.

Methode	CH ₂ F ⁺		CH ₂ Cl ⁺		CH ₂ Br ⁺		CH ₂ I ⁺		RMS(Δ)
	π SE	Δ	π SE	Δ	π SE	Δ	π SE	Δ	
exp.	-21.1	±7.1	-26.5	±5.0	-29.0	±5.0	-37.0	±5.0	
CCSD(T)/III//MP2/II	-17.9	3.2	-29.0	-2.5	-33.0	-4.0	-38.0	-1.0	2.9
MP2/III//MP2/II	-18.3	2.8	-27.4	-0.9	-30.7	-1.7	-34.5	2.5	2.1
MP2/II	-24.4	-3.3	-24.3	2.2	-29.4	-0.4	-33.1	3.9	2.8

^a Ref. 51

Bei den trihalogenierten Kationen ist die Differenz von experimentellen und berechneten Reaktionsenergien (Rkt. 4, Tab. 5) größer und überschreitet teilweise die experimentellen Ungenauigkeiten. Die experimentelle Reaktionsenergie von CBr_3^+ (die allerdings mit der unbestätigten Bildungsenthalpie von CBr_3 berechnet wurde) wird von keiner der Methoden gut reproduziert. Die experimentellen Reaktionsenergien werden mit MP2/III//MP2/II oder CCSD(T)/III//MP2/II besser als mit MP2/II reproduziert.



Tab. 5: Experimentelle^a und berechnete (incl. sc. ZPE) Reaktionsenergien mit Meßgenauigkeit bzw. Differenz in kcal/mol.

Methode	CF_3^+		CCl_3^+		CBr_3^+		SiF_3^+		SiCl_3^+		RMS(Δ) ^b
	π SE	Δ	π SE	Δ	π SE	Δ	π SE	Δ	π SE	Δ	
exp.	-11.6	± 7.1	-48.9	± 5.0	(-45.8)	± 5.0	39.4	± 5.2	-4.3	± 2.7	
CCSD(T)/III//MP2/II	-5.6	6.0	-46.1	2.8	-54.6	(-8.8)	41.6	2.2	-0.2	4.1	4.0 (5.3)
MP2/III//MP2/II	-7.6	4.0	-46.8	2.1	-55.1	(-9.3)	41.1	1.7	1.7	6.0	3.9 (5.4)
MP2/II	-17.4	-5.8	-41.8	7.1	-53.6	(-7.8)	35.2	-4.2	4.0	8.3	6.5 (6.8)

^a Ref. 51; ^b Werte in Klammern enthalten die Differenzen für CBr_3^+ .

Eine andere Möglichkeit zum Vergleich von experimentellen und berechneten Reaktionsenergien bietet die isodesmische Rkt. 5. Die berechneten Reaktionsenergien zeigen auf MP2/III//MP2/II-Niveau die kleinsten Abweichungen von den experimentellen Werten. Im Gegensatz zu Rkt. 4 reproduziert MP2/II die experimentellen Energiedifferenzen von Rkt. 5 wesentlich schlechter als die beiden anderen Niveaus.



Tab. 6: Experimentelle^a und berechnete (incl. sc. ZPE) Reaktionsenergien mit Meßgenauigkeit bzw. Differenz in kcal/mol.

Methode	CHF_3		CHCl_3		CHBr_3		SiHF_3		SiHCl_3		RMS(Δ)
	ΔE_r	Δ	ΔE_r	Δ	ΔE_r	Δ	ΔE_r	Δ	ΔE_r	Δ	
exp.	25.2	± 9.1	1.8	± 0.4	2.6	± 0.8	6.6	± 8.8	1.2	± 3.6	
CCSD(T)/III//MP2/II	28.9	3.7	-0.7	-2.5	-3.5	-6.1	13.9	7.3	3.8	2.6	4.8
MP2/III//MP2/II	29.8	4.6	1.1	-0.7	-1.2	-3.8	12.9	6.3	3.7	2.5	4.1
MP2/II	42.2	17.0	-0.2	-2.0	-3.3	-5.9	18.0	11.4	3.7	2.5	9.6

^a Ref. 51.

Die beste Übereinstimmung von experimentellen und berechneten Reaktionsenergien für die isodesmischen Reaktionen 3, 4 und 5 wird auf dem MP2/III//MP2/II Niveau erreicht.

4.2 Verbindungen AH_2X^+ mit $A = C...Pb$ und $X = F...I$

Geometrien

In Tab. 7 und Tab. 8 werden die berechneten Bindungslängen der Verbindungen AH_2X^+ und AH_3X zusammengefaßt. Wie erwartet nehmen die AX- und AH-Bindungslängen mit zunehmendem Kovalenzradius der beteiligten Atome, also in der Reihenfolge $C < Si < Ge < Sn < Pb$ bzw. $F < Cl < Br < I$ zu. Die AH-Bindungslänge zeigt eine schwache Abhängigkeit ($|\Delta r_{A-H}(X)| \leq 0.011 \text{ \AA}$) vom Halogenatom, die vom Kohlenstoff zum Blei wächst.

Tab. 7: AX- und AH-Bindungslängen der monohalogenierten Kationen AH_2X^+ (C_{2v}) in \AA (MP2/II).

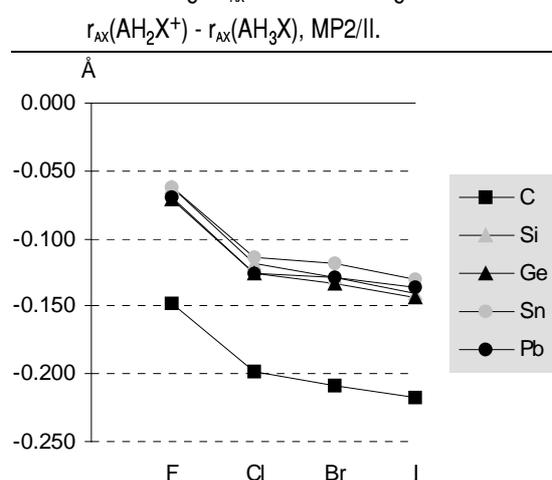
AX	r_{A-X}					r_{A-H}				
	H ^a	F	Cl	Br	I	H ^a	F	Cl	Br	I
C	1.089	1.245	1.603	1.739	1.940	1.089	1.091	1.089	1.089	1.088
Si	1.482	1.570	1.976	2.123	2.335	1.482	1.481	1.482	1.484	1.485
Ge	1.530	1.701	2.075	2.211	2.414	1.530	1.530	1.531	1.532	1.534
Sn	1.696	1.863	2.256	2.394	2.595	1.696	1.694	1.696	1.697	1.700
Pb	1.731	1.940	2.344	2.479	2.675	1.731	1.725	1.728	1.731	1.736

^a D_{3h} Tab. 8: AX- und AH-Bindungslängen der monohalogenierten Verbindungen AH_3X (C_{3v}) in \AA (MP2/II).

AX	r_{A-X}					r_{A-H}				
	H ^a	F	Cl	Br	I	H ^a	F	Cl	Br	I
C	1.090	1.393	1.801	1.947	2.158	1.090	1.092	1.087	1.087	1.087
Si	1.495	1.632	2.094	2.251	2.476	1.495	1.494	1.490	1.491	1.491
Ge	1.547	1.772	2.200	2.344	2.557	1.547	1.546	1.541	1.542	1.542
Sn	1.721	1.925	2.370	2.513	2.725	1.721	1.717	1.712	1.714	1.715
Pb	1.755	2.010	2.470	2.608	2.811	1.755	1.750	1.744	1.746	1.748

^a T_d

Die AX-Bindung ist in den Kationen immer kürzer als in den Neutralverbindungen (Abb. 4). Die Bindungsverkürzungen Δr_{AX} nehmen vom Fluor zum Iod zu und vom Kohlenstoff zu den höheren Homologen ab. Der Unterschied $\Delta \Delta r_{AX}$ zwischen Fluor und Chlor ist etwa doppelt so groß wie der zwischen Chlor und Iod. Auch beim Vergleich der AX-Bindungsverkürzungen für ein gegebenes Halogen hat das leichteste Element eine Sonderstellung. Die

Abb. 4: Verkürzung Δr_{AX} der AX-Bindung in \AA :

Änderungen Δr_{AX} sind beim Kohlenstoff am größten und bei den höheren Homologen nur etwa halb so groß. Die Bindungsverkürzungen der höheren Homologen sind sich sehr ähnlich, wobei die für Germanium größer als die für Silizium und die für Blei größer als die für Zinn sind. Außer bei den Iodiden ist die Verkürzung für Blei sogar größer als die für Silizium.

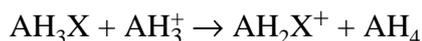
Die AH-Bindungen sind in den Kationen meist kürzer als in den Neutralverbindungen und verändern sich sehr viel weniger als die AX-Bindungen ($0.002\text{\AA} \geq \Delta r_{A-H} \geq -0.025\text{\AA}$). Die Verkürzung nimmt zu, wenn man vom Kohlenstoff zu den höheren Homologen wechselt, und sie nimmt ab, wenn man Fluor durch schwere Halogene ersetzt. Die AH-Bindungsverkürzungen nehmen (außer beim H_3PbF) in der Reihenfolge $\text{Si} < \text{Ge} < \text{Pb} < \text{Sn}$ zu.

Energien

In Tab. 9b sind die MP2/III//MP2/II Hydrid-Transferenergien (HTEs) der monohalogenierten Verbindungen zusammengefaßt, die durch eine isodesmische Reaktion (Rkt. 6) gegeben sind. Abb. 5b zeigt, daß der Hydrid-Transfer vom Fluor zum Iod günstiger wird. Der Hydrid-Transfer wird vom Kohlenstoff zum Blei ungünstiger. Der Hydrid-Transfer ist in allen halogenierten Kohlenstoffverbindungen exotherm. Die HTEs der höheren Homologen sind sich relativ ähnlich, wobei Si/Ge und Sn/Pb parallele Kurven zeigen. Der Hydrid-Transfer ist bei Silizium-, Germanium- und Zinnverbindungen nur mit weniger elektronegativen Halogenen exotherm und für alle halogenierten Bleiverbindungen endotherm.

Die MP2/II HTEs (Abb. 5a) unterscheiden sich von den MP2/III//MP2/II HTEs (Abb. 5b) vor allem im Trend $\text{F} \rightarrow \text{Cl}$. Auf MP2/III//MP2/II-Niveau sind die HTEs der Fluoride ~ 4 kcal/mol positiver während die HTEs der Chloride ~ 1.8 kcal/mol negativer als auf MP2/II-Niveau sind. Mit Basis II liegen die HTEs der Fluoride etwa auf dem Niveau der Chloride, so daß der Trend $\text{F} \dots \text{I}$ einen Knick bei Chlor hat. Die Ursachen des Unterschieds zwischen MP2/II und MP2/III//MP2/II-HTEs werden auf S. 55 diskutiert.

Die auf dem CCSD(T)/III//MP2/II-Niveau berechneten HTEs (Abb. 5c) sind nur wenig negativer als auf dem MP2/III//MP2/II Niveau (Abb. 5b). Sie sind für fluorhaltige Kationen fast gleich. Die Differenz zu den HTEs der höheren Homologen steigt von ~ -1.2 für chlorhaltige Kationen auf ~ -2.0 kcal/mol für iodhaltige Kationen, während sie für CH_2Cl^+ bis CH_2I^+ -1.6 bis -3.6 kcal/mol beträgt. Die bessere Berücksichtigung der Korrelation wirkt also – besonders auf Kationen mit schweren Halogenen – stabilisierend.



Rkt. 6

Tab. 9: Hydrid-Transferenergien (Rkt. 6) für Verbindungen AH_3X in kcal/mol. Werte in Klammern enthalten skalierte MP2/II-ZPE's.

a) MP2/II

A / X	F	Cl	Br	I
C	-25.1 (-24.4)	-24.8 (-24.3)	-29.8 (-29.4)	-33.5 (-33.1)
Si	1.2 (1.2)	-1.1 (-1.1)	-5.7 (-5.7)	-10.3 (-10.2)
Ge	6.3 (6.2)	4.6 (4.6)	-0.4 (-0.5)	-5.4 (-5.5)
Sn	8.6 (8.5)	8.2 (8.1)	3.6 (3.5)	-1.2 (-1.3)
Pb	9.2 (9.1)	11.0 (10.9)	6.5 (6.3)	1.6 (1.5)

b) MP2/III//MP2/II

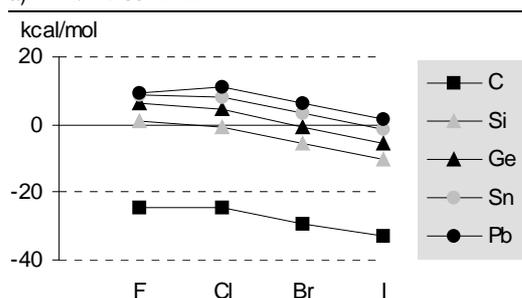
A / X	F	Cl	Br	I
C	-19.0 (-18.3)	-27.9 (-27.4)	-31.2 (-30.7)	-34.9 (-34.5)
Si	4.9 (4.9)	-2.0 (-2.0)	-5.7 (-5.7)	-9.8 (-9.8)
Ge	9.3 (9.3)	2.5 (2.4)	-1.4 (-1.5)	-5.9 (-6.0)
Sn	12.0 (11.9)	6.9 (6.8)	3.4 (3.3)	-0.7 (-0.9)
Pb	12.7 (12.6)	9.1 (9.0)	5.7 (5.5)	1.5 (1.4)

c) CCSD(T)/III//MP2/II

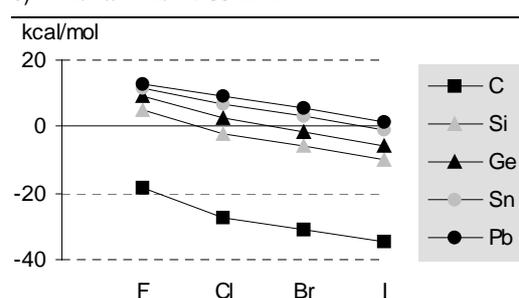
A / X	F	Cl	Br	I
C	-18.6 (-17.9)	-29.4 (-29.0)	-33.5 (-33.0)	-38.5 (-38.0)
Si	4.6 (4.6)	-3.3 (-3.2)	-7.4 (-7.3)	-12.0 (-12.0)
Ge	9.0 (8.9)	1.2 (1.1)	-3.1 (-3.2)	-8.1 (-8.1)
Sn	11.6 (11.5)	5.7 (5.7)	2.0 (1.9)	-2.5 (-2.6)
Pb	12.2 (12.2)	8.0 (7.9)	4.3 (4.2)	-0.2 (-0.3)

Abb. 5: Hydrid-Transferenergien (Rkt. 6) für Verbindungen AH_3X in kcal/mol

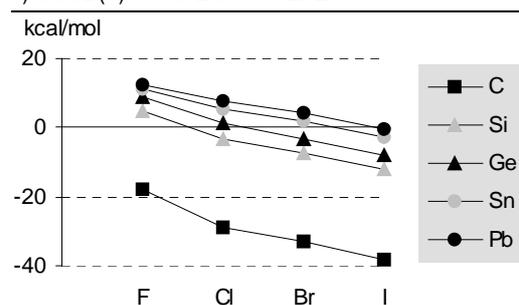
a) MP2/II + sc. ZPE



b) MP2/III//MP2/II + sc. ZPE

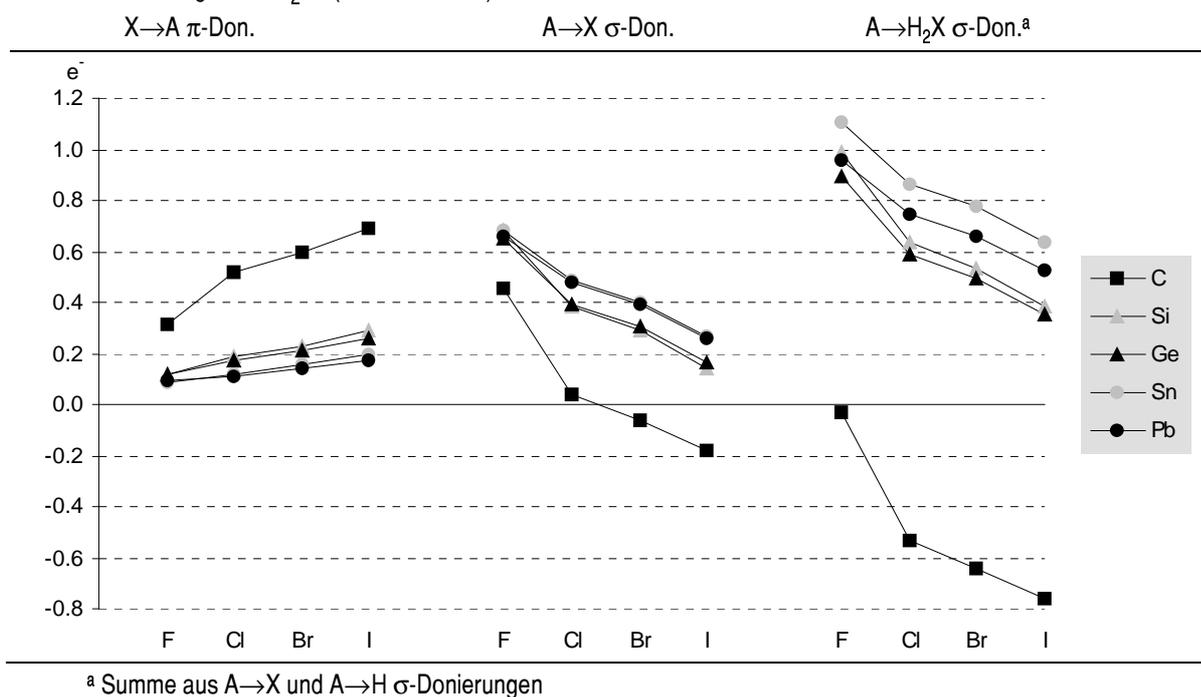


c) CCSD(T)/III//MP2/II + sc. ZPE



Elektronische Struktur

In Tab. 10b (S. 48) und Abb. 6 sind Ergebnisse der NBO-Analyse (MP2/III//MP2/II) und die daraus berechneten (siehe S. 39) π - und σ -Donierungen zusammengefasst. Die $X \rightarrow A$ π -Donierung steigt vom Fluor zum Iod und sinkt vom Kohlenstoff zum Blei. Die $A \rightarrow X$ σ -Donierung sinkt vom Fluor zum Iod und steigt vom Kohlenstoff zu den schweren Homologen. Die höheren Homologen des Kohlenstoffs unterscheiden sich – wie aufgrund ihrer ähnlichen Elektronegativität (Tab. 2, S. 39) zu erwarten ist – wenig. Die Paare Si/Ge und Sn/Pb zeigen ein fast identisches Verhalten bezüglich der $A \leftrightarrow X$ Donierungen. Die Varianz der σ - und π -Donierungen ist bei ähnlichen Elektronegativitäten von Zentral- und Halogenatomen am größten. Die Gesamt- σ -Donierung $A \rightarrow H_2X$ zeigt größere Abweichungen zur $A \rightarrow X$ σ -Donierung. Durch die gegensätzlich polarisierten AH-Bindungen vergrößert sich der Unterschied zwischen Kohlenstoff und den höheren Homologen. Die Gesamt- σ -Donierung $Sn \rightarrow H_2X$ erhöht sich stärker als bei Si, Ge und Pb.

Abb. 6: Donierungen in AH_2X^+ (MP2/III//MP2/II):

Die Partialladungen (Tab. 10b) der Halogene werden mit sinkender Elektronegativität χ^0 des Zentralatoms vom Kohlenstoff zum Zinn negativer. Die Partialladungen der Halogene werden mit sinkender Elektronegativität des Halogens vom Fluor zum Iod weniger negativ und sind in Verbindungen CH_2X^+ mit $X = Cl \dots I$ sogar positiv. Die Fluor-Partialladung ist in Kationen mit Si...Pb fast unverändert, was sich als Sättigung aufgrund der hohen Härte η des Fluors interpretieren lässt. Die Partialladungen der Halogene ändern sich mit den Zentralatomen

Si...Pb nur wenig und man beobachtet für die Paare Si/Ge und Sn/Pb sehr ähnliche Werte, wobei die negativen Partialladungen $q(X)$ in den Zinnverbindungen oft etwas größer als in den Bleiverbindungen sind.

Die Partialladungen der Zentralatome sinken vom Fluor zum Iod und steigen vom Kohlenstoff zum Blei. Die Unterschiede zwischen den schweren Homologen sind relativ klein und man erkennt erneut die Paare Si/Ge bzw. Sn/Pb. Die schweren Homologen haben Partialladungen >1 und haben im Vergleich zur Referenz (Abb. 2, S. 39) Elektronen abgegeben. Im Gegensatz dazu hat Kohlenstoff eine Partialladung <1 , die für Chlor bis Iod sogar negativ ist.

Tab. 10a: Partialladungen q der monohalogenierten Kationen AH_2X^+ in e^- , p_π -Populationen an A und $A \rightarrow X$ σ -Donierung. (MP2/II)

A\X	q(A)					$p_\pi(A)$ = π -Don.				
	H	F	Cl	Br	I	F	Cl	Br	I	
C	0.26	0.66	-0.05	-0.24	-0.45	0.01	0.31	0.52	0.60	0.69
Si	1.43	1.87	1.45	1.30	1.10	0.01	0.12	0.19	0.23	0.29
Ge	1.37	1.78	1.42	1.29	1.09	0.01	0.11	0.17	0.21	0.26
Sn	1.63	2.02	1.74	1.62	1.44	0.01	0.09	0.12	0.15	0.20
Pb	1.51	1.87	1.63	1.52	1.35	0.01	0.09	0.11	0.14	0.18

A\X	q(X)					σ -Don. $A \rightarrow X^a$				
	H	F	Cl	Br	I	H	F	Cl	Br	I
C	0.25	-0.14	0.48	0.66	0.87	-0.25	0.45	0.04	-0.06	-0.18
Si	-0.14	-0.56	-0.20	-0.06	0.14	0.14	0.68	0.39	0.29	0.15
Ge	-0.12	-0.54	-0.22	-0.09	0.10	0.12	0.65	0.39	0.30	0.16
Sn	-0.21	-0.59	-0.36	-0.24	-0.07	0.21	0.68	0.48	0.39	0.27
Pb	-0.17	-0.57	-0.37	-0.25	-0.08	0.17	0.66	0.48	0.39	0.26

A\X	q(H)					σ -Don. $A \rightarrow H_2X^b$				
	H	F	Cl	Br	I	H	F	Cl	Br	I
C	0.25	0.24	0.29	0.29	0.29	-0.74	-0.03	-0.53	-0.64	-0.76
Si	-0.14	-0.15	-0.13	-0.12	-0.12	0.43	0.99	0.64	0.53	0.39
Ge	-0.12	-0.12	-0.10	-0.10	-0.09	0.37	0.89	0.59	0.50	0.35
Sn	-0.21	-0.21	-0.19	-0.19	-0.19	0.63	1.11	0.86	0.77	0.64
Pb	-0.17	-0.15	-0.13	-0.13	-0.14	0.51	0.96	0.74	0.66	0.53

^a σ -Don. = $-q(X) + p_\pi(A)$; ^b σ -Don. = $-2q(H) - q(X) + p_\pi(A)$

Der Vergleich der Daten in Tab. 10a und Tab. 10b zeigt den Effekt der Basissatzvergrößerung von Basis II^[36] auf Basis III^[39] (Polarisationsfunktionen auch am Wasserstoff, weniger kontrahiert und diffuse Funktionen). Die p_π -Population (π -Donierung) an den Zentralatomen der Kationen AH_2F^+ sinkt um 0.01 bis 0.03 e^- , während sie im CH_2I^+ um 0.03 e^- steigt. Die $A \rightarrow F$ σ -Donierung sinkt für Kohlenstoff um 0.02 e^- , während sie für Ge...Pb um 0.03 bis 0.05 e^- steigt. Die $A \rightarrow X$ σ -Donierungen für Si...Pb und Cl...I sinken um 0.01 bis 0.03 e^- , so daß die Trends der $A \rightarrow X$ σ -Donierungen der Zentralatome glatter und paralleler werden. Die $A \rightarrow H_2X$ σ -Donierungen zeigen ähnliche, aber etwas größere Veränderungen.

4 Halogenverbindungen von Elementen der 3. Hauptgruppe und isoelektronische...

Tab. 10b: Partialladungen q der monohalogenierten Kationen AH_2X^+ in e^- , p_π -Populationen an A und $A \rightarrow X$ σ -Donierung (MP2/III//MP2/II)

AX	q(A)					$p_\pi(A) = X \rightarrow A$ π -Don.				
	H	F	Cl	Br	I	F	Cl	Br	I	
C	0.34	0.68	-0.01	-0.19	-0.40	0.01	0.30	0.53	0.60	0.71
Si	1.44	1.89	1.41	1.26	1.06	0.01	0.10	0.20	0.23	0.29
Ge	1.40	1.84	1.42	1.29	1.09	0.01	0.09	0.17	0.21	0.26
Sn	1.65	2.09	1.73	1.61	1.42	0.01	0.06	0.12	0.15	0.20
Pb	1.49	1.92	1.59	1.47	1.31	0.01	0.06	0.12	0.14	0.18

AX	q(X)					$A \rightarrow X$ σ -Don. ^a				
	H	F	Cl	Br	I	H	F	Cl	Br	I
C	0.22	-0.13	0.48	0.67	0.88	-0.22	0.43	0.04	-0.06	-0.17
Si	-0.15	-0.59	-0.16	-0.03	0.18	0.15	0.69	0.36	0.26	0.11
Ge	-0.13	-0.59	-0.21	-0.08	0.12	0.13	0.68	0.38	0.29	0.14
Sn	-0.22	-0.66	-0.35	-0.23	-0.05	0.22	0.73	0.47	0.38	0.24
Pb	-0.16	-0.64	-0.34	-0.23	-0.05	0.16	0.71	0.46	0.37	0.23

AX	q(H) = σ -Don. $A \rightarrow H$					$A \rightarrow H_2X$ σ -Don. ^b				
	H	F	Cl	Br	I	H	F	Cl	Br	I
C	0.22	0.22	0.26	0.26	0.26	-0.66	-0.02	-0.48	-0.59	-0.69
Si	-0.15	-0.15	-0.12	-0.12	-0.12	0.44	0.99	0.60	0.50	0.35
Ge	-0.13	-0.13	-0.11	-0.12	-0.11	0.40	0.93	0.60	0.50	0.35
Sn	-0.22	-0.21	-0.19	-0.19	-0.19	0.65	1.16	0.85	0.76	0.62
Pb	-0.16	-0.14	-0.12	-0.12	-0.13	0.49	0.98	0.70	0.61	0.48

^a σ -Don. = $-q(X) + p_\pi(A)$; ^b σ -Don. = $-2q(H) - q(X) + p_\pi(A)$

Tab. 10c: Partialladungen q der monohalogenierten Kationen AH_2X^+ in e^- , p_π -Populationen an A und $A \rightarrow X$ σ -Donierung. (QCISD/III//MP2/II)

AX	q(A)					$p_\pi(A) = \pi$ -Don.				
	H	F	Cl	Br	I	H	F	Cl	Br	I
C	0.35	0.69	0.01	-0.17	-0.35	0.02	0.30	0.52	0.59	0.67
Si	1.42	1.87	1.39	1.24	1.03	0.01	0.11	0.20	0.25	0.31
Ge	1.39	1.83	1.40	1.26	1.06	0.01	0.10	0.18	0.22	0.28
Sn	1.63	2.07	1.71	1.58	1.39	0.01	0.07	0.13	0.16	0.21
Pb	1.48	1.90	1.57	1.45	1.28	0.01	0.07	0.12	0.15	0.19

AX	q(X)					σ -Don. $A \rightarrow X$ ^a				
	H	F	Cl	Br	I	H	F	Cl	Br	I
C	0.22	-0.13	0.48	0.66	0.86	-0.20	0.43	0.04	-0.07	-0.19
Si	-0.14	-0.58	-0.15	-0.01	0.20	0.15	0.69	0.36	0.25	0.11
Ge	-0.13	-0.58	-0.20	-0.06	0.15	0.14	0.68	0.38	0.28	0.14
Sn	-0.21	-0.66	-0.34	-0.21	-0.03	0.22	0.73	0.47	0.38	0.23
Pb	-0.16	-0.64	-0.33	-0.21	-0.03	0.17	0.71	0.45	0.36	0.22

AX	q(H)					σ -Don. $A \rightarrow H_2X$ ^b				
	H	F	Cl	Br	I	H	F	Cl	Br	I
C	0.22	0.22	0.26	0.26	0.25	-0.64	-0.01	-0.48	-0.58	-0.69
Si	-0.14	-0.14	-0.12	-0.12	-0.12	0.43	0.98	0.59	0.48	0.34
Ge	-0.13	-0.12	-0.10	-0.10	-0.10	0.40	0.93	0.58	0.48	0.34
Sn	-0.21	-0.21	-0.19	-0.18	-0.18	0.64	1.14	0.84	0.74	0.60
Pb	-0.16	-0.13	-0.12	-0.12	-0.12	0.49	0.98	0.69	0.60	0.47

^a σ -Don. = $-q(X) + p_\pi(A)$; ^b σ -Don. = $-2q(H) - q(X) + p_\pi(A)$

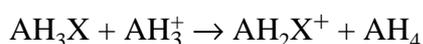
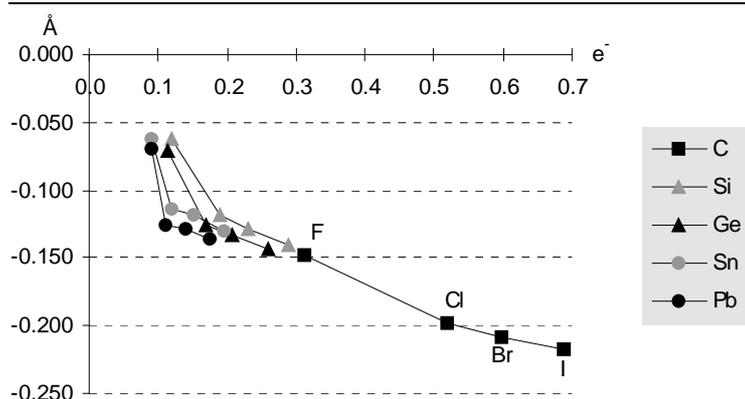
Der Vergleich der Daten in Tab. 10b und Tab. 10c zeigt den Effekt besserer Korrelation auf die elektronische Struktur. Die p_π -Population am Kohlenstoff sinkt um bis zu $0.05 e^-$, während sie bei Si...Pb um 0.01 bis $0.02 e^-$ steigt: Die π -Donierung wird gleichmäßiger. Die $A \rightarrow X$ σ -Donierungen sinkt nur für $A = C$ ein wenig.

Die Differenzen von Partialladungen, p_π -Populationen und σ -Donierungen als Folge besserer Behandlung der Korrelation sind zwar als Zahlen betrachtet klein, bedeuten aber für p_π -Populationen und $A \rightarrow X$ σ -Donierungen Änderungen um 5 bis 10 %. Der Effekt der Vergrößerung des Basissatzes ist größer und weniger regelmäßig.

Interpretation

Bei der Bildung der Kationen AH_2X^+ aus AH_3X durch Hydrid-Abspaltung wird π -Donierung vom Halogen zum Zentralatom ermöglicht, da das Zentralatom das formal leere p-Orbital nicht mehr für die AH-Bindung benötigt. Gleichzeitig gibt das AH_2X -Fragment Elektronen ab und wird zum Kation. Als Folge sollten die AH-Bindungen stärker zum Zentralatom polarisiert werden, was zu weniger kovalenten CH-Bindungen und kovalenteren AH-Bindungen für Si...Pb führt. Außerdem sollte die negative Hyperkonjugation vom Halogenatom in die $AH-\sigma^*$ -Bindungen abnehmen, weil nun Konjugation möglich ist und die Partialladung des Halogenatoms positiver wird. Dieser Effekt sollte für Si...Pb stärker als für Kohlenstoff sein, weil für Si...Pb die $AH-\sigma$ -Bindungen zu H polarisiert sind und die $AH-\sigma^*$ -Bindungen den größeren Koeffizienten am Zentralatom haben. Die Änderung von σ -Polarisierung und negativer Hyperkonjugation bei der Hydrid-Abspaltung führt zu einer sehr kleinen Verlängerung der CH-Bindungen, während die AH-Bindungen ($A = Si...Pb$) etwas kürzer werden. Die Verkürzung der AH-Bindungen nimmt in den Reihenfolgen $C < Si \approx Ge < Sn \approx Pb$ und $I \approx Br \approx Cl < F \approx H$, also mit zunehmender Differenz der Elektronegativitäten und Härten (Tab. 2, S. 39) von A und X zu. Die durch die Hydrid-Abspaltung verursachte Änderung der AH-Bindungslängen ist mit 0.002 bis -0.025 \AA relativ klein.

In Abb. 7 ist die Verkürzung der AX-Bindung bei der Hydrid-Abspaltung gegen die $X \rightarrow A$ π -Donierung in den Kationen AH_2X^+ aufgetragen. Eine lineare Korrelation unter Ausschluß der Fluoride von Si...Pb hätte einen Y-Achsenabschnitt von etwa -0.1 \AA . Eine nichtlineare Korrelation würde größere Abweichungen bei kleinen π -Donierungen aufweisen. Das zeigt, daß die AX-Bindungsverkürzung nicht ausschließlich von der $X \rightarrow A$ π -Donierung im Kation bestimmt ist.

Abb. 7: Δr_{A-X} ($AH_2X^+ - AH_3X$) als Funktion der $X \rightarrow A$ π -Donierung in Kationen AH_2X^+ (MP2/II). Die Reihenfolge der Halogene ist für C...Pb gleich.


Rkt. 6

Die Unterteilung der Hydrid-Transferreaktion (Rkt. 6) in Hydrid-Abspaltungsreaktionen bei konstanter Fragment-Geometrie und Planarisierungsreaktionen (Tab. 11a und b) zeigt, daß die durch Fragment-Elektro negativität (siehe S. 40) und Ladungstrennung bestimmte Hydrid-Abspaltung energetisch dominiert. Die Hydrid-Abspaltungsenergien (HAEs) nehmen mit sinkender atomarer Elektro negativität vom Kohlenstoff zum Blei und vom Fluor zum Iod ab. Während der Trend entlang der Halogene gleichmäßig ist, gibt es einen großen Unterschied zwischen Kohlenstoffverbindungen und Verbindungen der höheren Homologen. Die relative Größe der HAEs der Wasserstoffverbindungen ist unterschiedlich: Für Kohlenstoff nehmen die HAEs in der Folge $H > F > Cl > Br > I$ ab. Bei den höheren Homologen sind die Folgen $F > Cl > H > Br > I$ (Si, Ge) und $F > Cl > Br > H \geq I$ (Sn, Pb).

 Tab. 11a: Hydrid-Abspaltungsenergien (HAEs) in kcal/mol ($AH_3X \rightarrow AH_2X^+(pyr) + H^+$, MP2/III//MP2/II).

A \ X	H	F	Cl	Br	I
C	354.1	348.3	336.3	329.8	322.1
Si	287.7	294.7	288.2	283.4	277.2
Ge	276.2	288.1	281.0	275.8	269.1
Sn	257.4	271.0	266.1	261.6	255.8
Pb	248.1	262.8	259.0	254.3	248.1

Die Planarisierungsenergien (Tab. 11b) sind wie erwartet negativ. Sie sind für Si...Pb sehr ähnlich und weniger negativ als für die Carbeniumionen. Der Betrag der Planarisierungsenergie nimmt für Kohlenstoff in der Folge $F > Cl > Br > I > H$ und für Si...Pb in der Folge $F \approx Cl > Br > H > I$ ab. Dieser Trend entspricht nicht dem, was man unter sterischen Gesichtspunkten erwartet. Er ist also durch andere Faktoren stark beeinflußt.

4.2 Verbindungen AH_2X^+ mit $A = C...Pb$ und $X = F...I$

Tab. 11b: Planarisierungsenergien für Kationen AH_2X^+ in kcal/mol ($AH_2X^+(\text{pyr}) \rightarrow AH_2X^+(\text{pl})$, MP2/III//MP2/II).

A \ X	H	F	Cl	Br	I
C	-30.0	-43.1	-40.0	-36.8	-32.9
Si	-22.5	-24.6	-24.9	-23.9	-21.8
Ge	-22.8	-25.4	-25.1	-23.8	-21.6
Sn	-20.8	-22.4	-22.6	-21.6	-19.9
Pb	-21.8	-24.0	-23.7	-22.4	-20.4

Um den Einfluß von Hydrid-Abspaltungsenergie und Planarisierungsenergie auf die Hydrid-Transferenergien (HTEs, Tab. 9b) zu bestimmen, wurden relative Energien berechnet (Rkt. 6a und b, Tab. 12a und b). Die relativen Hydrid-Abspaltungsenergien sind teilweise positiv und zeigen, daß die Elektronegativität eines halogenierten Fragments trotz π -Donierung größer als die des unsubstituierten Fragments sein kann. Da Rkt. 6 die Summe aus Rkt. 6a und Rkt. 6b ist, ist die HTE die Summe aus relativer Hydrid-Abspaltungsenergie und relativer Planarisierungsenergie. Die relativen Hydrid-Abspaltungsenergien sinken vom Fluor zum Iod um 26 (C) bzw. 15-19 (Si...Pb) kcal/mol. Die relativen Planarisierungsenergien steigen vom Fluor zum Iod um 10 (C) bzw. 3-4 kcal/mol (Si...Pb). Die Trends in den HTEs werden also durch die relativen Hydrid-Abspaltungsenergien bestimmt. Der stärkere Abfall der relativen Hydrid-Abspaltungsenergien der Kohlenstoffverbindungen vom Fluor zum Iod wird durch einen stärkeren Anstieg der relativen Planarisierungsenergien kompensiert, so daß die HTEs von C...Pb annähernd gleiche Trends zeigen.



Tab. 12a: relative Hydrid-Abspaltungsenergien (Rkt. 6a) für Verbindungen AH_3X in kcal/mol (MP2/III//MP2/II).

A \ X	F	Cl	Br	I
C	-5.8	-17.8	-24.3	-32.0
Si	7.0	0.4	-4.3	-10.5
Ge	11.9	4.8	-0.5	-7.1
Sn	13.5	8.6	4.2	-1.6
Pb	14.8	10.9	6.2	0.1

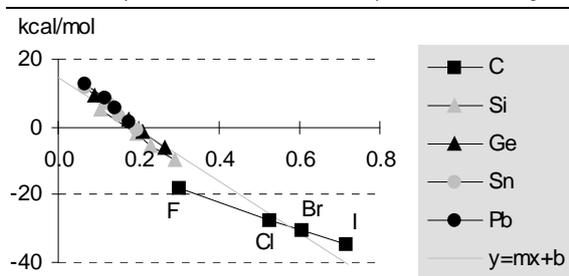


Tab. 12b: relative Planarisierungsenergien (Rkt. 6b) für Kationen AH_2X^+ in kcal/mol (MP2/III//MP2/II).

A \ X	F	Cl	Br	I
C	-13.2	-10.1	-6.9	-2.9
Si	-2.1	-2.4	-1.4	0.7
Ge	-2.6	-2.3	-1.0	1.2
Sn	-1.6	-1.8	-0.8	0.9
Pb	-2.1	-1.8	-0.5	1.5

Die Hydrid-Transferenergie (HTE) wird hauptsächlich durch die Differenz der Elektronegativitäten der pyramidalen Kationen AH_2X^+ und AH_3^+ bestimmt. Die Fragment-Elektronegativität der pyramidalen Kationen wird durch die Halogene mit σ^* - und π^* -Wechselwirkungen (siehe S. 40) beeinflusst. Dabei haben Kationen mit großer $X \rightarrow A$ π -Donierung und kleiner $A \rightarrow X$ σ -Donierung kleinere Hydrid-Affinitäten als das Stammkation und umgekehrt. Da sowohl die Differenz der Elektronegativitäten der pyramidalen Kationen als auch die $A \rightarrow X$ π -Donierung von Elektronegativität und Härte von A und X abhängig sind, kann man eine Korrelation zwischen Hydrid-Transferenergie und $A \rightarrow X$ π -Donierung erwarten.

Abb. 8: Hydrid-Transferenergie (Rkt. 6) für Verbindungen AH_3X als Funktion der $X \rightarrow A$ π -Donierung bei Kationen AH_2X^+ (MP2/III//MP2/II + sc. ZPE). Die Reihenfolge der Halogene ist für C...Pb gleich.



In Abb. 8 ist die Hydrid-Transferenergie (HTE) gegen die $X \rightarrow A$ π -Donierung aufgetragen. Die HTE wird mit zunehmender π -Donierung negativer, der Hydrid-Transfer wird also mit zunehmender π -Donierung günstiger. Man erkennt eine ausgezeichnete Korrelation bei Si...Pb. Die HTEs der Carbokationen haben eine etwas andere Abhängigkeit von der π -Donierung als die HTEs der schweren Homologen. Sie sind für Fluor günstiger und für Iod ungünstiger, als man aufgrund von Extrapolation der Werte für Si...Pb erwartet. Die Ausgleichsgeraden der Form $y = mx + b$ wurden durch lineare Regression bestimmt.

$$\text{MP2/III:} \quad \pi\text{SE} = -76.40 * \pi\text{-Do.} + 14.59 \pm 3.17 \text{ kcal/mol} \quad r^2 = 0.952.$$

$$\text{CCSD(T)/III:} \quad \pi\text{SE} = -85.99 * \pi\text{-Do.} + 15.89 \pm 2.45 \text{ kcal/mol} \quad r^2 = 0.973.$$

Diese Gleichung bedeutet nicht, daß die Reaktionsenergie von Rkt. 6 allein durch die π -Donierung bestimmt ist, sondern nur, daß andere Unterschiede zwischen Stammverbindungen und monohalogenierten Verbindungen mit der π -Donierung korrelieren oder konstant sind. Diese Aussage wird durch den deutlich von Null verschiedenen Y-Achsenabschnitt und die im Vergleich zu den Kationen AH_3^+ erhöhte Elektronegativität von Kationen mit starker $A \rightarrow X$ σ -Donierung bekräftigt.

Analyse der Unterschiede zwischen MP2/II und MP2/III//MP2/II Hybrid-Transferenergien

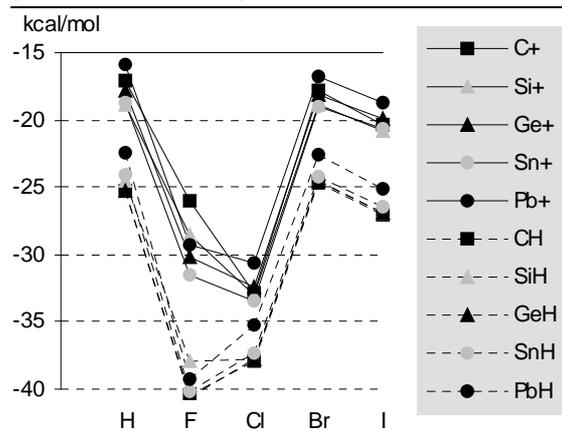
Die Differenz $\Delta HTE = HTE(MP2/III) - HTE(MP2/II)$ (Tab. 13) beträgt für die Fluoride $\sim +4$ kcal/mol und für die Chloride ~ -1.8 kcal/mol. Die Differenzen für Bromide und Iodide sind mit ~ -0.7 und ~ -0.2 kcal/mol gering. Der Unterschied zwischen den Basissätzen ist, daß Basis III^[39] weniger stark kontrahiert ist und diffuse Funktionen enthält. Außerdem sind Polarisationsfunktionen auch für Wasserstoff enthalten.

Tab. 13: Differenz ΔHTE (MP2/III/MP2/II - MP2/II) der berechneten Hybrid-Transferenergien in kcal/mol.

AX	F	Cl	Br	I
C	6.9	-2.6	-0.9	-1.0
Si	3.7	-0.9	0.1	0.5
Ge	3.0	-2.2	-1.0	-0.5
Sn	3.2	-1.4	-0.4	0.4
Pb	3.4	-2.0	-0.9	-0.2

Die Größe von ΔHTE wird durch die Differenz der Energiegewinne der an Rkt. 6 beteiligten Verbindungen bestimmt. Die Energiegewinne durch Verbesserung des Basissatzes sind in Abb. 9 dargestellt. Man erkennt zwei Liniengruppen für Kationen und Neutralverbindungen. Der größere Energiegewinn der Neutralverbindungen kann durch die relativ bessere Beschreibung der Kationen in Basis II erklärt werden: Da Basis II für ungeladene Atome optimiert ist, enthält sie bereits Funktionen, die für Kationen diffus sind. Innerhalb der Gruppen ist der Energiegewinn hauptsächlich durch den Substituenten X bestimmt. Für $X = Cl, Br, I, H$ ist der Energiegewinn in den Neutralverbindungen 5-7 kcal/mol größer als in den Kationen. Bei isodesmischen Reaktionen mit Verbindungen dieser Elemente tritt eine ausgezeichnete Kompensation dieser Differenzen ein. Für $X = F$ beträgt der Unterschied im Energiegewinn von Kationen und Neutralverbindungen ~ 10 kcal/mol, für die Paarung Fluor-Kohlenstoff sogar 14.4 kcal/mol. Das zeigt, daß Basis II Fluor in kationischen Verbindungen deutlich besser als in Neutralverbindungen beschreibt, in denen die negative Partialladung des Fluors nicht durch π -Donierung verringert wird. Dies Argument wird durch die Partialladungen und π -Donierungen der fluorhaltigen Kationen (Tab. 10, S. 50) unterstützt: Fluor hat deutlich negativere Partialladungen als Cl...I und ist in Kationen mit Si...Pb eher einfach negativ geladen als neutral. Die nur leicht negative Partialladung im Fluormethylkation resultiert aus der vergleichsweise großen π -Donierung zum Kohlenstoff und erklärt die besonders gute Beschreibung dieses Kations durch Basis II.

Abb. 9: Energiegewinn der Verbindungen AH_2X^+ und AH_3X durch Verbesserung des Basissatzes. (MP2/III/MP2/II - MP2/II)



4.3 Verbindungen AX_3^+ mit $A = C...Pb$ und $X = F...I$

Geometrie

In Tab. 14, Tab. 15 und Tab. 16 sind die AX- und AH- bzw. AO-Bindungslängen der Kationen AX_3^+ , Neutralverbindungen AHX_3 und H_2O -Komplexe $X_3A^+-OH_2$ zusammengefaßt. Alle Bindungslängen steigen mit den Kovalenzradien der

beteiligten Atome, also in der Reihenfolge $C < Si < Ge < Sn < Pb$ bzw. $F < Cl < Br < I$. Die AH-Bindungslängen (Tab. 15) variieren leicht mit den Halogenen ($|\Delta r_{A-H}(X)| \leq 0.027 \text{ \AA}$). Die Varianz der AH-Bindungslängen nimmt vom Kohlenstoff zu den schweren Homologen zu. Die AH-Bindungen sind in den trihalogenierten Verbindungen immer kürzer als in den Verbindungen AH_4 .

Tab. 14: AX-Bindungslängen der Kationen AX_3^+ (D_{3h}) in \AA . (MP2/II)

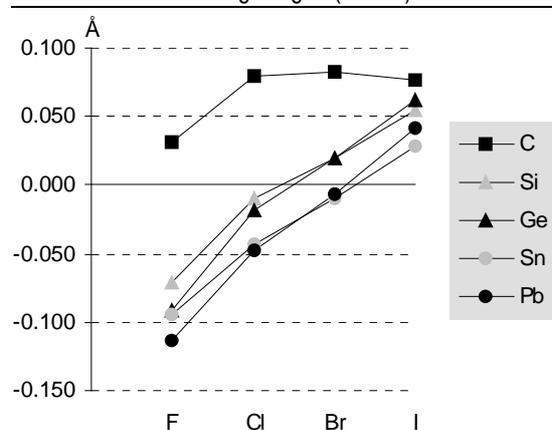
AX	r_{AX}				
	H	F	Cl	Br	I
C	1.089	1.247	1.654	1.814	2.041
Si	1.482	1.554	1.975	2.137	2.367
Ge	1.530	1.677	2.070	2.225	2.447
Sn	1.696	1.840	2.244	2.397	2.617
Pb	1.731	1.916	2.336	2.490	2.708

Tab. 15: AX- und AH-Bindungslängen der trihalogenierten Verbindungen HAX_3 (C_{3v}) in \AA .

AX	r_{AX}					r_{AH}				
	H ^a	F	Cl	Br	I	H ^a	F	Cl	Br	I
C	1.090	1.345	1.775	1.937	2.167	1.090	1.088	1.084	1.085	1.086
Si	1.495	1.605	2.061	2.226	2.462	1.495	1.476	1.482	1.485	1.489
Ge	1.547	1.735	2.157	2.312	2.538	1.547	1.526	1.533	1.538	1.543
Sn	1.721	1.890	2.322	2.477	2.700	1.721	1.697	1.701	1.706	1.712
Pb	1.755	1.964	2.410	2.564	2.783	1.755	1.726	1.736	1.744	1.753

^a T_d

Die AO-Bindungslängen (Tab. 16, Abb. 10) variieren stark mit den Halogenen. Für Si...Pb nehmen sie in der Reihenfolge $F < Cl < Br < I$ zu. Beim Kohlenstoff ist die Reihenfolge $F < I \approx Cl \approx Br$. Die Abhängigkeit des AO-Abstands vom Halogen nimmt in der Reihenfolge $C < Si \approx Sn < Ge \approx Pb$ zu. Die AO-Bindung ist im CH_3^+ -Komplex kürzer als in den halogenierten Komplexen, für SiH_3^+ und GeH_3^+ liegt sie zwischen den Bindungslängen der chlorierten und bromierten Komplexe, während die AO-Bindungslänge der SnH_3^+ - und PbH_3^+ -Komplexe nur in den iodierten Komplexen übertroffen wird.

Abb. 10: Differenz $\Delta r_{A-O}(X_3A^+-OH_2 - H_3A^+-OH_2)$ der A-O Bindungslängen (MP2/II).

4 Halogenverbindungen von Elementen der 3. Hauptgruppe und isoelektronische...

Tab. 16: AX- und AO-Bindungslängen der trihalogenierten Verbindungen $X_3A^+-OH_2$ (C_S) in Å.

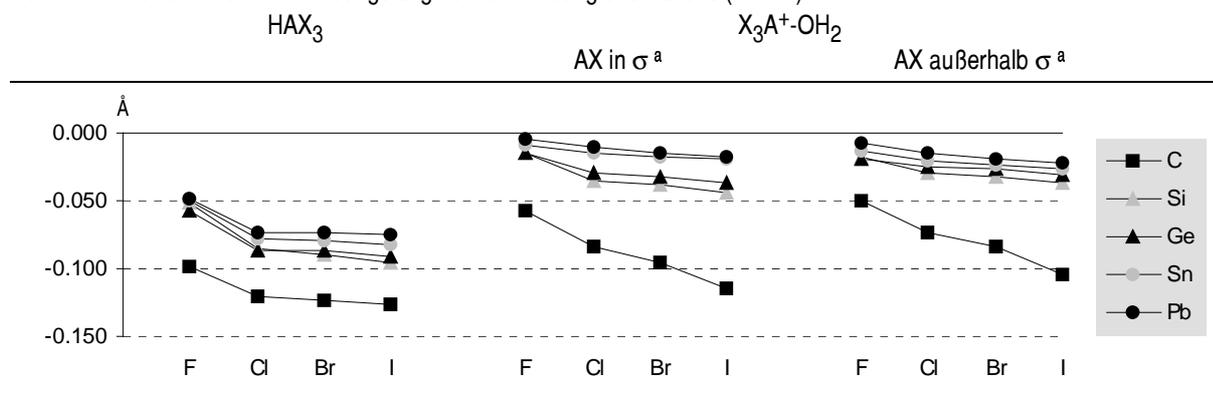
AX	r_{A-X}^a					r_{A-O}				
	H	F	Cl	Br	I	H	F	Cl	Br	I
C	1.087/1.086	1.304/1.297	1.738/1.727	1.910/1.898	2.156/2.145	1.519	1.551	1.598	1.602	1.596
Si	1.481/1.479	1.569/1.572	2.010/2.005	2.175/2.169	2.411/2.404	1.901	1.830	1.891	1.921	1.955
Ge	1.529/1.527	1.691/1.696	2.100/2.095	2.257/2.251	2.484/2.478	2.064	1.973	2.045	2.083	2.126
Sn	1.697/1.695	1.849/1.853	2.259/2.265	2.414/2.420	2.636/2.643 ^b	2.247	2.152	2.204	2.238	2.276
Pb	1.730/1.728	1.921/1.924	2.346/2.351	2.504/2.509	2.725/2.730 ^b	2.392	2.278	2.344	2.386	2.434

^a die erste Bindungslänge tritt einmal, die zweite zweimal auf; ^b C_1 ekliptisch gestaffelt

Die AX-Bindungen sind in den trihalogenierten Kationen kürzer als in den Addukten mit H^- oder H_2O (Abb. 11). Die Differenz nimmt vom Fluor zum Iod zu und vom Kohlenstoff zum Blei ab.

Bei der Hydrid-Abspaltung ist die Bindungsverkürzung für $Cl...I$ ähnlich und deutlich größer als die für Fluor. Beim Kohlenstoff ist die Verkürzung der AX-Bindungen wesentlich größer als bei den schweren Homologen, die sich recht wenig unterscheiden. Die monotone Abnahme der Bindungsverkürzung für $C...Pb$ wird nur bei den Fluoriden und Chloriden von Silizium und Germanium unterbrochen.

Abb. 11: Abnahme der AX-Bindungslänge bei der Bildung des Kations (MP2/II):



^a σ = Spiegelebene

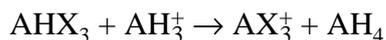
Erzeugt man das Kation durch Abspaltung von Wasser aus $X_3A^+-OH_2$, findet man trotz allgemein gleicher Trends deutliche Unterschiede (Abb. 11). Die AX-Bindungsverkürzung wird kleiner und der Unterschied zwischen Kohlenstoff und den höheren Homologen nimmt zu. Die Variation der AX-Bindungsverkürzung mit den Halogenen wird gleichmäßiger. Für die Kohlenstoffverbindungen und die Chloride, Bromide und Iodide von Silizium und Germanium verkürzt sich die AX-Bindung in der Spiegelebene stärker als die beiden anderen AX-Bindungen. Hier hat der Wasserkomplex eine gestaffelte Konformation während sonst die ekliptische Konformation bevorzugt ist.

Energien

Tab. 17b zeigt die MP2/III//MP2/II Hydrid-Transferenergien (HTEs) der trihalogenierten Verbindungen, die durch eine isodesmische Reaktion (Rkt. 7) gegeben sind. Je besser ein Kation stabilisiert ist und je geringer die Fähigkeit zur Aufnahme der negativen Ladung des Hydrid-Anions ist, desto negativer ist die Hydrid-Transferenergie. Abb. 12b zeigt, daß der Hydrid-Transfer vom Fluor zum Iod günstiger und vom Kohlenstoff zum Blei ungünstiger wird. Der Hydrid-Transfer ist in allen halogenierten Kohlenstoffverbindungen exotherm. Die HTEs der höheren Homologen sind sich relativ ähnlich, wobei Si/Ge und Sn/Pb parallele Kurven zeigen. Der Hydrid-Transfer ist bei Silizium-, Germanium- und Zinnverbindungen nur mit weniger elektronegativen Halogenen exotherm und für alle halogenierten Bleiverbindungen endotherm.

Die MP2/II HTEs (Abb. 12a) unterscheiden sich von den MP2/III//MP2/II HTEs (Abb. 12b) vor allem im Trend $F \rightarrow Cl$. Auf MP2/III//MP2/II-Niveau sind die HTEs der Fluoride ~ 7 kcal/mol positiver während die HTEs der Chloride ~ 4 kcal/mol negativer als auf MP2/II-Niveau sind. Die HTEs der Bromide und Iodide sinken nur um ~ 1 bzw. ~ 0.3 kcal/mol. Dadurch verstärkt sich der Unterschied zwischen Fluoriden und Chloriden, so daß die HTEs der Fluorverbindungen aller Zentralatome höher sind, als man durch Extrapolation der HTEs der weniger elektronegativen Halogene erwarten würde. Eine ausführliche Diskussion der Ursachen des Unterschieds von MP2/III//MP2/II und MP2/II HTEs am Beispiel der monohalogenierten Verbindungen befindet sich auf S. 55.

Die CCSD(T)/III//MP2/II HTEs (Abb. 12c) unterscheiden sich nur wenig von den MP2/III//MP2/II HTEs (Abb. 12b). Die HTEs sind für Verbindungen mit $A = Si...Pb$ und $X = Cl...I$ um 2-3 kcal/mol negativer und für CHF_3 ~ 2 kcal/mol positiver als auf MP2/III//MP2/II-Niveau. Die bessere Berücksichtigung der Korrelation begünstigt also den Hydrid-Transfer aus Verbindungen mit schweren Atomen.



Rkt. 7

Tab. 17: Hydrid-Transferenergien für Verbindungen AHX_3 in kcal/mol. Werte in Klammern enthalten skalierte MP2/II-ZPEs.

a) MP2/II

A \ X	F		Cl		Br		I	
C	-18.8	(-17.4)	-42.9	(-41.8)	-54.7	(-53.6)	-63.1	(-62.0)
Si	34.9	(35.2)	3.6	(4.0)	-11.5	(-11.1)	-25.5	(-25.0)
Ge	50.8	(51.0)	17.8	(18.2)	0.7	(1.0)	-15.4	(-15.1)
Sn	50.5	(50.6)	27.1	(27.3)	10.8	(11.1)	-5.1	(-4.8)
Pb	58.5	(58.5)	35.2	(35.5)	17.6	(17.9)	0.4	(0.7)

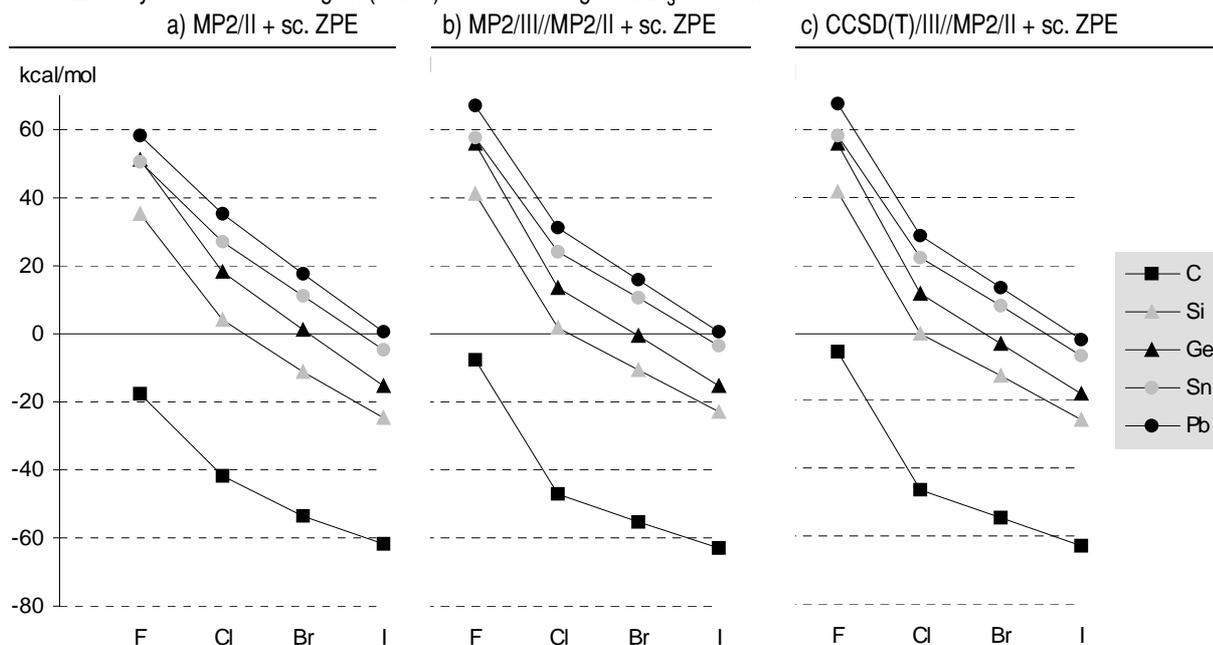
b) MP2/III//MP2/II

A \ X	F		Cl		Br		I	
C	-8.9	(-7.6)	-48.0	(-46.8)	-56.2	(-55.1)	-64.1	(-63.0)
Si	40.8	(41.1)	1.2	(1.7)	-11.2	(-10.7)	-23.7	(-23.2)
Ge	55.7	(55.9)	13.1	(13.5)	-1.1	(-0.8)	-15.8	(-15.4)
Sn	57.8	(57.8)	23.7	(24.0)	10.2	(10.4)	-4.1	(-3.8)
Pb	66.9	(67.0)	30.8	(31.0)	15.9	(16.1)	0.2	(0.5)

c) CCSD(T)/III//MP2/II

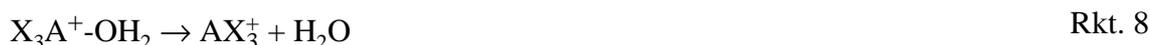
A \ X	F		Cl		Br		I	
C	-7.0	(-5.6)	-47.3	(-46.1)	-55.7	(-54.6)	-64.1	(-62.9)
Si	41.3	(41.6)	-0.6	(-0.2)	-13.3	(-12.9)	-26.0	(-25.5)
Ge	55.8	(56.0)	10.9	(11.3)	-3.7	(-3.4)	-18.5	(-18.2)
Sn	58.2	(58.2)	21.7	(21.9)	7.7	(7.9)	-6.8	(-6.6)
Pb	67.5	(67.5)	28.5	(28.8)	13.3	(13.5)	-2.6	(-2.3)

Abb. 12: Hydrid-Transferenergien (Rkt. 7) für Verbindungen AHX_3 in kcal/mol.



Bindungsdissoziationsenergien der Wasserkomplexe

Tab. 18b zeigt die berechneten MP2/III//MP2/II-Bindungsdissoziationsenergien (BDEs) für die Wasser-Komplexe der trihalogenierten Kationen (Rkt. 8). Je besser ein Kation stabilisiert ist und je geringer die $X_3A^+ \leftrightarrow OH_2$ Wechselwirkung ist, desto kleiner ist die Bindungsdissoziationsenergie. Die BDEs sinken vom Fluor zum Iod und in der Sequenz $Si > Ge \approx Sn > Pb > C$ (Abb. 13b). Der Komplex $I_3C^+ \cdot OH_2$ ist sogar an der Grenze zu thermodynamischer Instabilität.



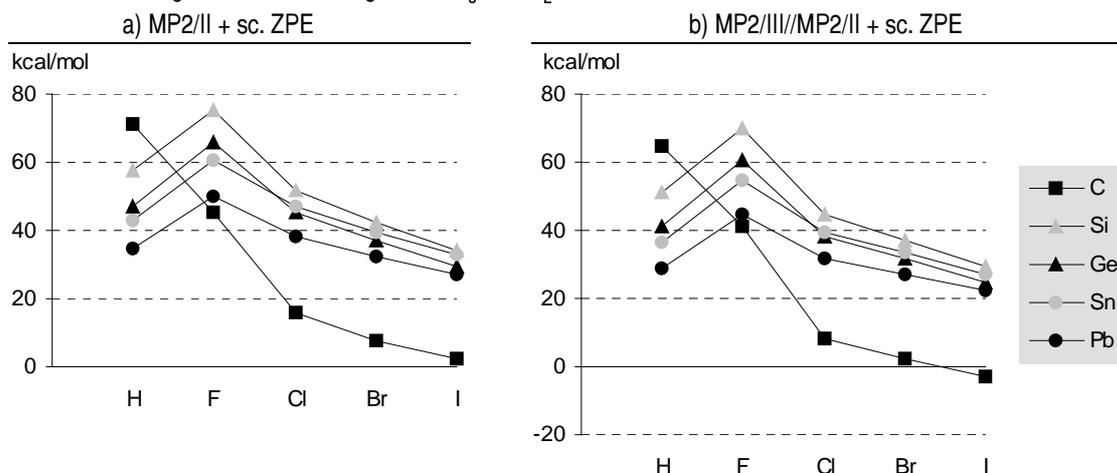
Tab. 18a: Berechnete Bindungsdissoziationsenergien für $X_3A^+ \cdot OH_2$ in kcal/mol (MP2/II). Werte in Klammern enthalten skalierte MP2/II ZPEs.

A \ X	H	F	Cl	Br	I
C	77.4 (71.0)	48.1 (45.4)	18.7 (16.1)	10.3 (7.7)	5.0 (2.4)
Si	61.5 (57.8)	77.4 (75.2)	54.0 (51.7)	44.8 (42.6)	36.3 (34.1)
Ge	50.4 (47.1)	67.8 (65.7)	47.6 (45.6)	39.1 (37.2)	31.5 (29.6)
Sn	45.4 (42.8)	62.7 (60.8)	48.5 (46.8)	41.2 (39.6)	34.3 (32.7)
Pb	36.9 (34.5)	51.7 (49.8)	39.8 (38.3)	33.8 (32.4)	28.3 (27.0)

Tab. 18b: Berechnete (MP2/III//MP2/II) Bindungsdissoziationsenergien für $X_3A^+ \cdot OH_2$ in kcal/mol. Werte in Klammern enthalten skalierte ZPEs (MP2/II).

A \ X	H	F	Cl	Br	I
C	71.3 (64.8)	43.7 (41.1)	10.9 (8.3)	4.9 (2.3)	-0.6 (-3.2)
Si	54.7 (51.0)	72.4 (70.3)	46.8 (44.6)	39.2 (37.0)	31.3 (29.2)
Ge	44.5 (41.2)	62.7 (60.6)	40.4 (38.4)	33.6 (31.7)	26.6 (24.7)
Sn	38.9 (36.3)	56.7 (54.8)	40.8 (39.2)	35.0 (33.4)	28.9 (27.3)
Pb	31.4 (29.0)	46.4 (44.5)	33.2 (31.6)	28.6 (27.1)	23.8 (22.4)

Abb. 13: Bindungsdissoziationsenergien von $X_3A^+ \cdot OH_2$ in kcal/mol.



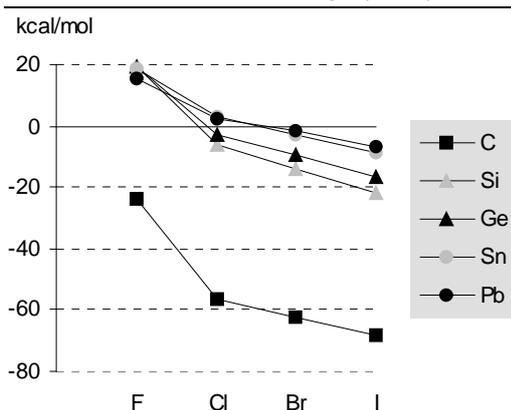
Der Vergleich der mit MP2/II und MP2/III//MP2/II berechneten BDEs zeigt keine qualitativen Unterschiede. Die Trends sind gleich und die mit MP2/III//MP2/II berechneten BDEs sind um 4-8 kcal/mol kleiner als auf MP2/II-Niveau.

Die Differenz der BDEs der Wasser-Komplexe eines halogenierten Kations und des Stammkations ist ein Analogon zur Hydrid-Transferenergie und wird als Wasser-Transferenergie (WTE, Rkt. 9) bezeichnet.



Die WTE (Abb. 14) ist nicht nur von der relativen Stabilität der Kationen AH_3^+ und AX_3^+ sondern auch von der unterschiedlichen Wechselwirkung der Kationen mit Wasser abhängig. Die Paare Si/Ge und Sn/Pb zeigen sehr ähnliche Trends. Die teilweise positiven WTEs zeigen, daß die Elektronegativität eines halogenierten Kations trotz π -Donierung größer als in der Stammverbindung sein kann. Die Differenzen WTE - HTE (Abb. 12b) sind für iodhaltige Verbindungen relativ klein (+1 bis -7 kcal/mol) und werden zu den fluorhaltigen Verbindungen hin größer (-16 bis -52 kcal/mol). Die Unterschiede zwischen WTE und HTE nehmen im Allgemeinen vom Iod zum Fluor und vom Kohlenstoff zum Blei zu.

Abb. 14: Wasser-Transferenergie (Rkt. 9) von Komplexen $\text{X}_3\text{A}^+-\text{OH}_2$ in kcal/mol (MP2/III/MP2/II + sc. ZPE).

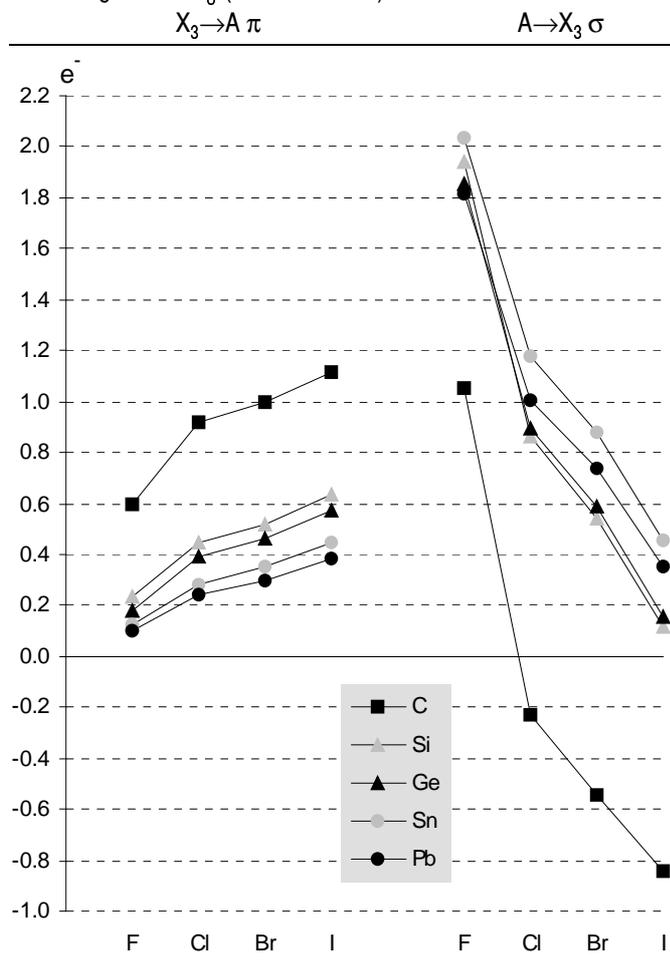


Elektronische Struktur

In Tab. 19b sind die Ergebnisse der NBO-Analyse und die daraus berechneten Donierungen (S. 39) zusammengefaßt. $\text{X} \rightarrow \text{A}$ π - und $\text{A} \rightarrow \text{X}$ σ -Donierung zeigen gegenläufige Trends (Abb. 15). In der Matrix der $\text{X} \rightarrow \text{A}$ π -Donierungen steigen die Werte vom Fluor zum Iod und sinken vom Kohlenstoff zum Blei, während die $\text{A} \rightarrow \text{X}$ σ -Donierungen vom Fluor zum Iod sinken und vom Kohlenstoff zu den höheren Homologen steigen. Kohlenstoff ist gegenüber Cl...I nicht nur π - sondern auch σ -Akzeptor. Entgegen dem allgemeinen Trend sind die $\text{A} \rightarrow \text{X}$ σ -Donierungen für Blei niedriger als die für Zinn und die für Germanium kleiner oder gleich denen für Silizium. Die $\text{A} \rightarrow \text{X}$ σ - bzw. $\text{X} \rightarrow \text{A}$ π -Donierungen sind mit Fluor als Zentralatom deutlich ähnlicher als mit Cl...I. Die Donierungen für Kohlenstoff unterscheiden sich deutlich von denen für Si...Pb. Si/Ge und Sn/Pb haben fast gleiche Trends. In den

Iodiden von Silizium und Germanium ist die $A \rightarrow X$ σ -Donierung kleiner als die $X \rightarrow A$ π -Donierung, so daß die Iodatome positive Partialladungen tragen.

Abb. 15: Donierungen^a in AX_3^+ (MP2/III//MP2/II):



^a Summe der $A \rightarrow X$ bzw. $X \rightarrow A$ Donierungen.

Die Halogene haben meist negative Partialladungen, die vom Fluor zum Iod abnehmen oder positiv werden und vom Kohlenstoff zu den höheren Homologen negativer werden (Tab. 19b). Für die Zentralatome beobachtet man komplementäre Trends: Die meist positive Partialladung nimmt vom Fluor zum Iod ab und vom Kohlenstoff zu den höheren Homologen zu. Die Änderung der Partialladung $q(A)$ mit den Halogenen nimmt vom Kohlenstoff zu den höheren Homologen ab. Man erkennt die Paare Si/Ge und Sn/Pb, die in den Fluoriden fast gleiche Partialladungen haben. Der Unterschied zwischen den Paaren nimmt zu den Iodiden hin zu, bleibt aber deutlich kleiner als der zu den analogen Kohlenstoffverbindungen.

4 Halogenverbindungen von Elementen der 3. Hauptgruppe und isoelektronische...

Tab. 19a: Partialladungen q der Kationen AX_3^+ , p_π -Populationen an A und σ -Donierung $A \rightarrow X_3$ in e^- (MP2/II).

AX	q(A)					$p_\pi(A) = X_3 \rightarrow A \pi\text{-Don.}^a$				
	H	F	Cl	Br	I	H	F	Cl	Br	I
C	0.27	1.55	-0.17	-0.53	-0.90	0.01	0.60	0.91	0.98	1.05
Si	1.43	2.64	1.54	1.15	0.58	0.01	0.26	0.44	0.52	0.63
Ge	1.37	2.52	1.57	1.20	0.65	0.01	0.23	0.38	0.46	0.57
Sn	1.63	2.70	1.97	1.61	1.09	0.01	0.18	0.28	0.35	0.45
Pb	1.51	2.49	1.88	1.54	1.07	0.01	0.16	0.23	0.30	0.38

AX	q(X)					$A \rightarrow X_3 \sigma\text{-Don.}^a$				
	H	F	Cl	Br	I	H	F	Cl	Br	I
C	0.25	-0.18	0.39	0.51	0.63	-0.73	1.15	-0.26	-0.55	-0.85
Si	-0.14	-0.55	-0.18	-0.05	0.14	0.44	1.90	0.98	0.67	0.21
Ge	-0.12	-0.51	-0.19	-0.07	0.12	0.37	1.75	0.95	0.66	0.22
Sn	-0.21	-0.57	-0.32	-0.20	-0.03	0.64	1.88	1.25	0.96	0.54
Pb	-0.17	-0.50	-0.29	-0.18	-0.02	0.51	1.65	1.11	0.84	0.45

^a Summe der $X \rightarrow A$ bzw. $A \rightarrow X$ Donierungen

Tab. 19b: Partialladungen q der Kationen AX_3^+ , p_π -Populationen an A und σ -Donierung $A \rightarrow X_3$ in e^- (MP2/III//MP2/II).

AX	q(A)					$p_\pi(A) = X_3 \rightarrow A \pi\text{-Don.}^a$				
	H	F	Cl	Br	I	H	F	Cl	Br	I
C	0.34	1.46	-0.15	-0.54	-0.95	0.01	0.59	0.92	1.00	1.11
Si	1.44	2.71	1.42	1.02	0.48	0.01	0.23	0.45	0.52	0.63
Ge	1.40	2.67	1.50	1.13	0.58	0.01	0.18	0.39	0.46	0.57
Sn	1.65	2.92	1.89	1.53	1.01	0.01	0.12	0.28	0.35	0.45
Pb	1.49	2.71	1.77	1.44	0.97	0.01	0.10	0.24	0.30	0.39

AX	q(X)					$A \rightarrow X_3 \sigma\text{-Don.}^a$				
	H	F	Cl	Br	I	H	F	Cl	Br	I
C	0.22	-0.15	0.38	0.52	0.65	-0.66	1.05	-0.23	-0.55	-0.84
Si	-0.15	-0.57	-0.14	-0.01	0.17	0.44	1.94	0.86	0.54	0.11
Ge	-0.13	-0.56	-0.17	-0.04	0.14	0.40	1.86	0.89	0.59	0.15
Sn	-0.22	-0.64	-0.30	-0.18	0.00	0.65	2.04	1.18	0.88	0.46
Pb	-0.16	-0.57	-0.26	-0.15	0.01	0.49	1.81	1.01	0.74	0.36

^a Summe der $X \rightarrow A$ bzw. $A \rightarrow X$ Donierungen

Tab. 19c: Partialladungen q der Kationen AX_3^+ , p_π -Populationen an A und σ -Donierung $A \rightarrow X_3$ in e^- (QCISD/III//MP2/II).

AX	q(A)					$p_\pi(A) = X_3 \rightarrow A \pi\text{-Don.}^a$				
	H	F	Cl	Br	I	H	F	Cl	Br	I
C	0.35	1.48	-0.12	-0.51	-0.89	0.02	0.56	0.86	0.91	0.97
Si	1.42	2.72	1.41	1.01	0.48	0.01	0.23	0.44	0.51	0.61
Ge	1.39	2.67	1.49	1.11	0.57	0.01	0.18	0.38	0.45	0.55
Sn	1.63	2.91	1.87	1.51	0.99	0.01	0.12	0.28	0.35	0.44
Pb	1.48	2.70	1.74	1.41	0.95	0.01	0.11	0.24	0.29	0.38

AX	q(X)					$A \rightarrow X_3 \sigma\text{-Don.}^a$				
	H	F	Cl	Br	I	H	F	Cl	Br	I
C	0.22	-0.16	0.37	0.50	0.63	-0.64	1.04	-0.26	-0.59	-0.92
Si	-0.14	-0.57	-0.14	-0.01	0.17	0.43	1.94	0.85	0.52	0.09
Ge	-0.13	-0.56	-0.16	-0.04	0.14	0.40	1.85	0.87	0.56	0.12
Sn	-0.21	-0.64	-0.29	-0.17	0.01	0.64	2.03	1.15	0.85	0.43
Pb	-0.16	-0.57	-0.25	-0.14	0.02	0.49	1.81	0.98	0.71	0.32

^a Summe der $X \rightarrow A$ bzw. $A \rightarrow X$ Donierungen

Der Vergleich der Daten in Tab. 19a mit den Daten in Tab. 19b zeigt den Effekt der Basissatzvergrößerung von Basissatz II^[36] auf Basissatz III^[39] (diffuse Funktionen für alle Atome und Polarisationsfunktionen auch am Wasserstoff). Die $X_3 \rightarrow A$ π -Donierung sinkt in den fluorhaltigen Kationen von Si...Pb um 0.03 bis 0.06 e^- und bleibt für die Kationen mit Cl...I fast gleich. Die $X_3 \rightarrow A$ π -Donierung zum Kohlenstoff ist mit Fluor und Chlor fast unverändert und steigt mit Brom und Iod um 0.02 bzw. 0.06 e^- . Die $A \rightarrow X_3$ σ -Donierung steigt für die Fluoride von Si...Pb um 0.04 bis 0.17 e^- , während sie für die anderen Halogenide um 0.05 bis 0.13 e^- sinkt. Die $A \rightarrow X_3$ σ -Donierung zum Wasserstoff ändert sich um -0.02 bis +0.04 e^- . Die $A \rightarrow X_3$ σ -Donierung steigt im CH_3^+ um 0.08 e^- , sinkt im CF_3^+ um 0.10 e^- und ändert sich mit Cl...I kaum.

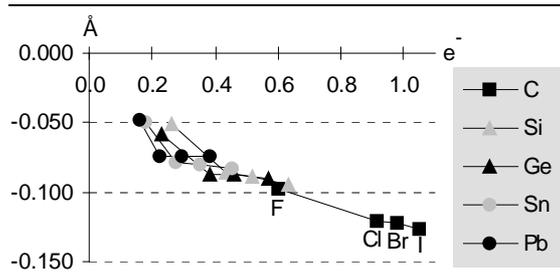
Der Vergleich der Daten in Tab. 19b und Tab. 19c zeigt den Einfluß der verbesserten Berücksichtigung der Korrelation auf die mit Basissatz III berechnete elektronische Struktur. Die $X_3 \rightarrow A$ π -Donierung zu Si...Pb ist fast unverändert, während sie in den kohlenstoffhaltigen Kationen stark sinkt (-0.03 e^- in CF_3^+ bis -0.15 e^- in Cl_3^+). Die $A \rightarrow X_3$ σ -Donierung ändert sich in den wasserstoff- und fluorhaltigen Kationen kaum. Sie sinkt in den Kationen mit Si...Pb und Cl...I um weniger als 0.03 e^- und in CBr_3^+ und Cl_3^+ um 0.05 bzw. 0.08 e^- .

Die Vergrößerung des Basissatzes führt für die Kationen mit Si...Pb und alle fluorhaltigen Kationen zu größeren Änderungen der elektronischen Struktur, während die bessere Berücksichtigung der Korrelation die größten Auswirkungen auf kohlenstoffhaltige Kationen hat.

Interpretation

Bei der Bildung der Kationen AX_3^+ aus AHX_3 durch Hydrid-Abspaltung wird $X \rightarrow A$ π -Donierung vom Halogen zum Zentralatom ermöglicht, weil das formal leere p-Orbital des Zentralatoms nicht mehr für die AH-Bindung benötigt wird. Außerdem gibt das AX_3 -Fragment Elektronen ab und wird zum Kation. Dadurch sollten die AX- σ -Bindungen stärker zum Zentralatom polarisiert werden. Als Folge der Konjugation sollte sich die negative Hyperkonjugation aus den Halogen-p-Orbitalen in die AX- σ^* -Bindungen verringern. Beide Effekte verkürzen die AX-Bindungen (Abb. 11, S. 58). In Abb. 16 ist die Verkürzung Δr_{AX} der AX-Bindungen als Folge der Hydrid-Abspaltung gegen die $X \rightarrow A$ π -Donierung in den Kationen AX_3^+ aufgetragen. Man erkennt eine Korrelation zwischen Δr und π -Donierung, aber die seitliche Streuung der Kurven für Si...Pb und die fehlende Zunahme der Bindungsverkürzung bei steigender π -Donierung zum Blei zeigen, daß Δr_{AX} auch anderen Einflüssen unterliegt.

Abb. 16: $\Delta r_{AX}(\text{AX}_3^+ - \text{AHX}_3)$ als Funktion der $\text{X}_3 \rightarrow \text{A}$ π -Donierung ^a in Kationen AX_3^+ (MP2/II). Die Reihenfolge der Halogene ist für C...Pb gleich.



^a Summe der $\text{X} \rightarrow \text{A}$ Donierungen.

Die Unterteilung der Hydrid-Transferreaktion (Rkt. 7) in Hydrid-Abspaltungsreaktionen bei konstanter Fragment-Geometrie und Planarisierungsreaktionen (Tab. 20a und b) zeigt, daß die durch Fragment-Elektronegativität (S. 40) und Ladungstrennung bestimmte Hydrid-Abspaltung energetisch dominiert. Die Hydrid-Abspaltungsenergien (HAEs) nehmen im Allgemeinen mit sinkender atomarer Elektronegativität vom Kohlenstoff zum Blei und vom Fluor zum Iod ab. Lediglich bei den Fluoriden von Silizium und Germanium ist die Reihenfolge vertauscht. Die relative Größe der HAEs der Wasserstoffverbindungen ist unterschiedlich: Für Kohlenstoff nehmen die HAEs in der Folge $\text{F} > \text{H} > \text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$ ab. Bei den höheren Homologen sind die Folgen $\text{F} > \text{Cl} > \text{H} > \text{Br} > \text{I}$ (Si, Ge) und $\text{F} > \text{Cl} > \text{Br} > \text{H} > \text{I}$ (Sn, Pb).

Tab. 20a: Hydrid-Abspaltungsenergien in kcal/mol ($\text{AHX}_3 \rightarrow \text{AX}_3^+(\text{pyr}) + \text{H}^+$, MP2/III//MP2/II)

A \ X	H	F	Cl	Br	I
C	354.1	378.6	319.7	304.4	288.5
Si	287.7	338.8	294.8	278.7	260.7
Ge	276.2	340.4	292.1	274.3	254.8
Sn	257.4	320.5	282.9	266.8	248.7
Pb	248.1	316.4	276.2	259.1	239.9

Die Planarisierungsenergien (Tab. 20b) sind wie erwartet negativ. Sie sind für Si...Pb relativ ähnlich und deutlich weniger negativ als für die Carbeniumionen. Der Betrag der Planarisierungsenergie nimmt in den Folgen $\text{F} > \text{Cl} > \text{Br} > \text{H} > \text{I}$ (C, Si), $\text{F} > \text{Cl} > \text{H} > \text{Br} > \text{I}$ (Ge, Sn) und $\text{F} > \text{H} > \text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$ (Pb) ab. Diese Trends entsprechen nicht dem, was man unter sterischen Gesichtspunkten erwartet. Sie sind also stark durch andere Faktoren beeinflusst.

Tab. 20b: Planarisierungsenergien für Kationen AX_3^+ in kcal/mol ($\text{AX}_3^+(\text{pyr}) \rightarrow \text{AX}_3^+(\text{pl})$, MP2/III//MP2/II)

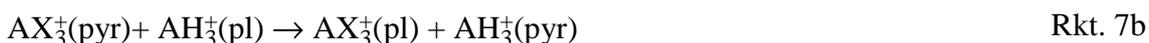
A \ X	H	F	Cl	Br	I
C	-30.0	-63.5	-43.5	-36.4	-28.5
Si	-22.5	-32.8	-28.3	-24.6	-19.1
Ge	-22.8	-31.3	-25.6	-22.1	-17.2
Sn	-20.8	-26.1	-22.5	-20.0	-16.2
Pb	-21.8	-23.2	-19.2	-17.0	-13.5

Um den Einfluß von Hydrid-Abspaltungsenergie und Planarisierungsenergie auf die Hydrid-Transferenergie (HTE) zu bestimmen, wurden relative Energien berechnet (Rkt. 7a und b, Tab. 21a und b). Da Rkt. 7 die Summe aus Rkt. 7a und Rkt. 7b ist, ist die HTE die Summe aus relativer Hydrid-Abspaltungsenergie und relativer Planarisierungsenergie. Wie die relativen Hydrid-Abspaltungsenergien der Kationen $AF_3^+(\text{pyr})$ zeigen, kann die Elektronegativität der halogenierten Fragmente trotz π -Donierung größer als die der unsubstituierten Fragmente sein. Die relativen Hydrid-Abspaltungsenergien sinken vom Fluor zum Iod um 90 (C), 86 (Ge) bzw. 72-78 (Si, Sn,Pb) kcal/mol. Die relativen Planarisierungsenergien steigen vom Fluor zum Iod um 35 (C) bzw. 10-14 kcal/mol (Si...Pb). Die Trends in den HTEs werden also durch die relativen Hydrid-Abspaltungsenergien bestimmt. Der stärkere Abfall der relativen Hydrid-Abspaltungsenergie der Kohlenstoffverbindungen vom Fluor zum Iod wird durch einen stärkeren Anstieg der relativen Planarisierungsenergien kompensiert, so daß die HTEs von C...Pb ähnliche Trends zeigen.



Tab. 21a: relative Hydrid-Abspaltungsenergien (Rkt. 7a) für Verbindungen AHX_3 in kcal/mol (MP2/III//MP2/II).

A \ X	F	Cl	Br	I
C	24.5	-34.4	-49.7	-65.6
Si	51.1	7.1	-9.1	-27.0
Ge	64.2	15.9	-1.9	-21.4
Sn	63.1	25.5	9.4	-8.7
Pb	68.3	28.1	11.0	-8.1



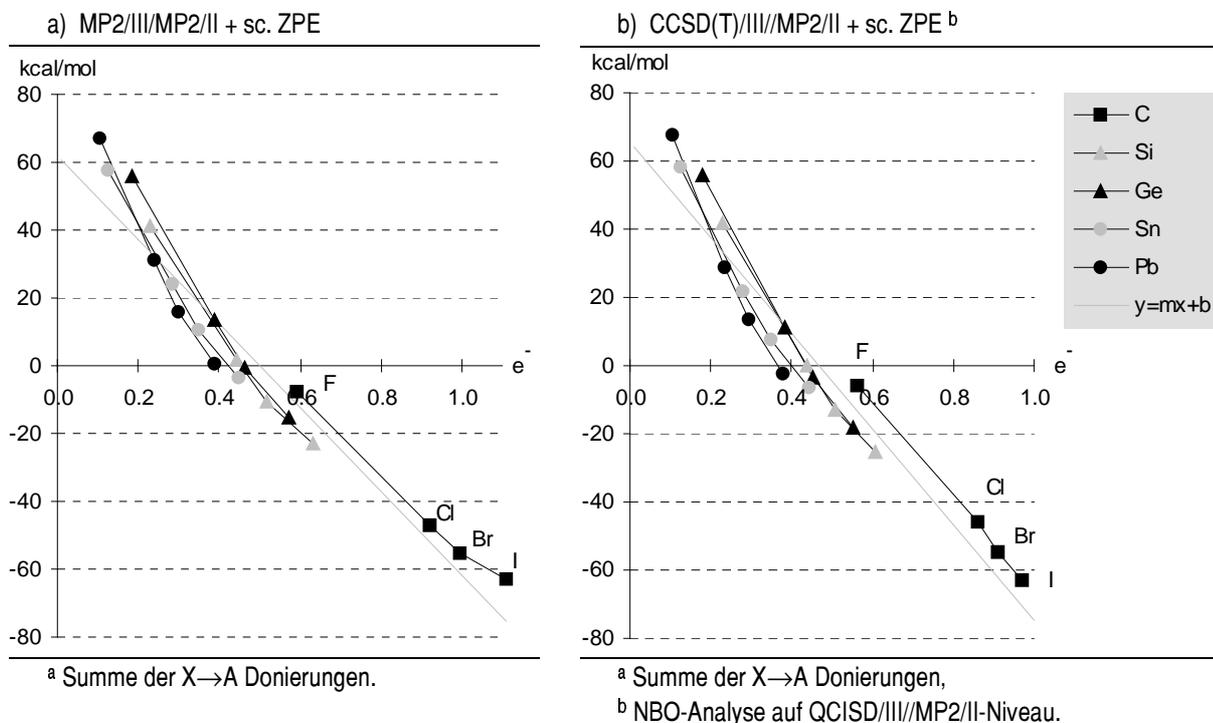
Tab. 22b: relative Planarisierungsenergien (Rkt. 7b) für Kationen AX_3^+ in kcal/mol (MP2/III//MP2/II).

A \ X	F	Cl	Br	I
C	-33.5	-13.6	-6.5	1.4
Si	-10.3	-5.8	-2.1	3.3
Ge	-8.5	-2.8	0.7	5.6
Sn	-5.4	-1.8	0.8	4.6
Pb	-1.4	2.6	4.8	8.3

Der Trend der Hydrid-Transferenergien (HTEs) wird hauptsächlich durch die Differenz der Elektronegativitäten der pyramidalen Kationen AX_3^+ und AH_3^+ bestimmt. Die Fragment-Elektronegativität der pyramidalen Kationen wird durch die Halogene mit 'σ'- und 'π'-Wechselwirkungen (S. 40) beeinflusst. Da sowohl die Differenz der Elektronegativitäten der pyramidalen Kationen als auch die $A \rightarrow X$ π -Donierung von Elektronegativität und Härte von

A und X abhängig sind, kann man eine Korrelation zwischen Hydrid-Transferenergie und A→X π-Donierung erwarten.

Abb. 17: Hydrid-Transferenergie (Rkt. 7) als Funktion der X₃→A π-Donierung^a bei Kationen AX₃⁺. Die Reihenfolge der Halogene ist für C...Pb gleich.



In Abb. 17 ist die HTE gegen die X₃→A π-Donierung aufgetragen. Die HTE wird mit zunehmender π-Donierung negativer, der Hydrid-Transfer wird also mit zunehmender π-Donierung günstiger. Die Trends für die einzelnen Zentralatome sind leicht gegeneinander versetzt und etwas gekrümmt. Die Ausgleichsgeraden der Form $y = mx + b$ wurden durch lineare Regression bestimmt.

$$\text{MP2/III:} \quad \text{HTE} = -123.66 * \pi\text{-Do.} + 62.04 \pm 9.66 \text{ kcal/mol} \quad r^2 = 0.931$$

$$\text{CCSD(T)/III:} \quad \text{HTE} = -139.95 * \pi\text{-Do.} + 65.43 \pm 9.65 \text{ kcal/mol} \quad r^2 = 0.932$$

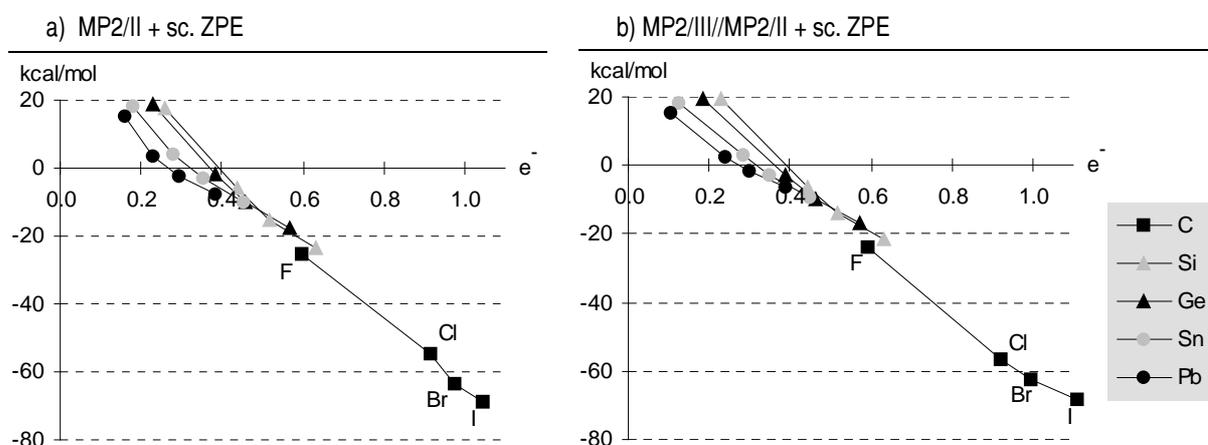
Diese Gleichung bedeutet nicht, daß die Reaktionsenergie von Rkt. 7 allein durch die π-Donierung bestimmt ist, sondern nur, daß andere Unterschiede zwischen Stammverbindungen und trihalogenierten Verbindungen mit der π-Donierung korrelieren oder konstant sind. Diese Aussage wird durch den stark von Null verschiedenen Y-Achsenabschnitt und die im Vergleich zu den Kationen AH₃⁺ erhöhte Elektronegativität von Kationen mit starker A→X σ-Donierung bekräftigt.

Reaktionsenergien der Wasser-Komplexe

Die Wasser-Transferenergie (WTE) ist ein Analogon zur Hydrid-Transferenergie (HTE) und wird isodesmisch nach Rkt. 9 bestimmt. Auch die WTE sollte hauptsächlich durch die Elektronegativitäten der Kationen AH_3^+ und AX_3^+ bestimmt werden. In Abb. 18b ist die MP2/III//MP2/II-WTE gegen die π -Donierung aufgetragen.



Abb. 18: Wasser-Transferenergie (Rkt. 9) als Funktion der $X_3 \rightarrow A$ π -Donierung bei Komplexen $X_3A^+-OH_2$. Die Reihenfolge der Halogene ist für C...Pb gleich.



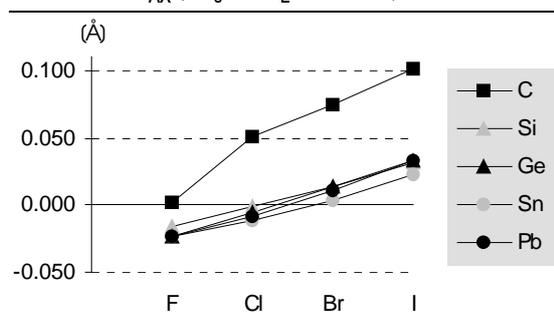
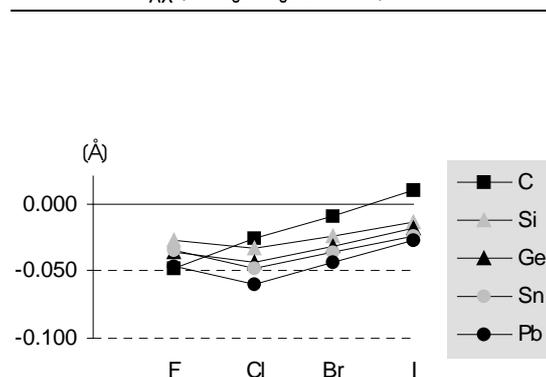
Die WTEs werden mit zunehmender $X_3 \rightarrow A$ π -Donierung günstiger. Die Kurven für Si...Pb sind leicht gegeneinander versetzt und etwas gekrümmt. Die Korrelation von WTEs und π -Donierung läßt sich auf die Elektronegativitäten von A und X zurückführen, die auch die Elektronegativität der Kationen bestimmen. Die deutlich von Null verschiedenen Y-Achsenabschnitte und die positiven WTEs der Kationen mit starker σ -Donierung zeigen, daß die WTEs nicht allein durch π -Donierung bestimmt sind.

Die WTEs sind vor allem bei den fluor- und chlorhaltigen Kationen deutlich niedriger als die HTEs. Das kann durch die im Vergleich zum Hydrid-Anion höhere Elektronegativität des freien Elektronenpaars am Sauerstoff (Tab. 1, S.35) erklärt werden, denn der Energiegewinn beim Ladungstransfer zum Kation ist proportional zum Quadrat der Elektronegativitätsdifferenz^[21]. Ein elektronegativerer Donor führt zu kleineren Elektronegativitätsdifferenzen mit den Kationen und zu geringerer Abhängigkeit der Donor-Transferenergie von der Elektronegativität des Kations.

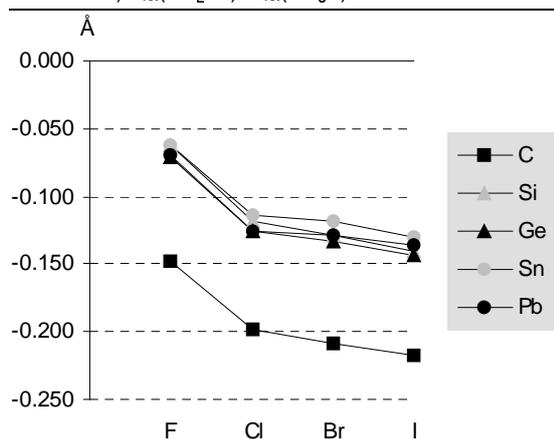
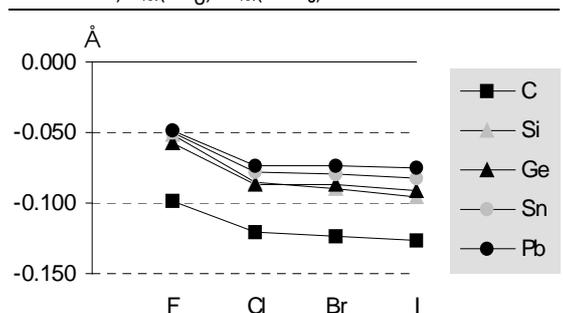
4.4 Vergleich von mono- und trihalogenierten Kationen $AH_{3-n}X_n^+$

Geometrie

Der Vergleich der AX-Bindungslängen in den mono- und trihalogenierten Kationen (Abb. 19a) zeigt für Si...Pb sehr ähnliche Trends. Die AX-Bindungen sind in den Brom- und Iodsubstituierten Kationen AX_3^+ länger und in den Fluor- und Chlorsubstituierten Kationen kürzer als in den monohalogenierten Kationen. Die CX Bindungen für Cl...I sind in den Kationen CX_3^+ wesentlich länger als in CH_2X^+ . Die Sonderstellung der leichten Elemente zeigt sich darin, daß der Einfluß des Halogens auf die CX-Bindungslängen besonders groß und der Einfluß des Zentralatoms auf die AF-Bindungslängen besonders klein ist.

Abb. 19a: $\Delta r_{AX} (AX_3^+ - AH_2X^+, MP2/II)$ Abb. 19b: $\Delta r_{AX} (AHX_3 - AH_3X, MP2/II)$ 

In trihalogenierten Neutralverbindungen sind die AX-Bindungen meist kürzer als im monohalogenierten Äquivalent (Abb. 19b). Die Unterschiede sind kleiner als in den Kationen. Für Si...Pb sind die Trends ähnlich: Die Differenz der AX-Bindungslängen steigt vom Fluor zum Chlor und nimmt zum Iod hin wieder ab. Die Differenz nimmt vom Silizium zum Blei zu. In Kohlenstoffverbindungen nimmt die Differenz der Bindungslängen vom Fluor zum Iod ab.

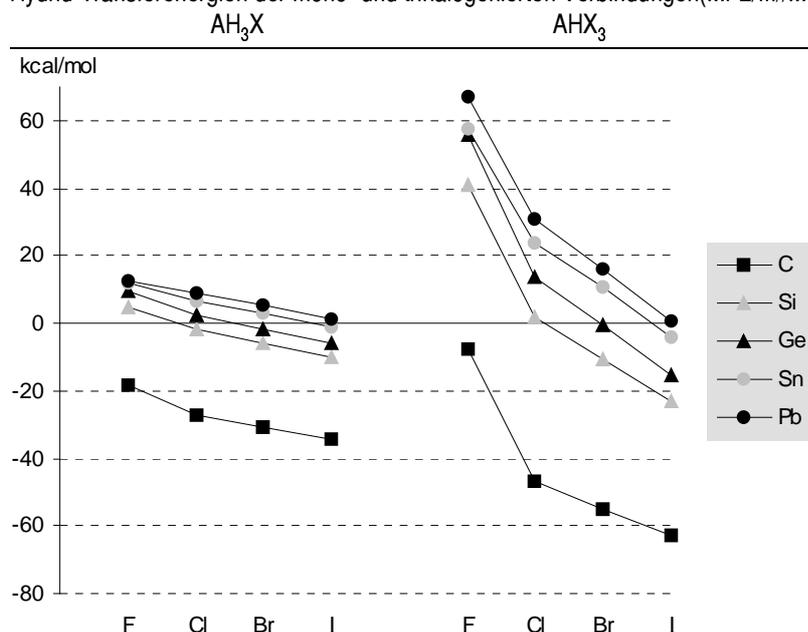
Abb. 20: Verkürzung Δr_{AX} der AX-Bindungen in Å (MP2/II):a) $r_{AX}(AH_2X^+) - r_{AX}(AH_3X)$ b) $r_{AX}(AX_3^+) - r_{AX}(AHX_3)$ 

Die Trends für die Hydrid-Abspaltung aus trihalogenierten Verbindungen (Abb. 20b) sind den Trends für die Abspaltung aus monohalogenierten Verbindungen (Abb. 20a) sehr ähnlich, aber die Bindungsverkürzung ist in trihalogenierte Verbindungen deutlich kleiner ($\sim 2/3$). Die Trends für Si...Pb sind einheitlicher als bei den monohalogenierten Verbindungen.

Vergleich der Hydrid-Transferenergien von mono- und trihalogenierten Verbindungen

Die Hydrid-Transferenergien (HTEs) von mono- und trihalogenierten Verbindungen zeigen gleiche allgemeine Trends. Die HTEs der Carbeniumionen sind deutlich niedriger als die der Kationen mit Si...Pb. Die Paare Si/Ge und Sn/Pb sind unabhängig vom Halogenierungsgrad nur andeutungsweise zu erkennen. Die HTEs der trihalogenierten Verbindungen sind erwartungsgemäß stärker von der Art der Halogenatome abhängig. Die HTEs der trifluorierten Verbindungen weichen stärker vom Trend der Verbindungen mit Cl...I ab als die der monofluorierten Verbindungen. Auch die Abhängigkeit der HTEs vom Zentralatom wird etwas größer.

Abb. 21: Hydrid-Transferenergien der mono- und trihalogenierten Verbindungen (MP2/III/MP2/II + sc. ZPE):



Für die weniger elektronegativen Halogene Cl...I ergibt sich durch lineare Regression:

$$\text{MP2/III, Cl...I: } \text{HTE}(\text{AHX}_3) = 1.90 * \text{HTE}(\text{AH}_3\text{X}) \pm 6.4 \text{ kcal/mol} \quad r^2 = 0.95$$

$$\text{CCSD(T)/III, Cl...I: } \text{HTE}(\text{AHX}_3) = 1.73 * \text{HTE}(\text{AH}_3\text{X}) \pm 6.8 \text{ kcal/mol} \quad r^2 = 0.94$$

Der Einfluß der Halogenatome auf die HTEs der Verbindungen ist also nicht additiv. Wenn man die fluorhaltigen Verbindungen mit einbezieht, verschlechtern sich der Korrelationskoeffizient und der Standardfehler des HTE-Erwartungswertes auf $r^2 = 0.73$ und 18.7 kcal/mol (MP2/III) bzw. $r^2 = 0.70$ und 19.8 kcal/mol (CCSD(T)/III).

Elektronische Struktur

$X \rightarrow A$ π - und $A \rightarrow X$ σ -Donierung in mono- (Abb. 6) und trihalogenierten Kationen (Abb. 15) zeigen ähnliche Trends. In den trihalogenierten Kationen ist die Paarbildung Sn/Pb schwächer als bei den $A \leftrightarrow X$ Donierungen und stärker als bei der $A \rightarrow H_2X$ σ -Donierung der monohalogenierten Kationen. In mono- und trihalogenierten Kationen ist die σ -Donierung des Zinns stärker als die des Bleis.

Abb. 6: Donierungen in H_2AX^+ (MP2/III//MP2/II):

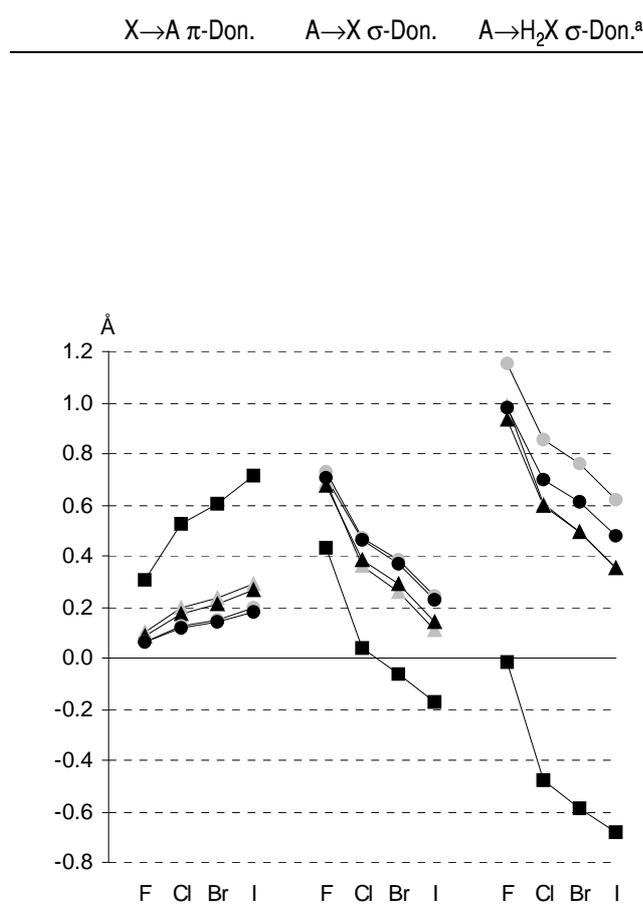
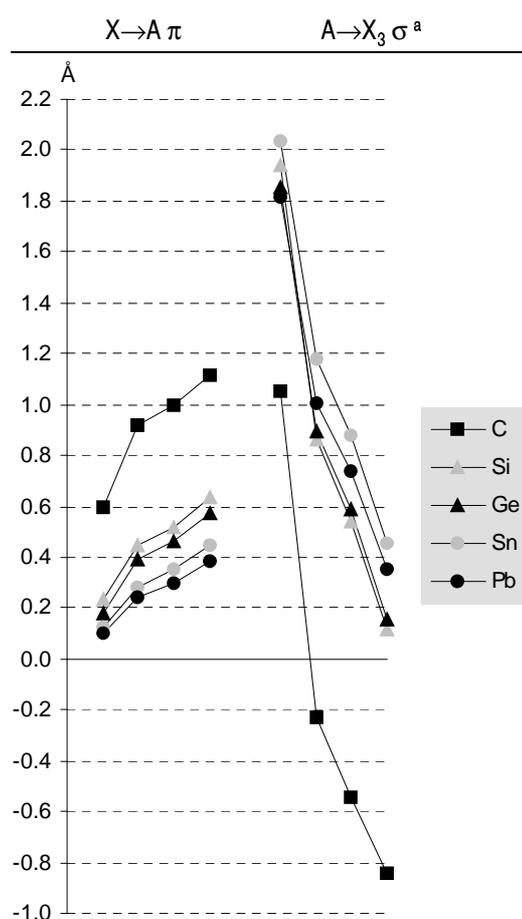


Abb. 15: Donierungen a in AX_3^+ (MP2/III//MP2/II).



^a Summe der $A \rightarrow X$ und $A \rightarrow H$ Donierungen.

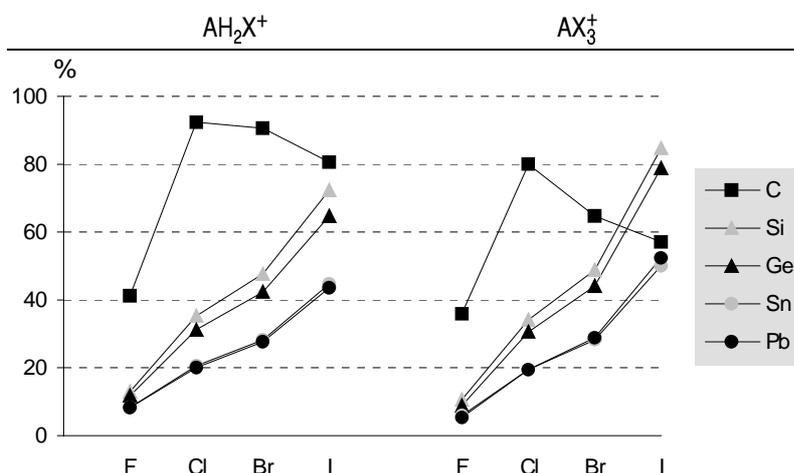
Die $X_n \rightarrow A$ π -Donierung ist in den trihalogenierten Kationen von Si...Pb mit Cl...I etwa 2.2 mal so groß und in den entsprechenden Fluoriden etwa doppelt so groß wie in den monohalogenierten Kationen. Bei den Carbokationen nimmt das Verhältnis vom Fluor (doppelt so groß) zum Iod ($1\frac{1}{2}$ mal so groß) ab. Das andere Verhalten der Carbokationen lässt sich durch einen Sättigungseffekt erklären: Da Kohlenstoff etwa 2 V elektronegativer als seine höheren Homologen ist, ist die $X_n \rightarrow A$ π -Donierung von den nur wenig elektronegativeren und weicheren Halogenen Cl...I deutlich höher ($0.53 \dots 0.71 e^-$) als in den Kat-

ionen mit Si...Pb ($0.12...0.29 e^-$). In den trihalogenierten Carbokationen begrenzt die Härte des Kohlenstoffs die Aufnahme von π -Elektronen auf etwa ein Elektron ($0.92...1.11 e^-$).

Die $A \rightarrow X_n$ σ -Donierung ist bei den trifluorierten Kationen von Si...Pb etwa $2^{3/4}$ und bei den triiodierten Kationen etwa $1^{1/2}$ mal so groß wie in den monohalogenierten Kationen. Die Zahlen für die σ -Donierung bei den Carbokationen sind nicht aussagekräftig, weil die Werte der monohalogenierten Kationen (besonders für Chlor und Brom) zu dicht bei Null liegen. Weder die π - noch die σ -Donierungen verdreifachen sich beim Übergang von mono- zu trihalogenierten Kationen, so daß die Donierungen jedes einzelnen Halogenatoms kleiner werden.

Während sich die $X_n \rightarrow A$ π -Donierungen beim Übergang von mono- zu trihalogenierten Kationen von Si...Pb unabhängig vom Halogen etwa verdoppeln, wächst die $A \rightarrow X_n$ σ -Donierung bei den Fluoriden auf das $2^{3/4}$ -fache aber bei den Iodiden nur auf das $1^{1/2}$ -fache. Die $A \rightarrow X$ σ -Donierung bleibt also bei den Fluoriden fast gleich und sinkt bei den Iodiden auf etwa die Hälfte. Die Ursache liegt in der Substitution der Wasserstoffatome durch unterschiedliche Halogene: Fluor ist etwa 3.2 V elektronegativer als Wasserstoff, aber die Differenz wird vom Chlor (1.1 V) zum Brom (0.4 V) kleiner und Iod (-0.4 V) ist sogar weniger elektronegativer als Wasserstoff. Weil Fluor etwa 6 V elektronegativer als Si...Pb ist, ist die $F \rightarrow A$ π -Donierung gering und fast unabhängig von der Zahl der Fluoratome. Deshalb ist die Elektronegativität der Fluoratome in mono- und trihalogenierten Kationen fast gleich und die $A \rightarrow F$ σ -Donierung wird durch die Härte des Fluors begrenzt. Da Iod und Wasserstoff von ähnlicher Elektronegativität sind, sind die $A \rightarrow I$ und $A \rightarrow H$ σ -Donierungen etwa gleich. Beim Übergang von mono- zu trihalogenierten Kationen sinkt aber die $I \rightarrow A$ π -Donierung um $0.05...0.1 e^-$. Als Folge sinkt die Elektronegativität der Iodatome und die $A \rightarrow I$ σ -Donierung wird um etwa $0.1 e^-$ kleiner, was zu einer Halbierung der ohnehin kleinen $A \rightarrow I$ σ -Donierungen führt.

Abb. 22: Anteil der $X_n \rightarrow A$ π -Donierung an der Summe aus $X_n \rightarrow A$ π - und $A \rightarrow X_n$ σ -Donierung in %. (MP2/III//MP2/II)



Der Anteil der π -Donierung (Abb. 22) ändert sich kaum. In den triiodierten Kationen von Si...Pb ist der Anteil der π -Donierung etwas größer als in den monoiodierten Kationen, während er in den trifluorierten Verbindungen etwas kleiner ist. Der Knick in den Kurven für Kohlenstoff liegt an der Umkehr der σ -Donierung: Im Gegensatz zur positiven C \rightarrow F Donierung hat die C \rightarrow X σ -Donierung für Chlor einen kleinen und für Iod einen größeren negativen Wert. Die Paare Si/Ge und Sn/Pb sind sich sehr ähnlich.

Interpretation

In Abb. 7 und Abb. 16 sind die Verkürzungen Δr_{AX} der AX-Bindungen bei der Hydrid-Abspaltung gegen die X \rightarrow A π -Donierung aufgetragen. Die Trends sind ähnlich, aber die Bindungsverkürzung zeigt keine lineare Abhängigkeit von der π -Donierung. Insbesondere ändert sich die Bindungsverkürzung bei den trihalogenierten Verbindungen mit Si...Pb und Cl...I trotz zunehmender π -Donierung kaum.

Abb. 7: Δr_{AX} ($AH_2X^+ - AH_3X$) gegen X \rightarrow A π -Donierung in Kationen AH_2X^+ (MP2/II). Die Reihenfolge der Halogene ist für C...Pb gleich.

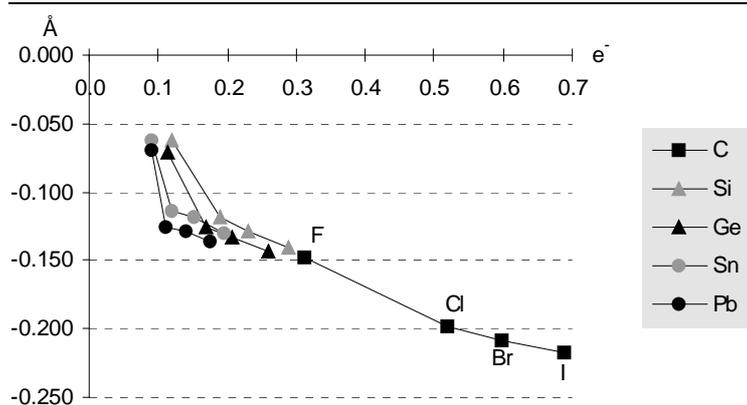
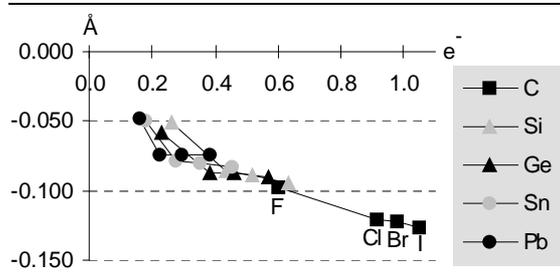


Abb. 16: Δr_{AX} ($AX_3^+ - AHX_3$) als Funktion der X $_3\rightarrow$ A π -Donierung^a in Kationen AX_3^+ (MP2/II). Die Reihenfolge der Halogene ist für C...Pb gleich.



^a Summe der X \rightarrow A Donierungen.

In den trihalogenierten Neutralverbindungen sind die AX-Bindungen kürzer als in den monohalogenierten Neutralverbindungen. Die Verkürzung wird vom Iod zu den leichteren Homologen stärker. Die Ursache könnte eine weniger kovalente AX-Bindung in den

monohalogenierten Verbindungen sein, da dort mehr AH-Bindungen als Donoren zur Verfügung stehen. Dieser Effekt könnte auch erklären, weshalb die AF- und ACl-Bindungen trotz geringerer $X \rightarrow A$ π -Donierung in den trihalogenierten Kationen kürzer als in den monohalogenierten Kationen sind.

In Abb. 8 und Abb. 17 sind die Hydrid-Transferenergien der mono- und trihalogenierten Verbindungen gegen die $X_n \rightarrow A$ π -Donierung in den Kationen aufgetragen. Die Korrelation ist bei den monohalogenierten Verbindungen etwas besser als bei den trihalogenierten Verbindungen, aber die Ausgleichsgeraden haben unterschiedliche Steigungen und Y-Achsenabschnitte. Das zeigt, daß die HTEs nicht allein durch die π -Donierung bestimmt sind.

Abb. 8: Hydrid-Transferenergie (Rkt. 6) für Verbindungen AH_3X gegen $X \rightarrow A$ π -Donierung bei Kationen AH_2X^+ (MP2/III//MP2/II + sc. ZPE). Die Reihenfolge der Halogene ist für C...Pb gleich.

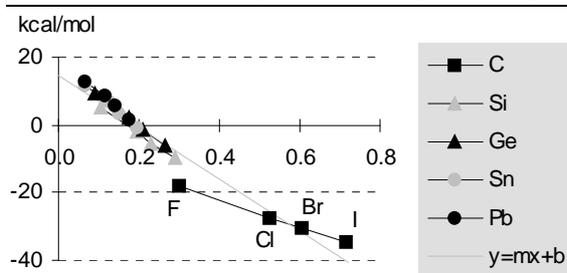
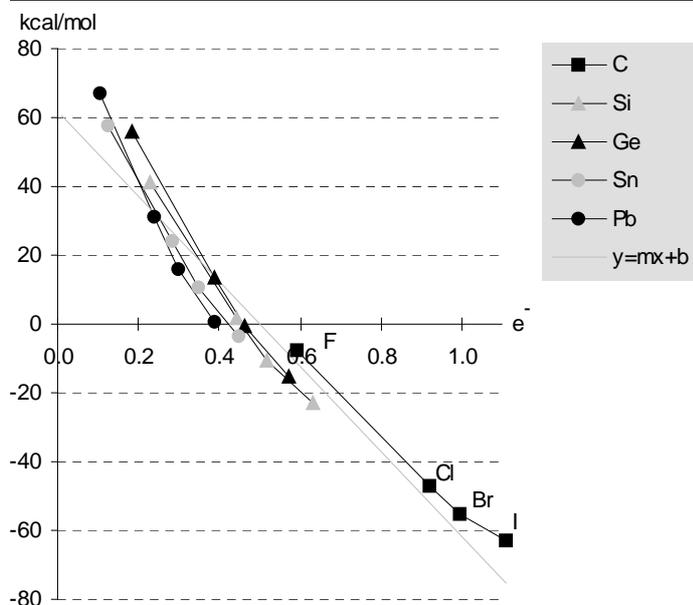


Abb. 17: Hydrid-Transferenergie (Rkt. 7) für Verbindungen AHX_3 als Funktion der $X_3 \rightarrow A$ π -Donierung^a bei Kationen AX_3^+ (MP2/III//MP2/II + sc. ZPE). Die Reihenfolge der Halogene ist für C...Pb gleich.

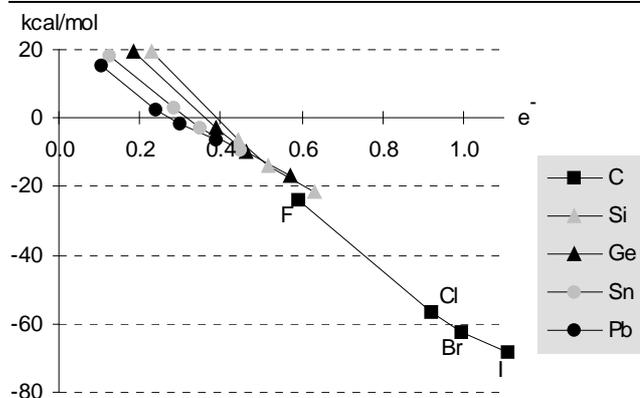


Wie in den vorigen Kapiteln gezeigt wurde, werden die HTEs von mono- und trihalogenierten Verbindungen durch die Elektronegativitäten der Kationen bestimmt. Die Korrelation von π -Donierung und HTEs ist aber kein Zufall, weil sowohl die π -Donierung als auch die

Elektronegativität der Kationen durch die atomaren Elektronegativitäten bestimmt werden. Die Korrelation von HTEs und Elektronegativität der Kationen macht auch die unterschiedlichen Abhängigkeit der HTEs von der π -Donierung in mono- und trihalogenierten Kationen verständlich, da die Elektronegativität der Kationen von den π - und σ -Wechselwirkungen des Zentralatoms mit unterschiedlich elektronegativen Atomen (Wasserstoff oder Halogene) bestimmt wird.

Die Wasser-Transferenergien (WTEs) der Komplexe $X_3A^+-OH_2$ werden – wie die HTEs – durch die Elektronegativitäten der Kationen bestimmt und zeigen ebenfalls eine Korrelation mit der $X \rightarrow A$ π -Donierung in den Kationen (Abb. 18). Die WTEs sind vor allem bei den fluor- und chlorhaltigen Kationen deutlich niedriger als die HTEs. Das kann durch die im Vergleich zum Hydrid-Anion höhere Elektronegativität des freien Elektronenpaars am Sauerstoff (Tab. 1, S.35) erklärt werden, denn der Energiegewinn beim Ladungstransfer zum Kation ist proportional zum Quadrat der Elektronegativitätsdifferenz^[21]. Ein elektronegativerer Donor führt zu kleineren Elektronegativitätsdifferenzen mit den Kationen und zu geringerer Abhängigkeit der Donor-Transferenergie von der Elektronegativität des Kations.

Abb. 18: Wasser-Transferenergie der Komplexe $X_3A^+-OH_2$ (Rkt. 9) als Funktion der $X_3 \rightarrow A$ π -Donierung in den Kationen AX_3^+ (MP2/III//MP2/II + sc. ZPE). Die Reihenfolge der Halogene ist für C...Pb gleich.



Zusammenfassung

Die Hydrid- und Wasser-Transferenergien (HTEs, WTEs) steigen vom Fluor zum Iod und vom Kohlenstoff zum Blei. Der Anstieg ist bei den trihalogenierten Verbindungen deutlich größer. Die Transferreaktionen zur Bildung halogenierter Kationen sind mit Kohlenstoff als Zentralatom exotherm. Die Transferreaktionen der höheren Homologen sind nur mit weniger elektronegativen Halogenen exotherm. Die halogenierten Kationen werden durch den harten Donor Wasser stärker begünstigt als durch das weichere Hydrid-Anion.

Die Analyse der elektronischen Struktur der Kationen zeigt, daß die $X \rightarrow A$ π -Donierung vom Fluor zum Iod zunimmt während die $A \rightarrow X$ σ -Donierung sinkt. In den Carbeniumionen sind Chlor, Brom und Iod π - **und** σ -Donoren. Die $A \rightarrow X_n$ σ - und $X_n \rightarrow A$ π -Donierungen sind in den trihalogenierten Kationen $1^{1/2}$ bis $2^{3/4}$ mal so groß wie in den monohalogenierten Kationen. Die $A \rightarrow X_3$ σ -Donierung ist mit $X = I$ etwas kleiner und mit $X = F$ etwa $0.8 e^-$ größer als die $A \rightarrow H_2X$ σ -Donierung.

HTEs und WTEs werden durch die unterschiedlichen Elektronegativitäten der Kationen bestimmt. Die halogenierten Kationen können trotz $X \rightarrow A$ π -Donierung elektronegativer als die unsubstituierten Kationen sein. Die Korrelation der Transferenergien mit der π -Donierung ist deutlich sichtbar, aber für monohalogenierte Verbindungen, trihalogenierte Verbindungen und Komplexe $X_3A^+ \cdot OH_2$ unterschiedlich.

Bei der Hydrid-Abspaltung aus mono- und trihalogenierten Verbindungen $AH_{4-n}X_n$ verkürzen sich die AX-Bindungen, weil im Kation $X \rightarrow A$ π -Donierung zu einer partiellen Doppelbindung führt. Die Korrelation der Bindungsverkürzung mit der π -Donierung ist nur grob, weil die erhebliche Elektronenabgabe bei der Hydrid-Abspaltung vermutlich auch zu Änderungen der σ -Bindungen führt.

4.5 Verbindungen H₂EX mit E = B...Tl und X = F...I

Geometrien

In Tab. 23 und Tab. 24 werden die berechneten Bindungslängen der Verbindungen EH₂X und EH₃X⁻ zusammengefaßt. Wie erwartet nehmen die EX- und EH-Bindungslängen im allgemeinen mit zunehmendem Kovalenzradius der beteiligten Atome, also in der Reihenfolge B<Al<Ga<In<Tl bzw. F<Cl<Br<I zu.

Entgegen diesem Trend ist die TlF-Bindung im TlH₂F kürzer als die InF-Bindung im InH₂F. Die EH-Bindungen sind mit Ga kürzer als mit Al und mit Tl kürzer als mit In. Die EH-Bindungslänge zeigt in den Verbindungen EH₂X eine schwache Abhängigkeit ($|\Delta r_{\text{A-H}}(\text{X})| \leq 0.016 \text{ \AA}$) vom Halogenatom, die mit Thallium deutlich größer als bei den leichteren Homologen ist.

In den Anionen EH₃X⁻ sind die EH-Bindungen mit Thallium kürzer als mit In und in den Galliumhalogeniden mit X = Cl...I kürzer als in den Aluminiumhalogeniden. Die EH-Bindungslänge ändert sich stärker mit den Halogenen ($|\Delta r_{\text{A-H}}(\text{X})| \leq 0.043 \text{ \AA}$). Die größten Änderungen finden beim Übergang von Fluor zu Chlor statt.

Tab. 23: EX- und EH-Bindungslängen der monohalogenierten Verbindungen EH₂X (C_{2v}) in Å (MP2/II).

E \ X	r _{E-X}					r _{E-H}				
	H ^a	F	Cl	Br	I	H ^a	F	Cl	Br	I
B	1.191	1.335	1.750	1.899	2.117	1.191	1.192	1.187	1.187	1.186
Al	1.597	1.656	2.117	2.276	2.503	1.597	1.590	1.586	1.587	1.588
Ga	1.587	1.773	2.187	2.326	2.536	1.587	1.574	1.569	1.571	1.573
In	1.750	1.894	2.333	2.472	2.684	1.750	1.739	1.731	1.733	1.735
Tl	1.743	1.866	2.425	2.564	2.763	1.743	1.727	1.711	1.714	1.718

^a D_{3h}Tab. 24: EX- und EH-Bindungslängen der monohalogenierten Anionen EH₃X⁻ (C_{3v}) in Å (MP2/II).

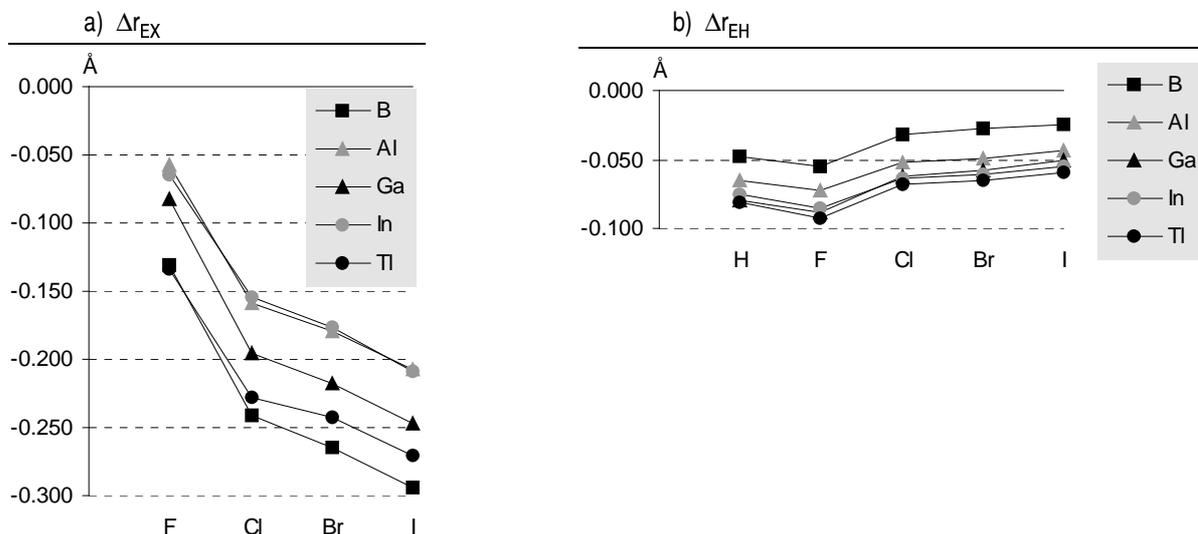
E \ X	r _{E-X}					r _{E-H}				
	H ^a	F	Cl	Br	I	H ^a	F	Cl	Br	I
B	1.239	1.466	1.991	2.163	2.411	1.239	1.247	1.219	1.215	1.211
Al	1.662	1.713	2.276	2.455	2.710	1.662	1.663	1.638	1.636	1.632
Ga	1.667	1.856	2.382	2.543	2.783	1.667	1.663	1.631	1.629	1.624
In	1.825	1.959	2.487	2.648	2.893	1.825	1.825	1.795	1.794	1.790
Tl	1.824	2.000	2.653	2.807	3.033	1.824	1.820	1.779	1.779	1.777

^a T_d

Die EX-Bindungen sind in den Neutralverbindungen immer kürzer als in den Anionen (Abb. 23a). Die Bindungsverkürzungen $|\Delta r_{\text{EX}}|$ nehmen vom Fluor zum Iod und in der Sequenz Al≈In<Ga<Tl≤B zu. Der Trend ist für Thallium etwas flacher als für die anderen Homologen.

Der Unterschied $\Delta\Delta r_{EX}$ zwischen Fluor und Chlor ist etwa doppelt so groß wie der zwischen Chlor und Iod.

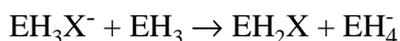
Abb. 23: Verkürzung Δr der Bindungen bei der Hydrid-Abspaltung in Å ($EH_2X - EH_3X^-$, MP2/II):



Auch die EH-Bindungen sind in den Neutralverbindungen immer kürzer als in den Anionen (Abb. 23b). Die Differenzen Δr_{EH} sind kleiner als bei den EX-Bindungen. $|\Delta r_{EH}|$ nimmt in den Folgen $F > H > Cl > Br > I$ und $Tl > In \approx Ga > Al > B$ ab. Das Verhalten der EH-Bindungen ist bezüglich der Halogene invers zum Verhalten der EX-Bindungen. Während die Verkürzung der EH-Bindungen vom Fluor zum Iod abnimmt, nimmt die Verkürzung der EX-Bindungen in dieser Folge zu.

Energien

In Tab. 25b sind die MP2/III//MP2/II Hydrid-Transferenergien (HTEs) der monohalogenierten Verbindungen zusammengefaßt, die durch eine isodesmische Reaktion (Rkt. 10) gegeben sind. Je positiver die HTE ist, desto ungünstiger ist die Abspaltung des Hydrid-Anions aus EH_3X^- gegenüber der Abspaltung aus EH_4^- . Abb. 24b zeigt, daß die HTE vom Fluor zum Iod zunimmt. Nur für BH_3F^- ist der Hydrid-Transfer exotherm. Die HTEs sind für Al...Tl sehr ähnlich und ändern sich wenig mit den Halogenen. Für die Anionen BH_3X^- nimmt die HTE deutlich stärker zu als bei den höheren Homologen.



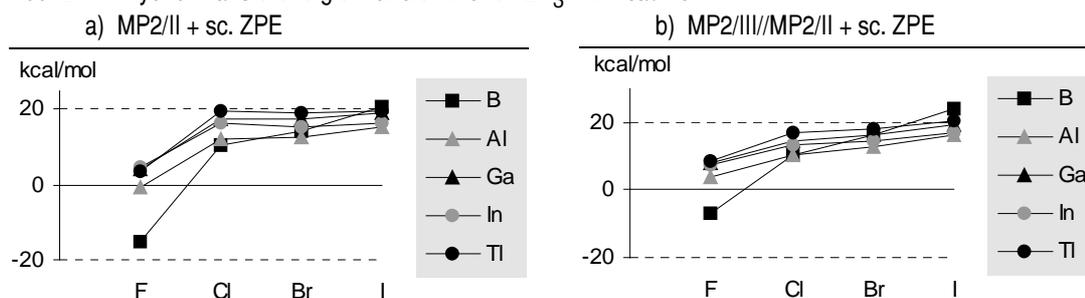
Rkt. 10

Tab. 25: Hydrid-Transferenergien für die Anionen EH_3X^- in kcal/mol. Werte in Klammern enthalten skalierte MP2/II-ZPE's.

a) MP2/II				
E / X	F	Cl	Br	I
B	-15.5 (-15.3)	11.4 (10.8)	14.6 (14.4)	20.6 (20.5)
Al	-0.5 (-0.5)	12.5 (12.3)	13.0 (12.9)	15.3 (15.2)
Ga	4.3 (4.1)	17.9 (17.7)	17.6 (17.5)	19.4 (19.4)
In	4.9 (4.7)	16.3 (16.2)	15.5 (15.5)	16.6 (16.5)
Tl	3.8 (3.6)	19.9 (19.7)	19.0 (18.9)	19.7 (19.6)

b) MP2/III//MP2/II				
E / X	F	Cl	Br	I
B	-6.8 (-6.7)	10.7 (10.1)	16.3 (16.1)	24.4 (24.3)
Al	4.0 (3.9)	10.8 (10.6)	12.8 (12.8)	16.5 (16.4)
Ga	8.1 (7.9)	14.7 (14.4)	16.3 (16.3)	19.6 (19.5)
In	7.9 (7.6)	13.4 (13.3)	14.6 (14.5)	16.9 (16.9)
Tl	8.5 (8.3)	17.2 (17.0)	18.4 (18.4)	20.7 (20.6)

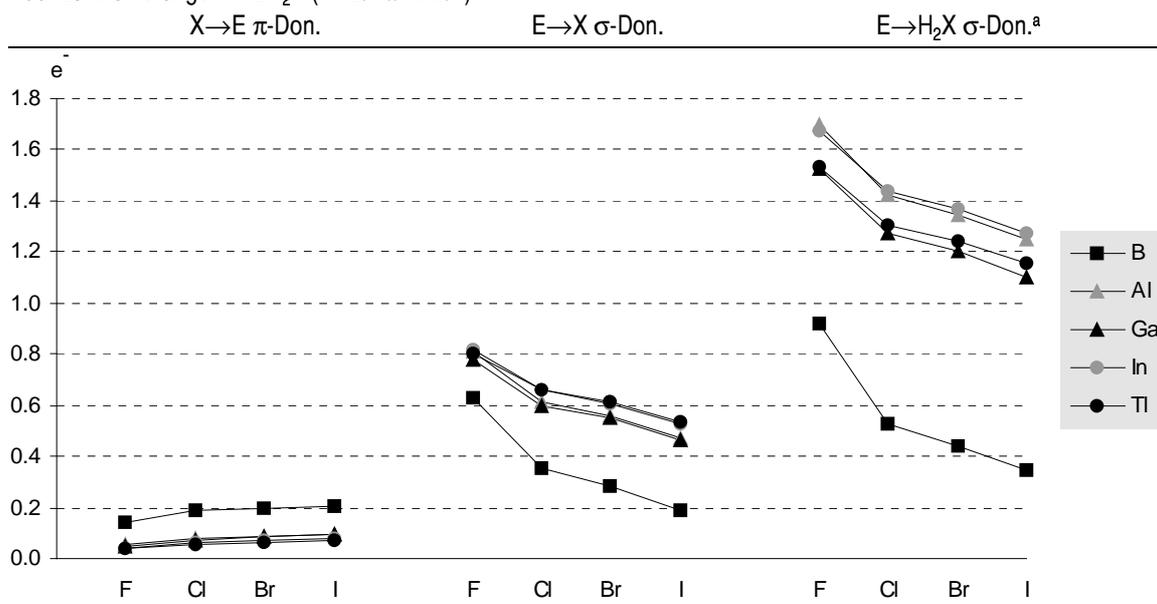
Abb. 24: Hydrid-Transferenergien für die Anionen EH_3X^- in kcal/mol



Die MP2/II HTEs (Tab. 25a) unterscheiden sich von den MP2/III//MP2/II HTEs vor allem im Trend entlang der Halogene. Mit Basis III sind die HTEs der Fluoride ~ 4.0 kcal/mol positiver und die der Chloride ~ 2.3 kcal/mol negativer. Die HTEs der Borverbindungen steigen 2 bis 4 kcal/mol mehr als die der höheren Homologen. Der Unterschied zwischen den Basissätzen ist, daß Basissatz III^[39] weniger stark kontrahiert ist und diffuse s- und p-Funktionen enthält, während Basissatz II^[36] nur diffuse p-Funktionen für B...Tl besitzt. Außerdem enthält Basissatz III Polarisationsfunktionen auch für Wasserstoff. Wie auf S. 55 am Beispiel der Kationen AH_2X^+ ausgeführt wird, ist die Basissatzerweiterung notwendig, um Atome mit stark negativen Partialladungen besser zu beschreiben.

Elektronische Struktur

In Tab. 26b (S. 82) sind Ergebnisse der NBO-Analyse (MP2/III//MP2/II) und die daraus berechneten (siehe S. 39) π - und σ -Donierungen zusammengefaßt. Die Matrix der π - und σ -Donierungen zeigt klare Trends (Abb. 25). Die $X \rightarrow E$ π -Donierung steigt leicht vom Fluor zum Iod und sinkt vom Bor zum Thallium. Die $E \rightarrow X$ σ -Donierung sinkt vom Fluor zum Iod und steigt vom Bor zu den schweren Homologen. Die höheren Homologen des Bors unterscheiden sich – wie aufgrund ihrer ähnlichen Elektronegativität (Tab. 2, S. 39) zu erwarten ist – sehr wenig. Die Paare Al/Ga und In/Tl zeigen ein fast identisches Verhalten bezüglich der $E \leftrightarrow X$ Donierungen. Die Varianz der Donierungen ist bei ähnlichen Elektronegativitäten von Zentral- und Halogenatomen am größten. Die Gesamt- σ -Donierung $E \rightarrow H_2X$ ist für Bor ~ 1.6 mal und für Al...Tl ~ 2.2 mal größer als die $E \rightarrow X$ σ -Donierung. Die Gesamt- σ -Donierung $E \rightarrow H_2X$ erhöht sich für Al stärker als für Ga und für In stärker als für Tl.

Abb. 25: Donierungen in EH_2X (MP2/III//MP2/II):

^a Summe der $E \rightarrow H$ und $E \rightarrow X$ Donierungen

Die Partiaalladungen der Halogene (Tab. 26b) zeigen folgende Trends: Die Partiaalladung wird mit sinkender Elektronegativität χ^0 des Halogens vom Fluor zum Iod weniger negativ oder sogar leicht positiv. Die für Al...Tl fast identischen Fluor-Partiaalladungen können als Sättigung infolge der hohen Härte des Fluors interpretiert werden.

Die Partiaalladungen der Zentralatome zeigen komplementäre Trends. Die positiven Partiaalladungen sinken vom Fluor zum Iod und vom Bor zu den schweren Homologen. Die Unterschiede zwischen den schweren Homologen sind sehr klein.

4 Halogenverbindungen von Elementen der 3. Hauptgruppe und isoelektronische...

Tab. 26a: Partialladungen q der monohalogenierten Verbindungen EH_2X in e^- , p_π -Populationen an E und $\text{E}\rightarrow\text{X}$ σ -Donierung. (MP2/II)

E \ X	q(E)					$p_\pi(\text{E}) = \pi\text{-Don.}$				
	H	F	Cl	Br	I	F	Cl	Br	I	
B	0.33	0.76	0.32	0.22	0.11	0.01	0.16	0.18	0.20	0.20
Al	1.21	1.56	1.34	1.26	1.15	0.01	0.08	0.08	0.09	0.10
Ga	0.99	1.37	1.18	1.10	0.98	0.01	0.08	0.07	0.08	0.10
In	1.09	1.47	1.31	1.23	1.12	0.01	0.07	0.06	0.07	0.08
Tl	0.97	1.36	1.22	1.14	1.03	0.01	0.07	0.05	0.06	0.08

E \ X	q(X)					$\text{E}\rightarrow\text{X} \sigma\text{-Don.}^a$				
	H	F	Cl	Br	I	H	F	Cl	Br	I
B	-0.11	-0.48	-0.17	-0.09	0.01	0.11	0.64	0.35	0.29	0.19
Al	-0.40	-0.70	-0.55	-0.49	-0.39	0.41	0.77	0.63	0.58	0.49
Ga	-0.33	-0.66	-0.54	-0.48	-0.37	0.34	0.74	0.61	0.56	0.47
In	-0.36	-0.68	-0.61	-0.54	-0.44	0.37	0.75	0.66	0.61	0.53
Tl	-0.32	-0.67	-0.62	-0.55	-0.45	0.33	0.75	0.67	0.61	0.53

E \ X	q(H)					$\text{E}\rightarrow\text{H}_2\text{X} \sigma\text{-Don.}^b$				
	H	F	Cl	Br	I	H	F	Cl	Br	I
B	-0.11	-0.14	-0.08	-0.07	-0.06	0.33	0.92	0.50	0.42	0.31
Al	-0.40	-0.43	-0.39	-0.39	-0.38	1.21	1.64	1.42	1.35	1.25
Ga	-0.33	-0.36	-0.32	-0.31	-0.30	1.00	1.44	1.25	1.18	1.08
In	-0.36	-0.39	-0.35	-0.35	-0.34	1.09	1.54	1.37	1.30	1.20
Tl	-0.32	-0.34	-0.30	-0.29	-0.29	0.97	1.43	1.27	1.20	1.11

^a $\sigma\text{-Don.} = -q(\text{X}) + p_\pi(\text{E});$ ^b $\sigma\text{-Don.} = -2q(\text{H}) - q(\text{X}) + p_\pi(\text{E})$

Tab. 26b: Partialladungen q der monohalogenierten Verbindungen EH_2X in e^- , p_π -Populationen an E und $\text{E}\rightarrow\text{X}$ σ -Donierung. (MP2/III//MP2/II)

E \ X	q(E)					$p_\pi(\text{E}) = \pi\text{-Don.}$				
	H	F	Cl	Br	I	F	Cl	Br	I	
B	0.35	0.78	0.34	0.25	0.14	0.01	0.14	0.19	0.20	0.20
Al	1.25	1.65	1.34	1.26	1.15	0.01	0.05	0.08	0.09	0.10
Ga	1.06	1.48	1.20	1.12	1.01	0.01	0.05	0.07	0.09	0.10
In	1.21	1.64	1.38	1.30	1.19	0.01	0.04	0.06	0.07	0.08
Tl	1.05	1.49	1.25	1.18	1.08	0.01	0.04	0.05	0.06	0.07

E \ X	q(X)					$\text{E}\rightarrow\text{X} \sigma\text{-Don.}^a$				
	H	F	Cl	Br	I	H	F	Cl	Br	I
B	-0.12	-0.49	-0.17	-0.09	0.01	0.12	0.63	0.36	0.28	0.19
Al	-0.42	-0.76	-0.54	-0.47	-0.37	0.42	0.81	0.61	0.56	0.47
Ga	-0.35	-0.73	-0.53	-0.46	-0.37	0.36	0.78	0.60	0.55	0.46
In	-0.40	-0.78	-0.60	-0.54	-0.45	0.41	0.82	0.66	0.61	0.53
Tl	-0.35	-0.76	-0.61	-0.55	-0.46	0.36	0.80	0.66	0.61	0.53

E \ X	q(H)					$\text{E}\rightarrow\text{H}_2\text{X} \sigma\text{-Don.}^b$				
	H	F	Cl	Br	I	H	F	Cl	Br	I
B	-0.12	-0.15	-0.09	-0.08	-0.08	0.36	0.92	0.53	0.44	0.35
Al	-0.42	-0.45	-0.40	-0.39	-0.39	1.25	1.70	1.42	1.35	1.25
Ga	-0.35	-0.37	-0.34	-0.33	-0.32	1.07	1.53	1.27	1.20	1.10
In	-0.40	-0.43	-0.39	-0.38	-0.37	1.22	1.67	1.44	1.37	1.27
Tl	-0.35	-0.37	-0.32	-0.32	-0.31	1.05	1.53	1.30	1.24	1.15

^a $\sigma\text{-Don.} = -q(\text{X}) + p_\pi(\text{E});$ ^b $\sigma\text{-Don.} = -2q(\text{H}) - q(\text{X}) + p_\pi(\text{E})$

Der Vergleich der Daten in Tab. 26a mit Tab. 26b zeigt den Effekt der Basissatzvergrößerung von Basis II auf Basis III (diffuse Funktionen und Polarisationsfunktionen auch am Wasserstoff). Die p_π -Population (π -Donierung) an den Zentralatomen der Verbindungen EH_2X bleibt fast unverändert. Nur in den Fluoriden sinkt die $X \rightarrow E$ π -Donierung um 0.02 bis 0.03 e^- . Die $E \rightarrow X$ σ -Donierung steigt in den Fluoriden von Al...Tl um 0.04 - 0.07 e^- und in den Stammverbindungen etwa halb so stark. In den übrigen Verbindungen ändern sich die $E \rightarrow X$ σ -Donierungen nur wenig (-0.02 - +0.01 e^-). Die $E \rightarrow H_2X$ σ -Donierungen zeigen ähnliche, aber etwas größere Veränderungen: Die größten Differenzen findet man bei Indiumverbindungen und bei den Stammverbindungen und Fluoriden von Al...Tl.

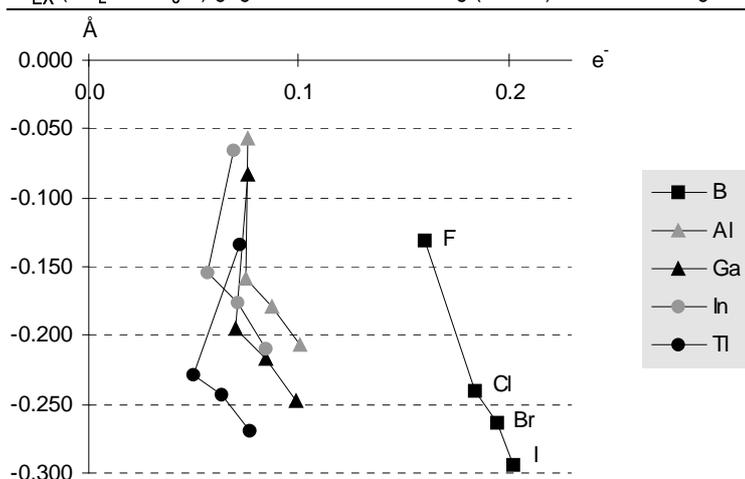
Interpretation

Bei der Bildung der Verbindungen EH_2X aus EH_3X^- durch Hydrid-Abspaltung wird π -Donierung vom Halogen zum Zentralatom ermöglicht, da das Zentralatom das formal leere p -Orbital nicht mehr für die EH -Bindung benötigt. Gleichzeitig gibt das EH_2X -Fragment Elektronen aus dem freiwerdenden Orbital ab und wird zur ungeladenen Verbindung. Als Folge sollten die EH - und EX -Bindungen stärker zum Zentralatom polarisiert werden, was zu kovalenteren Bindungen führt. Außerdem sollte die negative Hyperkonjugation vom Halogenatom in die $EH-\sigma^*$ -Bindungen abnehmen, weil nun Konjugation möglich ist und die Partialladung des Halogenatoms weniger negativ wird. Die Abnahme der negativen Hyperkonjugation sollte für Al...Tl stärker als für Bor sein, weil für Al...Tl die $EH-\sigma$ -Bindungen stärker zu H polarisiert sind und die $EH-\sigma^*$ -Bindungen den größeren Koeffizienten am Zentralatom haben.

Die Änderung von σ -Polarisierung und negativer Hyperkonjugation bei der Hydrid-Abspaltung führt zu einer Verkürzung der EH -Bindungen, die für Al...Tl größer als für Bor ist (Abb. 23b, S. 79). Die Verkürzung der EH -Bindungen nimmt vom Iod zum Fluor zu und ist grob mit zunehmender Härte (Tab. 2, S. 39) des Halogens korreliert. Die durch die Hydrid-Abspaltung verursachte Verkürzung der EH -Bindungslängen ist mit -0.025 bis -0.093 Å etwa 1/3 so groß wie die Verkürzung der EX -Bindungen.

Die Hydrid-Abspaltung führt zu einer Verkürzung der EX -Bindungen. Abb. 26 zeigt, daß die Korrelation zwischen $X \rightarrow E$ π -Donierung und Verkürzung der EX -Bindung gering ist und die Änderung der $EX-\sigma$ -Bindung gegenüber der Änderung der $EX-\pi$ -Bindung dominiert. Die Verkürzung der EX -Bindungen nimmt mit abnehmender Härte des Halogens vom Fluor zum Iod zu.

Abb. 26: Δr_{EX} ($\text{EH}_2\text{X} - \text{EH}_3\text{X}^-$) gegen $X \rightarrow \text{E} \pi$ -Donierung (MP2/II). Die Reihenfolge der Halogene ist für B...Tl gleich.



Die Unterteilung der Hydrid-Transferreaktion (Rkt. 10) in Hydrid-Abspaltungsreaktionen bei konstanter Fragment-Geometrie und Planarisierungsreaktionen (Tab. 27a und b) zeigt, daß die Hydrid-Abspaltung energetisch dominiert. Die Hydrid-Abspaltungsenergien (HAEs) nehmen in der Folge $\text{H} < \text{F} < \text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$ zu. Der Trend entlang der Zentralatome ist weniger regelmäßig: Für $\text{X} = \text{Cl} \dots \text{I}$ nehmen die HAEs in der Folge $\text{B} > \text{Al} \approx \text{Ga} > \text{In} > \text{Tl}$ ab. Mit $\text{X} = \text{F}$ ist die Folge $\text{B} \approx \text{Al} \approx \text{Ga} \approx \text{In} > \text{Tl}$ und mit $\text{X} = \text{H}$ ist die Folge $\text{B} > \text{Al} > \text{In} \approx \text{Ga} > \text{Tl}$.

Tab. 27a: Hydrid-Abspaltungsenergien der Anionen EH_3X^- in kcal/mol ($\text{EH}_3\text{X}^- \rightarrow \text{EH}_2\text{X} + \text{H}^-$, MP2/III//MP2/II).

E \ X	H	F	Cl	Br	I
B	102.6	103.4	124.7	129.3	136.2
Al	98.7	103.5	112.8	114.7	117.9
Ga	93.1	103.2	112.3	113.5	116.2
In	94.3	104.0	110.8	111.5	113.6
Tl	85.7	96.7	108.3	108.9	110.5

Die Planarisierungsenergien sind wie erwartet negativ. Sie sind für Al...Tl sehr ähnlich und weniger negativ als für Borverbindungen. Der Betrag der Planarisierungsenergie nimmt in der Folge $\text{Cl} > \text{Br} > \text{I} > \text{F} > \text{H}$ ab. Dieser Trend entspricht nicht dem, was man unter sterischen Gesichtspunkten erwartet. Er ist also stark durch andere Faktoren beeinflusst.

Tab. 27b: Planarisierungsenergien für Verbindungen EH_2X in kcal/mol ($\text{EH}_2\text{X}(\text{pyr}) \rightarrow \text{EH}_2\text{X}(\text{pl})$, MP2/III//MP2/II).

E \ X	H	F	Cl	Br	I
B	-25.2	-32.8	-36.5	-35.6	-34.4
Al	-21.0	-21.9	-24.3	-24.2	-23.7
Ga	-22.7	-24.7	-27.1	-26.7	-26.1
In	-20.7	-22.5	-23.8	-23.4	-23.0
Tl	-22.2	-24.7	-27.6	-27.0	-26.4

Um den Einfluß von Hydrid-Abspaltungsenergie und Planarisierungsenergie auf die Hydrid-Transferenergie (HTE, Rkt. 10) zu bestimmen wurden relative Energien berechnet (Rkt. 10a und b, Tab. 28a und b). Da Rkt. 10 die Summe aus Rkt. 10a und Rkt. 10b ist, ist die HTE die Summe aus relativer Hydrid-Abspaltungsenergie und relativer Planarisierungsenergie. Die relativen Hydrid-Abspaltungsenergien steigen von Fluor zum Iod um 33 (B) bzw. 10-14 kcal/mol (Al...Tl). Die relativen Planarisierungsenergien steigen in der Folge Cl<Br<I<F um 1-4 kcal/mol. Die Trends in den HTEs werden also durch die relativen Hydrid-Abspaltungsenergien dominiert. Die relative HAE steigt im Gegensatz zu den Erwartungen (S. 40) mit abnehmender Elektronegativität der Halogene. Die HAEs der Anionen werden also durch andere Faktoren, möglicherweise die Größe und geringere Härte der schweren Halogene, stark beeinflußt.



Tab. 28a: relative Hydrid-Abspaltungsenergien (Rkt. 10a) für Verbindungen EH_2X in kcal/mol (MP2/III//MP2/II).

E \ X	F	Cl	Br	I
B	0.8	22.1	26.7	33.7
Al	4.9	14.1	16.0	19.2
Ga	10.1	19.1	20.3	23.1
In	9.7	16.5	17.2	19.3
Tl	11.0	22.6	23.2	24.8

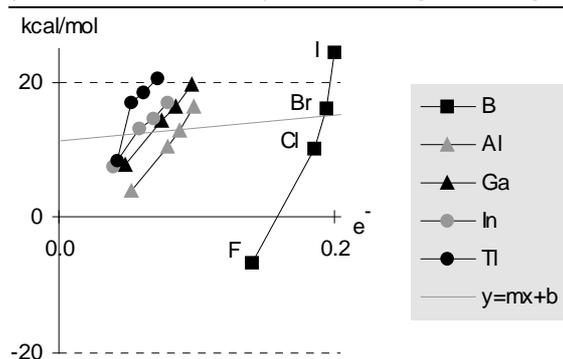


Tab. 28b: relative Planarisierungsenergien (Rkt. 10b) für Verbindungen EH_2X in kcal/mol (MP2/III//MP2/II).

E \ X	F	Cl	Br	I
B	-7.7	-11.4	-10.5	-9.2
Al	-0.9	-3.3	-3.2	-2.7
Ga	-2.0	-4.5	-4.0	-3.5
In	-1.9	-3.1	-2.7	-2.3
Tl	-2.5	-5.4	-4.8	-4.1

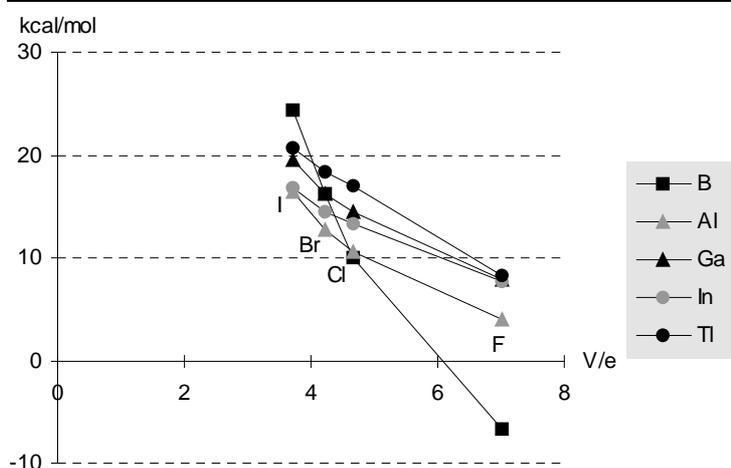
Die π -Donierungen in den planaren Verbindungen hängen von den Elektronegativitäten von E und X ab. Die HTEs der monohalogenierten Anionen werden nicht nur durch die Elektronegativitäten der EH_2X^- - und EH_3 -Fragmente, die wiederum von den Elektronegativitäten von E und X abhängen, sondern auch durch einen anderen Faktor bestimmt. In Abb. 27 ist die HTE gegen die $\text{X} \rightarrow \text{E}$ π -Donierung aufgetragen. Der Korrelationskoeffizient ist $r^2 = 0.02$, die Korrelation ist also minimal.

Abb. 27: Hydrid-Transferenergie (Rkt. 10) der Anionen EH_3X^- gegen $\text{X} \rightarrow \text{E}$ π -Donierung bei Verbindungen EH_2X (MP2/III//MP2/II + sc. ZPE). Die Reihenfolge der Halogene ist für B...Tl gleich.



Die HTEs der Verbindungen EH_2X werden vom Fluor zum Iod, also mit abnehmender Elektronegativität und Härte von X, positiver. Die Hydrid-Abspaltung aus EH_3X^- wird zunehmend ungünstiger als die aus EH_4 . Dieser Trend kann durch die bessere Fähigkeit der weichen Halogene zur Aufnahme der negativen Ladung des Anions erklärt werden (Abb. 28). Je weicher das Halogen ist, um so weniger verringert sich der Energiegewinn mit zunehmender negativer Partialladung. Je härter das Zentralatom ist, desto stärker ist die Änderung der Partialladungen an H und X und um so größer ist die Abhängigkeit der HTE von der Härte des Halogens.

Abb. 28: HTE gegen η_X bei Anionen EH_3X^- (MP2/III//MP2/II + sc. ZPE). Die Reihenfolge der Halogene ist für B...Tl gleich.



4.6 Verbindungen EX_3 mit $E = B...Tl$ und $X = F...I$

Geometrie

In Tab. 29, Tab. 30 und Tab. 31 sind die EX- und EH- bzw. EO-Bindungslängen der Verbindungen EX_3 , Anionen EHX_3^- und H_2O -Komplexe X_3E-OH_2 zusammengefasst. Die EX- und EO-Bindungslängen steigen im Allgemeinen mit den Kovalenzradien der beteiligten Atome, also in den Reihenfolgen $F < Cl < Br < I$ und $B < Al < Ga < In < Tl$. Nur die TlF-Bindungen sind in EX_3 und X_3E-OH_2 kürzer und in EHX_3^- genauso lang wie die InF-Bindungen. Die EH-Bindungslängen der Anionen EHX_3^- (Tab. 30) sind mit In größer als mit Tl und in allen halogenierten Aluminiumverbindungen größer als mit Gallium. Die EH-Bindungslängen variieren leicht mit den Halogenen ($|\Delta r_{EH}(X)| \leq 0.059 \text{ \AA}$). Die Varianz der EH-Bindungslängen ist mit Thallium etwa $1^{1/2}$ mal so groß wie mit den leichteren Homologen. Die EH-Bindungen sind in den trihalogenierten Anionen immer kürzer als in den Verbindungen EH_4^- .

Tab. 29: EX-Bindungslängen der trihalogenierten Verbindungen EX_3 (D_{3h}) in \AA . (MP2/II)

E \ X	R_{EX}				
	H	F	Cl	Br	I
B	1.191	1.325	1.744	1.901	2.128
Al	1.597	1.641	2.083	2.246	2.479
Ga	1.587	1.739	2.135	2.284	2.504
In	1.750	1.866	2.284	2.431	2.651
Tl	1.743	1.806	2.338	2.495	2.710

Tab. 30: EX- und EH-Bindungslängen der trihalogenierten Anionen EHX_3^- (C_{3v}) in \AA .

E \ X	R_{EX}					r_{EH}				
	H ^a	F	Cl	Br	I	H ^a	F	Cl	Br	I
B	1.239	1.432	1.885	2.046	2.275	1.239	1.232	1.195	1.191	1.188
Al	1.662	1.700	2.196	2.367	2.607	1.662	1.640	1.601	1.600	1.599
Ga	1.667	1.819	2.261	2.415	2.640	1.667	1.621	1.581	1.584	1.585
In	1.825	1.931	2.392	2.546	2.775	1.825	1.792	1.750	1.752	1.753
Tl	1.824	1.931	2.479	2.634	2.850	1.824	1.780	1.721	1.727	1.733

^a T_d Tab. 31: EX- und EO-Bindungslängen der trihalogenierten Verbindungen X_3E-OH_2 (C_s) in \AA .

E \ X	R_{EX} ^a										r_{EO}				
	H		F		Cl		Br		I		H	F	Cl	Br	I
B	1.208	1.202	1.350	1.365	1.823	1.803	1.993	1.968	2.232	2.205	1.734	1.791	1.673	1.661	1.652
Al	1.604	1.614	1.652	1.661	2.105	2.124	2.269	2.291	2.504	2.529	2.078	1.997	1.989	1.999	2.011
Ga	1.590	1.602	1.750	1.763	2.152	2.172	2.301	2.324	2.522	2.548	2.278	2.125	2.136	2.157	2.180
In	1.754	1.765	1.873	1.886	2.297	2.314	2.444	2.464	2.664	2.687	2.348	2.235	2.230	2.246	2.264
Tl	1.741	1.752	1.811	1.832	2.346	2.368	2.501	2.524	2.716	2.740	2.608	2.413	2.397	2.430	2.470

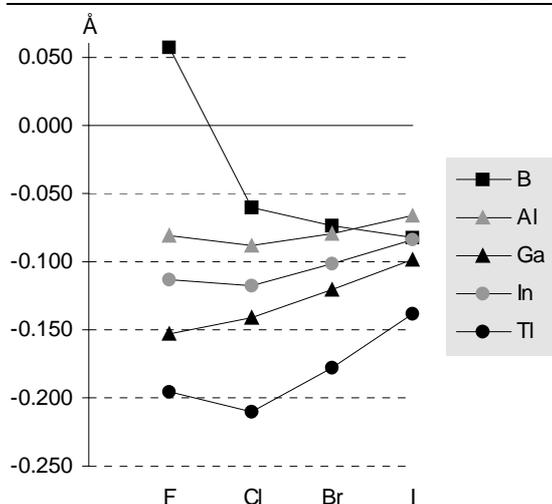
^a die erste Bindungslänge tritt einmal, die zweite zweimal auf

ekliptisch

gestaffelt

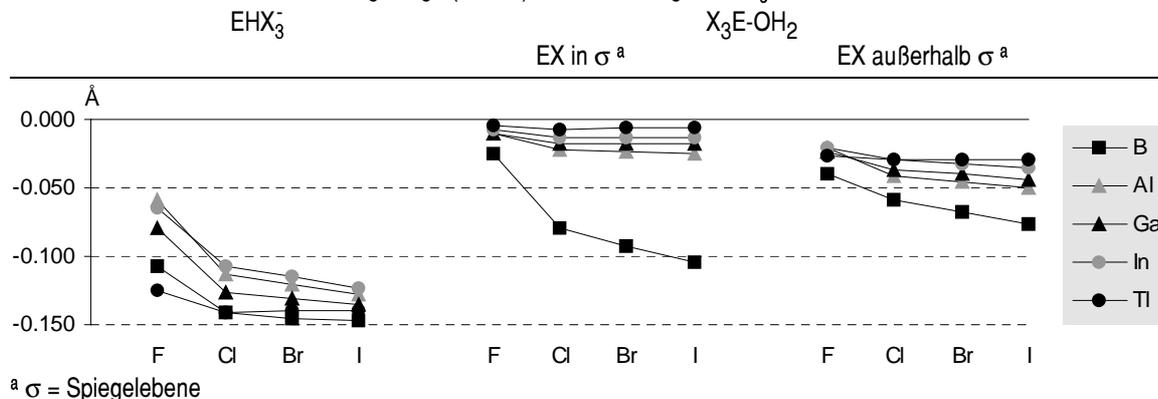
Die EO-Bindungen der EX_3 -Komplexe sind außer beim BF_3 -Komplex immer kürzer als in den EH_3 -Komplexen. Die EO-Bindungslängen (Tab. 31, Abb. 29) variieren stark mit den Halogenen. Der besonders große Unterschied zwischen der BO-Bindung im BF_3 -Komplex und den anderen Bor-Komplexen beruht auf einer anderen Struktur der Komplexe mit BCl_3 , BBr_3 und BI_3 : Im Gegensatz zu den übrigen EX_3 -Komplexen ist die Anordnung des Wassers in diesen drei Komplexen gestaffelt zu den Halogenen. Die EO-Bindungslängen nehmen für Gallium vom Fluor zum Iod zu. Bei Al, In und Tl nehmen die EO-Bindungslängen in der Reihenfolge $Cl < F < Br < I$ zu. Die Abhängigkeit der EO-Bindungslänge vom Halogen nimmt in der Reihenfolge $Al < In < Ga < Tl < B$ zu.

Abb. 29: Differenz Δr_{EO} der EO-Bindungslängen ($X_3E-OH_2 - H_3E-OH_2$, MP2/II).



Die EX-Bindungen sind in den Verbindungen EX_3 kürzer als in den Addukten mit H^- oder H_2O (Abb. 30). Die Differenz nimmt meist vom Fluor zum Iod zu und vom Bor zum Thallium ab.

Abb. 30: Abnahme der EX-Bindungslänge (MP2/II) bei der Bildung von EX_3 aus:



^a σ = Spiegelebene

Bei der Hydrid-Abspaltung ist die Bindungsverkürzung für $Cl...I$ ähnlich und deutlich größer als die für Fluor. Die Verkürzung der TlF-Bindungen ist nur wenig kleiner als die der anderen TlX-Bindungen, die fast gleich sind. Die Bindungsverkürzungen nehmen in der Reihenfolge $Al \approx In < Ga < Tl \approx B$ zu. Die Verkürzungen der EF-Bindungen sind unterschiedlicher als die der EI-Bindungen.

Bei der Wasser-Abspaltung verkürzen sich die EX-Bindungen weniger als bei der Hydrid-Abspaltung. Außer bei Cl_3B-OH_2 bis I_3B-OH_2 werden die EX-Bindungen in der Spiegelebene weniger als die EX-Bindungen außerhalb der Spiegelebene beeinflusst, weil die Komplexe eine ekliptische Konformation haben. Die Verkürzung der EX-Bindungen nimmt vom Bor zum Thallium ab und vom Fluor zum Iod zu. Die Verkürzung der EX-Bindung in der Spiegelebene ist für Chlor bis Iod fast gleich. Anders als bei der Bildung von EX_3 aus EHX_3^- sind die Verkürzungen der EI-Bindungen unterschiedlicher als die der EF-Bindungen.

Energien

Tab. 32b zeigt die Hydrid-Transferenergien (HTEs) der trihalogenierten Anionen, die durch eine isodesmische Reaktion (Rkt. 11) gegeben sind. Abb. 31b zeigt, daß der Hydrid-Transfer bei Borverbindungen vom Fluor zum Iod ungünstiger wird. Dieser Trend ist bei den Aluminium-Anionen schwächer. Bei den Anionen von Gallium und Indium ist die HTE fast unabhängig vom Halogen und nimmt in der Sequenz $F < I \approx Br < Cl$ zu. Für die Thallium-Anionen wird der Hydrid-Transfer in der Sequenz $F < I < Br < Cl$ ungünstiger.



Tab. 32: Hydrid-Transferenergien (Rkt. 11) für Anionen EHX_3^- in kcal/mol. Werte in Klammern enthalten skalierte ZPEs.

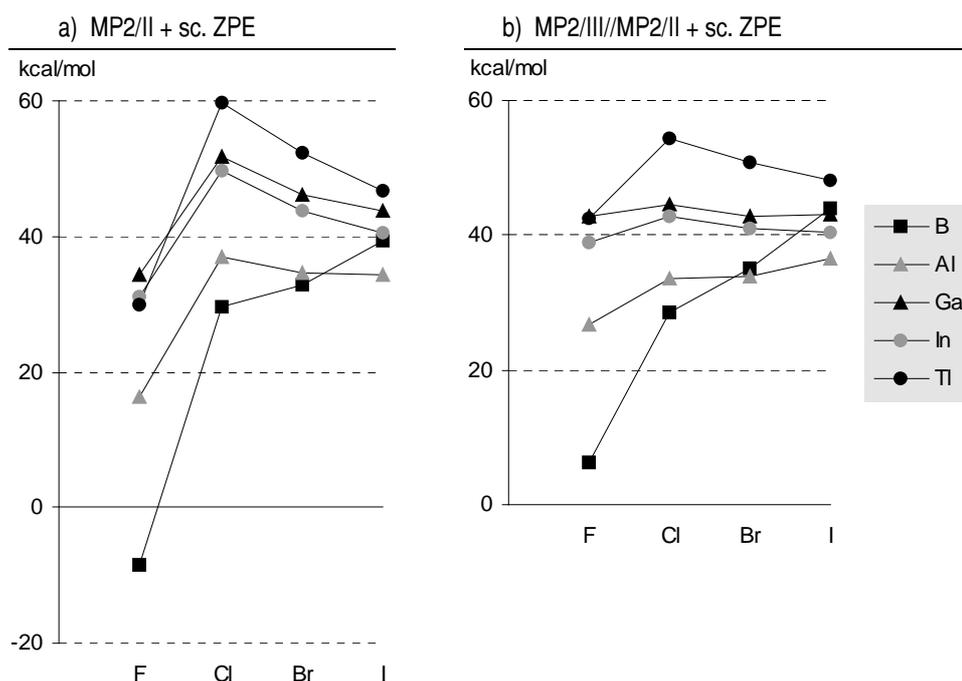
a) MP2/II

E \ X	F	Cl	Br	I
B	-7.8 (-8.3)	29.9 (29.5)	33.1 (32.9)	39.4 (39.4)
Al	16.7 (16.2)	37.2 (37.1)	34.6 (34.6)	34.5 (34.4)
Ga	35.2 (34.4)	51.9 (51.9)	46.3 (46.3)	43.7 (43.7)
In	31.9 (31.2)	49.7 (49.7)	43.7 (43.7)	40.4 (40.4)
Tl	30.9 (30.0)	59.6 (59.7)	52.4 (52.3)	46.8 (46.8)

b) MP2/III//MP2/II

E \ X	F	Cl	Br	I
B	6.7 (6.2)	28.9 (28.5)	35.1 (34.9)	44.2 (44.1)
Al	27.0 (26.6)	33.8 (33.7)	34.0 (33.9)	36.6 (36.5)
Ga	43.7 (42.9)	44.7 (44.6)	42.9 (42.8)	43.0 (43.0)
In	39.7 (38.9)	42.8 (42.8)	41.1 (41.1)	40.4 (40.4)
Tl	43.2 (42.3)	54.2 (54.3)	50.9 (50.9)	48.2 (48.1)

Abb. 31: Hydrid-Transferenergien (Rkt. 11) für Anionen EHX_3^- in kcal/mol.



Die MP2/II-HTEs der Fluoride liegen deutlich niedriger und die der Chloride liegen deutlich höher als die mit Basissatz III berechneten HTEs, so daß die Kurven in Abb. 31a einen wesentlich stärkeren Knick beim Chlor zeigen. Die Differenz $\Delta\text{HTE} = \text{HTE}(\text{MP2/III//MP2/II}) - \text{HTE}(\text{MP2/II})$ (Tab. 33) beträgt für die Fluoride $\sim +11$ kcal/mol und für die Chloride ~ -5 kcal/mol. Die Unterschiede sind für Bromide und Iodide mit ~ -1 und $\sim +2$ kcal/mol geringer. Für Borverbindungen ist ΔHTE 3-4 kcal/mol positiver und für Verbindungen von Gallium und Indium etwa 2 kcal/mol negativer als im Durchschnitt. Der Unterschied zwischen den Basissätzen II^[36] und III^[39] ist, daß Basissatz III weniger stark kontrahiert ist und diffuse Funktionen enthält. Außerdem sind Polarisationsfunktionen auch für Wasserstoff enthalten. Wie auf S. 55 am Beispiel der Kationen AH_2X^+ gezeigt wird, ist die Basissatzerweiterung notwendig, um Atome mit stark negativen Partialladungen besser zu beschreiben.

Tab. 33: Differenz ΔHTE (MP2/III//MP2/II - MP2/II) der berechneten HTEs in kcal/mol.

E \ X	F	Cl	Br	I
B	14.6	-1.0	2.0	4.7
Al	10.4	-3.4	-0.6	2.1
Ga	8.5	-7.2	-3.4	-0.8
In	7.8	-6.9	-2.6	0.0
Tl	12.3	-5.4	-1.4	1.3

Bindungsdissoziationsenergien der Wasser-Komplexe

Tab. 34b zeigt die berechneten MP2/III//MP2/II-Bindungsdissoziationsenergien (BDEs) für die Wasser-Komplexe der trihalogenierten Verbindungen (Rkt. 12). Je besser eine Verbindung EX_3 stabilisiert ist und je geringer die $X_3E \leftrightarrow OH_2$ Wechselwirkung ist, desto kleiner ist die Bindungsdissoziationsenergie. Die BDEs sinken im Allgemeinen vom Fluor zum Iod und in der Sequenz $Al > In > Ga > Tl > B$ (Abb. 32b). Die Abhängigkeit der BDEs von den Halogenen ist klein und in den Verbindungen mit $Al...Tl$ ausgeprägter als in den Borverbindungen.

Der Vergleich der mit MP2/II und MP2/III//MP2/II berechneten BDEs zeigt keine qualitativen Unterschiede. Die MP2/III//MP2/II Trends sind etwas gleichmäßiger und die BDEs sind um 4-6 kcal/mol kleiner als die mit MP2/II berechneten BDEs.



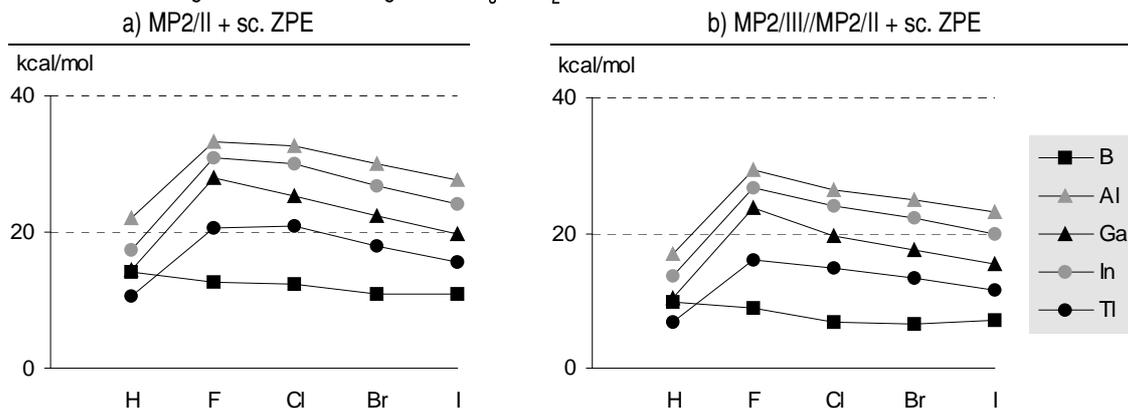
Tab. 34a: Berechnete (MP2/II) Bindungsdissoziationsenergien für X_3E-OH_2 in kcal/mol. Werte in Klammern enthalten skalierte ZPEs (MP2/II).

E \ X	H	F	Cl	Br	I
B	18.7 (14.2)	14.9 (12.6)	15.2 (12.4)	13.8 (11.0)	13.6 (10.8)
Al	25.0 (22.1)	35.8 (33.3)	35.0 (32.7)	32.2 (30.0)	29.8 (27.6)
Ga	17.0 (14.4)	30.3 (28.0)	27.5 (25.4)	24.3 (22.2)	21.6 (19.6)
In	19.8 (17.4)	33.2 (31.0)	32.1 (30.0)	28.8 (26.8)	26.1 (24.1)
Tl	12.5 (10.5)	22.6 (20.6)	22.7 (20.8)	19.8 (18.0)	17.3 (15.6)

Tab. 34b: Berechnete (MP2/III//MP2/II) Bindungsdissoziationsenergien für X_3E-OH_2 in kcal/mol. Werte in Klammern enthalten skalierte ZPEs (MP2/II).

E \ X	H	F	Cl	Br	I
B	14.3 (9.8)	11.0 (8.7)	9.5 (6.7)	9.3 (6.6)	9.8 (7.0)
Al	19.8 (16.8)	31.9 (29.4)	28.8 (26.5)	27.1 (24.9)	25.3 (23.2)
Ga	13.1 (10.5)	26.0 (23.6)	21.7 (19.6)	19.6 (17.6)	17.5 (15.5)
In	16.0 (13.5)	28.8 (26.6)	26.1 (24.0)	24.2 (22.2)	22.0 (20.0)
Tl	8.9 (6.8)	18.1 (16.1)	16.7 (14.8)	15.0 (13.2)	13.2 (11.5)

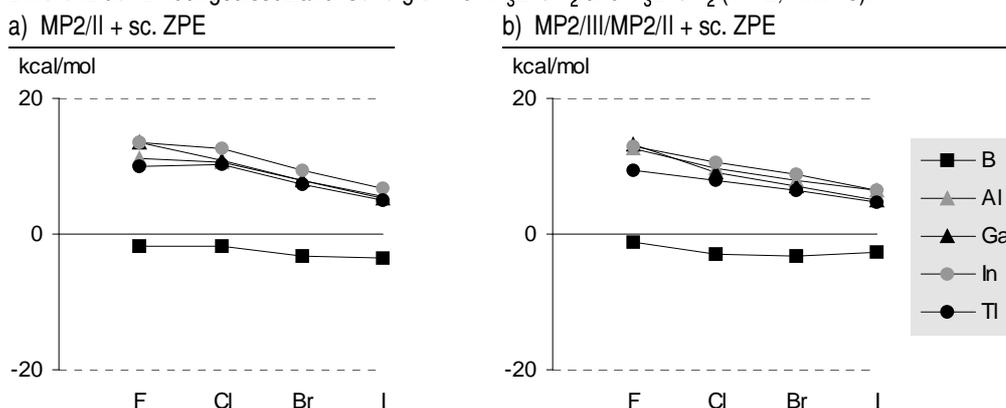
Abb. 32: Bindungsdissoziationsenergien von X_3E-OH_2 in kcal/mol.



Die Differenz der BDEs der Wasser-Komplexe einer halogenierten Verbindung und der Stammverbindung ist analog zur Hydrid-Transferenergie und wird als Wasser-Transferenergie (WTE, Rkt. 13) bezeichnet.



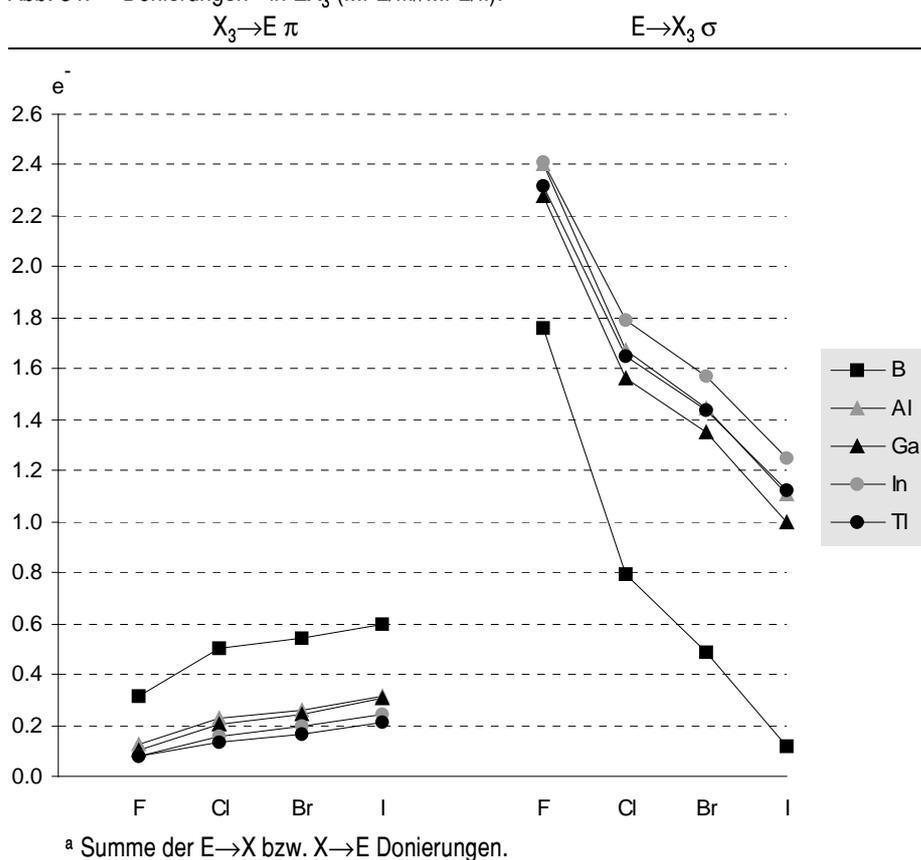
Abb. 33: Differenz der Bindungsdissoziationsenergien von $\text{X}_3\text{E-OH}_2$ und $\text{H}_3\text{E-OH}_2$ (WTE, Rkt. 13):



Die WTEs (Abb. 33b) der Verbindungen mit Al...Tl sind positiv und sehr ähnlich. Sie sinken vom Fluor zum Iod. Da Iod π -Donor und weniger elektronegativer als Wasserstoff ist, sollten die EI_3 -Komplexe negative WTEs haben. Die EX_3 -Komplexe werden also durch die HX-Wechselwirkung um einige kcal/mol stabilisiert. Die WTEs der Borverbindungen sind negativ. Die Bor-WTE sinkt vom Fluor zum Chlor ähnlich stark wie bei den höheren Homologen, aber vom Chlor zum Brom nur noch minimal und steigt vom Brom zum Iod wieder an. Dieser Effekt wird möglicherweise durch HX-Wechselwirkungen und die geringe Größe des Bors verursacht. Da die Halogen-Halogen Wechselwirkung mit abnehmendem kovalentem Radius des Zentralatoms und zunehmendem kovalentem Radius des Halogens wächst, ist sie in den Borverbindungen besonders groß und besonders stark von der Größe des Halogens abhängig. Dadurch könnte es zu einem Anstieg der bindenden HX-Wechselwirkung kommen, der die vom Chlor zum Iod zunehmende Stabilisierung der Verbindungen BX_3 überkompensiert.

Elektronische Struktur

In Tab. 35b sind die Ergebnisse der NBO-Analyse und die daraus berechneten Donierungen (siehe S. 39) zusammengefaßt. $X \rightarrow E$ π - und $E \rightarrow X$ σ -Donierung zeigen gegenläufige Trends (Abb. 34). Die $X \rightarrow E$ π -Donierungen steigen vom Fluor zum Iod und sinken vom Bor zum Thallium, während die $E \rightarrow X$ σ -Donierungen vom Fluor zum Iod sinken und vom Kohlenstoff zu den höheren Homologen steigen. Entgegen dem allgemeinen Trend sind die $E \rightarrow X$ σ -Donierungen für Thallium niedriger als die für Indium und die für Gallium niedriger als die für Aluminium. Die $E \rightarrow X$ σ - bzw. $X \rightarrow E$ π -Donierungen sind mit Fluor deutlich ähnlicher als mit Cl...I. Die Donierungen für Bor unterscheiden sich deutlich von denen für Al...Tl. Al/Ga und In/Tl haben fast gleiche Trends. In BBr_3 und BI_3 ist die $E \rightarrow X$ σ -Donierung kleiner als die $X \rightarrow E$ π -Donierung, so daß die Halogene positive Partialladungen tragen.

Abb. 34: Donierungen^a in EX_3 (MP2/III//MP2/II):

Die Halogene haben meist negative Partialladungen, die vom Fluor zum Iod abnehmen oder positiv werden und vom Bor zu den höheren Homologen negativer werden (Tab. 35b). Für die Zentralatome beobachtet man komplementäre Trends: Die meist positive Partialladung nimmt vom Fluor zum Iod ab und in der Reihenfolge B<Ga<Al≈Tl<In zu. Man erkennt die Paare Al/Ga und In/Tl, die in den Fluoriden fast gleiche Partialladungen haben. Der Unterschied nimmt zu den Iodiden hin zu, bleibt aber deutlich kleiner als der zu den analogen Borverbindungen.

Tab. 35a: Partialladungen q der Verbindungen EX_3 in e^- , p_π -Populationen an E und σ -Donierung $E \rightarrow X_3$ (MP2/II).

E \ X	q(E)					$p_\pi(E) = X_3 \rightarrow E \pi$ -Don. ^a				
	H	F	Cl	Br	I	H	F	Cl	Br	I
B	0.33	1.48	0.29	-0.03	-0.45	0.01	0.34	0.50	0.54	0.59
Al	1.21	2.09	1.52	1.29	0.89	0.01	0.17	0.22	0.26	0.32
Ga	0.99	1.94	1.43	1.17	0.74	0.01	0.16	0.20	0.25	0.31
In	1.09	2.05	1.66	1.41	1.04	0.01	0.14	0.16	0.20	0.25
Tl	0.97	1.99	1.56	1.31	0.94	0.01	0.14	0.13	0.17	0.22

E \ X	q(X)					$E \rightarrow X_3 \sigma$ -Don. ^a				
	H	F	Cl	Br	I	H	F	Cl	Br	I
B	-0.11	-0.49	-0.10	0.01	0.15	0.33	1.82	0.79	0.51	0.14
Al	-0.40	-0.70	-0.51	-0.43	-0.30	1.21	2.27	1.74	1.55	1.20
Ga	-0.33	-0.65	-0.48	-0.39	-0.25	1.00	2.10	1.63	1.42	1.05
In	-0.36	-0.68	-0.55	-0.47	-0.35	1.09	2.19	1.82	1.61	1.29
Tl	-0.32	-0.66	-0.52	-0.44	-0.31	0.97	2.13	1.70	1.48	1.16

^a Summe der $X \rightarrow E$ bzw. $E \rightarrow X$ Donierungen

Tab. 35b: Partialladungen q der Verbindungen EX_3 in e^- , p_π -Populationen an E und σ -Donierung $E \rightarrow X_3$ (MP2/III//MP2/II).

E \ X	q(E)					$p_\pi(E) = X_3 \rightarrow E \pi$ -Don. ^a				
	H	F	Cl	Br	I	H	F	Cl	Br	I
B	0.35	1.44	0.29	-0.06	-0.48	0.01	0.32	0.50	0.54	0.60
Al	1.25	2.28	1.44	1.18	0.79	0.01	0.12	0.23	0.26	0.31
Ga	1.06	2.17	1.36	1.10	0.69	0.01	0.11	0.21	0.25	0.31
In	1.21	2.33	1.63	1.38	1.00	0.01	0.08	0.16	0.19	0.24
Tl	1.05	2.24	1.52	1.28	0.91	0.01	0.08	0.13	0.17	0.21

E \ X	q(X)					$E \rightarrow X_3 \sigma$ -Don. ^a				
	H	F	Cl	Br	I	H	F	Cl	Br	I
B	-0.12	-0.48	-0.10	0.02	0.16	0.36	1.76	0.79	0.49	0.12
Al	-0.42	-0.76	-0.48	-0.39	-0.26	1.25	2.40	1.67	1.44	1.11
Ga	-0.35	-0.72	-0.45	-0.37	-0.23	1.07	2.28	1.57	1.35	1.00
In	-0.40	-0.78	-0.54	-0.46	-0.34	1.22	2.41	1.79	1.57	1.25
Tl	-0.35	-0.75	-0.51	-0.43	-0.30	1.05	2.32	1.65	1.44	1.12

^a Summe der $X \rightarrow E$ bzw. $E \rightarrow X$ Donierungen

Der Vergleich der Daten in Tab. 35a mit den Daten in Tab. 35b zeigt den Effekt der Basissatzvergrößerung von Basissatz II^[36] auf Basissatz III^[39] (diffuse Funktionen für alle Atome und Polarisationsfunktionen auch am Wasserstoff). In den Verbindungen mit Al...Tl

ändern sich die Partialladungen der Halogene relativ stark. Durch Vergrößerung des Basissatzes wird die Partialladung des Fluors um $\sim 0.08 e^-$ und die des Wasserstoffs um $\sim 0.03 e^-$ negativer. Die Partialladungen von Cl...I werden um $\sim 0.02 e^-$ positiver. In Borverbindungen ändern sich die Partialladungen kaum. Die Partialladungen der Zentralatome ändern sich komplementär.

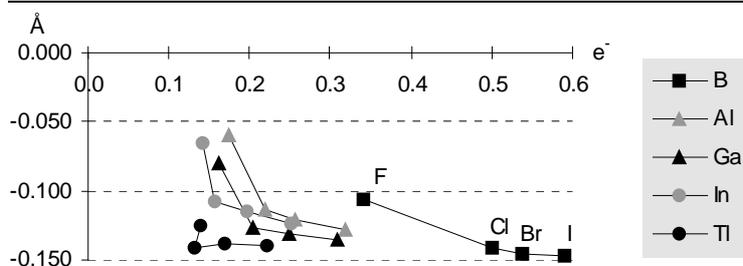
Die $X_3 \rightarrow E$ π -Donierung sinkt in den fluorhaltigen Kationen von Al...Tl um $\sim 0.06 e^-$ und bleibt für die Kationen mit Cl...I fast gleich. Die $X_3 \rightarrow E$ π -Donierung zum Bor ändert sich kaum. Die $E \rightarrow X_3$ σ -Donierung steigt für die Fluoride und Wasserstoffverbindungen von Al...Tl um $\sim 0.18 e^-$ bzw. $0.08 e^-$, während sie für die anderen Halogenide um $\sim 0.06 e^-$ sinkt. Die $B \rightarrow X_3$ σ -Donierung sinkt im BF_3 um $0.06 e^-$ und ändert sich sonst kaum.

Die Vergrößerung des Basissatzes führt für die Verbindungen mit Al...Tl und alle fluorhaltigen Verbindungen zu größeren Änderungen der elektronischen Struktur.

Interpretation

Bei der Hydrid-Abspaltung aus Anionen EHX_3^- gibt das EX_3 -Fragment Elektronen ab und wird zur neutralen Verbindung. Dadurch sollten die EX - σ -Bindungen stärker zum Zentralatom polarisiert und die $X \rightarrow E$ π -Donierung verstärkt werden. Da die Partialladung der Halogene positiver wird, sollte die negative Hyperkonjugation in die EX - σ^* -Bindungen geringer werden. Alle Effekte verkürzen die EX -Bindungen. In Abb. 35 ist die Verkürzung der EX -Bindungen bei der Hydrid-Abspaltung gegen die $X \rightarrow E$ π -Donierung in den Verbindungen EX_3 aufgetragen. Die Korrelation ist gering. Die Werte für Verbindungen mit Fluor sind deutlich anders als bei Verbindungen der schwereren Halogene. Eine Ausgleichsgerade für Verbindungen mit Cl...I hätte eine sehr geringe Steigung.

Abb. 35: Bindungsverkürzung Δr_{EX} bei der Hydrid-Abspaltung aus EHX_3^- gegen $X_3 \rightarrow E$ π -Donierung in EX_3 (MP2/II). Die Reihenfolge der Halogene ist für B...Tl gleich.



Die Unterteilung der Hydrid-Transferreaktion in Hydrid-Abspaltungsreaktionen bei konstanter Fragment-Geometrie und Planarisierungsreaktionen (Tab. 36a und b) zeigt, daß die Hydrid-Abspaltung energetisch dominiert. Die Hydrid-Abspaltungsenergien (HAEs) der halogenierten Anionen sind deutlich größer als die der Stamm-Anionen. Außer mit Fluor sind die HAEs der borhaltigen Anionen größer als bei den Anionen der höheren Homologen. Die Trends entlang der Halogene sind nicht regelmäßig. Mit Bor steigen die HAEs in der Folge $F < Cl < Br < I$. Bei den schwereren Homologen steigen die HAEs in der Folge $I < Br < Cl$. Die HAE von $AlHF_3^-$ ist kleiner als mit den schwereren Halogenen, die von $GaHF_3^-$ ist größer und die HAEs von $InHF_3^-$ und $TlHF_3^-$ liegen zwischen den HAEs der entsprechenden Anionen mit Chlor und Brom.

Tab. 36a: Hydrid-Abspaltungsenergien der Anionen EHX_3^- in kcal/mol ($EHX_3^- \rightarrow EX_3 + H^-$, MP2/III//MP2/II).

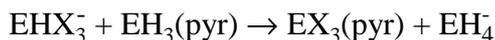
E \ X	H	F	Cl	Br	I
B	102.6	136.7	148.5	148.8	150.1
Al	98.7	131.0	139.0	137.5	136.4
Ga	93.1	145.2	144.1	139.2	135.2
In	94.3	141.1	142.3	137.9	134.2
Tl	85.7	138.2	144.2	137.9	131.5

Die Planarisierungsenergien sind wie erwartet negativ. Sie sind für Al...Tl sehr ähnlich und weniger negativ als für Borverbindungen. Der Unterschied zu den Borverbindungen nimmt mit sinkender Elektronegativität von X ab. Der Betrag der Planarisierungsenergie nimmt in der Folge $F > Cl > Br > I \approx H$ ab. Dieser Trend entspricht nicht dem, was man unter sterischen Gesichtspunkten erwartet. Er ist also stark durch andere Faktoren beeinflusst.

Tab. 36b: Planarisierungsenergien für Verbindungen EX_3 in kcal/mol ($EX_3(\text{pyr}) \rightarrow EX_3(\text{pl})$, MP2/III//MP2/II).

E \ X	H	F	Cl	Br	I
B	-25.2	-52.5	-42.1	-36.3	-28.6
Al	-21.0	-26.3	-27.6	-25.8	-22.1
Ga	-22.7	-31.0	-29.0	-25.9	-21.8
In	-20.7	-27.8	-25.8	-23.2	-20.2
Tl	-22.2	-31.5	-26.5	-23.5	-19.8

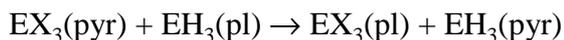
Um den Einfluß von Hydrid-Abspaltungsenergie und Planarisierungsenergie auf die Hydrid-Transferenergie (HTE, Rkt. 11) zu bestimmen wurden relative Energien berechnet (Rkt. 11a und b, Tab. 37a und b). Da Rkt. 11 die Summe aus Rkt. 11a und Rkt. 11b ist, ist die HTE die Summe aus relativer Hydrid-Abspaltungsenergie und relativer Planarisierungsenergie. Die relativen Hydrid-Abspaltungsenergien ändern sich um 13-14 (B,Tl) bzw. 8-10 kcal/mol (Al...In). Die relativen Planarisierungsenergien steigen in der Folge $F < Cl < Br < I$ um 24 (B), 6-9 (Al...In) und 13 kcal/mol (Tl). Die Trends in den HTEs werden also weder durch relative Hydrid-Abspaltungsenergien noch durch relative Planarisierungsenergien dominiert.



Rkt. 10a

Tab. 37a: relative Hydrid-Abspaltungsenergien (Rkt. 11a) für Anionen EHX_3^- in kcal/mol (MP2/III//MP2/II).

E \ X	F	Cl	Br	I
B	34.1	45.9	46.3	47.6
Al	32.3	40.4	38.8	37.7
Ga	52.1	51.0	46.1	42.1
In	46.8	48.0	43.6	39.9
Tl	52.5	58.5	52.2	45.8



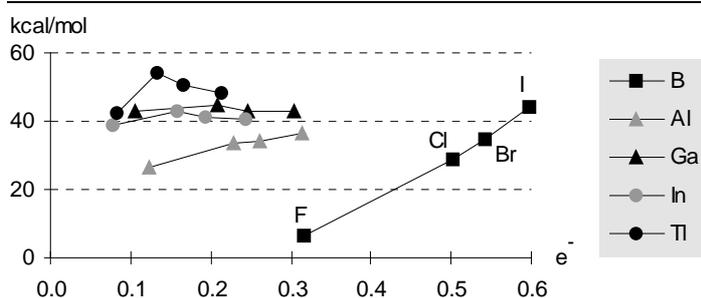
Rkt. 10b

Tab. 37b: relative Planarisierungsenergien (Rkt. 11b) für Verbindungen EX_3 in kcal/mol (MP2/III//MP2/II).

E \ X	F	Cl	Br	I
B	-27.4	-17.0	-11.2	-3.4
Al	-5.3	-6.6	-4.8	-1.1
Ga	-8.3	-6.3	-3.2	0.9
In	-7.1	-5.2	-2.5	0.5
Tl	-9.3	-4.3	-1.2	2.4

Die π -Donierungen in den planaren Verbindungen hängen von den Elektronegativitäten von E und X ab. Die HTEs der trihalogenierten Anionen werden nicht nur durch die Elektronegativitäten der EX_3^- - und EH_3 -Fragmente, die wiederum von den Elektronegativitäten von E und X abhängen, sondern auch durch andere Faktoren bestimmt. In Abb. 36 ist die HTE gegen die $X \rightarrow E$ π -Donierung aufgetragen. Die erwartete Abnahme der HTE mit steigender π -Donierung zeigt sich nur bei den Chloriden, Bromiden und Iodiden von Thallium und andeutungsweise Indium und Gallium.

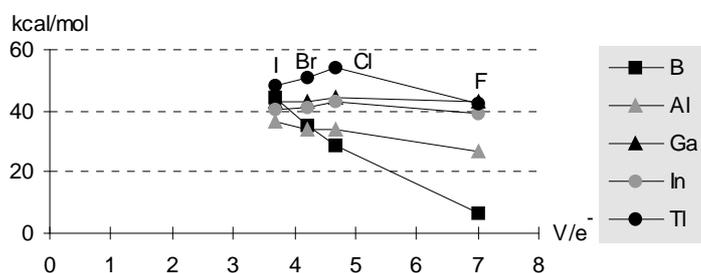
Abb. 36: Hydrid-Transferenergie (Rkt. 10) der Anionen EHX_3^- gegen $X \rightarrow E$ π -Donierung bei Verbindungen EH_2X (MP2/III//MP2/II + sc. ZPE). Die Reihenfolge der Halogene ist für B...Tl gleich.



Da bei der Hydrid-Transferreaktion (Rkt. 11) etwa ein Elektron aus dem EX_3 -Fragment auf das EH_3 -Fragment übertragen wird, kann auch die Härte der Fragmente wichtig sein. Um diese Hypothese zu prüfen, ist in Abb. 37 die HTE der Anionen EHX_3^- gegen die Härte der Halogenatome aufgetragen. Weiche Halogene können die negative Ladung des Anions besser aufnehmen, denn je weicher das Halogen ist, desto weniger verringert sich der Energiegewinn

mit zunehmender negativer Partialladung. Je härter das Zentralatom ist, desto stärker ist die Änderung der Partialladungen an H und X und um so größer ist die Abhängigkeit der HTE von der Härte des Halogens. Abb. 37 zeigt eine Abnahme der HTE vom Iod zum Fluor nur für Bor und schwächer für Aluminium. Diese Abnahme und die unterschiedlichen Steigungen entsprechen den Erwartungen. Bei den Zentralatomen Ga...In nimmt die HTE vom Chlor zum Fluor ab, man erkennt jedoch eine Zunahme der HTE vom Iod zum Chlor, die vom Gallium zum Thallium ausgeprägter wird. Das zeigt, daß die HTE nicht nur durch die Härte der Halogene bestimmt wird.

Abb. 37: Hydrid-Transferenergie als Funktion der Härte η_X der Halogene bei Anionen EHX_3^- (MP2/III//MP2/II + sc. ZPE). Die Reihenfolge der Halogene ist für B...Tl gleich.



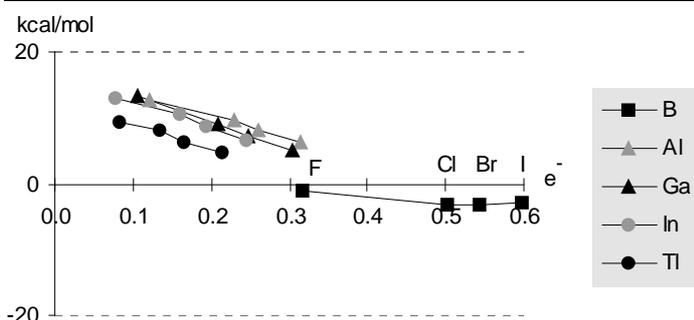
Die HTE der Anionen EHX_3^- scheint sowohl durch die Elektronegativität als auch durch die Härte der EX_3^- - und EH_3 -Fragmente beeinflusst zu sein. Bei Anionen mit $\text{E} = \text{In}, \text{Tl}$ und $\text{X} = \text{Cl} \dots \text{I}$ scheint der Einfluß der Härte zu überwiegen, während bei Anionen BHX_3^- und Anionen mit Fluor der Einfluß der Fragment-Elektronegativitäten zu überwiegen scheint.

Reaktionsenergien der Wasser-Komplexe

Die Wasser-Transferenergie (WTE) ist ein Analogon zur Hydrid-Transferenergie (HTE) und wird isodesmisch nach Rkt. 13 bestimmt. Da Wasser ungeladen ist, sollte die WTE hauptsächlich durch die Elektronegativität der Verbindungen EX_3 und EH_3 bestimmt sein. In Abb. 38 ist die MP2/III//MP2/II –WTE gegen die π -Donierung aufgetragen.



Abb. 38: Wasser-Transferenergie der Komplexe X_3E-OH_2 als Funktion der $X_3 \rightarrow E$ π -Donierung in Verbindungen EX_3 (beides MP2/III//MP2/II). Die Reihenfolge der Halogene ist für B...Tl gleich.



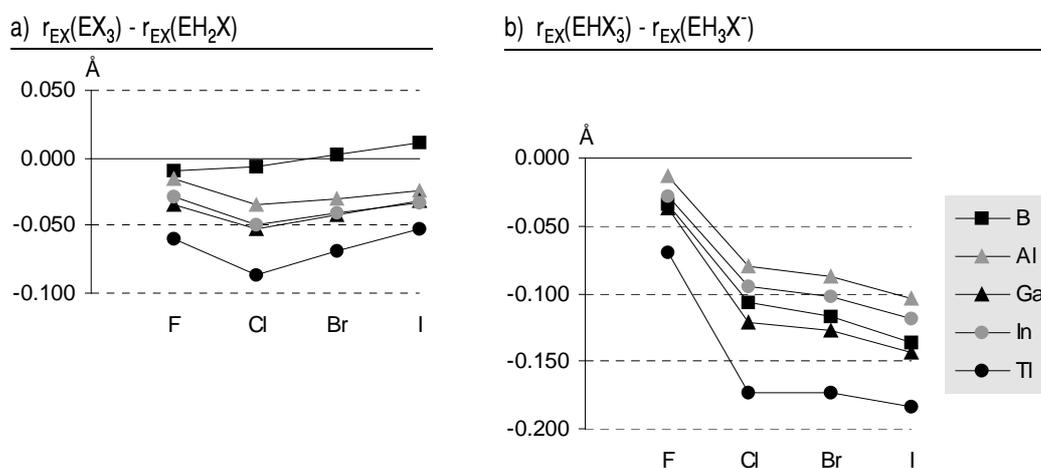
Die WTEs der Komplexe mit Al...Tl werden mit zunehmender $X_3 \rightarrow E$ π -Donierung negativer. Die vom Chlor zum Iod zunehmenden WTEs der Bor-Komplexe sind vermutlich durch sterische Überfrachtung verursacht (siehe S. 92) und werden bei der folgenden Diskussion ignoriert. Die Korrelation von WTEs und π -Donierung läßt sich auf die Elektronegativitäten von E und X zurückführen, die auch die Elektronegativität der Verbindungen EH_3 und EX_3 bestimmen. Die deutlich von Null verschiedenen Y-Achsenabschnitte und die positiven WTEs der Verbindungen mit starker σ -Donierung zeigen, daß die WTEs nicht allein durch π -Donierung bestimmt sind.

4.7 Vergleich von mono- und trihalogenierten Verbindungen $\text{EH}_{3-n}\text{X}_n$

Geometrie

Der Vergleich der EX-Bindungslängen in mono- und trihalogenierten Verbindungen (Abb. 39a) zeigt, daß die EX-Bindungen beim Übergang von mono- zu trihalogenierten Verbindungen meist kürzer werden. In Verbindungen mit Al...Tl nimmt die Verkürzung vom Fluor zum Chlor zu und zum Iod hin wieder ab. Im Gegensatz dazu wird die Differenz der Bor-Halogen Bindungslängen vom Fluor zum Iod monoton positiver.

Abb. 39: Vergleich der EX-Bindungslängen in mono- und trihalogenierten Verbindungen (MP2/II).

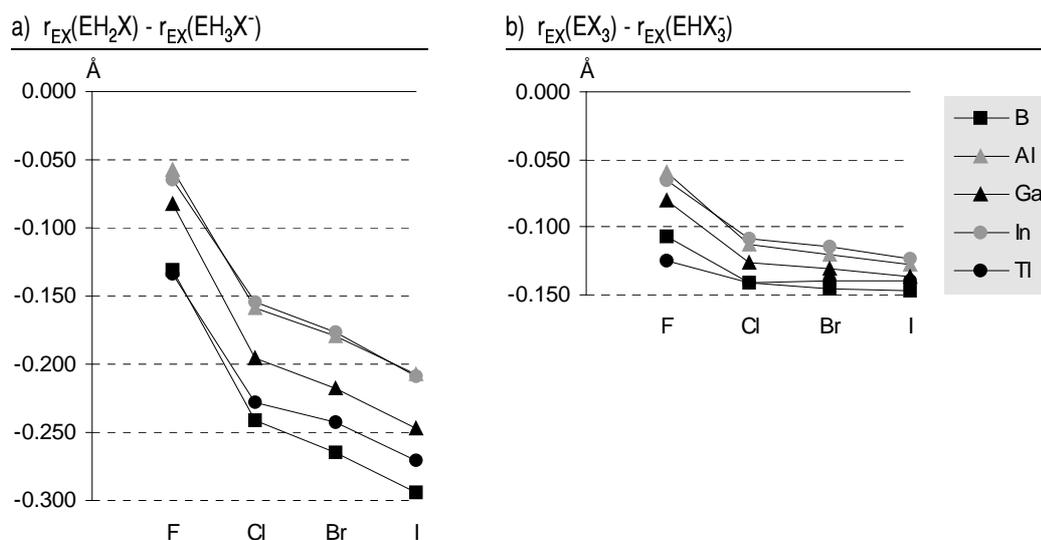


In allen trihalogenierten Anionen sind die EX-Bindungen kürzer als in den monohalogenierten Anionen (Abb. 39b). Die Unterschiede sind größer als in den Neutralverbindungen. Die Trends entlang der Halogene sind für B...Tl ähnlich. Die Differenz der Bindungslängen ($|\Delta r_{\text{EX}}|$) nimmt in der Folge $\text{Al} < \text{In} < \text{B} < \text{Ga} < \text{Tl}$ zu.

Die Trends für die Hydrid-Abspaltung aus mono- und trihalogenierten Anionen (Abb. 40) sind ähnlich. Die Bindungsverkürzungen nehmen in der Folge $\text{In} \approx \text{Al} > \text{Ga} > \text{Tl} \approx \text{B}$ zu. Die Bindungsverkürzungen der mono- und trifluorierten Verbindungen sind fast gleich, aber die Verkürzungen der EX-Bindungen mit Cl...I ist in den monohalogenierten Verbindungen stärker. In mono- und trihalogenierten Verbindungen nimmt die Verkürzung der TlX-Bindungen vom Fluor zum Iod weniger zu als die der EX-Bindungen mit B...In.

4.7 Vergleich von mono- und trihalogenierten Verbindungen $EH_{3-n}X_n$

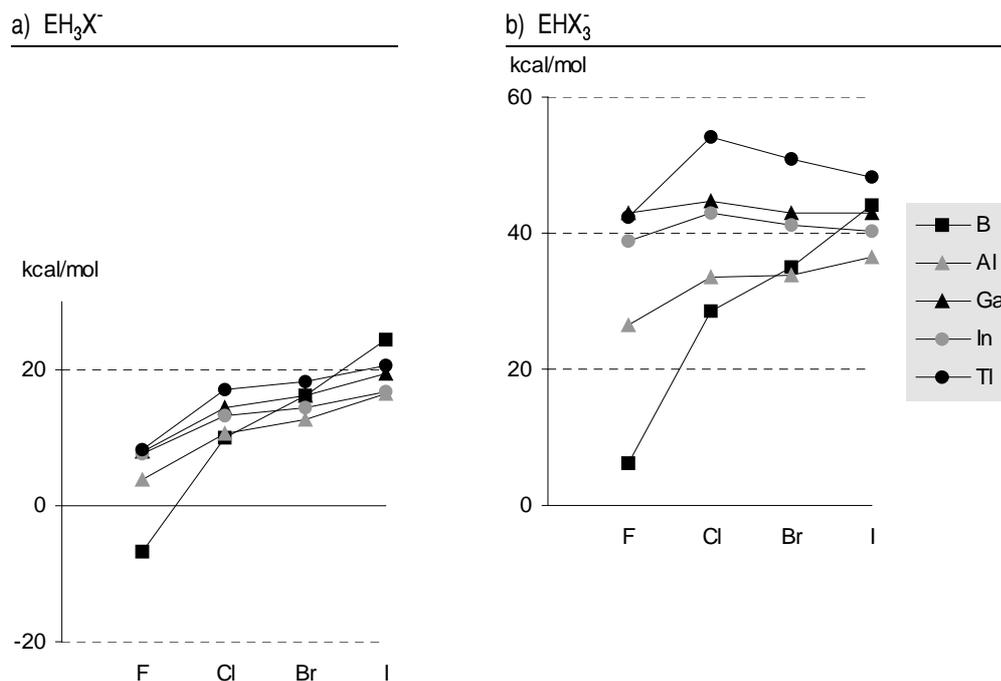
Abb. 40: Änderung der EX-Bindungslänge bei der Hydrid-Abspaltung aus mono- und trihalogenierten Anionen (MP2/II).



Hydrid-Transferenergien

Die Hydrid-Transferenergien (HTEs) der trihalogenierten Anionen zeigen weniger regelmäßige Trends und sind deutlich positiver als die HTEs der monohalogenierten Anionen (Abb. 41). Die Variation der HTEs mit den Zentralatomen ist bei den trihalogenierten Anionen größer als bei den monohalogenierten Anionen. Die Variation der HTEs mit den Halogenen ist in mono- und trihalogenierten Anionen etwa gleich stark, aber die Trends unterscheiden sich - vom Aluminium zum Thallium zunehmend - voneinander.

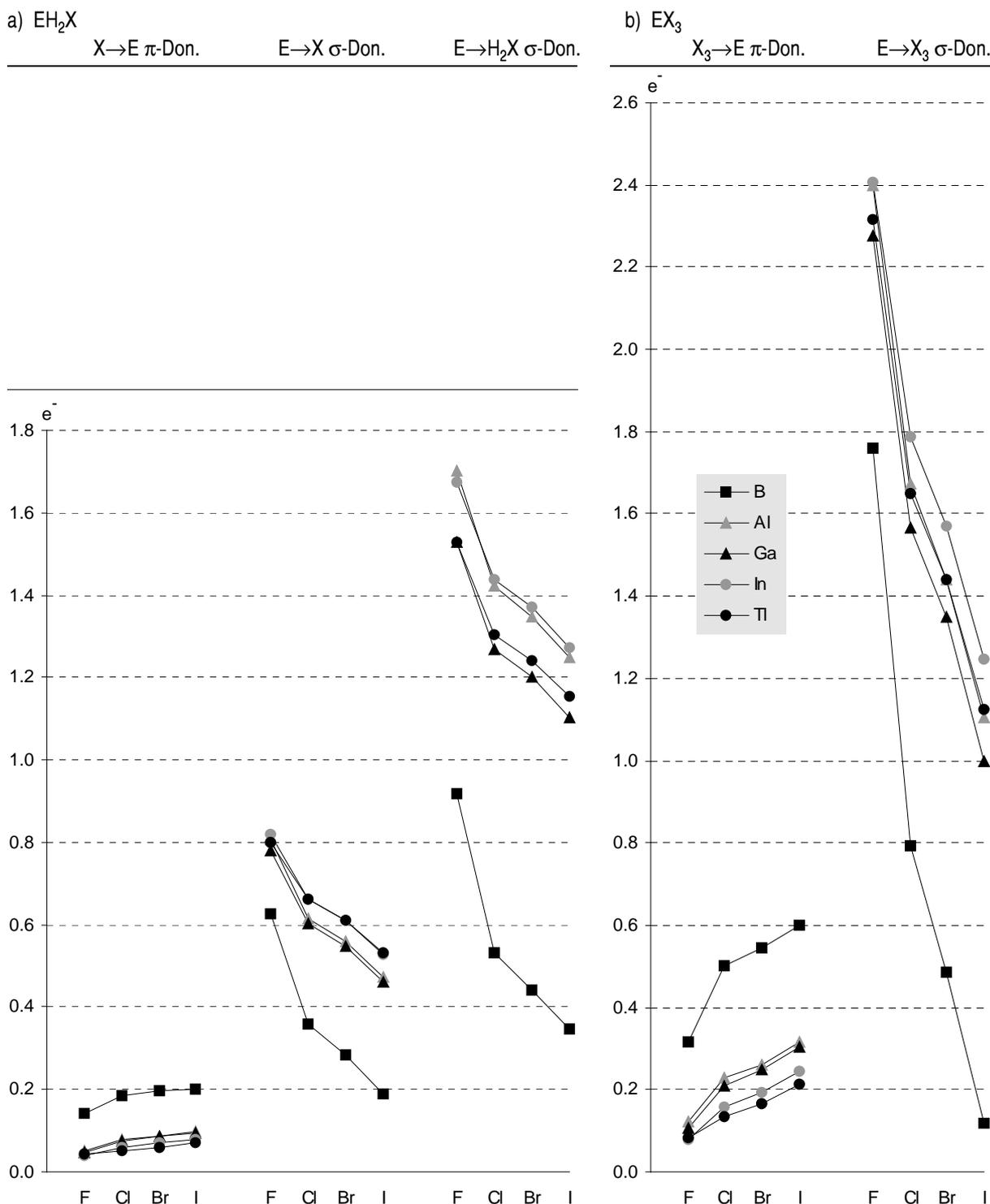
Abb. 41: Hydrid-Transferenergien der mono- und trihalogenierten Anionen (MP2/III//MP2/II).



Elektronische Struktur

Die Donierungen in mono- und trihalogenierten Verbindungen zeigen ähnliche Trends (Abb. 42). Die Paarbildung Al/Ga bzw. In/Tl ist in Verbindungen EX_3 schwächer als in den $E \leftrightarrow X$ Donierungen und stärker als in den $E \rightarrow H_2X$ σ -Donierung der Verbindungen EH_2X .

Abb. 42: Donierungen^a in Neutralverbindungen (MP2/III//MP2/II).



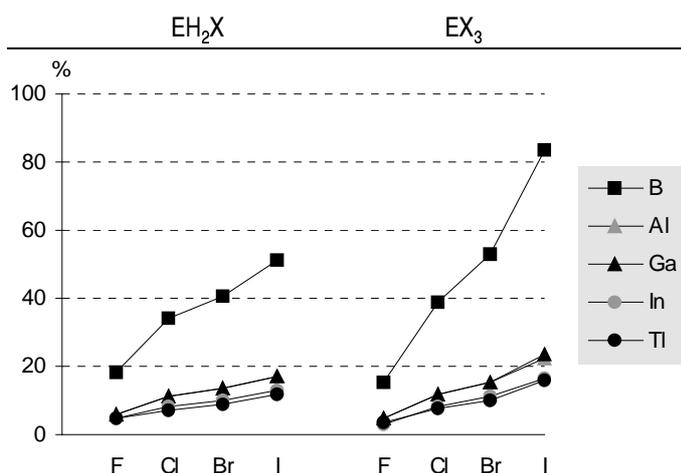
4.7 Vergleich von mono- und trihalogenierten Verbindungen $EH_{3-n}X_n$

Die $X_n \rightarrow E$ π -Donierung ist in den trihalogenierten Verbindungen zwei- bis dreimal so groß wie in den monohalogenierten Verbindungen. Das Verhältnis nimmt vom Fluor zum Iod zu. Die $E \rightarrow X_n$ σ -Donierung steigt für Verbindungen mit Al...Tl auf das $2^{1/4}$ - bis 3-fache. Die Faktoren werden in der Folge $F > Cl > Br > I$ kleiner. Das gilt auch für die Borverbindungen, aber die Faktoren für Cl...I sind deutlich kleiner.

Die $E \rightarrow X_3$ σ -Donierung ist mit $X = F \dots Br$ größer und mit $X = I$ kleiner als die $E \rightarrow H_2X$ σ -Donierung. Das läßt sich durch die Elektronegativität des Wasserstoffs erklären, die zwischen denen von Brom und Iod liegt.

Der Anteil der π -Donierung (Abb. 43) ist in trifluorierten Verbindungen kleiner und in Verbindungen EX_3 mit Cl...I größer als in den monohalogenierten Verbindungen. Dieser Effekt ist mit Bor als Zentralatom deutlich stärker als mit Al...Tl.

Abb. 43: Anteil der $X_n \rightarrow E$ π -Donierung an der Summe aus $X_n \rightarrow E$ π - und $E \rightarrow X_n$ σ -Donierung in % (MP2/III//MP2/II).



Interpretation

In Abb. 26 und Abb. 35 sind die Verkürzungen der EX-Bindungen bei der Hydrid-Abspaltung aus den mono- und trihalogenierten Anionen gegen die X→E π-Donierungen in den Neutralverbindungen aufgetragen. Die Korrelation ist – besonders bei den monohalogenierten Verbindungen – schlecht. Das zeigt, daß die Verkürzung der EX-Bindungen bei der Hydrid-Abspaltung durch Effekte im σ-Gerüst dominiert wird.

Abb. 26: $\Delta r_{EX} (EH_2X - EH_3X^-)$ gegen X→E π-Donierung (MP2/II). Die Reihenfolge der Halogene ist für B...Tl gleich.

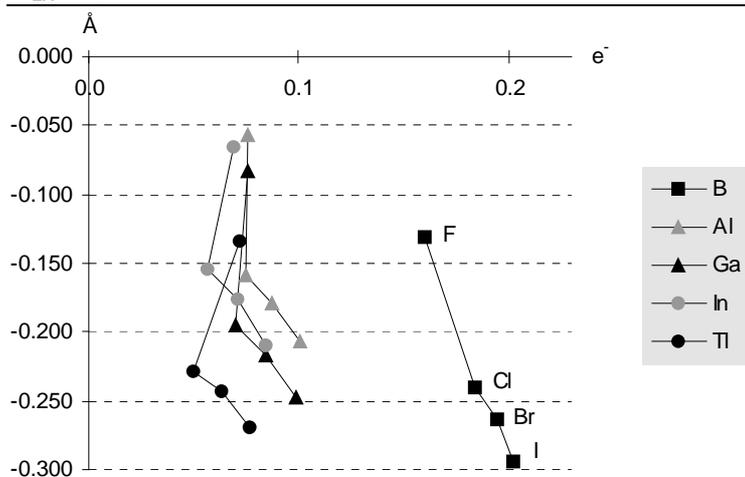
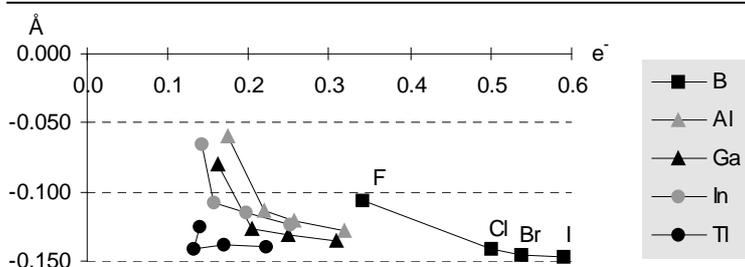


Abb. 35: Bindungsverkürzung Δr_{EX} bei der Hydrid-Abspaltung aus EHX_3^- gegen $X_3 \rightarrow E$ π-Donierung in EX_3 (MP2/II). Die Reihenfolge der Halogene ist für B...Tl gleich.



In den trihalogenierten Anionen sind die EX-Bindungen kürzer als in den monohalogenierten Anionen. Die Verkürzung nimmt vom Fluor zu den höheren Homologen, also mit abnehmender Härte der Halogene, stark zu. Die Ursache ist vermutlich eine weniger kovalente EX-Bindung in den monohalogenierten Anionen, weil dort nur ein Halogen zur Aufnahme eines großen Teils der negativen Ladung zur Verfügung steht.

In Abb. 27 und Abb. 36 sind die HTEs der mono- und trihalogenierten Anionen gegen die X→E π-Donierung in den Neutralverbindungen aufgetragen. Man erkennt nur bei den Anionen EHX_3^- mit E = Ga...Tl und X = Cl...I eine Abnahme der HTE mit zunehmender π-Donierung. Die HTEs der Anionen sind nicht mit der π-Donierung korreliert. Sie sind – wie

in den den vorigen Kapiteln gezeigt wurde – vor allem von der Härte der Halogenatome abhängig, die einen großen Teil der negativen Ladung der Anionen aufnehmen.

Abb. 27: Hydrid-Transferenergie (Rkt. 10) der Anionen EH_3X^- gegen $X \rightarrow E$ π -Donierung bei Verbindungen EH_2X (MP2/III//MP2/II + sc. ZPE). Die Reihenfolge der Halogene ist für B...TI gleich.

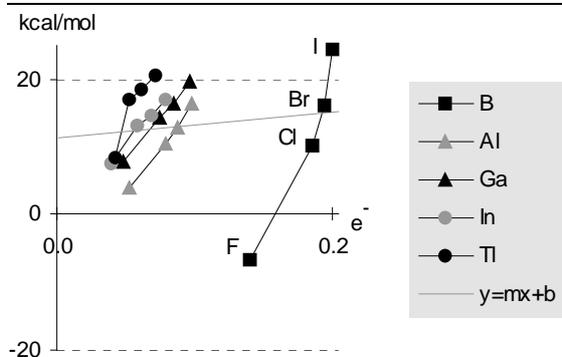
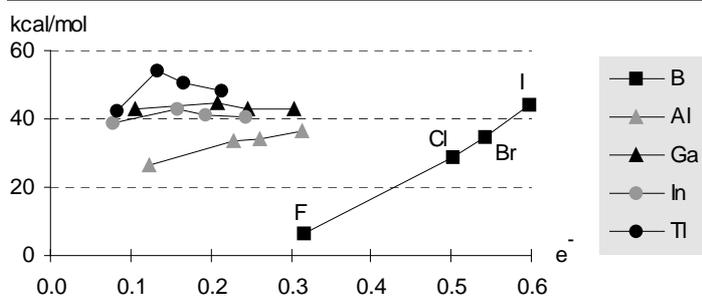


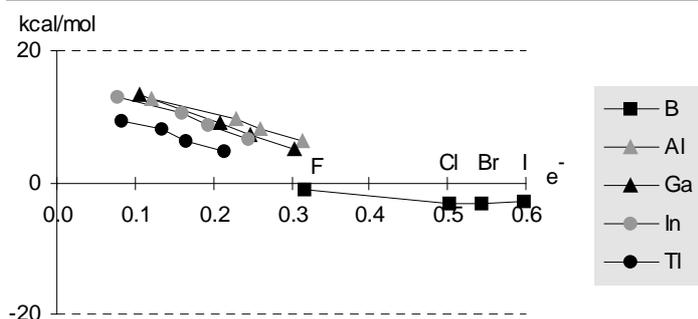
Abb. 36: Hydrid-Transferenergie (Rkt. 10) der Anionen EHX_3^- gegen $X \rightarrow E$ π -Donierung bei Verbindungen EH_2X (MP2/III//MP2/II + sc. ZPE). Die Reihenfolge der Halogene ist für B...TI gleich.



Im Gegensatz zu den HTEs der Anionen werden die Trends in den Wasser-Transferenergien (Rkt. 13) der Komplexe X_3E-OH_2 durch die Elektronegativität der Verbindungen EX_3 und EH_3 bestimmt und zeigen eine Korrelation mit der $X \rightarrow E$ π -Donierung in den Verbindungen EX_3 (Abb. 38). Die Abweichung der Komplexe von BCl_3 , BBr_3 und BI_3 vom allgemeinen Trend ist vermutlich durch eine erhöhte HX-Wechselwirkung infolge sterischer Überfrachtung verursacht (siehe S. 92).



Abb. 38: Wasser-Transferenergie der Komplexe X_3E-OH_2 als Funktion der $X_3 \rightarrow E$ π -Donierung in Verbindungen EX_3 (beides MP2/III//MP2/II). Die Reihenfolge der Halogene ist für B...TI gleich.



Zusammenfassung

Die Hydrid-Transferenergien (HTEs) der Anionen $\text{EH}_{4-n}\text{X}_n^-$ sind - außer für BH_3F^- - positiv. Die HTEs der trihalogenierten Anionen sind deutlich höher als die der monohalogenierten Anionen. Der weiche und sehr starke Donor H^- begünstigt die unsubstituierten Verbindungen EH_3 .

Die Wasser-Transferenergien der trihalogenierten Komplexe sind mit Al...Tl positiv und mit Bor schwach negativ. Der harte Donor Wasser begünstigt nur mit Bor als Zentralatom die trihalogenierten Verbindungen.

Die Analyse der elektronischen Struktur zeigt, daß die $\text{X} \rightarrow \text{E}$ π -Donierung vom Fluor zum Iod zunimmt während die $\text{E} \rightarrow \text{X}$ σ -Donierung sinkt. Die σ -Donierung ist meist wesentlich größer als die π -Donierung.

Die $\text{E} \rightarrow \text{X}_n$ σ - und $\text{X}_n \rightarrow \text{E}$ π -Donierung sind in den trihalogenierten Verbindungen zwei- bis dreimal so groß wie in den monohalogenierten Verbindungen. Die $\text{E} \rightarrow \text{X}_3$ σ -Donierung ist mit $\text{X} = \text{I}$ etwas kleiner als die $\text{E} \rightarrow \text{H}_2\text{X}$ σ -Donierung und mit $\text{X} = \text{F}$ $1^{1/2}$ bis zweimal so groß.

Während die HTEs vorwiegend durch die Härte der Halogene bestimmt sind, werden die WTEs durch die Fragment-Elektronegativitäten dominiert. Die WTEs der Komplexe mit Al...Tl korrelieren mit der $\text{X} \rightarrow \text{E}$ π -Donierung.

Bei der Hydrid-Abspaltung aus den Anionen verkürzen sich die EX-Bindungen stark. Die Verkürzung der EX-Bindungen korreliert nicht mit der $\text{X} \rightarrow \text{E}$ π -Donierung. Die Verkürzung der EX-Bindungen ist vermutlich auf eine Verstärkung der Kovalenz zurückzuführen.

4.8 Vergleich der isoelektronischen Verbindungen AH_2X^+ und EH_2X bzw. AX_3^+ und EX_3 mit $A = C...Pb$, $E = B...Tl$ und $X = F...I$

Geometrie

In Tab. 38 sind die Differenzen der EX- und AX-Bindungslängen in Elektronenmangelverbindungen EH_2X und AH_2X^+ zusammengefaßt. Mit Ausnahme der TlF-Bindung sind die Bindungen mit B...Tl länger als die mit C...Pb. Die Differenzen sind fast immer größer als die Differenz der kovalenten Radien. Sie nehmen vom Fluor zu den schweren Halogenen stark zu und von den leichten zu den schweren Zentralatomen ab. Die Differenzen für Wasserstoff liegen außer für Ga/Ge zwischen denen für Fluor und Chlor.

Tab. 38: Differenz der EX- und AX-Bindungslängen in monohalogenierten Elektronenmangelverbindungen in Å.
($r_{EX}(EH_2X) - r_{AX}(AH_2X^+)$, MP2/II).

E,A \ X	H	F	Cl	Br	I	Δ kov. Rad.
B - C	0.102	0.090	0.147	0.160	0.177	0.030
Al - Si	0.115	0.086	0.141	0.153	0.168	0.050
Ga - Ge	0.057	0.072	0.112	0.115	0.122	0.040
In - Sn	0.054	0.031	0.077	0.078	0.089	0.030
Tl - Pb	0.012	-0.074	0.081	0.085	0.088	0.010

Tab. 39: Differenz der EX- und AX-Bindungslängen in monohalogenierten Verbindungen mit Wasserstoff in Å.
($r_{EX}(EH_3X^-) - r_{AX}(AH_3X)$, MP2/II).

E,A \ X	H	F	Cl	Br	I	Δ kov. Rad.
B - C	0.149	0.073	0.190	0.216	0.253	0.030
Al - Si	0.167	0.081	0.182	0.204	0.234	0.050
Ga - Ge	0.120	0.084	0.182	0.199	0.226	0.040
In - Sn	0.104	0.034	0.117	0.135	0.168	0.030
Tl - Pb	0.069	-0.010	0.183	0.199	0.222	0.010

In Tab. 39 sind die Differenzen der EX- und AX-Bindungslängen in den hydrierten Verbindungen EH_3X^- und AH_3X aufgeführt. Mit Ausnahme der TlF-Bindung sind die Bindungen mit B...Tl länger als die mit C...Pb. Die Differenzen sind fast immer deutlich größer als die Differenz der kovalenten Radien. Sie nehmen vom Fluor über Wasserstoff zum Chlor stark und vom Chlor zum Iod etwas zu.

Die Differenzen der Bindungslängen in den hydrierten Verbindungen sind für H, Cl, Br und I größer als in den Elektronenmangelverbindungen. Die Differenz der Fluor-Bindungslängen ist in hydrierten und Elektronenmangelverbindungen etwa gleich.

In Tab. 40 sind die Differenzen der EX- und AX-Bindungslängen in den Elektronenmangelverbindungen EX_3 und AX_3^+ zusammengefaßt. Mit Ausnahme der TlF-Bindung sind die Bindungen mit B...Tl länger als die Bindungen mit C...Pb. Die Differenzen sind mit B/C und Al/Si größer als die Differenz der kovalenten Radien. Für Ga/Ge, In/Sn und Tl/Pb ist die Differenz der Bindungslängen etwa gleich der Differenz der kovalenten Radien. Die Abhängigkeit der Differenzen vom Halogenatom ist relativ gering.

Tab. 40: Differenz der EX- und AX-Bindungslängen in trihalogenierten Elektronenmangelverbindungen in Å.
($r_{EX}(EX_3) - r_{AX}(AX_3^+)$, MP2/II).

E,A \ X	H	F	Cl	Br	I	kov. Rad.
B - C	0.102	0.078	0.090	0.087	0.087	0.030
Al - Si	0.115	0.087	0.108	0.109	0.112	0.050
Ga - Ge	0.057	0.062	0.065	0.059	0.057	0.040
In - Sn	0.054	0.026	0.040	0.034	0.034	0.030
Tl - Pb	0.012	-0.110	0.002	0.005	0.002	0.010

Tab. 41: Differenz der EX- und AX-Bindungslängen in trihalogenierten hydrierten Verbindungen in Å.
($r_{EX}(EHX_3^-) - r_{AX}(AHX_3)$, MP2/II).

E,A \ X	H	F	Cl	Br	I	kov. Rad.
B - C	0.149	0.087	0.110	0.109	0.108	0.030
Al - Si	0.167	0.095	0.135	0.141	0.145	0.050
Ga - Ge	0.120	0.084	0.104	0.103	0.102	0.040
In - Sn	0.104	0.041	0.070	0.069	0.075	0.030
Tl - Pb	0.069	-0.033	0.069	0.070	0.067	0.010

In Tab. 41 sind die Differenzen der EX- und AX-Bindungslängen in den hydrierten Verbindungen EHX_3^- und AHX_3 zusammengefaßt. Mit Ausnahme der TlF-Bindung sind die Bindungen mit B...Tl länger als die Bindungen mit C...Pb. Die Differenzen sind im Allgemeinen größer als die Differenz der kovalenten Radien. Sie nehmen meist in der Folge $F < Cl \approx Br \approx I < H$ zu und von den leichten zu den schweren Zentralatomen ab.

Die Differenzen der Bindungslängen in den hydrierten Verbindungen sind für H, Cl, Br und I größer als in den Elektronenmangelverbindungen. Die Differenz der Fluor-Bindungslängen ist in hydrierten und Elektronenmangelverbindungen etwa gleich.

In Tab. 43 sind die Differenzen $\Delta\Delta r_{ZX}$ der Verkürzungen der EX- und AX-Bindungen bei der Hydrid-Abspaltung aus monohalogenierten Verbindungen gesammelt. $\Delta\Delta r_{ZX}$ ist meist negativ, die Verkürzung ist also bei den Verbindungen mit B...Tl ausgeprägter. $\Delta\Delta r_{ZX}$ wird vom Fluor zum Iod und in der Folge $B/C \approx Al/Si \approx In/Sn > Ga/Ge \approx Tl/Pb$ negativer.

Der Trend bei den Differenzen $\Delta\Delta r_{ZH}$ der Verkürzungen der EH- und AH-Bindungen bei der Hydrid-Abspaltung (Tab. 42) ist regelmäßiger als bei den ZX-Bindungen. $\Delta\Delta r_{ZH}$ ist immer negativ, die Verkürzung der Wasserstoffbindungen ist bei Verbindungen mit B...Tl stärker als

4.8 Vergleich der isoelektronischen Verbindungen AH_2X^+ und EH_2X bzw. ...

bei Verbindungen mit C...Pb. $\Delta\Delta r_{ZH}$ wird in den Folgen I>Br>Cl>H>F und C/B>Al/Si≈In/Sn>Ga/Ge≈Tl/Pb negativer.

$\Delta\Delta r_{ZX}$ und $\Delta\Delta r_{ZH}$ wachsen in entgegengesetzten Richtungen. In Fluorverbindungen überwiegt $\Delta\Delta r_{ZH}$ während $\Delta\Delta r_{ZX}$ in Iodverbindungen wichtiger ist. $\Delta\Delta r_{ZX}$ und $\Delta\Delta r_{ZH}$ sind für Ga/Ge und Tl/Pb negativer als für die anderen Paare.

Tab. 42: Differenz $\Delta\Delta r_{ZH}$ der EH- und AH-Bindungsverkürzungen bei der Hydrid-Abspaltung aus monohalogenierten Verbindungen in Å. ($r_{EH}(EH_2X) - r_{EH}(EH_3X^-) - r_{AH}(AH_2X^+) + r_{AH}(AHX_3)$, MP2/II)

E,A \ X	H	F	Cl	Br	I
B - C	-0.047	-0.054	-0.034	-0.030	-0.026
Al - Si	-0.052	-0.060	-0.044	-0.042	-0.038
Ga - Ge	-0.063	-0.073	-0.052	-0.048	-0.043
In - Sn	-0.050	-0.063	-0.048	-0.044	-0.040
Tl - Pb	-0.057	-0.068	-0.052	-0.050	-0.047

Tab. 43: Differenz $\Delta\Delta r_{ZX}$ der EX- und AX-Bindungsverkürzungen bei der Hydrid-Abspaltung aus monohalogenierten Verbindungen in Å. ($r_{EX}(EH_2X) - r_{EX}(EH_3X^-) - r_{AX}(AH_2X^+) + r_{AX}(AHX_3)$, MP2/II)

E,A \ X	H	F	Cl	Br	I
B - C	-0.047	0.017	-0.043	-0.056	-0.076
Al - Si	-0.052	0.005	-0.041	-0.051	-0.066
Ga - Ge	-0.063	-0.012	-0.070	-0.084	-0.104
In - Sn	-0.050	-0.003	-0.040	-0.057	-0.079
Tl - Pb	-0.057	-0.064	-0.102	-0.114	-0.134

Tab. 44: Differenz $\Delta\Delta r_{ZX}$ der EX- und AX-Bindungsverkürzungen bei der Hydrid-Abspaltung aus trihalogenierten Verbindungen in Å. ($r_{EX}(EX_3) - r_{EX}(EHX_3^-) - r_{AX}(AX_3^+) + r_{AX}(AHX_3)$, MP2/II).

E,A \ X	H	F	Cl	Br	I
B - C	-0.009	-0.020	-0.022	-0.021	-0.018
Al - Si	-0.008	-0.027	-0.032	-0.033	-0.025
Ga - Ge	-0.022	-0.039	-0.044	-0.045	-0.038
In - Sn	-0.015	-0.030	-0.035	-0.041	-0.030
Tl - Pb	-0.077	-0.067	-0.065	-0.065	-0.069

In Tab. 44 sind die Differenzen $\Delta\Delta r_{ZX}$ der Verkürzungen der EX- und AX-Bindungen bei der Hydrid-Abspaltung aus trihalogenierten Verbindungen gesammelt. $\Delta\Delta r_{ZX}$ ist immer negativ, die Verkürzung ist also bei den Verbindungen mit B...Tl ausgeprägter. $\Delta\Delta r_{ZX}$ ist für H weniger negativ als für F...I. $\Delta\Delta r_{ZX}$ ist für F...I recht ähnlich und mit Ga/Ge und Tl/Pb negativer als bei den anderen Paaren von Zentralatomen. Bei den trihalogenierten Verbindungen ändert sich $\Delta\Delta r_{ZX}$ weniger als bei den monohalogenierten Verbindungen.

Energien

In Abb. 44 werden die Hydrid-Transferenergien (HTEs, Rkt. 14a und b) der mono- und trihalogenierten Verbindungen mit A = C...Pb und E = B...Tl gegenübergestellt. Die HTEs der monohalogenierten Verbindungen haben einen kleineren Wertebereich als die HTEs der trihalogenierten Verbindungen. Der Unterschied zwischen mono- und trihalogenierten Verbindungen ist mit C...Pb (50 bzw. 130 kcal/mol) größer als mit B...Tl (30 bzw. 50 kcal/mol). Die HTEs der Verbindungen mit Al...Tl sind mit Fluor negativer und mit Cl...I positiver als die HTEs der entsprechenden Verbindungen mit Si...Pb. Die HTEs aller Borverbindungen sind positiver als die HTEs der Kohlenstoffverbindungen.

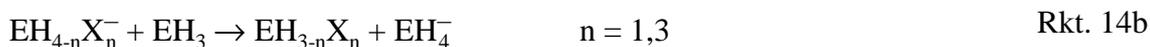
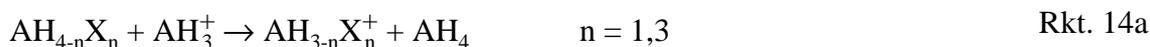
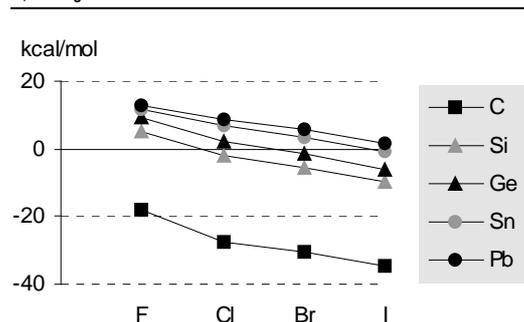
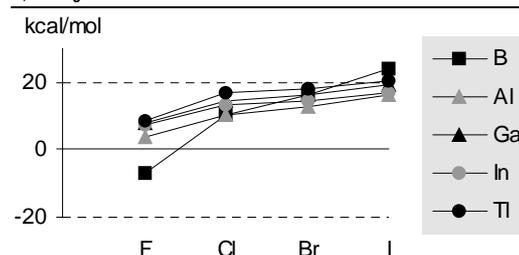


Abb. 44: Hydrid-Transferenergien in kcal/mol (MP2/III//MP2/II + sc. ZPE) für:

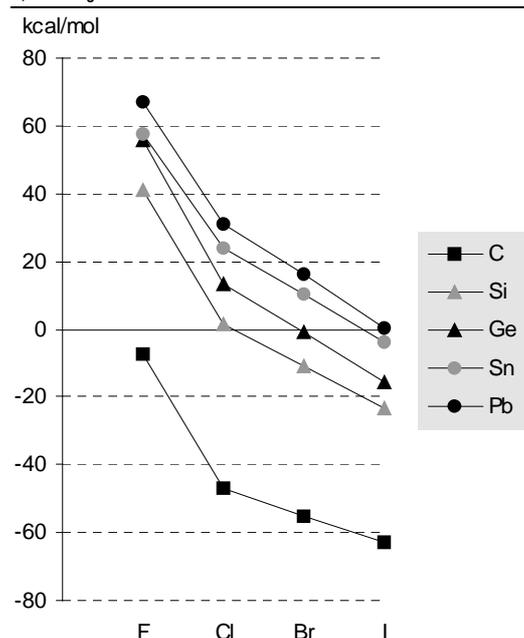
a) AH_3X



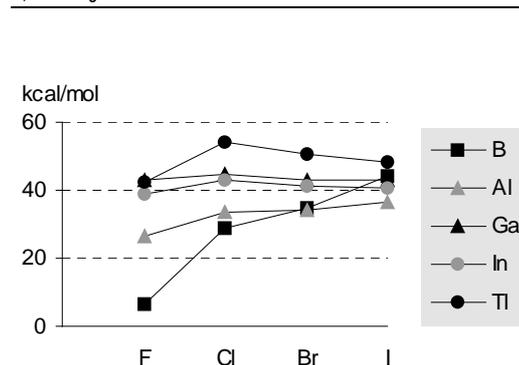
b) EH_3X^-



c) AHX_3



d) EHX_3^-



Für Verbindungen AH_3X und AHX_3 nehmen die HTEs vom Fluor zum Iod und vom Blei zum Kohlenstoff ab. Die HTEs der Kohlenstoffverbindungen sind deutlich negativer als die HTEs der Verbindungen mit Si...Pb. Die Trends entlang der Zentralatome sind innerhalb der mono- bzw. trihalogenierten Verbindungen fast identisch.

Bei Verbindungen EH_3X^- und EHX_3^- sind die HTEs mit $X = I$ meist größer als mit $X = F$. Die HTEs der Borverbindungen ändern sich stärker als die HTEs der Verbindungen mit Al...Tl und sind nur mit $X = F$ deutlich negativer als die HTEs der höheren Homologen. Während die HTEs der monohalogenierten Verbindungen mit B...Tl vom Fluor zum Iod monoton steigen ändert sich bei den trihalogenierten Verbindungen der Trend entlang der Halogene: In Borverbindungen steigen die HTEs monoton vom Fluor zum Iod. In Thalliumverbindungen steigen die HTEs in der Folge $F < I < Br < Cl$. Die Trends der Verbindungen mit Al...In liegen zwischen den Extremen.

In Abb. 45 sind die Wasser-Transferenergien (WTEs, Rkt. 15) der trihalogenierten Elektronenmangelverbindungen gegenübergestellt. Im Gegensatz zu den HTEs sind die Trends der WTEs qualitativ gleich: Die WTEs sinken vom Fluor zum Iod und steigen von den Zentralatomen der 2. Periode zu den höheren Homologen. Die WTEs der Verbindungen mit B...Tl sind mit Ausnahme der Fluoride von Al...Tl positiver als die WTEs der Verbindungen mit C...Pb. Die WTEs der Verbindungen mit B...Tl ändern sich nur wenig mit den Halogenen und Zentralatomen. Der Wasser-Transfer der Verbindungen mit C...Pb ist mit weniger elektronegativen Halogenen exotherm, während der Wasser-Transfer der Verbindungen mit Al...Tl immer endotherm ist. In Borverbindungen ist der Wasser-Transfer leicht exotherm.

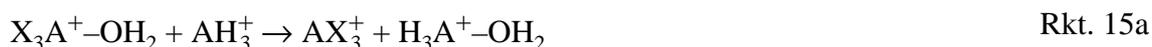
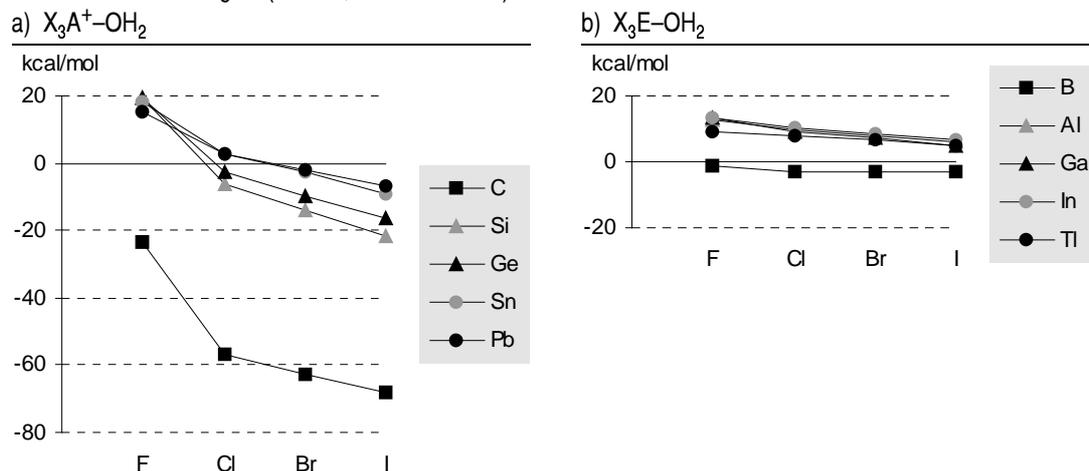


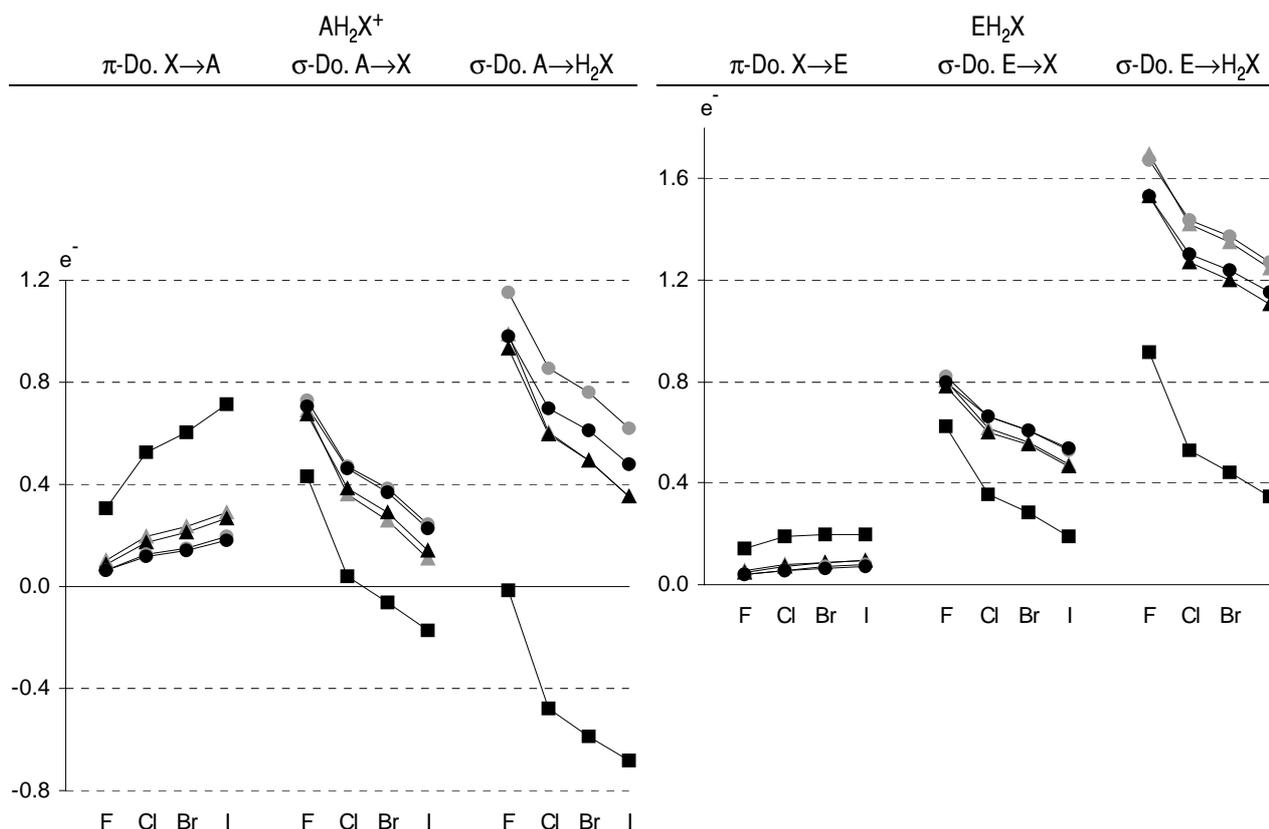
Abb. 45: Wasser-Transferenergien (Rkt. 15, MP2/III//MP2/II) in kcal/mol für:



Elektronische Struktur

In Abb. 46a und b werden die π - und σ -Donierungen der mono- und trihalogenierten Verbindungen AH_2X^+ und EH_2X bzw. AX_3^+ und EX_3 gegenübergestellt. Die Trends sind qualitativ gleich: Die $X \rightarrow A/E$ π -Donierung steigt vom Fluor zum Iod und sinkt vom Kohlenstoff bzw. Bor zu den höheren Homologen. Die $A/E \rightarrow X$ σ -Donierung sinkt vom Fluor zum Iod und steigt vom Kohlenstoff bzw. Bor zu den höheren Homologen. Das gilt auch für die $A/E \rightarrow H_2X$ σ -Donierung in den monohalogenierten Verbindungen. Der Unterschied zwischen den Elementen der 2. Periode und den höheren Homologen ist bei $A/E \rightarrow X_3$ und $A/E \rightarrow H_2X$ σ -Donierung größer als bei der $A/E \rightarrow X$ σ -Donierung. In den Donierungen aller Verbindungsklassen kann man für Si/Ge, Sn/Pb, Al/Ga und In/Tl parallele Trends beobachten.

Abb. 46a: π - und σ -Donierung in monohalogenierten Verbindungen AH_2X^+ und EH_2X (MP2/III//MP2/II). Legende siehe Abb. 46b.

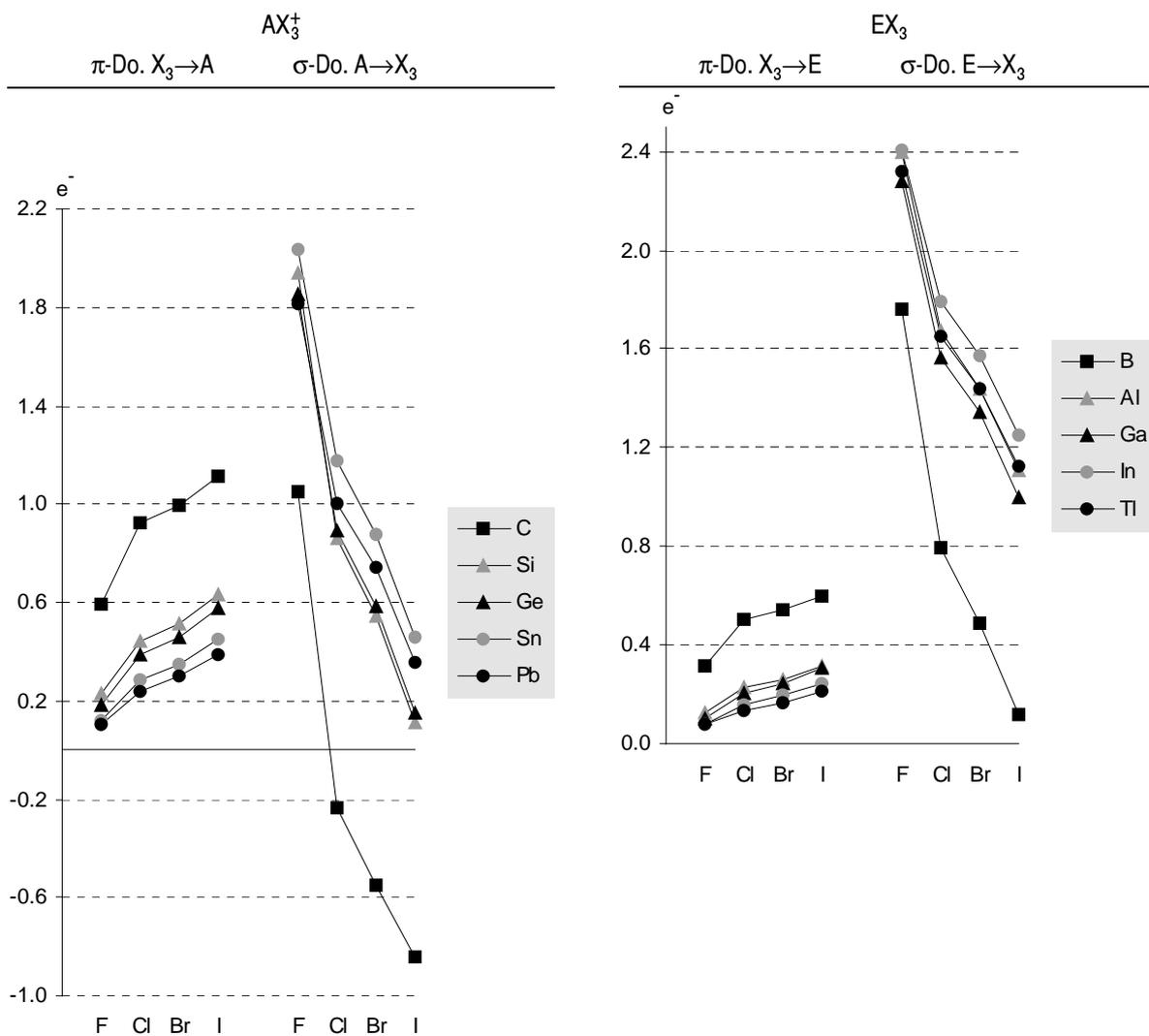


Der Unterschied zwischen Verbindungen mit C...Pb und Verbindungen mit B...Tl ist eher quantitativer Art. Wegen der geringeren Elektronegativität der Elemente aus der 3. Hauptgruppe sind die $X_n \rightarrow E$ π -Donierungen kleiner als die $X_n \rightarrow A$ π -Donierungen und die $E \rightarrow X_n$ σ -Donierungen größer als die $A \rightarrow X_n$ σ -Donierungen. Das gilt auch für die $A/E \rightarrow X_n$ σ -Donierungen der monohalogenierten Verbindungen. Die Donierungen variieren

4.8 Vergleich der isoelektronischen Verbindungen AH_2X^+ und EH_2X bzw. ...

stärker mit den Halogenen, wenn die Zentralatome aus der 4. Hauptgruppe stammen. Der Vergleich der Donierungen in Verbindungen mit Zentralatomen aus der 3. bzw. 4. Hauptgruppe zeigt, daß die Differenzen vom Fluor zum Iod zunehmen und von den schweren zu den leichten Zentralatomen abnehmen.

Abb. 46b: π - und σ -Donierung in trihalogenierten Verbindungen AX_3^+ und EX_3 (MP2/III//MP2/II)



Interpretation

In den Elektronenmangelverbindungen sind die EX-Bindungen mit Ausnahme der TlF-Bindung länger als die entsprechenden AX-Bindungen. Der Unterschied ist meist deutlich größer als die Differenz der kovalenten Radien der Zentralatome (Tab. 38 und Tab. 40). Die elektronische Struktur der Elektronenmangelverbindungen (Abb. 46a und b) unterscheidet sich vor allem dadurch, daß die $X \rightarrow E$ π -Donierung geringer als die $X \rightarrow A$ π -Donierung und die $E \rightarrow X$ σ -Donierung größer als die $A \rightarrow X$ σ -Donierung ist. Die längeren EX-Bindungen lassen sich also durch einen geringeren Doppelbindungsanteil und/oder durch eine weniger kovalente EX- σ -Bindung erklären, die näher an einer dativen Bindung zwischen X^- und ER_2^+ ist als bei Zentralatomen mit C...Pb. Der Unterschied der Bindungslängen ist bei den Produkten der Hydrid-Addition größer, was die Hypothese einer stark dativ geprägten EX-Bindung unterstützt. Diese Hypothese erklärt auch, warum die Korrelation der EX-Bindungsverkürzung bei der Hydrid-Abspaltung mit der $X \rightarrow E$ π -Donierung deutlich schlechter ist als die Korrelation der AX-Bindungsverkürzung mit der $X \rightarrow A$ π -Donierung.

Die Hydrid-Transferenergien (HTEs) der Verbindungen AH_3X , AHX_3 , EH_3X^- und EHX_3^- zeigen nur in Verbindungen mit C...Pb eine gute Korrelation mit der $X \rightarrow A$ π -Donierung in den zugehörigen Kationen (Abb. 47a und c). In diesen Verbindungen geht zunehmende $X \rightarrow A$ π -Donierung mit negativer werdenden HTEs einher. Wie bereits auf S. 67 erläutert wurde, werden die HTEs der Verbindungen mit C...Pb durch die Fragment-Elektronegativitäten dominiert. Die $X \rightarrow A$ π -Donierungen sind wie die Fragment-Elektronegativitäten (siehe S. 40) von den Elektronegativitäten von Zentralatom und Halogen abhängig und korreliert daher mit den HTEs. Die HTEs sind bei starker $A \rightarrow X$ σ -Donierung eindeutig positiv, was den Einfluß der σ -Wechselwirkung auf die Fragment-Elektronegativität unterstreicht.

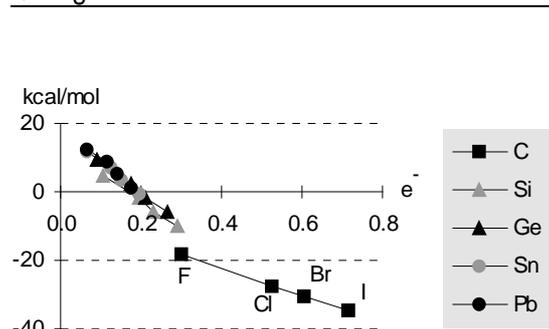
Im Gegensatz zu den HTEs der Verbindungen mit C...Pb steigen die HTEs der Verbindungen mit B...Tl häufig mit zunehmender π -Donierung. Wie bereits in Kap. 4.5 (S. 86) gezeigt wurde, ist für Verbindungen EH_3X^- eine Korrelation der HTE mit den Härten η_X der Halogenatome sinnvoller. Die mit zunehmender Härte der Halogenatome abnehmenden HTEs lassen sich durch den mit dem Hydrid-Transfer verbundenen Elektronentransfer erklären: Bei der Abspaltung des H^- aus EH_3X^- muß das EH_2X -Fragment etwa ein Elektron abgeben, um neutral zu werden. Das EH_3 -Fragment erhält bei der Addition des H^- etwa ein Elektron. Da H härter als Cl...I ist (Tab. 2, S. 39), wird der Energiegewinn bei der Aufnahme des Elektrons im EH_3 -Fragment stärker verringert als der Energieverlust bei der Abgabe des Elektrons aus dem EH_2X -Fragment. Da F härter als H ist, erwartet man für die Fluorverbindungen negative

HTEs. Da dies nur für BH_3F^- zutrifft, werden die HTEs der Verbindungen mit B...Tl durch weitere Faktoren - vermutlich die Fragment-Elektro negativitäten - mitbestimmt.

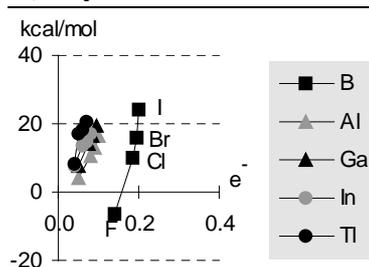
Die HTEs der Anionen EHX_3^- sind ebenfalls positiv und zeigen einen Wandel in den Trends. Die HTEs der Borverbindungen steigen wie die HTEs der monohalogenierten Verbindungen vom Fluor zum Iod. Die Trends in den HTEs der Verbindungen mit Al...Tl wandeln sich zunehmend, bis man bei den Thalliumverbindungen einen Anstieg der HTEs vom Fluor zum Chlor und einen Abfall vom Chlor zum Iod beobachtet. Dieser Abstieg erinnert an den Trend der HTEs bei den Verbindungen mit C...Pb. Der Einfluß der Härte des Halogens scheint in den trihalogenierten Verbindungen geringer als in den monohalogenierten Verbindungen zu sein. Das klingt paradox, aber die größeren Unterschiede in den Elektro negativitäten von EX_3^- und EH_3^- Fragmenten erhöhen den Einfluß der Fragment-Elektro negativität und verringern den Einfluß der Halogen-Härte auf die HTE.

Abb. 47: Hydrid-Transferenergien (Rkt. 14, MP2/III//MP2/II) in kcal/mol gegen $X \rightarrow A/E$ bzw. $X_3 \rightarrow A/E$ π -Donierung in der zugehörigen Elektronenmangelverbindung (MP2/III//MP2/II):

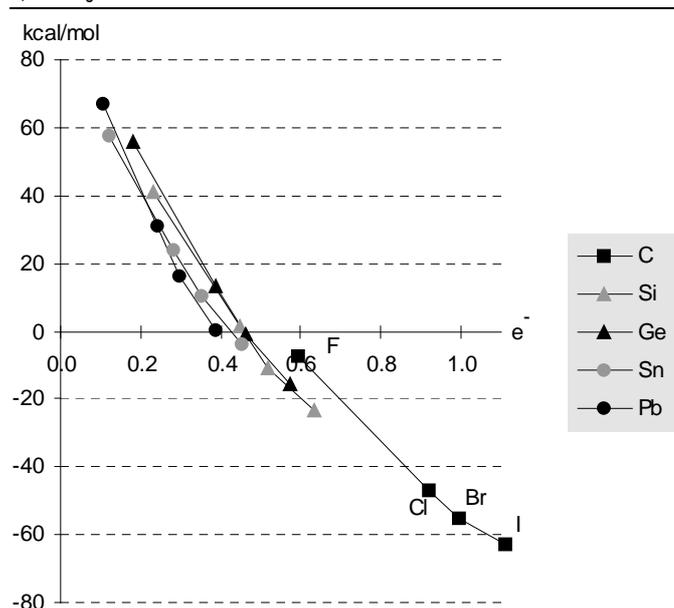
a) AH_3X



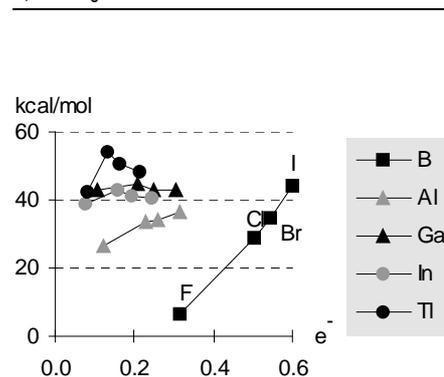
b) EH_3X^-



c) AHX_3

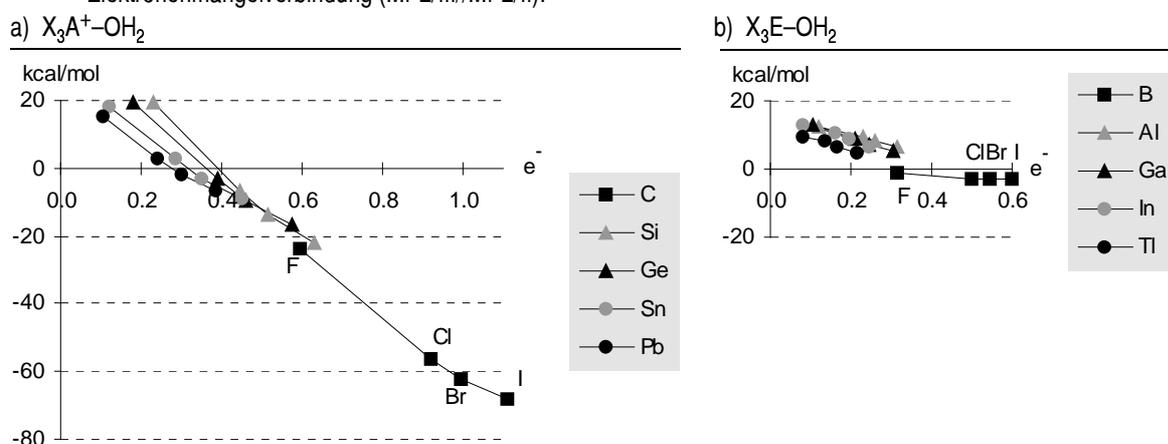


d) EHX_3^-



In Abb. 48 werden die Wasser-Transferenergien (WTEs, Rkt. 15) der trihalogenierten Komplexe gegenübergestellt. Die WTEs korrelieren mit der $X_3 \rightarrow A/E$ π -Donierung, die Steigungen und Y-Achsenabschnitte von Ausgleichsgeraden wären jedoch unterschiedlich. Die WTEs werden hauptsächlich durch die Fragment-Elektronegativitäten bestimmt. Da der Energiegewinn beim Ladungstransfer vom Wasser zum AX_3^+ bzw. EX_3 näherungsweise proportional zum Quadrat der Elektronegativitätsdifferenz von Donor und Akzeptor ist^[21] ändern sich die WTEs der kationischen Komplexe wesentlich stärker als die WTEs der neutralen Komplexe.

Abb. 48: Wasser-Transferenergien (Rkt. 15, MP2/III//MP2/II) in kcal/mol gegen $X_3 \rightarrow A/E$ π -Donierung in der zugehörigen Elektronenmangelverbindung (MP2/III//MP2/II):



Zusammenfassung

Die Hydrid- und Wasser-Transferenergien (HTEs und WTEs) haben in Verbindungen mit Zentralatomen aus der 4. Hauptgruppe größere Wertebereiche als in Verbindungen mit Zentralatomen aus der 3. Hauptgruppe. Die HTEs der monohalogenierten Verbindungen variieren weniger als die der trihalogenierten Verbindungen. Die WTEs variieren weniger als die HTEs.

Der starke und weiche Donor H^- begünstigt unsubstituierte Verbindungen EH_3 . Er begünstigt halogenierte Kationen $AH_{3-n}X_n^+$, wenn das Halogen nicht sehr viel elektronegativer als das Zentralatom ist. Der harte Donor Wasser begünstigt halogenierte Borverbindungen und außer den Fluoriden von Si...Pb fast alle halogenierten Kationen mit Zentralatomen aus der 4. Hauptgruppe.

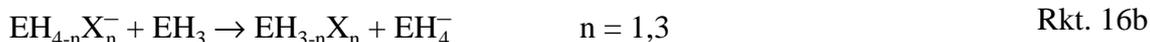
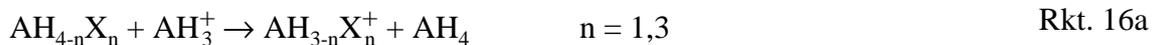
Die WTEs sowie die HTEs der Verbindungen mit C...Pb werden durch die Fragment-Elektronegativitäten bestimmt und werden mit zunehmender π -Donierung negativer. Die HTEs der Anionen mit B...Tl werden stark durch die Härte der Halogene bestimmt und korrelieren kaum mit der π -Donierung.

Die Analyse der elektronischen Struktur zeigt qualitativ gleiche Trends für die σ - und π -Donierungen in Elektronenmangelverbindungen mit Zentralatomen aus der 3. und 4. Hauptgruppe. Allerdings sind die π -Donierungen mit B...Tl deutlich kleiner und die σ -Donierungen deutlich größer als mit C...Pb.

Die EX-Bindungen sind meist wesentlich länger als die AX-Bindungen und verkürzen sich bei der Hydrid-Abspaltung stärker. Die Korrelation mit der π -Donierung in der zugehörigen Elektronenmangelverbindung ist mäßig bis schlecht. Das zeigt, daß die Änderung der Bindungslängen hauptsächlich auf Änderungen der σ -Bindungen zurückzuführen ist.

4.9 Zusammenfassung

Hydrid-Transferenergien



Die Hydrid-Transferenergie (HTE, Rkt. 16a) wird vom Kohlenstoff zum Blei positiver und vom Fluor zum Iod negativer. Sie ist für halogenierte Kohlenstoffverbindungen immer exotherm. Bei Verbindungen mit Si...Pb ist der Hydrid-Transfer zunehmend endothermer. Die HTEs der trihalogenierten Verbindungen (-63 bis 76 kcal/mol) sind erwartungsgemäß stärker von Zentralatomen und Halogenen abhängig als die HTEs der monohalogenierten Verbindungen (-35 bis 13 kcal/mol). Die HTEs der Verbindungen mit C...Pb werden durch die Fragment-Elektronegativitäten dominiert (siehe S. 40) und korrelieren mit der X→A π-Donierung in den Elektronenmangelverbindungen. Da die Fragment-Elektronegativitäten durch σ- und π-Wechselwirkungen der Zentralatome mit Wasserstoff oder Halogenen bestimmt werden, ist die Korrelation von HTEs und π-Donierung verständlich.

Die Hydrid-Transferreaktion (Rkt. 16b) ist für monohalogenierte Anionen mit B...Tl - außer BH_3F^- - endotherm (-7 bis 24 kcal/mol). Die HTEs der Anionen mit Al...Si liegen zwischen 4 und 21 kcal/mol. Die HTEs der monohalogenierten Anionen nehmen vom Fluor zum Iod zu. Die HTEs steigen also nicht mit zunehmender Elektronegativität der Fragmente sondern mit abnehmender Härte des Halogens. Das ist plausibel, weil der Energiegewinn bei der Aufnahme der negativen Ladung durch $\chi\Delta q - \eta\Delta q^2$ genähert werden kann. Je härter das Halogen ist, desto geringer ist der Energiegewinn bei der Aufnahme des Elektrons. Da Wasserstoff hart ist, sind die HTEs der Anionen üblicherweise positiv.

Die HTEs der trihalogenierten Anionen liegen zwischen 6 und 54 kcal/mol und zeigen unterschiedliche Trends. Die HTEs der Borate steigen vom Fluor zum Iod, während die HTEs der Thallate vom Fluor zum Chlor steigen und zum Iod wieder sinken. Die Trends der HTEs der Anionen mit Al...In liegen zwischen diesen Extremen. Der Trend der HTEs der trihalogenierten Borate ist dem Trend bei den monohalogenierten Boraten ähnlich, während die HTEs der trihalogenierten Thallate wie in den Verbindungen mit C...Pb vom Chlor zum Iod abnehmen. Es scheint, als ob bei den trihalogenierten Anionen der Einfluß der Halogen-Härte nachläßt und der Einfluß der Fragment-Elektronegativität zunimmt.

Obwohl die Hydrid-Transferreaktionen für Verbindungen mit C...Pb und Verbindungen mit B...Tl äquivalent definiert sind und die beteiligten Verbindungen isoelektronisch sind, zeigen die HTEs verschiedene Trends. Das liegt an den unterschiedlichen Ladungen der beteiligten Moleküle und den daraus folgenden unterschiedlichen Stabilisierungsmechanismen der Verbindungen.

Bindungsdissoziationsenergien und Wasser-Transferenergien

Die Dissoziation der Wasser-Komplexe ist - außer beim $I_3C^+-OH_2$ - endotherm. Die Bindungsdissoziationsenergien (BDEs) liegen für C...Pb zwischen -3 und 70 kcal/mol und für B...Tl zwischen 6 und 30 kcal/mol. Die BDEs sinken im Allgemeinen von den fluor- zu den iodhaltigen Komplexen und in den Folgen $Si > Ge \approx Sn > Pb > C$ bzw. $Al > In > Ga > Tl > B$. Anders als bei den höheren Homologen sind die BDEs der unsubstituierten Komplexe mit Kohlenstoff und Bor größer als in den halogenierten Komplexen.



Die Wasser-Transferenergien (WTEs, Rkt. 17a und b) der Komplexe $X_3A^+-OH_2$ und X_3E-OH_2 nehmen vom Kohlenstoff bzw. Bor zu den höheren Homologen zu und vom Fluor zum Iod ab. Der Wertebereich der WTEs der Komplexe mit C...Pb ist deutlich größer als der der Komplexe mit B...Tl, da der Energiegewinn beim Ladungstransfer vom Donor zum Akzeptor näherungsweise proportional zum Quadrat der Elektronegativitätsdifferenz ist^[21]. Die WTEs werden durch die Fragment-Elektronegativitäten bestimmt und korrelieren mit den $X_3 \rightarrow A/E$ π -Donierungen in den Elektronenmangelverbindungen.

Elektronische Struktur

Die elektronische Struktur der Elektronenmangelverbindungen AH_2X^+ , AX_3^+ , EH_2X und EX_3 ist qualitativ gleich. Die $X_n \rightarrow A/E$ π -Donierung steigt vom Fluor zum Iod und sinkt vom Kohlenstoff bzw. Bor zum Blei bzw. Thallium. Die $A/E \rightarrow X_n$ σ -Donierungen sinken vom Fluor zum Iod und steigen vom Kohlenstoff bzw. Bor zum Zinn bzw. Indium. Die Trends für Si/Ge, Sn/Pb, Al/Ga und In/Tl sind parallel und für $X_n \rightarrow A/E$ π -Donierung und $A/E \rightarrow X$ σ -Donierung nahezu identisch. Bei der $A/E \rightarrow H_2X$ und $A/E \rightarrow X_3$ σ -Donierung haben diese Atompaare zwar parallele Trends, aber die Trends sind deutlich gegeneinander verschoben. In Verbindungen mit B...Tl sind die π -Donierungen geringer und weniger unterschiedlich als in Verbindungen mit C...Pb. Die σ -Donierungen sind größer und weniger unterschiedlich als in

Verbindungen mit C...Pb. Die Partialladungen der Atome sind in Verbindungen mit B...Tl größer als in Verbindungen mit C...Pb, weil die Differenz der Elektronegativitäten von B...Tl und F...I größer ist.

Geometrie

Die Bindungslängen nehmen im allgemeinen mit zunehmendem kovalenten Radius der beteiligten Atome zu. Eine Ausnahme sind die TlF-Bindungen. Sie sind in Verbindungen EH_2X , EX_3 sowie $\text{X}_3\text{E-OH}_2$ kürzer und in den Anionen EHX_3^- genauso lang wie die InF-Bindungen. Eine weitere Ausnahme sind die EH-Bindungen. In den monohalogenierten Verbindungen EH_2X sind die GaH-Bindungen kürzer als die AlH-Bindungen und die TlH-Bindungen kürzer als die InH-Bindungen. Das Phänomen zeigt sich auch bei den Anionen EH_3X^- und EHX_3^- , den Elektronenmangelverbindungen EH_3 und den Komplexen $\text{H}_3\text{E-OH}_2$. Die Ursache könnte in elektrostatischen Wechselwirkungen liegen, weil das Phänomen nur bei Bindungen zwischen wenig elektronegativen Zentralatomen und den elektronegativen, harten und kleinen Atomen Fluor und Wasserstoff auftritt.

Bei der Hydrid-Abspaltung werden die AX- bzw. EX-Bindungen kürzer. Dieser Effekt ist in monohalogenierten Verbindungen deutlich stärker als in trihalogenierten Verbindungen. Der Effekt ist in Verbindungen mit B...Tl stärker als in Verbindungen mit C...Pb. Bei der Hydrid-Abspaltung wird π -Donierung in das formal leere p-Orbital des Zentralatoms möglich. Außerdem wird etwa ein Elektron an das H-Fragment abgegeben. Dadurch werden die AX- und EX- σ -Bindungen weniger polar. Da die Verkürzung der A/EX-Bindungen und die $\text{X} \rightarrow \text{A/E}$ π -Donierung schlecht oder garnicht korrelieren, scheint der Einfluß der Polarität der σ -Bindungen zu überwiegen.

Die AX- und EX-Bindungen sind in den trihalogenierten Verbindungen meist kürzer als in den monohalogenierten Verbindungen. Der Unterschied ist in den hydrierten Verbindungen größer als in den Elektronenmangelverbindungen und in Verbindungen mit B...Tl größer als in Verbindungen mit C...Pb.

Basissätze

Die MP2/III//MP2/II Ergebnisse unterscheiden sich kaum von den CCSD(T)/III//MP2/II Ergebnissen. Die Hydrid-Transferenergien (HTEs) der Verbindungen mit C...Pb werden vom Chlor zum Iod zunehmend um 2-4 kcal/mol negativer. Die Vergrößerung des Basissatzes wirkt sich stärker und unregelmäßiger auf die HTEs aus. Die HTEs der Fluorverbindungen steigen mit Basis III um 4-11 kcal/mol und die HTEs der Chlorverbindungen sinken um 2-5 kcal/mol. Die HTEs der Brom- und Iodverbindungen ändern sich deutlich weniger. Bei Verbindungen mit B...Tl sind die Änderungen der HTEs stärker vom Zentralatom abhängig als bei Verbindungen mit C...Pb. Die Qualität des Basissatzes hat relativ großen Einfluß auf die HTEs, da die Hydrid-Transferreaktion eine Redox-Reaktion ist. Die diffusen Funktionen sind besonders für die Fluor- aber auch für die Chlorverbindungen wichtig. Die Vergrößerung des Basissatzes hat keinen qualitativen Einfluß auf die Wasser-Transferenergien. Die WTEs sinken relativ gleichmäßig um 4-8 kcal/mol.

Die Vergrößerung des Basissatzes hat relativ unregelmäßige Auswirkungen auf die elektronische Struktur der Elektronenmangelverbindungen. Am regelmäßigsten ändern sich die Partialladungen der Halogene. Die Fluor-Partialladungen werden negativer, während die Partialladungen der anderen Halogene positiver werden.

5 Komplexe von BX_3 ($X = H, F, Cl$) mit H_2 , C_2H_4 und C_2H_2

Einleitung

In Kap. 4.6 wurde gezeigt, daß trihalogenierte Borverbindungen weniger stabile Wasser-Komplexe als die Trihalogenverbindungen von Al...Tl bilden. Im Gegensatz zu Verbindungen mit Al...Tl ist der Komplex H_3B-OH_2 stabiler als Komplexe X_3B-OH_2 . In diesem Kapitel sollen Komplexe von halogenierten Borverbindungen mit Liganden untersucht werden, die nicht aus freien Elektronenpaaren sondern aus Bindungselektronenpaaren donieren. Von den Liganden H_2 , C_2H_4 und C_2H_2 ist bekannt, daß sie Komplexe mit Übergangsmetallen bilden und $BF_3-C_2H_4$ wurde kürzlich experimentell beobachtet^[52]. Eine frühere Studie an BH_3-H_2 ^[53] zeigt, daß BH_3-H_2 bei tiefen Temperaturen stabil ist und daß die berechnete Bindungsdissoziationsenergie stark von der Qualität der Polarisationsfunktionen abhängt.

Die elektronische Struktur der Komplexe kann im Dewar-Chatt-Duncanson-Modell^[54] interpretiert werden. Man erwartet Donierung aus der σ - bzw. π -Bindung des Liganden L in das LUMO der Borverbindung (die antibindende Kombination des p_z -Orbitals an B mit den p_z -Orbitalen der Halogene bzw. den s-Orbitalen der Wasserstoffatome), ein wenig Rückdonierung in die σ^* - bzw. π^* -Bindung des Liganden und Repulsion zwischen den besetzten Orbitalen beider Fragmente. Wie auf S. 40 erläutert wird, erhöhen elektronegative Substituenten die Elektronegativität der Borverbindung, während wenig elektronegative Substituenten die Elektronegativität der Borverbindung senken. Da Fluor und Chlor elektronegativer als Wasserstoff sind, kann man erwarten, daß die Komplexe mit halogenierten Borverbindungen eine stärkere $L \rightarrow BX_3$ Donierung als die BH_3 -Komplexe aufweisen. Auch die $BX_3 \rightarrow L$ Rückdonierung sollte stärker sein, da die Rückdonierung aus den freien Elektronenpaaren der Halogene erfolgt. Andererseits kann man argumentieren, daß die Besetzung des p_z -Orbitals am Bor in den BX_3 -Fragmenten deutlich von Null verschieden ist (BF_3 : $0.32 e^-$, BCl_3 : $0.50 e^-$, S. 94) und die $L \rightarrow BX_3$ Donierung deshalb durch Repulsion behindert wird.

Zur Optimierung der Geometrien auf dem MP2-frozen-core-Niveau wurden zwei Basissätze verwandt: Der 6-31G(d,p)^[36] Basissatz und ein VTZ2P Basissatz^[55]. Bessere Energien wurden durch Single-Point-Rechnungen auf MP2(fc)/6-311G(2df,2pd)^[36] Niveau erhalten. Frequenzberechnungen auf MP2(fc)/6-31G(d,p)-Niveau zeigen, daß alle Edukte und Produkte Minima auf der Potentialhyperfläche sind. Die aus diesen Rechnungen erhaltenen Nullpunkts-

Schwingungsenergien (ZPEs) wurden mit 0.90 skaliert^[40] und zur Berechnung von Dissoziationsenergien D_0 benutzt. Die elektronische Struktur der Komplexe wurde mit der Charge-Decomposition-Analyse (CDA^[28]) auf MP2/6-311G(2df,2pd)//MP2/VTZ2P-Niveau untersucht.

In Tab. 45 sind die Geometriedaten der auf MP2/6-31G(d,p) und MP2/VTZ2P-Niveau optimierten Edukte zusammengefasst. Die Vergrößerung des Basissatzes führt nur zu geringen Änderungen (± 0.01 Å) der berechneten Bindungslängen. Auch der CCH-Winkel im Ethen ändert sich nur um 0.3° .

Tab. 45: Geometrien der Edukte auf MP2/6-31G(d,p) und MP2/VTZ2P Niveau. Längen in Å, Winkel in Grad.

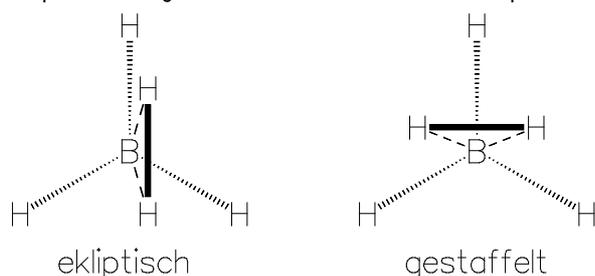
Molekül	Symmetrie	Bindung	A	B	A - B
BH ₃	D _{3h}	BH	1.185	1.185	0
BF ₃	D _{3h}	BF	1.324	1.313	0.011
BCl ₃	D _{3h}	BCl	1.737	1.744	-0.007
H ₂	D _{∞h}	HH	0.734	0.737	-0.003
C ₂ H ₄	D _{2h}	CC	1.335	1.332	0.003
		CH	1.081	1.079	0.002
		∠ CCH	121.6°	121.3°	0.3°
C ₂ H ₂	D _{∞h}	CC	1.219	1.209	0.010
		CH	1.062	1.060	0.002

A: MP2(fc)/6-31G(d,p) B: MP2(fc)/VTZ2P

Die Komplexe, die aus diesen Edukten gebildet werden, sind spiegelsymmetrisch (C_s). Wenn die Hauptachse des Liganden über einer BX-Bindung liegt, wird die Konformation als ekliptisch bezeichnet (Abb. 49). Wenn die Hauptachse des Liganden quer zu einer BX-Bindung liegt, wird die Konformation als gestaffelt bezeichnet.

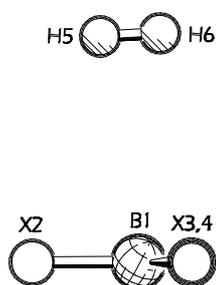
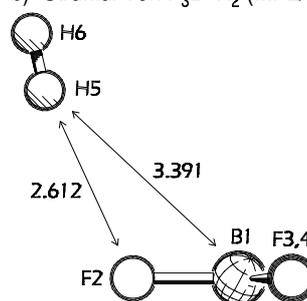
Die auf MP2/6-311G(2df,2pd)//MP2/VTZ2P-Niveau für BH₃-H₂ berechneten Energiedifferenzen $D_e = 5.7$ kcal/mol und $D_0 = 0.8$ kcal/mol stimmen gut mit den CCSD(T)-Werten aus Ref. 53 überein (5.4 und 0.9 kcal/mol). Die auf demselben Niveau für BF₃-C₂H₄ berechnete Dissoziationsenergie $D_0 = 3.5$ kcal/mol ist fast identisch mit dem Wert, der in Ref. 52 für 0 K und die Gasphase aus experimentellen Daten abgeleitet wird (3.4 kcal/mol).

Abb. 49: Ekliptische und gestaffelte Konformationen am Beispiel von BH₃-H₂.



H_2 -Komplexe

Alle Komplexe X_3B-H_2 sind in der ekliptischen Konformation Minima. Dabei ist der H_2 -Ligand meist über dem Boratom angeordnet und bildet einen η_2 -Komplex mit BX_3 (Abb. 50a). Die einzige Ausnahme ist die MP2/6-31G(d,p)-Struktur von F_3B-H_2 (Abb. 50b). Hier ist der H_2 -Ligand nach außen gewandert und koordiniert mit einem der Wasserstoffatome an einem der Fluoratome. Dieser Artefakt ist auf dem MP2/VTZ2P-Niveau nicht mehr vorhanden, was zeigt, daß der 6-31G(d) Basissatz für Fluor zu qualitativ falschen Ergebnissen führen kann[*].

 Abb. 50: a) Allgemeine Struktur der Komplexe X_3B-H_2 .

 b) Struktur von F_3B-H_2 (MP2/6-31G(d,p))

 Tab. 46: Bindungslängen in Komplexen X_3B-H_2 in Å.

Bindung	BH_3-H_2			BF_3-H_2			BCl_3-H_2		
	A	B	A-B	A	B	A-B	A	B	A-B
BX ^a	1.185	1.185	0	1.324	1.313	0.011	1.737	1.744	-0.007
B1X2	1.196	1.197	-0.001	1.325	1.314	0.011	1.738	1.744	-0.006
B1X3,4	1.188	1.189	-0.001	1.323	1.313	0.012	1.737	1.744	-0.007
B1H5	1.427	1.419	0.008	3.391	2.825	^b	3.501	3.276	0.225
B1H6	1.443	1.432	0.011	4.027	2.836	^b	3.599	3.293	0.306
HH ^a	0.734	0.737	-0.003	0.734	0.737	-0.003	0.734	0.737	-0.003
H5H6	0.783	0.793	-0.010	0.734	0.738	-0.004	0.734	0.737	-0.003

A: MP2/6-31G(d,p)

B: MP2/VTZ2P

^a Länge im Edukt

^b Auf MP2/6-31G(d,p)-Niveau ist H5 an F2 koordiniert.

In Tab. 46 sind die Bindungslängen in Komplexen und Edukten zusammengefaßt. Die Differenzen (A-B) der auf verschiedenen Niveaus optimierten Strukturen sind meist gering. Nur die BH-Abstände in den halogenierten Komplexen ändern sich stark. Während der BH-Abstand im Cl_3B-H_2 im Mittel um 0.265 \AA abnimmt, findet man beim F_3B-H_2 zwei qualitativ verschiedene Strukturen.

[*] Auch in Abschnitt 4 erkennt man deutliche Unterschiede zwischen den mit MP2/6-31G(d) und MP2/6-211+G(d) berechneten Hydrid-Transferenergien und Partialladungen fluorhaltiger Verbindungen.

Bei der Bildung des H_3B-H_2 Komplexes erkennt man eine Aufweitung der HH-Bindung um 0.049 bzw. 0.056 Å und eine Aufweitung der BH₂-Bindung um 0.011 bzw. 0.012 Å. Die Abstände BH₅ und BH₆ sind nur etwa 1.2 mal so lang wie die BH-Bindung im BH_3 ; es liegt eine starke Wechselwirkung vor. Auch der Diederwinkel des BH_3 -Fragments (Tab. 47) spricht für eine starke Wechselwirkung mit dem H_2 -Fragment. In den halogenierten Komplexen ist der B(H_2)-Abstand groß und die übrigen Bindungslängen und Winkel unterscheiden sich fast nicht von denen der Edukte.

Tab. 47: Winkel und Diederwinkel in Komplexen X_3B-H_2 in Grad.

(Dieder-) Winkel	BH_3-H_2			BF_3-H_2			BCl_3-H_2		
	A	B	A-B	A	B	A-B	A	B	A-B
X2B1X3	116.0	115.9	0.1	119.9	120.0	-0.1	120.0	120.0	0.0
X3B1X4	120.2	119.9	0.3	120.1	120.0	0.1	120.0	120.0	0.0
X2B1H5	79.6	80.0	-0.4	44.3	80.6	^a	80.2	82.7	-1.5
X2B1H6	111.2	112.3	-1.1	50.0	95.6	^a	91.9	95.6	-3.8
X3B1X2X4	149.4	148.2	1.2	180.0	179.2	0.8	179.8	179.8	0.0

A: MP2/6-31G(d,p)

B: MP2/VTZ2P

^a Auf MP2/6-31G(d,p)-Niveau ist H5 an F2 koordiniert.

In Tab. 48 sind die Dissoziationsenergien D_e und D_0 der Komplexe in BX_3 und H_2 zusammengefaßt. Die $(BX_3)(H_2)$ -Bindungen sind mit $D_0 < 1$ kcal/mol in alle Komplexen sehr schwach. Die Dissoziation von BH_3-H_2 wird bei Verbesserung des Basissatzes um etwa 3 kcal/mol weniger exotherm berechnet. Die Dissoziationsenergien von BF_3-H_2 und BCl_3-H_2 sind fast unabhängig vom Niveau der Rechnung. Die MP2/6-311G(2df,2pd) Single-Point-Rechnungen zeigen, daß der Einfluß der Geometrie auf die Dissoziationsenergie kleiner als 0.3 kcal/mol ist.

Tab. 48: Dissoziationsenergien der Komplexe X_3B-H_2 in BX_3 und H_2 auf verschiedenen Niveaus in kcal/mol.

Methode	\ X =	D_e			D_0^a		
		H	F	Cl	H	F ^b	Cl
	MP2/6-31G(d,p)	2.1	0.6	0.2	-2.8	-0.3	-0.2
	MP2/VTZ2P	4.6	0.7	0.5	-0.3	-0.2	0.2
	MP2/6-311G(2df,2pd)//MP2/6-31G(d,p)	5.6	0.6	0.6	0.7	-0.3	0.2
	MP2/6-311G(2df,2pd)//MP2/VTZ2P	5.7	0.9	0.7	0.8	0.0	0.3

^a berechnet mit den mit 0.90 skalierten MP2/6-31G(d,p) ZPEs.

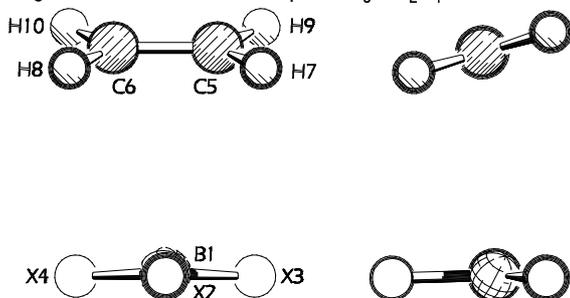
^b die Differenz der ZPEs von ekliptischem und gestaffeltem BF_3-H_2 ist trotz unterschiedlicher Geometrien auf MP2/6-31G(d)- und MP2/VTZ2P-Niveaunkleiner als 0.1 kcal/mol.

Die Dissoziationsenergien von BF_3-H_2 und BCl_3-H_2 sind trotz größerer Geometrieänderungen fast unabhängig vom Niveau der Rechnung. Das paßt zu dem sehr großen B(H_2) Abstand, der mit etwa 3 Å weit außerhalb des stark bindenden Bereichs liegt. Erstaunlicherweise ist auch BH_3-H_2 nur sehr schwach gebunden, obwohl die Geometrie des Komplexes auf eine Wechselwirkung hinweist (B- H_2 Abstand 1.43 Å, Verlängerung der HH Bindung auf 0.79 Å). In Komplexen $M(CO)_5(H_2)$ mit $M = Cr, Mo, W$ findet man auf vergleichbarem Niveau HH Abstände von 0.79 bis 0.81 Å und Dissoziationsenergien D_0 von etwa 15 kcal/mol^[56].

Ethen-Komplexe

Alle Komplexe $X_3B-C_2H_4$ sind in der gestaffelten Konformation Minima. Das Ethen-Fragment liegt über dem Boratom und ist η_2 -koordiniert.

Abb. 51: Allgemeine Struktur der Komplexe $X_3B-C_2H_4$.



Tab. 49: Bindungslängen in Komplexen $X_3B-C_2H_4$ in Å.

Bindung	$BH_3-C_2H_4$			$BF_3-C_2H_4$			$BCl_3-C_2H_4$		
	A	B	A-B	A	B	A-B	A	B	A-B
BX ^a	1.185	1.185	0.000	1.324	1.313	0.011	1.737	1.744	-0.007
B1X2	1.190	1.190	0.000	1.327	1.316	0.011	1.739	1.746	-0.007
B1X3,4	1.198	1.200	-0.002	1.326	1.315	0.011	1.738	1.744	-0.006
B1C5	1.902	1.917	-0.015	2.974	3.036	-0.062	3.433	3.389	0.044
CC ^a	1.335	1.332	0.003	1.335	1.332	0.003	1.335	1.332	0.003
C5C6	1.369	1.366	0.003	1.338	1.334	0.004	1.337	1.333	0.004
CH ^a	1.081	1.079	0.002	1.081	1.079	0.002	1.081	1.079	0.002
C5H7	1.079	1.077	0.002	1.081	1.079	0.002	1.081	1.079	0.002
C5H9	1.079	1.076	0.003	1.081	1.079	0.002	1.081	1.079	0.002

A: MP2/6-31G(d,p)

B: MP2/VTZ2P

^a Länge im Edukt

In Tab. 49 sind die Bindungslängen in Komplexen und Edukten zusammengefasst. Die Differenzen A-B der auf den verschiedenen Niveaus optimierten Strukturen sind meist gering. Nur die BC Abstände in den halogenierten Komplexen ändern sich stärker.

Bei der Bildung des $H_3B-C_2H_4$ Komplexes weitet sich die CC-Bindung um etwa 0.035 Å auf. Die BH-Bindungen verlängern sich um 0.005 bzw. 0.014 Å, wobei sich die BH-Bindungen außerhalb der Spiegelebene stärker verlängern. Der BC Abstand ist etwa 0.35 Å länger als normale BC-Einfachbindungen. Der HCCH-Diederwinkel (Tab. 50) zeigt eine leichte Pyramidalisierung des Ethen-Fragments an. Das BH_3 -Fragment ist stark pyramidal. In den halogenierten Komplexen ist der BC Abstand mit 3.0 bzw. 3.4 Å sehr groß und die übrigen Bindungslängen unterscheiden sich kaum von den Edukten. Auch die Bindungswinkel und Diederwinkel sind fast wie in den Edukten.

5 Komplexe von BX_3 ($X = H, F, Cl$) mit H_2 , C_2H_4 und C_2H_2

Tab. 50: Wichtige Winkel und Diederwinkel in Komplexen $X_3B-C_2H_4$ in Grad.

(Dieder-) Winkel	$BH_3-C_2H_4$			$BF_3-C_2H_4$			$BCl_3-C_2H_4$		
	A	B	A-B	A	B	A-B	A	B	A-B
X2B1X3	117.2	117.5	-0.3	119.9	119.9	0.0	120.0	119.9	0.1
X3B1X4	108.1	108.4	-0.3	120.0	119.9	0.1	120.0	120.0	0.0
X3B1X2X4	131.1	132.2	-1.1	174.5	174.6	-0.1	176.8	177.1	-0.3
H9C5C6H7	167.9	169.0	-1.1	179.9	179.8	0.1	179.7	179.9	-0.2

A: MP2/6-31G(d,p) B: MP2/VTZ2P

In Tab. 51 sind die Dissoziationsenergien D_e und D_0 der Ethen-Komplexe zusammengefaßt. Während der BH_3 -Komplex eine Dissoziationsenergie von etwa 11 kcal/mol hat, sind die halogenierten Komplexe nur schwach gebunden ($D_0 \approx 3.5$ kcal/mol). Die auf den verschiedenen Niveaus berechneten Dissoziationsenergien unterscheiden sich um 1-2 kcal/mol. Die MP2/6-311G(2df,2pd) Single-Point-Rechnungen zeigen, daß der Einfluß der Geometrie auf die Dissoziationsenergien sehr klein ist (≤ 0.1 kcal/mol).

Tab. 51: Dissoziationsenergien der Komplexe $X_3B-C_2H_4$ auf verschiedenen Niveaus in kcal/mol.

Methode	\ X =	D_e			D_0^a		
		H	F	Cl	H	F	Cl
	MP2/6-31G(d,p)	13.0	4.6	2.4	9.3	3.9	2.0
	MP2/VTZ2P	14.3	3.6	3.1	10.5	2.9	2.6
	MP2/6-311G(2df,2pd)//MP2/6-31G(d,p)	15.1	4.2	3.7	11.3	3.5	3.3
	MP2/6-311G(2df,2pd)//MP2/VTZ2P	15.0	4.2	3.8	11.3	3.5	3.3

^a berechnet mit den mit 0.90 skalierten MP2/6-31G(d,p) ZPEs.

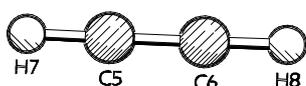
Wie man aufgrund der Komplexgeometrien erwartet, ist der BH_3 -Komplex stärker gebunden als die halogenierten Komplexe. Die Bindungsdissoziationsenergie von $H_3B-C_2H_4$ ist mit $D_0 \approx 11$ kcal/mol allerdings deutlich niedriger als im Übergangsmetall-Komplex $W(CO)_5(C_2H_4)$ ($D_0 \approx 39$ kcal/mol^[57]). Eine weitere Besonderheit von $H_3B-C_2H_4$ ist, daß die ekliptische Konformation des Komplexes nicht der Übergangszustand für die Rotation des C_2H_4 -Fragments sondern der Übergangszustand für die Addition von C_2H_4 und BH_3 zum Ethylboran ist. Der gestaffelte Komplex ist nur ein flaches Minimum. Da die Barriere für die Reaktion zum Ethylboran kleiner als 0.1 kcal/mol ist, ist die Isolierung von $H_3B-C_2H_4$ wohl ausgeschlossen.

Ethin-Komplexe

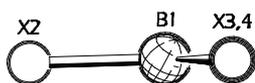
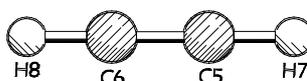
Die Ethin-Komplexe von BH_3 und BCl_3 sind in der ekliptischen Konformation Minima, der BF_3 -Komplex in der gestaffelten Konformation. In Tab. 52 sind die Bindungslängen in Komplexen und Edukten zusammengefasst. Die Differenzen (A-B) der auf verschiedenen Niveaus optimierten Strukturen sind meist gering. Nur die BC-Abstände in den BH_3 - und BF_3 -Komplexen ändern sich stärker.

 Abb. 52: Allgemeine Struktur der Komplexe $X_3B-C_2H_2$.

a) ekliptisch



b) gestaffelt


 Tab. 52: Bindungslängen in Komplexen $X_3B-C_2H_2$ in Å.

Bindung	$BH_3-C_2H_2$, ekliptisch			$BF_3-C_2H_2$, gestaffelt			$BCl_3-C_2H_2$, ekliptisch		
	A	B	A-B	A	B	A-B	A	B	A-B
BX ^a	1.185	1.185	0.000	1.324	1.313	0.011	1.737	1.744	-0.007
B1X2	1.198	1.197	0.001	1.324	1.314	0.010	1.739	1.746	-0.007
B1X3,4	1.192	1.191	0.001	1.326	1.316	0.010	1.738	1.744	-0.006
B1C5	2.045	2.115	-0.070	2.973	3.030	-0.057	3.458	3.455	0.003
B1C6	1.962	2.045	-0.083				3.407	3.389	0.018
CC ^a	1.219	1.209	0.010	1.219	1.209	0.010	1.219	1.209	0.010
C5C6	1.229	1.219	0.010	1.220	1.210	0.010	1.219	1.210	0.009
CH ^a	1.062	1.060	0.002	1.062	1.060	0.002	1.062	1.060	0.002
C5H7	1.064	1.061	0.003	1.063	1.061	0.002	1.063	1.061	0.002
C6H8	1.065	1.062	0.003				1.063	1.061	0.002

A: MP2/6-31G(d,p)

B: MP2/VTZ2P

^a Länge im Edukt

Bei der Bildung von $H_3B-C_2H_2$ verlängern sich die BH- und CC-Bindungen um etwa 0.01 Å. Die CCH-Winkel (Tab. 53) des Ethin-Fragments weichen um 5-10° vom Edukt ab und das BH_3 -Fragment ist stark pyramidal ($H_3B_1H_2H_4 \approx 144^\circ$). In den Ethin-Komplexen von BF_3 und BCl_3 sind die BC-Abstände mit 3.0 bzw. 3.4 Å sehr groß und die übrigen Abstände und Winkel unterscheiden sich kaum von den Edukten.

5 Komplexe von BX_3 ($X = H, F, Cl$) mit H_2 , C_2H_4 und C_2H_2

Tab. 53: Wichtige Winkel und Diederwinkel in Komplexen $X_3B-C_2H_2$ in Grad.

(Dieder-) Winkel	$BH_3-C_2H_2$, ekliptisch			$BF_3-C_2H_2$, gestaffelt			$BCl_3-C_2H_2$, ekliptisch		
	A	B	A-B	A	B	A-B	A	B	A-B
X2B1X3	113.8	115.2	-1.4	119.9	119.9	0.0	120.0	119.9	0.1
X3B1X4	119.8	120.0	-0.2	119.9	120.0	-0.1	120.0	120.1	-0.1
C6C5H7	174.1	175.1	-1.0	179.8	179.8	0.0	179.7	179.9	-0.2
C5C6H8	170.4	173.0	1.4				179.7	180.0	-0.3
X3B1X2X4	142.1	146.3	-4.2	179.8	179.8	0.0	177.1	177.6	-0.5

A: MP2/6-31G(d,p)

B: MP2/VTZ2P

In Tab. 54 sind die Dissoziationsenergien D_e und D_0 der Ethen-Komplexe zusammengefaßt. Die BF_3 - und BCl_3 -Komplexe sind mit $D_0 \approx 3$ kcal/mol schwach gebunden. Der BH_3 -Komplex ist mit $D_0 = 5.4$ kcal/mol etwas stärker gebunden. Die Dissoziationsenergien aller Komplexe hängen nur wenig von den Basissätzen ab.

Tab. 54: Dissoziationsenergien der Komplexe $X_3B-C_2H_2$ auf verschiedenen Niveaus in kcal/mol.

Methode	\ X =	D_e			D_0^a		
		H	F	Cl	H	F	Cl
	MP2/6-31G(d,p)	7.4	4.3	2.1	4.3	3.8	1.9
	MP2/VTZ2P	7.9	3.3	2.6	4.8	2.8	2.3
	MP2/6-311G(2df,2pd)//MP2/6-31G(d,p)	8.6	3.7	3.2	5.5	3.3	2.9
	MP2/6-311G(2df,2pd)//MP2/VTZ2P	8.5	3.8	3.2	5.4	3.3	2.9

^a berechnet mit den mit 0.90 skalierten MP2/6-31G(d,p) ZPEs.

Die Dissoziationsenergien der halogenierten Komplexe sind klein, wie man aufgrund der großen BC-Abstände erwartet. $D_0(H_3B-C_2H_2)$ ist nur etwa 2 kcal/mol größer, obwohl sich die Fragment-Geometrien deutlich ändern: Das BH_3 -Fragment ist stark pyramidal und die CH-Bindungen werden leicht abgewinkelt. Andererseits verlängern sich die CC- und BH-Bindungen nur um etwa 0.01 Å. In $W(CO)_5(C_2H_2)$ mit $D_0 \approx 34$ kcal/mol verlängert sich die CC-Bindung um etwa 0.04 Å und die CH-Bindungen sind um 26° abgewinkelt^[57]. Die Barriere für die Reaktion des ekliptischen Komplexes $H_3B-C_2H_2$ zum Vinylboran beträgt auf MP2/6-31G(d,p)-Niveau 1.9 kcal/mol.

Rotationsbarrieren

Die Rotationsbarrieren der Komplexe sind sehr klein und in den BH_3 -Komplexen meist höher als in den halogenierten Komplexen. Die etwas höheren Rotationsbarrieren der halogenierten Ethen-Komplexe könnten durch eine HX-Wechselwirkung verursacht sein.

Tab. 55: Rotationsbarrieren der Komplexe auf MP2/6-31G(d,p)-Niveau

	H_2	C_2H_4	C_2H_2
BH_3	0.08	Addition	0.19
BF_3	0.00 ^a	0.12	0.00
BCl_3	0.00	0.06	0.01

^a MP2/VTZ2P

Elektronische Struktur

Die Charge-Decomposition-Analyse^[28] (Tab. 56) zeigt, daß Donierung, Rückdonierung (Bd.) und Repulsion in den BH_3 -Komplexen wesentlich größer sind als in den halogenierten Komplexen. Die sehr kleinen Residualwerte zeigen, daß die Komplexe durch das Dewar-Chatt-Duncanson-Modell gut beschrieben werden. In den BH_3 -Komplexen mit H_2 und C_2H_2 ist das Verhältnis von Donierung zu Rückdonierung etwa 4 : 1. Im C_2H_4 -Komplex ist das Verhältnis wegen der größeren Rückdonierung etwa 2 : 1. In allen BH_3 -Komplexen ist die Repulsion etwa so groß wie die Summe aus Donierung und Rückdonierung.

Tab. 56: Charge-Decomposition-Analyse (CDA) der Elektronendichte auf MP2/6-311G(2df,2pd)//MP2/VTZ2P-Niveau.

		H_2	C_2H_4	C_2H_2
Don.	BH_3	0.393	0.368	0.284
Bd.		0.109	0.173	0.065
Rep.		-0.382	-0.554	-0.377
Rsd.		0.008	0.013	0.011
Don.	BF_3	0.015	0.046	0.036
Bd.		0.007	0.031	0.014
Rep.		-0.009	-0.035	-0.019
Rsd.		0.000	-0.003	-0.002
Don.	BCl_3	0.004	0.023	0.003
Bd.		-0.006	-0.033	0.020
Rep.		-0.013	-0.039	-0.074
Rsd.		-0.000	-0.003	0.008

Don.: $L \rightarrow BX_3$, Bd.: $L \leftarrow BX_3$, Rep.: $L \leftrightarrow BX_3$, Rsd.: Rest

Es wurde auch eine NBO-Analyse auf MP2/6-311G(2df,2pd)//MP2/VTZ2P-Niveau durchgeführt. Die Besetzungszahl des formal leeren p-Orbitals (Tab. 57) ist im $BH_3 \approx 0$, während die $X \rightarrow B$ π -Donierung im BF_3 und BCl_3 $1/3$ bzw. $1/2$ e^- beträgt. Die Besetzungszahl des formal leeren p-Orbitals unterscheidet sich nur in den BH_3 -Komplexen deutlich von den Edukten. Sie ist im Ethin-Komplex um 0.24 und in den beiden anderen Komplexen um etwa 0.4 e^- erhöht. Die Partiaalladungen (Tab. 57) zeigen, daß nur in den BH_3 -Komplexen Elektronendichte vom Liganden zum BX_3 -Fragment übertragen wird.

Tab. 57: Partiaalladungen und Besetzungszahlen der formal leeren p-Orbitale der BX_3 -Fragmente (MP2/6-311G(2df,2pd)//MP2/VTZ2P).

	ohne Ligand	$p_\pi(B)$			$q(BX_3)$		
		H_2	C_2H_4	C_2H_2	H_2	C_2H_4	C_2H_2
BH_3	0.01	0.41 ^a	0.37 ^a	0.25 ^a	-0.35	-0.23	-0.21
BF_3	0.33	0.33	0.32	0.32	-0.00	-0.01	-0.00
BCl_3	0.49	0.49	0.49	0.49	-0.00	-0.01	-0.01

^a berechnet aus den Daten des 3C- σ NBOs

In Tab. 58a - c sind die NLMOs der BH_3 -Komplexe und die NLMO-Bindungsordnungen der rückdonierenden NLMOs aufgeführt. Die Daten zeigen, daß die $HH-\sigma$ - bzw. die zum BH_3 gerichteten $CC-\pi$ -Bindungen in ein Orbital mit sehr großem p-Charakter am Bor delokalisiert sind. Die Liganden donieren also in das leere p-Orbital des BH_3 , das durch die Pyramidalisierung des Fragments etwas s-Charakter erhält. Die zum Liganden etwa parallelen BH -Bindungen zeigen kleinere Delokalierungen zum Liganden. Wie die Hybridisierungen und NLMO-Bindungsordnungen zeigen, erfolgt die Rückdonierung in die $HH-\sigma$ - und $CC-\pi$ -Antibindungen der Liganden. Sowohl die Donierung zum BH_3 als auch die Rückdonierung zum Liganden sind im gestaffelten C_2H_4 -Komplex größer als im ekliptischen C_2H_2 -Komplex.

Tab. 58: NLMOs und NLMO-Bindungsordnungen der BH_3 -Komplexe (MP2/6-311G(2df,2pd)/MP2/VTZ2P). Polarisierung gibt die Verteilung der Elektronen auf die Atome des NLMOs in % an. In Hybrid sind die s-, p- und d-Anteile im natürlichen Hybrid-Orbital in % angegeben. Hybrid 1 bezieht sich auf das erste Atom im NLMO, Hybrid 2 auf das zweite (und eventuell in der folgenden Zeile auf das dritte) Atom im NLMO. In Delokalisierung werden die Anteile weiterer Atome am NLMO angeführt, wenn sie größer als 0.45% sind. Die NLMO-Bindungsordnung ist positiv für kovalent bindende und negativ für kovalent antibindende Wechselwirkungen des NLMOs.

a) BH_3-H_2 , ekliptisch

NLMO	Typ	Bes.Zahl	Polarisierung	Hybrid 1	Hybrid 2	Delokalisierung
B1-H4	σ	1.97	48 : 50	27 : 73 : 0.2	100 : 0.2 : 0.0	1.0% H2 99 : 0.5 : 0.0 1.2% H3 99 : 1.0 : 0.0
B1-H5	σ	1.97	49 : 51	30 : 70 : 0.2	100 : 0.1 : 0.0	
B1-H6	σ	1.97	49 : 51	30 : 70 : 0.2	100 : 0.1 : 0.0	
B1-H2-H3	$3C-\sigma$	1.97	21 : 39 : 40	15 : 84 : 0.2	99 : 0.6 : 0.1 99 : 0.5 : 0.1	

NLMO	NLMO Bindungsordnung					
	B1-H4	B1-H2	B1-H3	H2-H4	H3-H4	H2-H3
B1-H4	0.951	0.020	-0.024	0.020	-0.024	-0.020

b) $BH_3-C_2H_4$, gestaffelt

NLMO	Typ	Bes.Zahl	Polarisierung	Hybrid 1	Hybrid 2	Delokalisierung
B1-H4	σ	1.97	47 : 52	30 : 69 : 0.2	100 : 0 : 0	
B1-H5	σ	1.97	46 : 49	27 : 73 : 0.2	100 : 0 : 0	2.2% C2 6 : 93 : 0.8 2.2% C3 3 : 97 : 0.1
B1-H6	σ	1.97	46 : 49	27 : 73 : 0.2	100 : 0 : 0	2.2% C2 3 : 97 : 0.1 2.2% C3 6 : 93 : 0.8
B1-C2-C3	$3C-\sigma$	1.94	19 : 40 : 40	17 : 83 : 0.3	8 : 92 : 0.4	
C2-C3	σ	1.96	50 : 50	31 : 69 : 0.3	31 : 69 : 0.3	
C2-H7	σ	1.97	60 : 39	28 : 72 : 0.2	100 : 0 : 0	
C2-H8	σ	1.97	60 : 38	28 : 72 : 0.2	100 : 0 : 0	
C3-H9	σ	1.97	60 : 39	28 : 72 : 0.2	100 : 0 : 0	
C3-H10	σ	1.97	60 : 38	28 : 72 : 0.2	100 : 0 : 0	

NLMO	NLMO Bindungsordnung					
	B1-H	B1-C2	B1-C3	C2-H	C3-H	C2-C3
B1-H5	0.926	0.044	-0.045	0.044	-0.045	-0.044
B1-H6	0.926	-0.045	0.044	0.044	-0.045	-0.044

c) $BH_3-C_2H_2$, ekliptisch

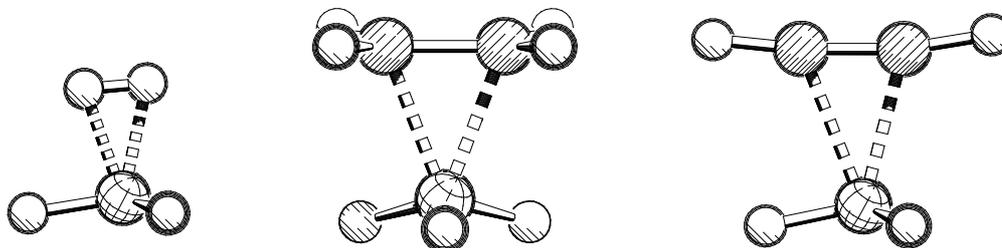
NLMO	Typ	Bes.Zahl	Polarisierung	Hybrid 1	Hybrid 2	Delokalisierung
B1-H4	σ	1.97	45 : 52	29 : 71 : 0.2	100 : 0.2 : 0.0	1.1% C2 5 : 94 : 0.0 : 0.2 1.1% C3 5 : 94 : 0.9 : 0.1
B1-H5	σ	1.97	46 : 53	32 : 67 : 0.2	100 : 0.2 : 0.0	
B1-H6	σ	1.97	46 : 53	32 : 67 : 0.2	100 : 0.2 : 0.0	
B1-C2-C3	3C- σ	1.93	13 : 45 : 42	13 : 87 : 0.3	7 : 93 : 0.3 5 : 94 : 0.2	
C2-C3	σ	1.97	50 : 50	42 : 58 : 0.1	43 : 57 : 0.1	
C2-C3	π	1.96	50 : 50	0 : 100 : 0.1	0 : 100 : 0.1	
C2-H7	σ	1.97	62 : 37	42 : 58 : 0.1	100 : 0.0 : 0.0	0.5% B1 13 : 87 : 0.5 : 0.1
C3-H8	σ	1.97	63 : 37	43 : 57 : 0.1	100 : 0.0 : 0.0	

NLMO	NLMO Bindungsordnung					
	B1-H4	B1-C2	B1-C3	C2-H4	C3-H4	C2-C3
B1-H4	0.906	-0.023	0.022	-0.023	0.022	-0.022

Interpretation

Ein Vergleich der Fragment-Geometrien zeigt, daß die $BX_3 \leftrightarrow L$ Wechselwirkung in den BH_3 -Komplexen wesentlich größer als in den halogenierten Komplexen ist. Die donierenden Bindungen der Liganden und die BX -Bindungen sind in den BH_3 -Komplexen deutlich länger als in den Edukten, während die Unterschiede in den BF_3 - und BCl_3 -Komplexen sehr klein sind. Im Gegensatz zu den stark pyramidalen BH_3 -Fragmenten sind die halogenierten BX_3 -Fragmente nahezu perfekt planar. Die Bor-Ligand-Abstände sind in den BH_3 -Komplexen nur 1.2 bis 1.3 mal so lang wie BH - oder BC -Einfachbindungen, während diese Abstände in den halogenierten Komplexen mindestens doppelt so lang wie in den entsprechenden Einfachbindungen sind. Die BH -Bindungen, die etwa parallel zum Liganden sind, sind stärker aufgeweitet als die zum Liganden etwa orthogonalen BH -Bindungen.

Abb. 53: Komplexe von BH_3 mit H_2 , C_2H_4 und C_2H_2 .



Auch nach elektronischen Kriterien ist die BX_3 -Ligand Wechselwirkung in den BH_3 -Komplexen deutlich stärker als in den BF_3 - und BCl_3 -Komplexen. Die CDA zeigt nur in den BH_3 -Komplexen deutlich von Null verschiedene Donierungen, Rückdonierungen und Repulsionen. Die Ergebnisse der NBO-Analyse sind vergleichbar: In den Komplexen von BF_3 und BCl_3 findet man lokalisierte Bindungen und keine Ladungsübertragung zwischen

den Fragmenten. Im Gegensatz dazu hat das BH_3 -Fragment eine negative Partialladung und man findet sowohl 3-Zentrenbindungen, die Ladung zum BH_3 -Fragment donieren, als auch zum Liganden delokalisierte $BH-\sigma$ -Bindungen, also Rückdonierung.

Die Dissoziationsenergien D_0 nehmen in den Folgen $BH_3 > BF_3 \approx BCl_3$ und $C_2H_4 \geq C_2H_2 > H_2$ ab. In den Komplexen von BF_3 und BCl_3 liegt D_0 auf dem MP2/6-311G(2df,2pd)//MP2/VTZ2P-Niveau bei ~ 0.2 (H_2), ~ 3.4 (C_2H_4) und ~ 3.1 kcal/mol (C_2H_2). Auf demselben Niveau betragen die Dissoziationsenergien D_0 der BH_3 -Komplexe 0.8 (H_2), 11.3 (C_2H_4) und 5.4 kcal/mol (C_2H_2).

Die BH_3 -Komplexe unterscheiden sich deutlich von den BF_3 - und BCl_3 -Komplexen. In den BH_3 -Komplexen ist die Wechselwirkung mit dem Liganden nach geometrischen und elektronischen Kriterien sehr viel stärker als in den halogenierten Komplexen. Die Dissoziationsenergien D_0 der BH_3 -Komplexe sind aber nur mit Ethen wesentlich größer als die der halogenierten Komplexe. Man kann daraus schließen, daß BF_3 und BCl_3 van-der-Waals-Komplexe bilden, während die BH_3 -Komplexe den Beginn einer chemischen Bindung zeigen. Dazu passen die niedrigen Barrieren für die Additionsreaktionen zu Ethyl- bzw. Vinylboran (< 0.1 bzw. 1.9 kcal/mol).

Die Barrieren für eine Rotation der Liganden um die BX_3 -Ligand-Achse sind kleiner als 0.2 kcal/mol. Man muß also auch bei tiefen Temperaturen eine freie Rotation der Liganden erwarten.

Der Ethen-Komplex ist mit $D_0 \approx 11$ kcal/mol ähnlich oder weniger stabil als Komplexe von BH_3 mit Lone-Pair-Donoren. Die Dissoziationsenergie des BH_3 -Komplexes mit dem harten Donor Wasser wird in Kap. 4.6 mit etwa 10 kcal/mol berechnet. Die experimentelle Dissoziationsenergie des Komplexes mit dem weicheren Donor NH_3 wird in der Gasphase auf 31 kcal/mol geschätzt^[58]. Die Dissoziationsenergie des Ethen-Komplexes mit BH_3 ist auch niedriger als die von $W(CO)_5(C_2H_4)$. Hier ergeben die besten ab-initio-Rechnungen $D_0 = 39.1$ kcal/mol^[57].

Zusammenfassung

Die Dissoziationsenergien D_0 der halogenierten Komplexe sind ~ 0 (H_2) und ~ 3.3 kcal/mol (C_2H_4 , C_2H_2). Die BH_3 -Komplexe haben mit 0.8 (H_2), 11.3 (C_2H_4) und 5.4 kcal/mol (C_2H_2) größere Dissoziationsenergien.

Die Dissoziationsenergien der Ethen- und Ethin-Komplexe von BF_3 und BCl_3 sind fast gleich. Da die Ethen- und Propen-Komplexe von BF_3 bereits experimentell bekannt sind und der Propen-Komplex stabiler ist^[52], sollten Komplexe von BF_3 und BCl_3 mit kurzkettigen Alkenen und Alkinen generell beobachtbar sein. Trotz seiner vergleichsweise großen Dissoziationsenergie ist der BH_3 -Komplex mit Ethen vermutlich nicht isolierbar, da die Barriere zum Additionsprodukt Ethylboran kleiner als 0.1 kcal/mol ist. Im BH_3 -Komplex mit Ethin beträgt die Barriere für die Additionsreaktion zum Vinylboran 1.9 kcal/mol, ist also ebenfalls kleiner als die Dissoziationsenergie.

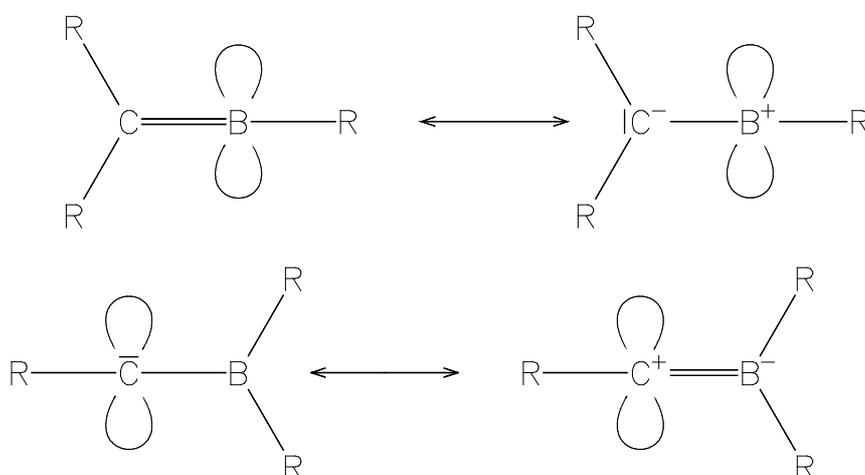
Die Barrieren für eine Rotation des Liganden um die Bor-Ligand-Achse sind (außer beim $BH_3-C_2H_4$) kleiner als 0.2 kcal/mol, man muß also eine freie Rotation erwarten.

Nach geometrischen Kriterien hat BH_3 eine wesentlich stärkere Wechselwirkung mit H_2 , C_2H_4 und C_2H_2 als BF_3 und BCl_3 . Auch die Analysen der elektronischen Struktur zeigen nur in den BH_3 -Komplexen stärkere Wechselwirkungen zwischen den Fragmenten. Deshalb sollte man bei den BH_3 -Komplexen vom Beginn einer chemischen Bindung sprechen, während BF_3 und BCl_3 van-der-Waals Komplexe bilden.

6 Methylenborane und Singulett-Borylcarbene

In diesem Kapitel werden Methylenborane und Borylcarbene miteinander verglichen. Die wichtigsten Lewis-Resonanzstrukturen werden in Abb. 54 gezeigt. In beiden Verbindungstypen gibt es formal leere p-Orbitale, die durch Hyperkonjugation teilweise gefüllt werden können. Da durch Hyperkonjugation Ladung an das positiv geladene Atom verschoben wird, begünstigt Hyperkonjugation die ionischen Resonanzstrukturen.

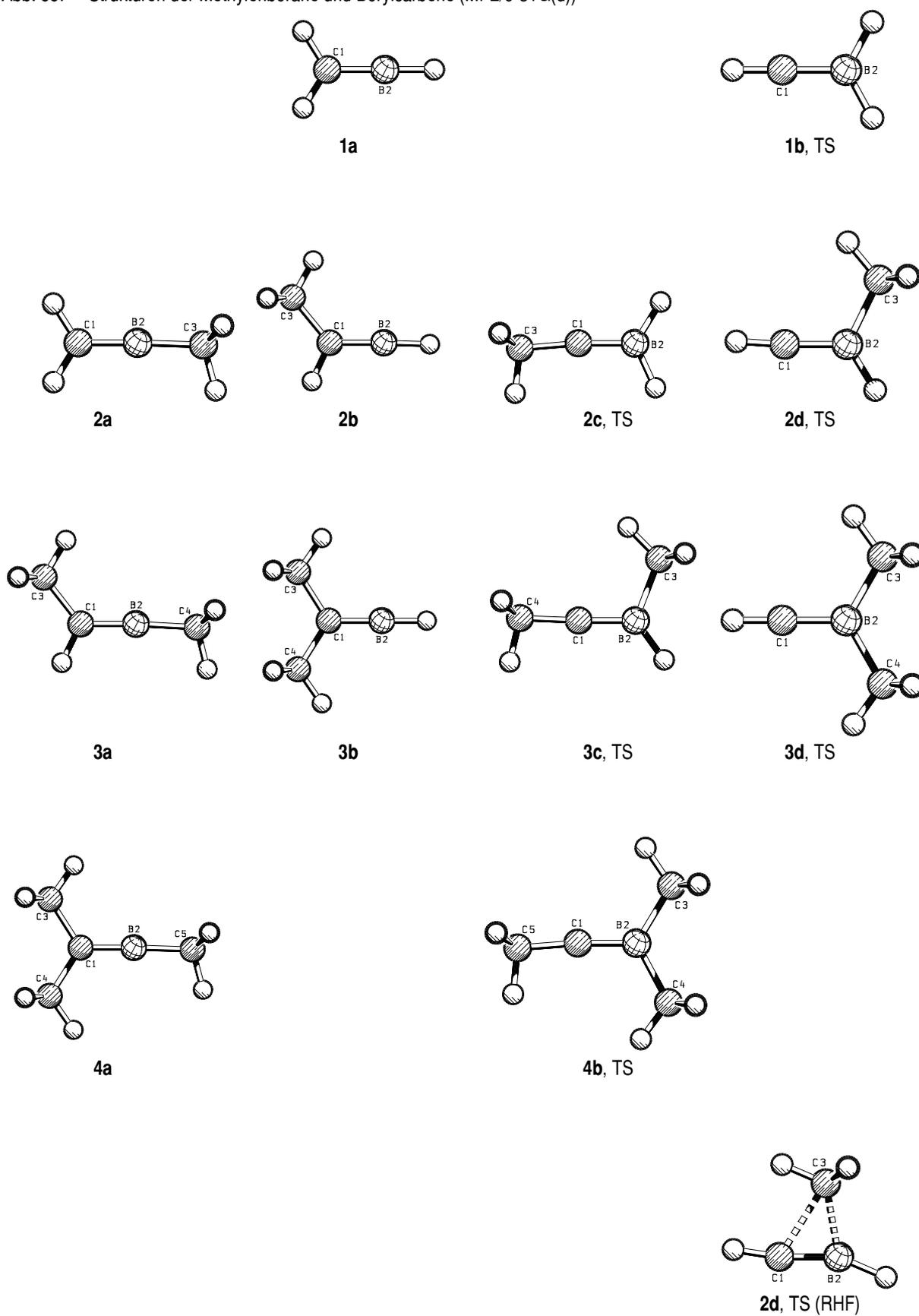
Abb. 54: Lewis-Resonanzstrukturen von Methylenboran und Borylcarben



Neben den Stammverbindungen wurden auch ein-, zwei- und dreifach methylierte Verbindungen (Abb. 55) berechnet, um den Einfluß von Alkyl-Substitution auf relative Energien und die elektronische Struktur der Verbindungen einschätzen zu können. Die hier berechneten Verbindungen sind experimentell weitgehend unbekannt, da sie wegen ihres Elektronenmangels wohl sehr reaktiv sind. Lediglich das IR-Spektrum von Methylenboran in Matrix^[59] ist bekannt. Während theoretische Untersuchungen von Methylenboran und Borylcarben auf voll korreliertem Niveau bekannt sind^[59,60], wurden nur wenige Methyl-Derivate auf teilweise korreliertem Niveau untersucht^[60,61].

Alle Verbindungen wurden auf RHF/6-31G(d)^[36] und MP2(FC)/6-31G(d) Niveau optimiert. Frequenzberechnungen auf denselben Niveaus charakterisieren die Strukturen als Minima oder Übergangszustände 1. Ordnung. Die elektronische Struktur wurde mit der NBO-Analyse auf MP2(FC)/6-31G(d)-Niveau untersucht.

Abb. 55: Strukturen der Methylenborane und Borylcarbene (MP2/6-31G(d))



Geometrien

In Tab. 59 sind wichtige Bindungslängen in Methylenboranen und Borylcarbenen zusammengefaßt. Die C1B2-Bindungslänge ist in Methylenboranen und Borylcarbenen fast identisch. Sie steigt mit zunehmender Methylierung um etwa 0.020 Å. Bei gleichem Methylierungsgrad unterscheiden sich die C1B2-Bindungslängen von Methylenboranen und Borylcarbenen um höchstens 0.005 Å. In den Methylenboranen ändern sich die MeC1-, MeB2- und HB2-Bindungslängen fast nicht. Auch die HC1-Bindungen sind in C-methylierten Verbindungen nur 0.007 Å länger als in Verbindungen mit einer H₂C1-Gruppe. In Borylcarbenen sind die Bindungslängen zu C1 ebenfalls sehr konstant. Die MeB2- und HB2-Bindungslängen ändern sich etwas stärker (0.017 bzw. 0.007 Å).

Die CH-, CMe-, BH- und BMe-Bindungslängen sind in Methylenboranen und Borylcarbenen unterschiedlich. Die Bindungen zu trikoordinierten Zentren (C in Methylenboranen, B in Borylcarbenen) sind länger als die zu dikoordinierten Zentren, wobei der Unterschied für Methylgruppen deutlich größer ist ($\Delta r \approx 0.069$ Å) als für Wasserstoffatome ($\Delta r \approx 0.016$ Å).

Tab. 59: Wichtige Bindungslängen von Methylenboranen (oben) und Borylcarbenen (unten) in Å. MP2/6-31G(d), RHF/6-31G(d)-Werte in Klammern.

Verbindung	C1-B2	Me-C1	Me-B2	H-C1	H-B2
1a C _{2v}	1.387 (1.377)			1.086 (1.078) 1.086 (1.078)	1.176 (1.169)
2a C _s	1.391 (1.381)		1.540 (1.548)	1.086 (1.078) 1.086 (1.078)	
2b C _s	1.390 (1.379)	1.511 (1.153)		1.093 (1.083)	1.176 (1.170)
3a C _s	1.394 (1.382)	1.512 (1.153)	1.540 (1.549)	1.092 (1.083)	
3b C _{2v}	1.393 (1.382)	1.514 (1.516) 1.514 (1.516)			1.177 (1.170)
4a C _s	1.396 (1.385)	1.513 (1.516) 1.513 (1.516)	1.540 (1.550)		
1b C _{2v}	1.381 (1.404)			1.076 (1.064)	1.197 (1.191) 1.197 (1.191)
2c C _s	1.388 (1.403)	1.438 (1.448)			1.194 (1.192) 1.200 (1.192)
2d C _s	1.387 (1.343)		1.612 (1.719)	1.076 (1.060)	1.196 (1.173)
3c C _s	1.390 (1.409)	1.438 (1.449)	1.617 (1.595)		1.193 (1.202)
3d C _{2v}	1.394 (1.422)		1.603 (1.604) 1.603 (1.604)	1.077 (1.065)	
4b C _s	1.401 (1.420)	1.436 (1.449)	1.600 (1.606) 1.605 (1.605)		

In Tab. 60 sind wichtige Bindungswinkel von Methylenboranen und Borylcarbenen zusammengefaßt. Hyperkonjugation ist optimal, wenn die donierende Bindung und das akzeptierende Orbital eine große Überlappung haben. In den hier besprochenen Verbindungen

kann die Überlappung durch eine Verkleinerung der Bindungswinkel verbessert werden. Die C_{2v} -symmetrischen Strukturen **1a** und **3b** bzw. **1b** und **3d** werden als Referenzen (grau hinterlegt) für RCB- bzw. CBR-Winkel gewählt. In allen Strukturen weicht der Bindungswinkel am dikoordinierten Atom um weniger als 5° von der linearen Anordnung ab. In C-Methylmethylenboranen ist der HCB-Winkel etwa 7° kleiner und der MeCB-Winkel etwa 6° größer als in den Referenzverbindungen. Im Gegensatz dazu ist in B-Methylborylcarbenen der CBH-Winkel um $3-7^\circ$ größer und der CBMe-Winkel um $4-9^\circ$ kleiner als in den Referenzverbindungen. Auch die BCH- und CCH-Winkel der in der Molekülebene liegenden Methyl-Wasserstoffatome unterscheiden sich von dem entsprechenden Referenzwert (111.0° , Propen, MP2/6-31G(d)). In Methylenboranen sind die BCH-Winkel etwa 4° kleiner und die CCH-Winkel $1-2^\circ$ größer als in Propen. In Borylcarbenen sind die BCH-Winkel etwa 4° größer und die CCH-Winkel $10-11^\circ$ kleiner als in Propen. Die Winkel verkleinern sich also bei Methylgruppen am dikoordinierten Atom und sie vergrößern sich bei Methylgruppen am trikoordinierten Atom. Die Abweichungen vom Referenzwert sind bei den Borylcarbenen deutlich größer als bei den Methylenboranen. Von zwei Ausnahmen abgesehen unterscheiden sich MP2- und RHF-Winkel wenig: Nur die RHF-Struktur von **2d** ist methylverbrückt und im Gegensatz zur MP2-Struktur ist in der RHF-Struktur von **3c** der CBH-Winkel deutlich kleiner als der CBMe-Winkel.

Tab. 60: wichtige Bindungswinkel von Methylenboranen (oben) und Borylcarbenen (unten) in Grad. MP2/6-31G(d), RHF/6-31G(d)-Werte in Klammern.

Verbindung	H-C1-B2	Me-C1-B2	C1-B2-H	C1-B2-Me	C1-C-H ^a	B2-C-H ^a
1a C_{2v}	122.2 (122.3) 122.2 (122.3)		180.0 (180.0)			
2a C_S	122.1 (122.2) 122.4 (122.5)			178.1 (178.7)		106.9 (107.9)
2b C_S	114.7 (115.5)	129.2 (128.9)	178.2 (178.5)		111.7 (112.0)	
3a C_S	115.9 (115.9)	127.9 (128.5)		176.9 (177.3)	111.7 (112.0)	106.7 (107.8)
3b C_{2v}		122.3 (122.3) 122.3 (122.3)	180.0 (180.0)		112.9 (112.8) 112.9 (112.8)	
4a C_S		122.2 (122.3) 122.5 (122.5)		178.1 (178.7)	112.8 (112.8) 112.8 (112.8)	106.5 (107.7)
1b C_{2v}	180.0 (180.0)		118.2 (118.2) 118.2 (118.2)			
2c C_S		175.1 (177.1)	114.7 (118.2) 121.9 (118.5)		101.2 (102.7)	
2d C_S	176.4 (170.8)		121.1 (156.4)	115.9 (80.3)		114.7 (123.3)
3c C_S		177.6 (173.9)	125.6 (110.1)	110.9 (127.5)	100.7 (102.7)	115.0 (114.0)
3d C_{2v}	180.0 (180.0)			119.6 (119.6) 119.6 (119.6)		115.0 (114.9) 115.0 (114.9)
4b C_S		175.5 (177.3)		121.1 (119.9) 118.2 (119.0)	100.0 (102.3)	114.7 (114.8) 115.0 (114.8)

^a H in der Molekülebene.

Relative Energien

In Tab. 61 sind relative Energien, Symmetrien und imaginäre Frequenzen der berechneten Verbindungen zusammengestellt. Alle Methylenborane sind auf RHF- und MP2-Niveau Minima mit niedriger relativer Energie. Die Borylcarbene sind 30 - 45 kcal/mol energiereicher und auf MP2-Niveau Übergangszustände. Auf RHF-Niveau sind die relativen Energien der Methylenborane etwa so wie auf MP2-Niveau, aber die relativen Energien der Borylcarbene sind 5 - 11 kcal/mol niedriger. Auf RHF-Niveau sind die meisten Borylcarbene Minima. Das zeigt, daß – zumindest bei Borylcarbenen – Frequenzberechnungen auf RHF-Niveau keine zuverlässigen Schlüsse auf die Ergebnisse von Frequenzberechnungen mit besseren Methoden zulassen.

Tab. 61: Relative Energien von Methylenboranen und Borylcarbenen in kcal/mol. $E_{rel,Z}$ enthält mit 0.90 (MP2) bzw. 0.89 (RHF) skalierte ZPEs. i : Zahl der imaginären Frequenzen. MP2/6-31G(d), RHF/6-31G(d)-Werte in Klammern.

Methylenborane				Borylcarbene			
Verbindung	i	E_{rel}	$E_{rel,Z}$	Verbindung	i	E_{rel}	$E_{rel,Z}$
1a	C_{2v} 0 (0)	0.0 (0.0)	0.0 (0.0)	1b	C_{2v} 1 (0)	43.0 (33.9)	41.1 (31.9)
2a	C_S 0 (0)	0.0 (0.0)	0.0 (0.0)	2c	C_S 1 (0)	42.1 (35.2)	40.3 (33.6)
2b	C_S 0 (0)	13.2 (13.6)	13.7 (14.0)	2d	C_S 1 (1)	50.2 (45.0)	49.2 (44.3)
3a	C_S 0 (0)	0.0 (0.0)	0.0 (0.0)	3c	C_S 1 (0)	36.2 (27.8)	34.7 (26.0)
3b	C_{2v} 0 (0)	10.6 (12.2)	10.5 (12.3)	3d	C_{2v} 1 (1)	42.5 (32.8)	41.0 (29.7)
4a	C_S 0 (0)	0.0 (0.0)	0.0 (0.0)	4b	C_S 1 (0)	31.2 (21.9)	29.8 (20.2)

Elektronische Struktur

In Tab. 62 sind Polarisierungen, Hybridisierungen und Delokalisierungen der natürlichen lokalisierten Molekülorbitale (NLMOs) für BC-, CR- und BR-Bindungen zusammengefaßt. Zusätzlich werden größere Delokalisierungen aus den NLMOs von Methyl-CH-Bindungen aufgeführt. Die NLMOs sind mit mehr als 1.97 (σ) bzw. 1.94 e^- (π) besetzt.

Die Polarisierung der CB- π -Bindung liegt in Methylenboranen zwischen 61:37 und 66:34 und in Borylcarbenen zwischen 70:28 und 74:25. Die CB- π -Bindung ist also in den Borylcarbenen polarer. Der Anteil der Doppelbindungs-Struktur[*] sinkt von ~ 70% auf ~ 52 %.

Die σ -Bindungen haben innerhalb der Borane bzw. Carbene fast konstante Polarisierungen. Ein Vergleich zwischen Boranen und Carbenen zeigt, daß der σ -Bindungsanteil an C1 und B2 sich nur wenig ändert. Der σ -Bindungsanteil der anderen C- und H-Atome ändert sich stärker,

[*] Der Anteil der Doppelbindungs-Struktur wird wie folgt aus der Polarisierung a:b der π -Bindung berechnet:

$$a:b = (x+y):y \text{ mit } a>b \quad \%DB = 2y$$

weil die Hyperkonjugation in Boranen und Carbenen aus unterschiedlichen Bindungen erfolgt und der Bindungsanteil des an beiden NBOs beteiligten Atoms etwa gleich bleibt.

Die NLMOs lassen sich als Linearkombination von NBOs darstellen. Die Delokalisierungen der NLMOs lassen sich als Donierung vom Haupt-NBO in andere NBOs interpretieren. In den Methylenboranen wird hauptsächlich in zwei NBOs doniert: in das leere p-Orbital am Bor (in der Molekülebene) und in die BC- π^* -Bindung. Die in der Molekülebene liegenden C₁H- und C_BH-Bindungen[*] donieren 0.03-0.04 e⁻ zum Bor, C₁C-Bindungen etwa 0.02 e⁻. Die Summe der erwähnten Donierungen steigt in der Folge **3b** < **2b** < **1a** < **4a** < **3a** < **2a**, also mit zunehmender Zahl der C₁H- und B₂Me-Bindungen, von 0.04 auf 0.10 e⁻. Die Donierung zum Bor ist in den B-Methylmethylenboranen am größten. Die nicht in der Molekülebene liegenden C_BH-Bindungen donieren je 0.014 e⁻ in die BC- π^* -Bindung.

In den Borylcarbenen wird hauptsächlich in das leere p-Orbital am Kohlenstoff (in der Molekülebene) und die BC- π^* -Bindung doniert. Die in der Molekülebene liegenden C_CH-Bindungen donieren etwa 0.08 e⁻ in das leere p-Orbital am Kohlenstoff, die B₂H- und B₂C-Bindungen 0.04-0.11 e⁻. In den B-Methylborylcarbenen donieren die B₂C-Bindungen etwa doppelt so stark wie die B₂H-Bindungen. Die Summe der erwähnten Donierungen steigt in der Folge **3d** < **2d** < **1b** < **4b** < **3c** < **2c** von 0.14 auf 0.25 e⁻, also trotz der Bevorzugung von Donierung aus B₂C-Bindungen mit zunehmender Zahl der B₂H- und C₁Me-Bindungen. Die Donierung zum Kohlenstoff ist in den C-Methylborylcarbenen am größten. Die nicht in der Molekülebene liegenden C_BH- und C_CH-Bindungen donieren in die BC- π^* -Bindung.

Die Donierung in das in der Molekülebene liegende, leere p-Orbital ist am größten, wenn das dikoordinierte Atom eine Methylgruppe trägt und wächst mit zunehmender Zahl der Wasserstoffatome am trikoordinierten Atom. Die Donierung zum leeren p-Orbital am Kohlenstoff ist generell größer als die Donierung zum leeren p-Orbital am Bor.

[*] C_BH-Bindungen sind die CH-Bindungen der Methylgruppe am Bor.

6 Methylenborane und Singulett-Borylcarbene

Tab. 62: Wichtige NLMOs von Methylenboranen und Borylcarbenen (MP2-Elektronendichte, MP2/6-31G(d)). Die Polarisierung gibt die Verteilung der Elektronen auf die Atome des NLMOs in % an. In Hybrid sind die s-, p- und d-Anteile im natürlichen Hybrid-Orbital in % angegeben. Hybrid 1 bezieht sich auf das erste Atom im NLMO, Hybrid 2 auf das zweite (und eventuell auf das symmetrieäquivalente dritte) Atom im NLMO. In Delokalisierung werden die Anteile weiterer Atome am NLMO angeführt, wenn sie größer als 0.45% sind. Da der Basissatz keine Polarisationsfunktionen am Wasserstoff enthält, ist die Angabe der Hybridisierung für H überflüssig.

a) Methylenboran, **1a**

NLMO	Typ	Bes.Zahl	Polarisierung	Hybrid 1	Hybrid 2	Delokalisierung
C1-B2	σ	1.97	66 : 33	38 : 62 : 0.1	52 : 48 : 0.1	
	π	1.95	65 : 35	0 : 100 : 0.1	0 : 100 : 0.2	
C1-H3	σ	1.97	62 : 36	27 : 73 : 0.1	100 : 0 : 0	1.5% B2 0 : 100 : 0.3
C1-H4	σ	1.97	62 : 36	27 : 73 : 0.1	-	1.5% B2 0 : 100 : 0.3
B2-H5	σ	1.98	46 : 54	41 : 59 : 0.2	-	

b) B-Methylmethylenboran, **2a**

NLMO	Typ	Bes.Zahl	Polarisierung	Hybrid 1	Hybrid 2	Delokalisierung
C1-B2	σ	1.97	66 : 33	39 : 61 : 0.1	53 : 47 : 0.1	
	π	1.95	66 : 34	0 : 100 : 0.1	0 : 100 : 0.1	
C1-H3	σ	1.97	62 : 36	26 : 74 : 0.1	-	1.7% B2 0 : 100 : 0.3
C1-H4	σ	1.97	62 : 36	26 : 74 : 0.1	-	1.7% B2 0 : 100 : 0.3
B2-C5	σ	1.97	32 : 67	50 : 50 : 0.1	27 : 73 : 0.1	

Weitere Delokalisierungen: C5H6: 1.7% B2 0 : 99 : 0.5
 C5H7, C5H8: je 0.7% B2 1 : 98 : 1.1

(CH \rightarrow BC- π^*)

c) C-Methylmethylenboran, **2b**

NLMO	Typ	Bes.Zahl	Polarisierung	Hybrid 1	Hybrid 2	Delokalisierung
C1-B2	σ	1.97	67 : 33	37 : 63 : 0.1	52 : 48 : 0.1	
	π	1.94	63 : 36	0 : 100 : 0.1	0 : 100 : 0.2	
C1-C3	σ	1.97	51 : 48	31 : 69 : 0.1	26 : 74 : 0.1	0.9% B2 0 : 99 : 0.4
C1-H4	σ	1.97	62 : 36	24 : 76 : 0.1	-	1.8% B2 0 : 99 : 0.3
B2-H5	σ	1.98	46 : 54	51 : 49 : 0.2	-	

d) B,C-Dimethylmethylenboran, **3a**

NLMO	Typ	Bes.Zahl	Polarisierung	Hybrid 1	Hybrid 2	Delokalisierung
C1-B2	σ	1.97	67 : 32	37 : 63 : 0.1	52 : 48 : 0.1	
	π	1.95	64 : 34	0 : 100 : 0.1	0 : 100 : 0.1	
C1-C3	σ	1.97	50 : 48	30 : 70 : 0.1	26 : 74 : 0.1	1.0% B2 0 : 99 : 0.4
C1-H4	σ	1.97	62 : 36	24 : 76 : 0.1	-	1.9% B2 0 : 100 : 0.3
B2-C5	σ	1.97	33 : 67	50 : 50 : 0.1	27 : 73 : 0.1	

Weitere Delokalisierungen: C5H9: 1.7% B2 0 : 99 : 0.5
 C5H10, C5H11: je 0.7% B2 1 : 98 : 1.0

(CH \rightarrow BC- π^*)

e) C,C-Dimethylmethylenboran, **3b**

NLMO	Typ	Bes.Zahl	Polarisierung	Hybrid 1	Hybrid 2	Delokalisierung
C1-B2	σ	1.97	68 : 32	35 : 65 : 0.1	51 : 49 : 0.1	
	π	1.94	61 : 37	0 : 100 : 0.1	0 : 100 : 0.2	
C1-C3	σ	1.97	51 : 48	27 : 73 : 0.1	26 : 74 : 0.1	1.0% B2 1 : 99 : 0.5
C1-C4	σ	1.97	51 : 48	27 : 73 : 0.1	26 : 74 : 0.1	1.0% B2 1 : 99 : 0.5
B2-H5	σ	1.98	46 : 54	51 : 49 : 0.2	-	

6 Methyleneborane und Singulett-Borylcarbene

f) Trimethylmethylenboran, **4a**

NLMO	Typ	Bes.Zahl	Polarisierung	Hybrid 1	Hybrid 2	Delokalisierung	
C1-B2	σ	1.97	68 : 31	35 : 65 : 0.1	52 : 48 : 0.1		
	π	1.94	62 : 35	0 : 100 : 0.1	0 : 100 : 0.1		
C1-C3	σ	1.97	51 : 48	26 : 74 : 0.1	27 : 73 : 0.1	1.0%	B2 0 : 99 : 0.4
C1-C4	σ	1.97	51 : 48	26 : 74 : 0.1	27 : 73 : 0.1	1.0%	B2 0 : 99 : 0.4
B2-C5	σ	1.97	33 : 67	50 : 50 : 0.1	27 : 72 : 0.1		
Weitere Delokalisierungen: C5H12:				1.8% B2 0 : 99 : 0.5			
C5H13, C5H14:				je 0.7% B2 1 : 98 : 1.0			

g) Borylcarben, **1b**

NLMO	Typ	Bes.Zahl	Polarisierung	Hybrid 1	Hybrid 2	Delokalisierung	
C1-B2	σ	1.97	65 : 35	59 : 41 : 0.1	30 : 70 : 0.1		
	π	1.96	72 : 28	0 : 100 : 0	0 : 100 : 0.3		
C1-H5	σ	1.98	61 : 39	38 : 62 : 0.1	-		
B2-H3	σ	1.98	48 : 47	32 : 68 : 0.1	-	4.4%	C1 0 : 100 : 0.1
B2-H4	σ	1.98	48 : 47	32 : 68 : 0.1	-	4.4%	C1 0 : 100 : 0.1

h) C-Methylborylcarben, **2c**

NLMO	Typ	Bes.Zahl	Polarisierung	Hybrid 1	Hybrid 2	Delokalisierung	
C1-B2	σ	1.97	66 : 33	56 : 44 : 0.1	29 : 71 : 0.1		
	π	1.96	70 : 28	0 : 100 : 0	0 : 100 : 0.3	0.7%	C5 0 : 94 : 5.7
						0.6%	H7
						0.6%	H8
C1-C5	σ	1.97	48 : 52	38 : 62 : 0.1	27 : 73 : 0.1		
B2-H3	σ	1.98	47 : 48	29 : 71 : 0.2	-	5.2%	C1 0 : 100 : 0.1
B2-H4	σ	1.98	48 : 48	34 : 66 : 0.1	-	3.3%	C1 0 : 100 : 0.1
Weitere Delokalisierungen: C5H6:				3.8% C1 0 : 99 : 0.4			
C5H7, C5H8:				je 0.6% C1 0 : 99 : 1.3		(CH \rightarrow BC- π^*)	

i) B-Methylborylcarben, **2d**

NLMO	Typ	Bes.Zahl	Polarisierung	Hybrid 1	Hybrid 2	Delokalisierung	
C1-B2	σ	1.97	65 : 34	59 : 40 : 0.1	29 : 71 : 0.1		
	π	1.97	73 : 27	0 : 100 : 0	0 : 100 : 0.3		
C1-H5	σ	1.98	61 : 39	38 : 62 : 0.1	-		
B2-C3	σ	1.97	35 : 60	28 : 72 : 0.1	27 : 73 : 0.1	5.0%	C1 0 : 100 : 0.1
B2-H4	σ	1.98	48 : 48	34 : 66 : 0.1	-	2.9%	C1 0 : 100 : 0.1
Weitere Delokalisierungen: C3H7, C3H8:				je 0.5% B2 1 : 98 : 1.3		(CH \rightarrow BC- π^*)	
C3H7, C3H8:				je 0.5% C1 3 : 97 : 0.1		(CH \rightarrow BC- π^*)	

k) B,C-Dimethylborylcarben, **3c**

NLMO	Typ	Bes.Zahl	Polarisierung	Hybrid 1	Hybrid 2	Delokalisierung	
C1-B2	σ	1.97	67 : 33	56 : 44 : 0.1	29 : 71 : 0.1		
	π	1.96	71 : 27	0 : 100 : 0	0 : 100 : 0.3	0.8%	C5 0 : 94 : 5.6
						0.6%	H10
						0.6%	H11
C1-C5	σ	1.97	48 : 52	38 : 62 : 0.1	27 : 73 : 0.1		
B2-C3	σ	1.97	34 : 60	27 : 73 : 0.1	27 : 73 : 0.1	5.7%	C1 0 : 100 : 0.1
B2-H4	σ	1.98	48 : 49	34 : 66 : 0.1	-	2.2%	C1 0 : 100 : 0.1
Weitere Delokalisierungen: C3H7, C3H8:				je 0.5% B2 1 : 98 : 1.3		(CH \rightarrow BC- π^*)	
C3H7, C3H8:				je 0.5% C1 2 : 98 : 0.1		(CH \rightarrow BC- π^*)	
C5H9				3.8% C1 0 : 99 : 0.4			
C5H10, C5H11:				je 0.6% C1 0 : 99 : 1.2		(CH \rightarrow BC- π^*)	

6 Methylenborane und Singulett-Borylcarbene

l) B,B-Dimethylborylcarben, **3d**

NLMO	Typ	Bes.Zahl	Polarisierung	Hybrid 1	Hybrid 2	Delokalisierung	
C1-B2	σ	1.97	66 : 34	59 : 41 : 0.1	29 : 70 : 0.1		
	π	1.97	74 : 25	0 : 100 : 0	0 : 100 : 0.3		
C1-H5	σ	1.98	61 : 39	37 : 63 : 0.1	-		
B2-C3	σ	1.97	35 : 61	30 : 70 : 0.1	28 : 72 : 0.1	3.4% C1	0 : 100 : 0.1
B2-C4	σ	1.97	35 : 61	30 : 70 : 0.1	28 : 72 : 0.1	3.4% C1	0 : 100 : 0.1

Weitere Delokalisierungen: C3H7, C3H8, C4H10, C4H11: je 0.6% B2 1 : 98 : 1.2 (CH→BC- π^*)

m) Trimethylborylcarben, **4b**

NLMO	Typ	Bes.Zahl	Polarisierung	Hybrid 1	Hybrid 2	Delokalisierung	
C1-B2	σ	1.97	67 : 33	56 : 44 : 0.1	29 : 71 : 0.1		
	π	1.96	72 : 25	0 : 100 : 0	0 : 100 : 0.3	0.8% C5	0 : 94 : 5.5
						0.7% H13	
						0.7% H14	
C1-C5	σ	1.97	48 : 52	38 : 62 : 0.1	27 : 73 : 0.1		
B2-C3	σ	1.97	35 : 62	31 : 69 : 0.1	28 : 72 : 0.1	2.7% C1	0 : 100 : 0.1
B2-C4	σ	1.97	35 : 62	31 : 69 : 0.1	28 : 72 : 0.1	2.7% C1	0 : 100 : 0.1

Weitere Delokalisierungen: C3H7, C3H8, C4H10, C4H11: je 0.6% B2 0 : 98 : 1.1 (CH→BC- π^*)
C5H12: 4.4% C1 0 : 100 : 0.4
C5H13, C5H14: je 0.6% C1 0 : 99 : 1.2 (CH→BC- π^*)

Tab. 63 zeigt die Partiaalladungen der Methylenborane und Borylcarbene. In den Methylenboranen sind C1 und B2 deutlich negativ bzw. positiv geladen. In den Borylcarbenen sind C1 und B2 nur leicht geladen. In allen Molekülen führt die Substitution von H durch CH₃ zu etwa 0.2 e⁻ positiveren Partiaalladungen an dem Atom, das den Substituenten trägt. Das kann durch die größere Elektronegativität χ und geringere Härte η des Methyl-Fragments^[22] erklärt werden ($\chi_{\text{CH}_3} = 7.45 \text{ V}$, $\chi_{\text{H}} = 7.18 \text{ V}$, $\eta_{\text{CH}_3} = 2.78 \text{ V/e}$, $\eta_{\text{H}} = 6.42 \text{ V/e}$).

Tab. 63: Partiaalladungen (NPA) von Methylenboranen und Borylcarbenen (MP2-Elektronendichte, MP2/6-31G(d)).

Methylenboran	q(C1)	q(B2)	Borylcarben	q(C1)	q(B2)
1a	-1.08	0.62	1b	-0.13	-0.19
2a	-1.10	0.85	2c	0.05	-0.16
2b	-0.84	0.61	2d	-0.15	0.08
3a	-0.86	0.85	3c	0.02	0.11
3b	-0.61	0.62	3d	-0.16	0.33
4a	-0.63	0.86	4b	0.02	0.36

Interpretation

In Methylenboranen und *Singulett*-Borylcarbenen sind die BC-Bindungslängen bemerkenswert ähnlich. Sie sind mit 1.38 bis 1.40 Å etwa so lang wie BC-Doppelbindungen und unterscheiden sich bei gleicher Zahl der Methylgruppen um weniger als 0.006 Å. Damit übereinstimmend ist die Polarisierung der BC- σ -Bindung sowohl in Methylenboranen als auch in Borylcarbenen etwa 67 : 33 %. Die CB- π -Bindung ist in den Methylenboranen stark zum Kohlenstoff hin polarisiert (~ 64 : 35 %). In den Borylcarbenen ist das freie Elektronenpaar am Kohlenstoff sehr stark zum Bor hin polarisiert (~ 72 : 27 %). Die Verteilung der π -Elektronen in Methylenboranen $R_2C=BR$ und Borylcarbenen $RC=BR_2$ ist also trotz unterschiedlicher Lewis-Strukturen sehr ähnlich. Der Anteil der ionischen Resonanzstrukturen (Abb. 54) ist in Methylenboranen etwa 30 % und in Borylcarbenen etwa 54 %!

Die MeC_{sp} - bzw. MeB_{sp} -Bindungen sind etwa 0.07 Å kürzer als MeC_{sp^2} - bzw. MeB_{sp^2} -Bindungen. Der in der Ebene des leeren p-Orbitals liegende BCH- bzw. CCH-Winkel dieser Methylgruppen ist deutlich verkleinert. In C-Methylmethylenboranen sind die HCB-Winkel kleiner und die MeCB-Winkel größer als in symmetrisch substituierten Methylenboranen. Im Gegensatz dazu sind in B-Methylborylcarbenen die MeBC-Winkel kleiner und die HBC-Winkel größer als in symmetrisch substituierten Borylcarbenen.

Es besteht eine Korrelation zwischen der Stärke der Donierung in das formal leere p-Orbital (Hyperkonjugation) und dem Winkel, den die donierende Bindung mit dem dikoordinierten Atom bildet. In Methylenboranen beobachtet man verkleinerte HC1B2-Winkel, vergrößerte MeC1B2-Winkel und eine stärkere Donierung aus CH-Bindungen. In Borylcarbenen beobachtet man vergrößerte C1B2H-Winkel, verkleinerte C1B2Me-Winkel und eine stärkere Donierung aus BMe-Bindungen. In beiden Verbindungsklassen findet man Hyperkonjugation mit der in der Molekülebene liegenden CH-Bindung der Methylgruppe am dikoordinierten Atom und eine Verkleinerung des zugehörigen Bindungswinkels.

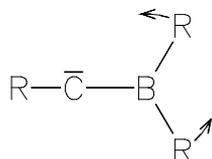
Auf MP2/6-31G(d)-Niveau sind die Methylenborane Minima mit relativen Energien von 0 bis 14 kcal/mol. Die *Singulett*-Borylcarbene haben relative Energien von 30 bis 50 kcal/mol und sind Übergangszustände 1. Ordnung. Bei Methylenboranen und Borylcarbenen sind Strukturen mit Methylgruppen am dikoordinierten Atom 6 - 14 kcal/mol günstiger als die Isomere mit Wasserstoff am dikoordinierten Atom, was sich durch die zusätzliche Hyperkonjugation aus den CH-Bindungen dieser Methylgruppen in das formal leere p-Orbital erklären läßt.

Trotz der stärkeren Hyperkonjugation zum Kohlenstoff sind die Borylcarbene energetisch ungünstiger als die Methylenborane. Das kann durch die unterschiedliche Elektronegativität (Tab. 2, S 39) von Bor und Kohlenstoff plausibel gemacht werden. Da das formal leere p-Orbital nur schwach besetzt ist (B: 0.04 bis 0.10 e⁻, C: 0.14 bis 0.25 e⁻), trägt es nicht viel zur Stabilisierung des Moleküls bei und Strukturen, in denen das leere p-Orbital nicht am elektronegativeren Kohlenstoff ist, sind bevorzugt. Dies Argument wird durch die Partialladungen unterstützt. In den Methylenboranen ist C1 deutlich negativ und B2 deutlich positiv geladen, während C1 und B2 in den Borylcarbemen nur schwach geladen sind.

Zusammenfassung

Auf MP2/6-31G(d)-Niveau sind die Methylenborane Minima mit relativen Energien von 0 bis 14 kcal/mol. Die *Singulett*-Borylcarbene haben relative Energien von 30 bis 50 kcal/mol und sind Übergangszustände 1. Ordnung. Die imaginäre Schwingungsmode ist in allen Fällen eine Rotation der BR₂-Gruppe um das Boratom (Abb. 56) und gehört vermutlich zum Austausch des Substituenten am Boratom. Die Aktivierungsenergien liegen zwischen 24 und 50 kcal/mol.

Abb. 56: Imaginäre Schwingungsmode in den Borylcarbemen.



Auf RHF-Niveau sind einige Borylcarbene Minima und die relativen Energien sind auf 20 bis 45 kcal/mol gesunken. In zwei Fällen gibt es qualitative Unterschiede zwischen den RHF- und MP2-Strukturen der Borylcarbene. Die Methylenborane werden auf beiden Niveaus ähnlich beschrieben.

Die elektronische Struktur ist durch Hyperkonjugation in das leere p-Orbital geprägt. Methylenborane bevorzugen Donierung aus CH-Bindungen, während in Borylcarbemen die Donierung aus BMe-Bindungen stärker ist. Die Hyperkonjugation wird von Verkleinerungen der entsprechenden Bindungswinkel begleitet.

Methylenborane und Borylcarbene zeigen starke Abweichungen von den klassischen Lewis-Strukturen. Das Verhältnis der Resonanzstrukturen mit Doppelbindung bzw. freiem Elektronenpaar am Kohlenstoff ist in Methylenboranen 70 : 30 % und in Borylcarbemen 54 : 46 %. Das spiegelt sich in den fast gleichen BC-Bindungslängen von Methylenboranen und Borylcarbemen.

7 C=C-Rotationsbarrieren von 2-Vinyliden-1,3-diboretanen

Einleitung

Die experimentell bestimmte Barriere der Rotation um die C=C=C-Einheit in 1,3-Dialkylallenen beträgt etwa 46 kcal/mol^[62]. Die von Berndt et al. aus NMR-Daten abgeleiteten Rotationsbarrieren von 2-Vinyliden-1,3-diboretanen **1** (Abb. 57) sind mit 9 bis 15 kcal/mol^[63] beträchtlich niedriger. Im verwandten 2-Vinyliden-1,3-diboriran ist die planare Struktur **2(p)** (Abb. 58) sogar um 16.1 kcal/mol günstiger als die klassische, orthogonale Struktur **2(o)**^[64]. Allerdings sind beide Strukturen Übergangszustände. **2(o)** wandelt sich durch Rotation der CH₂-Gruppe in **2(p)** um. **2(p)** wird durch Wanderung einer BC-Bindung von C3 nach C2 zum nichtklassischen 2-Methylen-3-borylenboriran **3**. 2-Borylenborirane sind seit mehr als 15 Jahren experimentell bekannt^[65,2] und wurden auch theoretisch untersucht^[66].

Abb. 57: Schematische Darstellung der 2-Vinyliden-1,3-diboretane **1A** (R₃ = Sn(CH₃)₃) und **1B** (R₃ = CH₃).

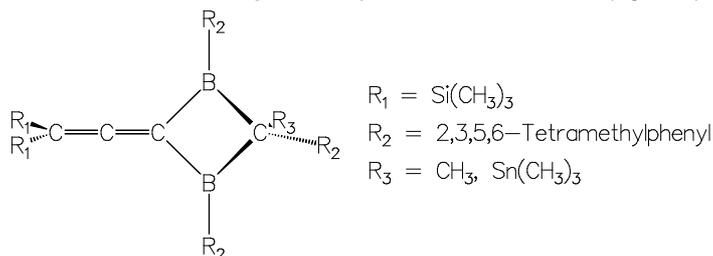
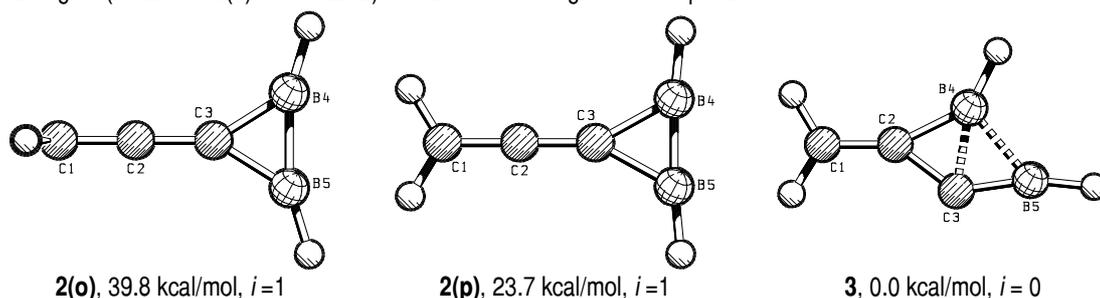


Abb. 58: Strukturen der 3-Vinyliden-1,3-diborirane **2(o)** und **2(p)** und von 2-Methylen-3-borylenboriran **3** mit relativen Energien (MP2/6-31G(d) + 0.90*ZPE) und Zahl *i* der imaginären Frequenzen.

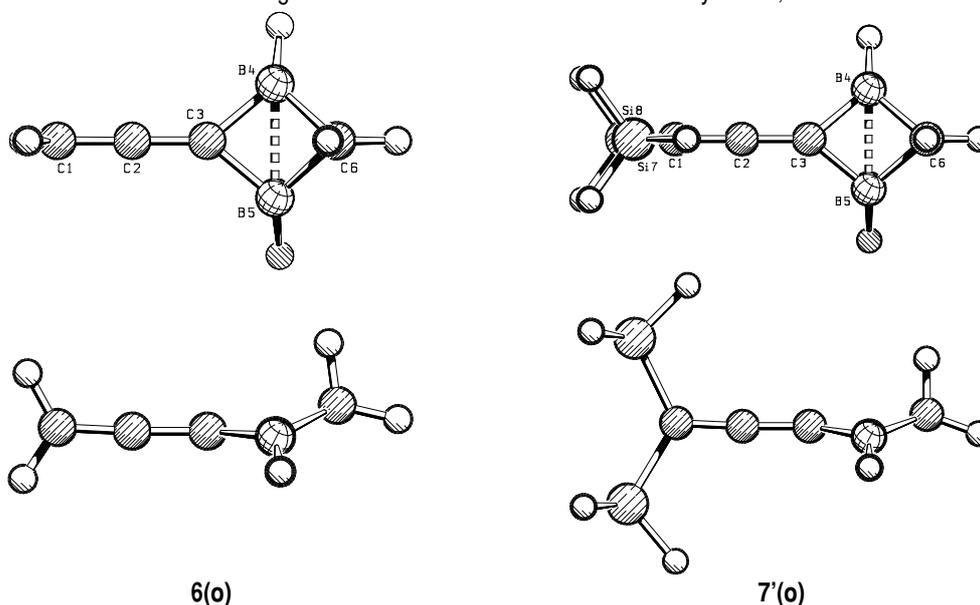


In diesem Kapitel werden die relativen Energien der 'planaren' Konformere einiger Allene berechnet, um die Ursache der ungewöhnlich niedrigen Rotationsbarrieren näher zu untersuchen. Es wurden nur *Singulett*-Zustände berücksichtigt, da die experimentell bestimmten Rotationsbarrieren von **1** gut genug mit der relativen Energie von 'planarem' **7'** im *Singulett*-Zustand übereinstimmen. Die Verbindungen **2** wurden berechnet, um den Einfluß der Ring-erweiterung vom Diboriran zum Diboretan auf Rotationsbarrieren und elektronische Struktur der Verbindungen zu analysieren. Die Geometrien der Moleküle wurden auf RHF/6-31G(d)

und MP2-full/6-31G(d)-Niveau^[36a] mit sphärischen d-Funktionen optimiert. Die Strukturen wurden mit Hilfe von Frequenzberechnungen als Minima oder Übergangszustände charakterisiert. Die elektronische Struktur wurde mit der NBO-Analyse^[14...18] untersucht.

Die Struktur-Nummern sind durch **(o)** und **(p)** ergänzt, um zwischen Strukturen zu unterscheiden, in denen die CR₂-Gruppen des Allens orthogonal zueinander stehen oder etwa koplanar sind. Ein ‘ bedeutet, daß die C(SiH₃)₂-Gruppe lokale C_s-Symmetrie hat, was auf MP2/6-31G(d)-Niveau ein Übergangszustand bezüglich der Rotation der SiH₃-Gruppen um die C-Si-Achsen sein kann (gestaffelt → ekliptisch).

Abb. 59: Ober- und Seitenansicht der orthogonalen Konformere der berechneten 2-Vinyliden-1,3-diboretane **6** und **7**.

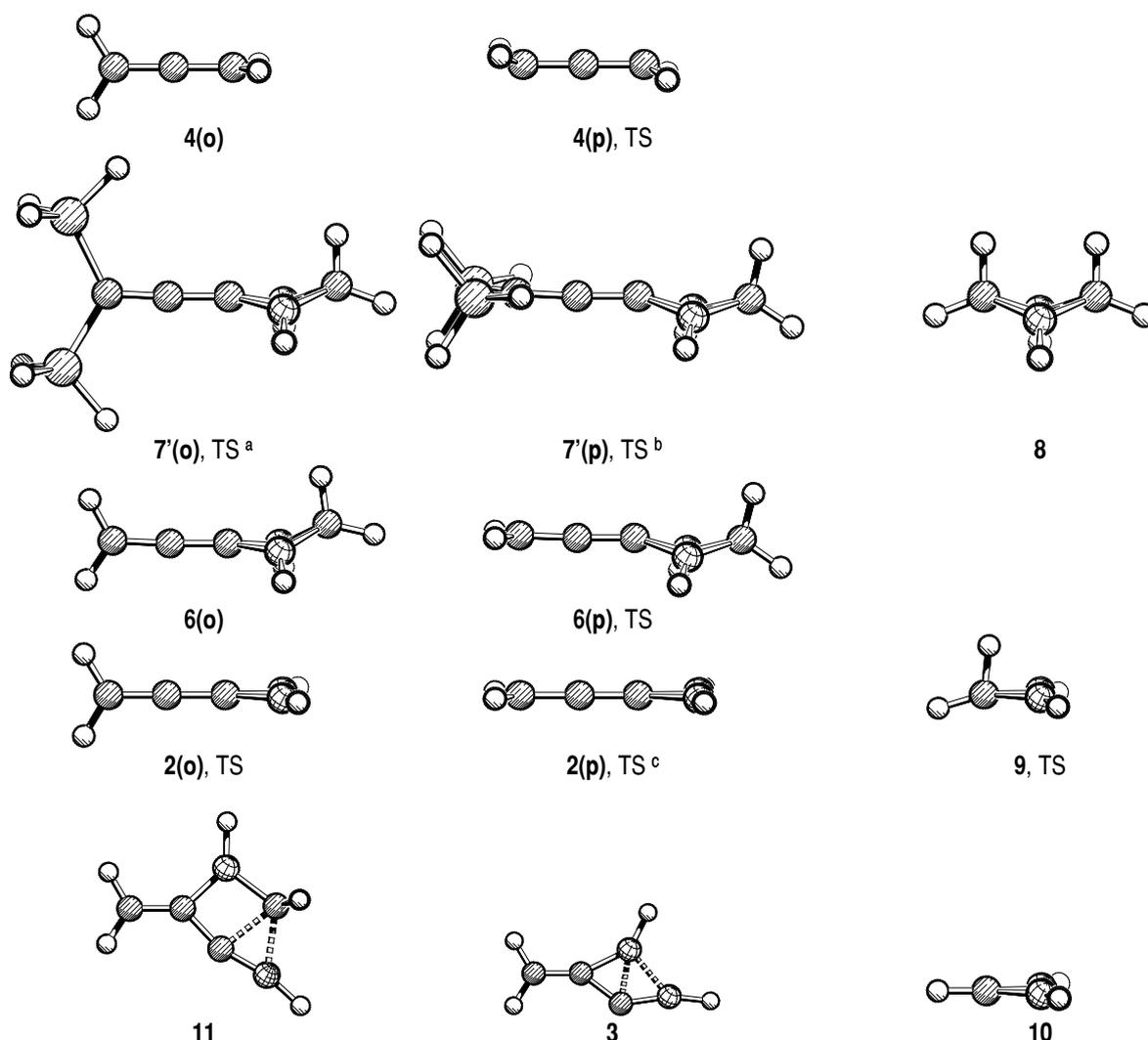


In Tab. 64 sind gemessene und berechnete Bindungslängen von Vinylidendiboretanen zusammengestellt. Während der C1C2-Abstand sehr gut reproduziert wird, gibt es beim C2C3- und den BC-Abständen Differenzen von etwa 0.04 Å. Der berechnete BB-Abstand ist etwa 0.13 Å kleiner als der gemessene. Auch die berechneten CBBC-Faltungswinkel sind etwa 10° kleiner als die experimentellen Werte. Solche Unterschiede sind aber nicht ungewöhnlich, da in der experimentellen Struktur die Boratome an 2,3,5,6-Tetramethylphenyl-Gruppen gebunden sind, die in den berechneten Strukturen durch Wasserstoffatome ersetzt wurden.

Tab. 64: Vergleich von gemessenen (**1A,B** siehe Abb. 57) und berechneten Bindungslängen in orthogonalen Vinylidendiboretanen in Å (MP2/6-31G(d)).

	C1-C2	C2-C3	C3-B4,5	B4-B5	B4,5-C6	C3-B4-B5-C6
1A R ₃ =SnMe ₃	1.313	1.316	1.559 1.578	2.085	1.563 1.569	159.7°
1B R ₃ =Me	1.318	1.363	1.517 1.531	2.111	1.602 1.628	157.2°
7'(o)	1.306	1.320	1.549	1.982	1.576	148.7°
6(o)	1.312	1.318	1.556	2.001	1.575	148.3°

Geometrien



^a i (MP2) = 1, Rotation um C-Si-Bindungen in eine gestaffelte Konformation der SiH₃-Gruppen; ^b i (MP2) = 2, davon einmal Rotation um C-Si-Bindungen (siehe a); ^c Umlagerung zu **3**.

Im Allen **4(o)** ist die Länge der CC-Bindungen 1.313 Å. In den borsubstituierten Allenen **6(o)**, **7'(o)** und **2(o)** sind die C1C2-Bindungen (siehe Abb. 58 und Abb. 59) um 0.001 bis 0.007 Å kürzer und die C2C3-Bindungen um 0.005 bis 0.011 Å länger. Die BC-Bindungen verkürzen sich gegenüber **8** bzw. **9** um 0.018 bis 0.030 Å. Der BB-Abstand in **6(o)** und **7'(o)** ist etwa 0.055 Å größer als in **8**, während die BB-Bindung in **2(o)** um 0.030 Å kürzer als in **9** und um 0.030 Å länger als im Anion **10** ist. Die Verkürzung der CB- und BB-Abstände in **6**, **7'** und **2** kann als Hinweis auf (Homo)-Aromatizität verstanden werden.

Im 'planaren' Allen **4(p)** sind die CC-Bindungen 1.325 Å lang. In **6(p)**, **7'(p)** und **2(p)** sind die C1C2-Bindungen um 0.008 bis 0.020 Å und die C2C3-Bindungen um 0.016 bis 0.028 Å kürzer.

Das Ersetzen von Wasserstoffatomen in **4** durch borhaltige Ring-Fragmente (**7'**, **6**, **2**) führt in der orthogonalen und der 'planaren' Konformation zu vergleichbaren Änderungen des Allen-Fragments. Der Übergang von der orthogonalen zur 'planaren' Konformation führt zu einer leichten Verlängerung der C1C2-Bindung, die in der Folge **7' < 6 < 2 < 4** zunimmt und zu einer etwas stärkeren Verkürzung der C2C3-Bindung, die in der selben Folge zunimmt (außer im symmetrischen **4**). Die BB-Abstände verkürzen sich in allen drei Verbindungen stark. Die C3B-Bindungen werden in **6** und **7'** etwas kürzer, während sie sich in **2** deutlich verlängern. Die Ringe zeigen also beim Übergang von der orthogonalen zur planaren Konformation ein unterschiedliches Verhalten.

In der 'planaren' Form sind die C3-Atome von **7'**, **6** und **4** leicht pyramidalisiert. Das kann als Hinweis auf ein freies Elektronenpaar an diesem Atom (**4**) oder als Folge einer BB-Wechselwirkung (**6**, **7'**) verstanden werden.

Tab. 65: Wichtige Bindungslängen in orthogonalen und 'planaren' Allenen sowie Diboretanen und Diboriranen in Å (MP2/6-31G(d)). Numerierung der Atome wie in Abb. 58 und 3. **4**: Allen, **5**: Tetrasyllallen, **6**: 2-Vinyliden-1,3-diboretan, **7'**: 2-(2,2-Disilylvinylyden)-1,3-diboretan, **8**: 1,3-Diboretan, **2**: 3-Vinyliden-1,2-diboriran, **9**: Diboriran, **10**: Diboriranid. † bezeichnet Strukturen, in denen die C(SiH₃)₂-Gruppe lokale C_s-Symmetrie hat.

		Si7,8-C1	C1-C2	C2-C3	C3-B4,5	B4-B5	B4,5-C6
4(o)	D _{2d}		1.313	1.313			
4(p)	C _{2h}		1.325	1.325			
7'(o)	C _s	1.873 1.874	1.306	1.320	1.549	1.982	1.576
7'(p)	C _s	1.875	1.305	1.309	1.544	1.857	1.569
6(o)	C _s		1.312	1.318	1.556	2.001	1.575
6(p)	C _s		1.315	1.301	1.552	1.821	1.564
8	C _s				1.574	1.937	1.574
2(o)	C _{2v}		1.309	1.324	1.524	1.625	
2(p)	C _{2v}		1.317	1.297	1.552	1.524	
9	C _{2v}				1.554	1.655	
10	C _{2v}				1.473	1.595	

Energien

Die Singulett-Rotationsbarriere von Allen (**4**) beträgt etwa 70 kcal/mol. In den 2-Vinyliden-1,3-diboretanen **6** und **7'** liegen die Rotationsbarrieren mit 9.6 und 6.4[*] kcal/mol schon sehr niedrig. Im 3-Vinylidendiboriran **2** ist die planare Struktur 17.9 kcal/mol günstiger als die orthogonale Struktur, aber **2(p)** ist ein Übergangszustand, der zum 2-Methylen-3-Borylenboriran **3** führt. Ein vergleichbares Isomer (**11**) des 2-Vinyliden-1,3-diboretans ist auch ein Minimum, aber weniger günstig als **6(o)** und **6(p)**.

Das Ersetzen von Wasserstoffatomen durch Boratome senkt die Singulett-Rotationsbarriere beträchtlich. Auch 1,3-Alkylsubstitution scheint die Rotationsbarrieren der Allene zu senken (experimentell auf etwa 46 kcal/mol^[62]). Erstaunlich ist das unterschiedliche Verhalten von **6** und **2**. Während **6** stabil ist und die orthogonale Konformation bevorzugt, ist **2** instabil, würde aber die planare Konformation bevorzugen.

Tab. 66: relative Energien in kcal/mol und Zahl der imaginären Frequenzen bei orthogonalen und planaren Allenen sowie Diboretanen und Diborirane (MP2/6-31G(d)). Numerierung der Atome wie in Abb. 58 und 3. **4**: Allen, **5**: Tetrasilyllallen, **6**: 2-Vinyliden-1,3-diboretan, **7'**: 2-(2,2-Disilylvinyliden)-1,3-diboretan, **8**: 1,3-Diboretan, **2**: 3-Vinyliden-1,2-diboriran, **3**: 2-Methylen-3-borylenboriran **9**: Diboriran, **10**: Diboriranid, **11**: 2-Methylen-3-borylenboretan. ' bezeichnet Strukturen, in denen die C(SiH₃)₂-Gruppe lokale C_S-Symmetrie hat.

		E _{rel}	ZPE	E _{rel,Z} ^a	i	imaginäre Moden
4(o)	D _{2d}	0.0	35.3	0.0	0	
4(p)	C _{2h}	73.6	30.9	69.2	1	Rotation um C1C3-Achse
7'(o)	C _S	0.0	76.2	0.0	0 (+1)	(Rotation der Silylgruppen um C-Si-Achsen)
7'(p)	C _S	6.3	76.3	6.4	1 (+1)	Rotation um C1C3-Achse, (Rotation der Silylgruppen um C-Si-Achsen)
6(o)	C _S	0.0	55.3	0.0	0	
6(p)	C _S	9.9	55.0	9.6	1	Rotation um C1C3-Achse
11	C _S	25.6	56.0	26.3	0	
2(o)	C _{2v}	16.1	39.8	17.9	1	Rotation um C1C3-Achse
2(p)	C _{2v}	0.0	37.0	0.0	1	Knickschwingung um C3
3	C _S	-23.7	38.6	-22.1	0	
8	C _S		48.9		0	
9	C _S		28.9		1	Rotation der CH ₂ -Gruppe um die Achse durch C und den Mittelpunkt der BB-Bindung
10	C _{2v}		23.9		0	

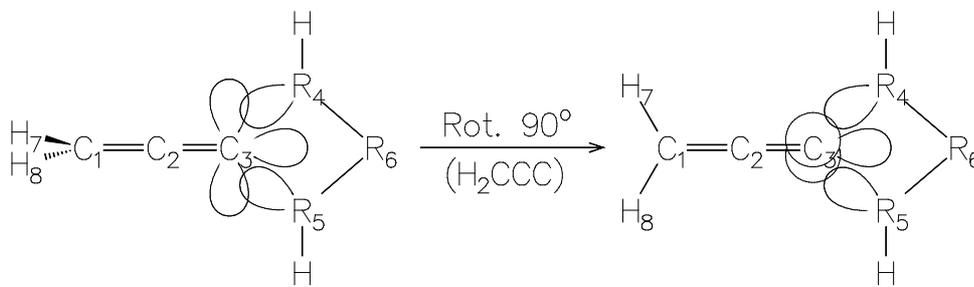
^a relative Energie incl. ZPE.

[*] In **7'(o)** und **7'(p)** gibt es je eine imaginäre Frequenz (31i und 40i cm⁻¹) für die Rotation der SiH₃-Gruppen um die C-Si-Achsen, die von einer ekliptischen zu einer gestaffelten Anordnung der SiH-Bindungen führt.

Elektronische Struktur

Wegen technischer Probleme[*] war es nicht möglich eine ungelenkte NBO-Suche durchzuführen. Deshalb wurde die in Abb. 60 dargestellte NBO-Struktur vorgegeben. Das führt zu Abweichungen von den Ergebnissen einer freien NBO-Analyse, die vor allem die Hybridisierungen an C3 und den Nachbaratomen betreffen. Die Ergebnisse der NBO-Analyse sind in Tab. 68 aufgeführt. Aus der Wechselwirkung mit den sp^2 - und p-Orbitalen an R4 und R5 ergeben sich zwei NLMOs. In der linken, orthogonalen Struktur erhält man ein 3-Zentren- σ - und ein in der C3R4R5-Ebene liegendes 3-Zentren- π -Orbital (π_i). In der rechten, planaren Struktur erhält man ein 3-Zentren- σ - und ein 3-Zentren- π -Orbital (π_o).

Abb. 60: Schematische Darstellung der vorgegebenen NBO-Struktur. Die gezeichneten Orbitale an C3 wurden als freie Elektronenpaare (Lone Pairs) definiert.



Ein Vergleich der Allen-Fragmente von **4**, **7'**, **6** und **2** zeigt, daß die CC- σ -Bindungen (Tab. 68) fast unpolar sind. Die Borsubstituenten verursachen eine minimale Polarisierung der C2C3-Bindung zu C3.

Die Polarisierungen der π -NLMOs sind zum direkten Vergleich in Tab. 67 zusammengefaßt. Im orthogonalen Allen **4(o)** ist die C1C2- π_i -Bindung leicht zu C1 polarisiert. Die Einführung der Borsubstituenten an C3 verstärkt die Polarisierung der Bindung kaum. Die Silylsubstituenten an C1 führen in **7'(o)** zu einer Delokalisierung von 4% und senken die Elektronendichte an C2 deutlich. Die C2C3- π_o -Bindung ist im Allen leicht zu C3 polarisiert. Die leeren p-Orbitale der Borsubstituenten stehen in Konjugation mit der C2C3- π_o -Bindung und akzeptieren in **6(o)** und **7'(o)** etwa 11% der Bindungselektronen. In **2(o)** sind sogar 18% der Elektronen an den Boratomen. Der NLMO-Koeffizient von C2 verringert sich

[*] Die NBO-Suche wurde mit dem Fehler „number of electrons is not an integer“ abgebrochen, obwohl die Summe der NAO-Besetzungszahlen eine natürliche Zahl war. Das Problem ist bei MP2-Elektronendichten nicht ungewöhnlich und möglicherweise darauf zurückzuführen, daß MP2 nicht variationell ist. Das Problem existiert aber auch bei der Analyse der RHF-Elektronendichte von **3**. Es scheint durch zwei 3-Zentren-NBOs am selben Atomtriplel ausgelöst zu werden.

entsprechend. In den C3BB- π_1 -NLMOs von **6(o)**, **7'(o)** und **2(o)** ist die Elektronendichte am Bor niedriger als an den Wasserstoffatomen von **4(o)**. Die Differenzen sind 12 bzw. 16%, also etwa so groß wie die Anteile, die im C2C3- π_0 -NLMO akzeptiert werden. Die Elektronendichte ist in den borsubstituierten Strukturen vor allem an C2 größer als in **4(o)**.

Im planaren Allen sind die π_0 -NLMOs (Tab. 67) wegen der vorgegebenen NBO-Struktur unsymmetrisch. Die Summe der Dichteanteile beider NLMOs ist mit 73 : 53 : 73 % wieder symmetrisch. Die Polarisierung des C1C2- π_0 -NLMOs nimmt in der Folge **4(p)**>**7'(p)**>**6(p)**>**2(p)** ab. Das gilt auch für das C3BB- π_0 -NLMO bzw. das C2C3- π_0 -NLMO in **4(p)**. Das C3HH- und die C2C3- π_1 -NLMOs beschreiben die Delokalisierung der C3H- und C3B-Bindungen in das formal leere p-Orbital an C2. Die CH-Bindungen sind deutlich schlechtere Donoren als die CB-Bindungen (C2 : H+H = 8 : 30; C2 : B+B \approx 27 : 12). In den Diboretanen **7'(p)** und **6(p)** ist der π_1 -NLMO-Koeffizient an C2 dreimal und im Diboriran **2(p)** viermal so groß wie in **4(p)**. Die unterschiedliche Donorstärke der CB-Bindungen läßt sich auf zwei Wegen erklären:

- Der BB-antibindende Charakter des C3BB- π_1 -NLMOs ist im Diboriran **2** wichtiger, weil der BB-Abstand deutlich kleiner als im Diboretan **6** ist. Deshalb wird im Diboriran mehr Elektronendichte an C2 abgegeben.
- Im Diboretan **6** sind die Boratome durch eine CH₂-Gruppe verbunden. Da Kohlenstoff elektronegativer als Bor ist, hat die CH₂-Gruppe eine negative Partialladung und die Boratome sind stärker positiv geladen als im Diboriran **2** (Tab. 69). Die stärker positive Partialladung der Boratome erhöht ihre Elektronegativität, so daß in **6** weniger Elektronendichte aus dem C3BB- π_1 -NLMO an C2 abgegeben wird als in **2**.

7 C=C-Rotationsbarrieren von 2-Vinyliden-1,3-diboretanen

Tab. 67: π -NLMOs in orthogonalen und 'planaren' Allenen sowie Diboretan und Diboriran (MP2/6-31G(d)). π_0 bezeichnet π -Bindungen, die senkrecht zur C3R4R5-Ebene liegen, π_i bezeichnet π -Bindungen, die in der C3R4R5-Ebene liegen. ' bezeichnet Strukturen, in denen die C(SiH₃)₂-Gruppe lokale C_S-Symmetrie hat. In Polarisierung ist die Verteilung der Elektronen auf die Atome in % angegeben.

NLMO	Struktur	Typ	Polarisierung					NLMO	Struktur	Typ	Polarisierung				
			C1	C2	C3	B4	B5				C1	C2	C3	B4	B5
C1-C2	4(o)	π_i	53	45	1	- ^a	- ^a	C1-C2	4(p)	π_0	63	36	-	- ^a	- ^a
C1-C2	6(o)	π_i	55	44	-	-	-	C1-C2	6(p)	π_0	53	44	1	1	1
C1-C2	7'(o)	π_i	58	38	-	-	-	C1-C2	7'(p)	π_0	57	39	1	1	1
C1-C2	2(o)	π_i	56	43	-	-	-	C1-C2	2(p)	π_0	50	46	2	1	1
C3-H-H	4(o)	π_i	1	1	61	18 ^a	18 ^a	C2-C3	4(p)	π_0	10	17	73	- ^a	- ^a
C3-B-B	6(o)	π_i	2	3	70	12	12	C3-B-B	6(p)	π_0	3	4	57	17	17
C3-B-B	7'(o)	π_i	3	4	69	12	12	C3-B-B	7'(p)	π_0	3	6	58	16	16
C3-B-B	2(o)	π_i	3	4	72	10	10	C3-B-B	2(p)	π_0	3	4	55	19	19
C-B-B	8	π_i	-	-	70	15	15								
C-B-B	9	π_i	-	-	73	13	13								
C2-C3	4(o)	π_0	1	45	53	- ^a	- ^a	C3-H-H	4(p)	π_i	0	8	61	15 ^a	15 ^a
C2-C3	6(o)	π_0	-	33	55	5	5	C2-C3	6(p)	π_i	-	27	60	6	6
C2-C3	7'(o)	π_0	-	30	56	6	6	C2-C3	7'(p)	π_i	-	23	62	7	7
C2-C3	2(o)	π_0	-	27	55	9	9	C2-C3	2(p)	π_i	-	32	58	4	4

^a H statt B

Tab. 68: Wichtige NLMOs in orthogonalen und planaren Allenen sowie Diboretanen und Diboriranen (MP2/6-31G(d)). π_0 bezeichnet π -Bindungen, die senkrecht zur C3R4R5-Ebene liegen, π_i bezeichnet π -Bindungen, die in der C3R4R5-Ebene liegen. ' bezeichnet Strukturen, in denen die C(SiH₃)₂-Gruppe lokale C_S-Symmetrie hat. In Polarisierung ist die Verteilung der Elektronen auf die Atome in % angegeben. In Hybrid sind die s-, p- und d-Anteile im natürlichen Hybrid-Orbital in % angegeben. Hybrid 1 bezieht sich auf das erste Atom im NLMO, Hybrid 2 auf das zweite (und eventuell auf das symmetrieäquivalente dritte) Atom im NLMO. Es werden nur Delokalierungen > 0.45% aufgeführt. σ^* und π^* bezeichnen Antibindungen, LP* ein unbesetztes Orbital.

a) Allen, orthogonal, D_{2d}, **4(o)**

NLMO	Typ	Bes.Zahl	Polarisierung	Hybrid 1	Hybrid 2	Delokalierung			
C1-C2	σ	1.97	49 : 51	35 : 65 : 0.1	44 : 56 : 0.1				
	π_i	1.94	53 : 45	0 : 100 : 0.1	0 : 100 : 0.1	0.5%	C3	0 : 96 : 4.1	CH- σ^*
C2-C3	σ	1.97	51 : 49	44 : 56 : 0.1	33 : 67 : 0.1				
	π_0	1.94	45 : 53	0 : 100 : 0.1	0 : 100 : 0.1	0.5%	C1	0 : 96 : 4.1	CH- σ^*
C1-H6	σ	1.97	61 : 38	29 : 71 : 0.1		0.8%	C2	0 : 99 : 0.8	C2C3 π^*
C1-H7	σ	1.97	61 : 38	29 : 71 : 0.1		0.8%	C2	0 : 99 : 0.8	C2C3 π^*
C3-H4-H5	σ	1.97	61 : 19 : 19	60 : 40 : 0.1					
	π_i	1.97	61 : 18 : 18	0 : 100 : 0.1		1.0%	C1	0 : 100 : 0.0	C1C2 π^*
						1.4%	C2	0 : 99 : 0.9	

b) Allen, planar, C_{2h}, **4(p)**

NLMO	Typ	Bes.Zahl	Polarisierung	Hybrid 1	Hybrid 2	Delokalierung			
C1-C2	σ	1.97	48 : 51	32 : 68 : 0.2	46 : 54 : 0.1				
	π_0	1.95	63 : 36	1 : 99 : 0.1	0 : 99 : 0.2				
C2-C3	σ	1.97	51 : 48	46 : 54 : 0.1	32 : 68 : 0.2				
	π_0	1.95	17 : 73	0 : 99 : 0.8	5 : 95 : 0.1	10.0%	C1	5 : 95 : 0.1	C1C2 π^*
C1-H6	σ	1.97	61 : 35	30 : 70 : 0.1		3.6%	C2	0 : 100 : 0.3	C p-LP*
C1-H7	σ	1.97	61 : 35	30 : 70 : 0.1		3.6%	C2	0 : 100 : 0.3	C p-LP*
C3-H4-H5	σ	1.98	60 : 19 : 19	58 : 42 : 0.1		0.7%	C2	1 : 99 : 0.5	C p-LP*
C3-H4-H5	π_i	1.97	61 : 15 : 15	0 : 100 : 0.1		8.1	C2	0 : 100 : 0.2	C p-LP*

C p-LP* ist das formal leere p-Orbital an C2.

7 C=C-Rotationsbarrieren von 2-Vinyliden-1,3-diboretanen

c) 2-(2,2-Disilylvinyliden)-1,3-diboretan, orthogonal, C_s, 7'(o)

NLMO	Typ	Bes.Zahl	Polarisierung	Hybrid 1	Hybrid 2	Delokalisierung			
C1-Si7	σ	1.96	71 : 24	29 : 71 : 0.0	29 : 70 : 1.1	3.4%	C2	1 : 99 : 0.4	C2C3 π*
						1.1%	C3	11 : 89 : 0.2	
C1-Si8	σ	1.96	71 : 24	32 : 68 : 0.1	29 : 70 : 1.1	3.1%	C2	0 : 99 : 0.4	C2C3 π*
						1.0%	C3	2 : 98 : 0.2	
C1-C2	σ	1.97	50 : 50	29 : 71 : 0.1	43 : 57 : 0.1				
	π _i	1.94	58 : 38	0 : 100 : 0.1	0 : 100 : 0.1	0.8%	Si7	0 : 86 : 13.9	SiH σ*
						0.8%	Si8	0 : 86 : 14.0	SiH σ*
C2-C3	σ	1.97	49 : 50	43 : 57 : 0.1	29 : 71 : 0.1				
	π _o	1.93	30 : 56	0 : 100 : 0.1	1 : 99 : 0.0	6.4%	B4	0 : 99 : 0.6	B-p-LP*
						6.4%	B5	0 : 99 : 0.6	B-p-LP*
C3-B4-B5	σ	1.97	63 : 18 : 18	58 : 42 : 0.1	26 : 74 : 0.3	0.9%	C2	14 : 86 : 0.1	
C3-B4-B5	π _i	1.95	69 : 12 : 12	0 : 100 : 0.0	29 : 71 : 0.2	2.5%	C1	0 : 100 : 0.0	C1C2 π*
						4.4%	C2	0 : 99 : 0.9	
B4-C6	σ	1.96	31 : 65	31 : 69 : 0.2	23 : 77 : 0.1	2.5%	B5	1 : 98 : 1.2	
B5-C6	σ	1.96	31 : 65	31 : 69 : 0.2	23 : 77 : 0.1	2.5%	B4	1 : 98 : 1.2	
Weitere Delokalisierungen: C6H17:					0.5%	C2	1 : 99 : 0.1	(CH→C2-B4B5-π ⁿ)	
					1.5%	B4	2 : 97 : 1.0		
					1.5%	B5	2 : 97 : 1.0		

(CH→C2-B4B5-πⁿ) ist ein nichtbindendes C2-C3-B4-B5 π_o-Orbital mit einer Knotenfläche bei C3.

d) 2-(2,2-Disilylvinyliden)-1,3-diboretan, planar, C_s, 7'(p)

NLMO	Typ	Bes.Zahl	Polarisierung	Hybrid 1	Hybrid 2	Delokalisierung			
C1-Si7	σ	1.96	70 : 23	31 : 69 : 0.0	28 : 71 : 1.1	4.4%	C2	0 : 99 : 0.3	C2C3 π _i *
						1.0%	C3	6 : 94 : 0.3	
C1-Si8	σ	1.96	70 : 23	31 : 69 : 0.0	28 : 71 : 1.1	4.4%	C2	0 : 99 : 0.3	C2C3 π _i *
						1.1%	C3	6 : 94 : 0.3	
C1-C2	σ	1.97	49 : 50	29 : 71 : 0.1	43 : 57 : 0.1				
	π _o	1.94	57 : 39	0 : 100 : 0.1	0 : 100 : 0.1	0.7%	C3	1 : 96 : 3.1	C3-BB π _o *
						0.7%	B4	0 : 100 : 0.4	
						0.7%	B5	0 : 100 : 0.4	
						0.7%	Si7	0 : 86 : 14.4	
						0.7%	Si8	0 : 86 : 14.4	
C2-C3	σ	1.97	49 : 50	43 : 57 : 0.1	29 : 71 : 0.1				
C2-C3	π _i	1.94	23 : 62	0 : 100 : 0.1	0 : 100 : 0.0	7.2%	B4	23 : 77 : 0.3	C3BB σ ⁿ
						7.2%	B5	23 : 77 : 0.3	
C3-B4-B5	σ	1.96	63 : 17 : 17	53 : 47 : 0.1	24 : 75 : 0.3	2.2%	C2	5 : 94 : 0.6	C2C3 σ*
C3-B4-B5	π _o	1.94	58 : 16 : 16	4 : 96 : 0.0	6 : 94 : 0.5	3.3%	C1	0 : 100 : 0.0	C1C2 π*
						6.0%	C2	1 : 98 : 0.7	
B4-C6	σ	1.96	32 : 64	30 : 69 : 0.2	23 : 77 : 0.1	0.6%	C3	49 : 50 : 0.4	
						2.6%	B5	1 : 98 : 1.4	
B5-C6	σ	1.96	32 : 64	32 : 68 : 0.2	21 : 78 : 0.1	0.6%	C3	49 : 50 : 0.4	
						2.6%	B4	1 : 98 : 1.4	
Weitere Delokalisierungen: C6H17:					0.9%	B4	1 : 97 : 1.3	(CH→C3-BB π*)	
					0.9%	B5	1 : 97 : 1.3		

C3BB σⁿ ist die antibindende Kombination der B-sp²-Orbitale mit Knotenfläche durch C3.

7 C=C-Rotationsbarrieren von 2-Vinyliden-1,3-diboretanen

e) 2-Vinyliden-1,3-diboretan, orthogonal, C_s, **6(o)**

NLMO	Typ	Bes.Zahl	Polarisierung	Hybrid 1	Hybrid 2	Delokalisierung			
C1-C2	σ	1.97	48 : 51	34 : 65 : 0.1	44 : 56 : 0.1				
	π _i	1.94	55 : 44	0 : 100 : 0.1	0 : 100 : 0.1				
C2-C3	σ	1.97	49 : 51	44 : 56 : 0.1	29 : 71 : 0.1				
	π _o	1.93	33 : 55	0 : 100 : 0.1	0 : 100 : 0.0	5.4%	B4	0 : 99 : 0.6	B-p-LP*
						5.4%	B5	0 : 99 : 0.6	B-p-LP*
C3-B4-B5	σ	1.97	63 : 18 : 18	58 : 42 : 0.1	26 : 74 : 0.3	0.9%	C2	16 : 84 : 0.1	C1C2 σ*
C3-B4-B5	π _i	1.96	70 : 12 : 12	0 : 100 : 0.0	29 : 70 : 0.2	2.3%	C1	2 : 98 : 0.0	C1C2 π _i *
						3.1%	C2	2 : 97 : 1.1	
B4-C6	σ	1.96	31 : 66	31 : 69 : 0.2	23 : 77 : 0.1	2.4%	B5	1 : 98 : 1.2	B-p-LP*
B5-C6	σ	1.96	31 : 66	31 : 69 : 0.2	23 : 77 : 0.1	2.4%	B4	1 : 98 : 1.2	B-p-LP*
Weitere Delokalisierungen:				C1H7:	1.3% C2	0 : 99 : 0.6	(CH→C2C3 π*)		
					0.5% C3	11 : 89 : 0.1			
			C1H8:	1.3% C2	0 : 99 : 0.5	(CH→C2C3 π*)			
				0.5% C3	4 : 96 : 0.1				
			C6H11:	1.7% B4	2 : 97 : 1.0	(CH→C2-B4B5-π ⁿ)			
				1.7% B5	2 : 97 : 1.0				
				0.6% C2	1 : 99 : 0.1				

(CH→C2-B4B5-πⁿ) ist ein nichtbindendes C2-C3-B4-B5 π-Orbital mit einer Knotenfläche bei C3.

f) 2-Vinyliden-1,3-diboretan, planar, C_s, **6(p)**

NLMO	Typ	Bes.Zahl	Polarisierung	Hybrid 1	Hybrid 2	Delokalisierung			
C1-C2	σ	1.97	48 : 52	34 : 66 : 0.1	43 : 56 : 0.1				
	π _o	1.94	53 : 44	0 : 100 : 0.1	0 : 100 : 0.1	1.0%	C3	0 : 97 : 2.6	C3-BB π _o *
						0.9%	B4	0 : 100 : 0.4	
						0.9%	B5	0 : 100 : 0.4	
C2-C3	σ	1.97	49 : 51	44 : 56 : 0.1	30 : 70 : 0.1				
	π _i	1.94	27 : 60	0 : 100 : 0.1	0 : 100 : 0.0	6.1%	B4	21 : 79 : 0.3	C3BB σ ⁿ
						6.1%	B5	21 : 79 : 0.3	
C3-B4-B5	σ	1.96	63 : 17 : 17	52 : 48 : 0.1	21 : 78 : 0.4	0.9%	C1	4 : 96 : 0.0	C1C2 σ*
						1.7%	C2	8 : 91 : 0.8	
C3-B4-B5	π _o	1.94	57 : 17 : 17	4 : 96 : 0.0	6 : 93 : 0.5	2.9%	C1	0 : 100 : 0.0	C1C2 π*
						4.3%	C2	2 : 97 : 0.9	
B4-C6	σ	1.96	33 : 64	31 : 68 : 0.2	22 : 78 : 0.1	0.6%	C3	32 : 68 : 0.3	
						2.5%	B5	2 : 97 : 1.4	
B5-C6	σ	1.96	33 : 64	31 : 68 : 0.2	22 : 78 : 0.1	0.6%	C3	32 : 68 : 0.3	
						2.5%	B4	2 : 97 : 1.4	
Weitere Delokalisierungen:				C1H7, C1H8:	je 1.7% C2	0 : 99 : 0.5	(CH→C2C3 π _i *)		
					je 0.5% C3	7 : 93 : 0.1			
			C6H11:	0.8% B4	1 : 98 : 1.3	(CH→C3-BB-π _o *)			
				0.8% B5	1 : 98 : 1.3				

(C3-BB-π*) ist ein nichtbindendes C3-B4-B5 π-Orbital mit einer Knotenfläche zwischen C3 und den Boratomen.

(C3BB-σⁿ) ist die antibindende Kombination der B4- und B5 sp²-Orbitale mit einer Knotenfläche durch C3.

g) 1,3-Diboretan, C_s, **8**

NLMO	Typ	Bes.Zahl	Polarisierung	Hybrid 1	Hybrid 2	Delokalisierung			
C1-B2-B3	σ	1.97	61 : 19 : 19	51 : 49 : 0.1	26 : 74 : 0.3				
C1-B2-B3	π _i	1.96	70 : 15 : 15	0 : 100 : 0.1	29 : 71 : 0.2				
B2-C4	σ	1.97	31 : 66	31 : 69 : 0.2	23 : 77 : 0.2	3.0%	B3	0 : 99 : 1.0	
B3-C4	σ	1.97	31 : 66	31 : 69 : 0.2	23 : 77 : 0.2	3.0%	B2	0 : 99 : 1.0	
Weitere Delokalisierungen:				C1H6:	1.8% B2	2 : 97 : 1.0	(CH→B2 p-LP*)		
					1.8% B3	2 : 97 : 1.0	(CH→B3 p-LP*)		
			C4H10:	1.9% B2	2 : 97 : 0.9	(CH→B2 p-LP*)			
				1.9% B3	2 : 97 : 0.9	(CH→B3 p-LP*)			

7 C=C-Rotationsbarrieren von 2-Vinyliden-1,3-diboretanen

h) 3-Vinyliden-1,2-diboriran, orthogonal, C_{2v} , **2(o)**

NLMO	Typ	Bes.Zahl	Polarisierung	Hybrid 1	Hybrid 2	Delokalisierung			
C1-C2	σ	1.97	48 : 51	34 : 66 : 0.1	45 : 55 : 0.1				
	π_i	1.94	56 : 43	0 : 100 : 0.1	0 : 100 : 0.1				
C2-C3	σ	1.97	49 : 51	44 : 56 : 0.1	31 : 69 : 0.1				
	π_o	1.93	27 : 55	0 : 100 : 0.1	0 : 100 : 0.0	8.9%	B4	0 : 99 : 0.6	B-p-LP*
						8.9%	B5	0 : 99 : 0.6	B-p-LP*
C3-B4-B5	σ	1.97	61 : 19 : 19	57 : 43 : 0.1	19 : 81 : 0.3	0.7%	C2	15 : 85 : 0.1	C1C2 σ^*
C3-B4-B5	π_i	1.95	72 : 10 : 10	0 : 100 : 0.0	24 : 76 : 0.3	3.2%	C1	0 : 100 : 0.0	C1C2 π_i^*
						4.3%	C2	0 : 99 : 1.3	
B4-B5	σ	1.96	49 : 49	28 : 72 : 0.1	28 : 72 : 0.1	0.9%	C2	65 : 35 : 0.1	C2C3 σ^*
						1.0%	C3	28 : 69 : 2.5	
Weitere Delokalisierungen:			C1H6, C1H7:	je	1.7%	C2	0 : 99 : 0.4	(CH→C2C3 π^*)	

i) 3-Vinyliden-1,2-diboriran, planar, C_{2v} , **2(p)**

NLMO	Typ	Bes.Zahl	Polarisierung	Hybrid 1	Hybrid 2	Delokalisierung			
C1-C2	σ	1.97	48 : 52	34 : 66 : 0.1	44 : 56 : 0.1				
	π_o	1.94	50 : 46	0 : 100 : 0.1	0 : 100 : 0.1	1.6%	C3	0 : 98 : 1.9	C3BB π_o^*
						1.1%	B4	0 : 100 : 0.3	
						1.1%	B5	0 : 100 : 0.3	
C2-C3	σ	1.97	49 : 51	44 : 56 : 0.1	33 : 67 : 0.1				
	π_i	1.93	32 : 58	0 : 100 : 0.1	0 : 100 : 0.0	4.3%	B4	15 : 84 : 0.4	BB σ^*
						4.3%	B5	15 : 84 : 0.4	
C3-B4-B5	σ	1.96	60 : 19 : 19	54 : 45 : 0.1	13 : 86 : 0.4	0.7%	C2	21 : 79 : 0.1	
C3-B4-B5	π_o	1.93	55 : 19 : 19	0 : 100 : 0.0	0 : 99 : 0.5	3.1%	C1	0 : 100 : 0.0	C1C2 π_o^*
						3.7%	C2	0 : 99 : 1.2	
B4-B5	σ	1.96	49 : 49	34 : 66 : 0.1	34 : 66 : 0.1	0.6%	C2	65 : 35 : 0.1	C2C3 σ^*
						0.7%	C3	34 : 64 : 2.3	
Weitere Delokalisierungen:			C1H6, C1H7:	je	1.3%	C2	0 : 99 : 0.5	(CH→C2C3 π_i^*)	
				je	0.5%	C3	7 : 93 : 0.1		
			B4H8, B5H9	je	0.5%	C2	0 : 100 : 0.0	(BH→C2C3 π_i^*)	

k) Diboriran, C_s , **9**

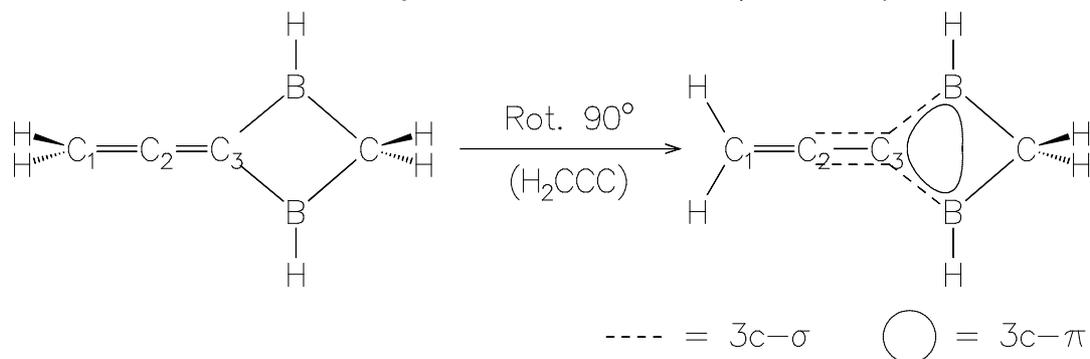
NLMO	Typ	Bes.Zahl	Polarisierung	Hybrid 1	Hybrid 2	Delokalisierung			
C1-B2-B3	σ	1.97	61 : 19 : 19	53 : 47 : 0.1	19 : 81 : 0.3				
C1-B2-B3	π_i	1.96	73 : 13 : 13	0 : 100 : 0.1	28 : 72 : 0.3				
B2-B3	σ	1.96	49 : 49	27 : 73 : 0.1	27 : 73 : 0.1	0.8%	C1	18 : 79 : 3.7	CH σ^*
						1.4%	H5		
Weitere Delokalisierungen:			C1H4:		6.0%	B2	0 : 99 : 1.0	(CH→B2 p-LP*)	
					6.0%	B3	0 : 99 : 1.0	(CH→B3 p-LP*)	

l) Diboriranid, C_{2v} , **10**

NLMO	Typ	Bes.Zahl	Polarisierung	Hybrid 1	Hybrid 2	Delokalisierung			
C1-B2-B3	σ	1.97	57 : 21 : 21	65 : 35 : 0.1	21 : 78 : 0.2				
C1-B2-B3	π_i	1.96	72 : 13 : 13	0 : 100 : 0.1	25 : 75 : 0.2				
C1-B2-B3	π_o	1.94	52 : 24 : 24	0 : 100 : 0.1	0 : 100 : 0.3				
B2-B3	σ	1.96	49 : 49	26 : 74 : 0.1	26 : 74 : 0.1	1.2%	C1	11 : 86 : 2.5	CH σ^*
						1.7%	H4		

Die elektronische Struktur der orthogonalen Vinylidendiboretane kann durch eine klassische Lewis-Struktur wiedergegeben werden. Die planaren Vinylidendiboretane benötigen zur Darstellung Dreizentrenbindungen (Abb. 61). Die Lewis-Strukturen der 3-Vinyliden-1,2-diborirane sind analog.

Abb. 61: Lewis-Strukturen des klassischen, orthogonalen und des nichtklassischen, planaren 2-Vinyliden-1,3-diboretans.



In Tab. 69 werden die Partiaalladungen (Natural Charges) der Moleküle aufgeführt. Ein Vergleich der Partiaalladungen in orthogonalen und planaren Konformeren zeigt, daß die Planarisierung in **4** zu einer Verstärkung der Partiaalladungen an allen Atomen führt. In **6** und **7'** verstärken sich die Partiaalladungen an C2, H7 und H8 um 0.04 bzw. 0.02 e⁻ während die Partiaalladungen der übrigen Atome geringer werden. In **2** verringern sich die Partiaalladungen aller Atome.

Im Allen **4(o)** ist C2 fast neutral ($q = 0.07$). Die beiden äußeren C-Atome tragen je 1/2 negative Ladung während die vier H-Atome je 1/4 positive Ladung tragen. Die Bor- und Siliziumsubstituenten vergrößern die Ladungstrennung im Allen-Fragment: In den borsubstituierten Allenen **6(o)**, **7'(o)** und **2(o)** erhöht sich die positive Ladung von C2 um 0.2 - 0.3 e⁻. Die negative Ladung an C3 verstärkt sich um etwa 0.28 e⁻. Die negative Ladung an C1 steigt in **6(o)** und **2(o)** um weniger als 0.1 e⁻, und in **7'(o)** durch die Einführung der Silylgruppen um 0.5 e⁻. Die Partiaalladungen in den B₂CH₄- und B₂H₂-Fragmenten unterscheiden sich nur unwesentlich von den Referenzverbindungen **8** und **9**.

Im 'planaren' Allen **4(p)** sind die negativen Partiaalladungen von C1 und C3 um 0.35 e⁻ größer als in **4(o)**. Die positiven Partiaalladungen an C2 und den H-Atomen sind um 0.47 bzw. 0.06 e⁻ größer. Die Einführung der Borsubstituenten verringert die Partiaalladungen sowohl im Allen-Fragment als auch im Borsubstituenten (bezogen auf **4(p)** sowie **8** und **9**). Die Partiaalladungen von C1 und C3 sind in den borsubstituierten Allenen **6(p)** und **2(p)** um 0.20 - 0.35 e⁻ weniger negativ als in **4(p)**. Die positiven Partiaalladungen an C2 und den CB₂H₄- bzw. B₂H₂-Fragmenten sinken um 0.2 - 0.3 e⁻.

7 C=C-Rotationsbarrieren von 2-Vinyliden-1,3-diboretanen

Tab. 69: Partiaalladungen q (Natural Charges) in orthogonalen und planaren Allenen (MP2/6-31G(d)).

Verbindung	H6	H7	C1	C2	C3	H4	H5			
4(o)	0.24	0.24	-0.51	0.07	-0.51	0.24	0.24			
4(p)	0.30	0.30	-0.86	0.54	-0.86	0.30	0.30			
	H7	H8	C1	C2	C3	B4	B5	H ₂ C6	H(B4)	H(B5)
6(o)	0.26	0.26	-0.57	0.28	-0.77	0.60	0.60	-0.54	-0.06	-0.06
6(p)	0.30	0.30	-0.56	0.32	-0.66	0.45	0.45	-0.50	-0.02	-0.02
2(o)	0.27	0.27	-0.61	0.38	-0.77	0.28	0.28		-0.05	-0.05
2(p)	0.26	0.26	-0.50	0.23	-0.51	0.14	0.14		-0.01	-0.01
	H ₃ Si7	H ₃ Si8	C1	C2	C3	B4	B5	H ₂ C6	H(B4)	H(B5)
7'(o)	0.48	0.48	-1.03	0.34	-0.79	0.58	0.58	-0.54	-0.05	-0.05
7'(p)	0.50	0.50	-1.02	0.36	-0.71	0.48	0.48	-0.51	-0.04	-0.04
					H ₂ C1	B2	B3	H ₂ C4	H(B3)	H(B4)
8					-0.54	0.60	0.60	-0.54	-0.06	-0.06
9					-0.46	0.28	0.28		-0.05	-0.05

Besonders interessant sind die Partiaalladungen an C2 beim Übergang von der orthogonalen zur planaren Struktur: Die Differenz $\Delta q_{C2} = q(C2,p) - q(C2,o)$ nimmt in der Folge **4**, **6**, **7'**, **2** von 0.47 über 0.05 und 0.03 nach $-0.15 e^-$ ab. Die relativen Energien der planaren Konformationen sinken in derselben Folge von 69.2 über 9.6 und 6.4 auf -17.9 kcal/mol. Eine lineare Regression ergibt:

$$\Delta E = 141.5 * \Delta q_{C2} + 2.9 \text{ kcal/mol} \pm 0.3 \text{ kcal/mol mit } r^2 = 1.00$$

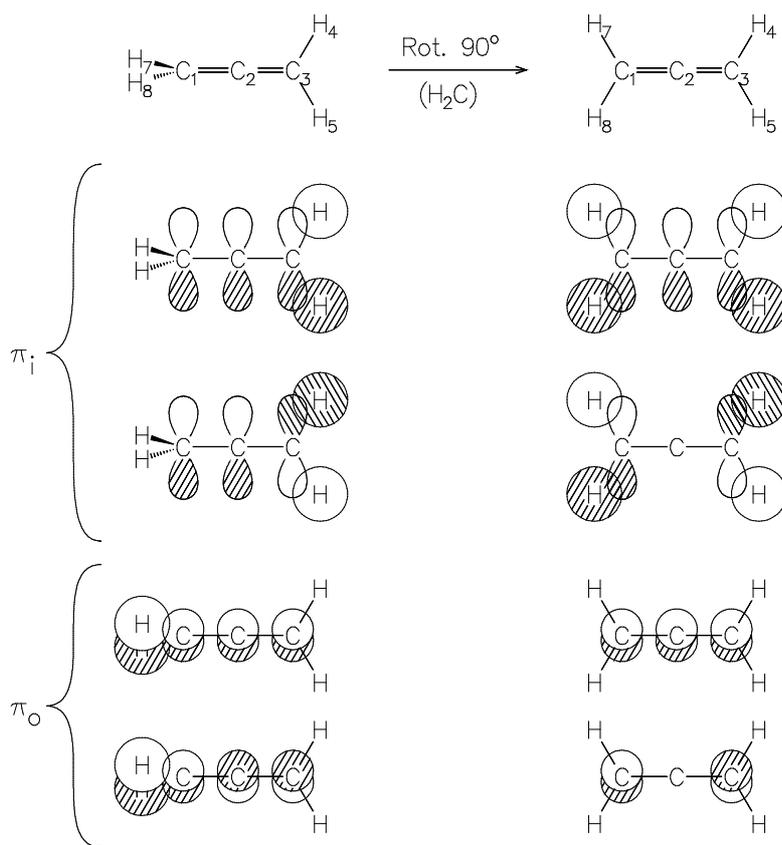
Die Steigung der Geraden ist $141.5 \text{ kcal/mol} \cdot e^-$ bzw. 6.34 V , was gut zur absoluten Elektronegativität von Kohlenstoff paßt ($\chi_C^0 = 6.26 \text{ V}$). Man kann daraus schließen, daß die relativen Energien der Konformere stark von den Partiaalladungen an C2 abhängen. Dieser Schluß stimmt mit der chemischen Intuition überein, daß Elektronenmangel an einem der elektronegativeren Atome des Moleküls sehr ungünstig ist.

π -symmetrische Molekülorbitale von Allen

Aus den Valenz-AOs von Allen kann man 8 besetzte MOs bilden. Vier davon haben σ -Symmetrie, die anderen haben π -Symmetrie. Die σ -MOs können durch eine unitäre Transformation in zwei CC- σ -LMOs und zwei CHH- σ -LMOs überführt werden.

Aus den π -MOs des orthogonalen Allens und den (nicht dargestellten) CHH- σ -LMOs kann man vier CH-LMOs und je ein CC- π_i - und - π_o -LMO bilden. Das entspricht der klassischen Lewis-Struktur. Aus den π_i -MOs des planaren Allens und den CHH- σ -LMOs kann man vier CH-LMOs bilden, die aber auch Koeffizienten an C2 haben. Das formal leere p-Orbital an C2 wird durch Hyperkonjugation mit den CH-Bindungen teilweise gefüllt. Die Linearkombination der beiden π_o -MOs des planaren Allens führt zu zwei CC- π -LMOs, die stark zu den äußeren Atomen hin polarisiert sind.

Abb. 62: LCAO-Darstellung der besetzten Molekülorbitale mit π -Symmetrie in orthogonalem und planarem Allen.



In Abb. 63 bis Abb. 66 sind zum Vergleich die π -MOs der orthogonalen und planaren Konformere von Allen und 3-Vinylidendiboriran abgebildet. Beim planaren Allen wurde statt der C_{2h} - die D_{2h} -symmetrische Struktur benutzt.

Abb. 63: π -symmetrische MOs im orthogonalen Allen **4(o)**. Oben ist die Ebene senkrecht zum CH₂-Fragment abgebildet, unten die Ebene des CH₂-Fragments.

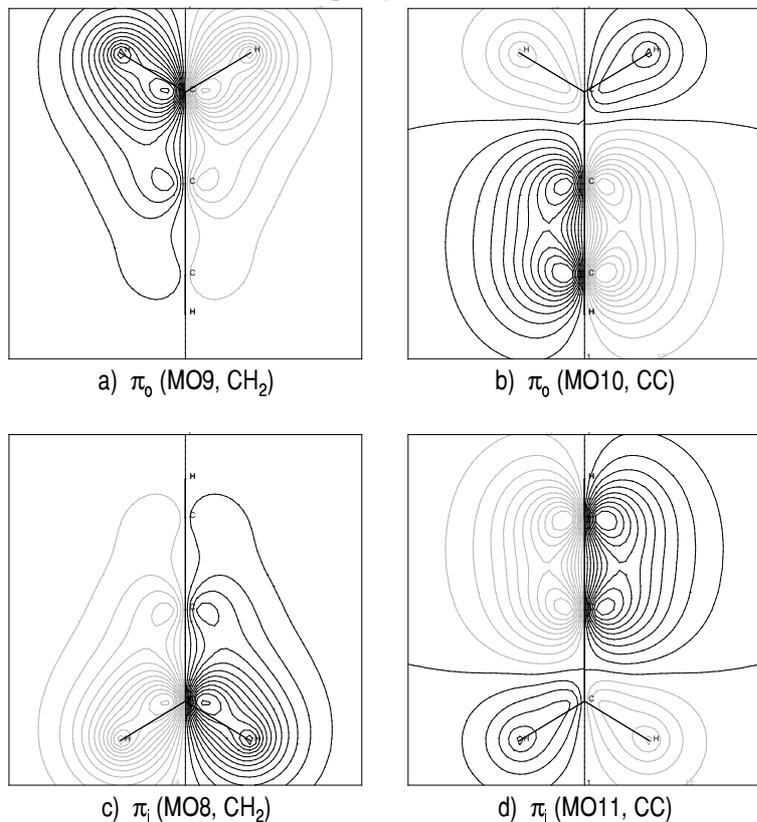


Abb. 64: π -symmetrische MOs im planaren Allen **4(p)**, .hier D_{2h}. Oben ist die Ebene senkrecht zu den CH₂-Fragmenten abgebildet, unten die Ebene der CH₂-Fragmente.

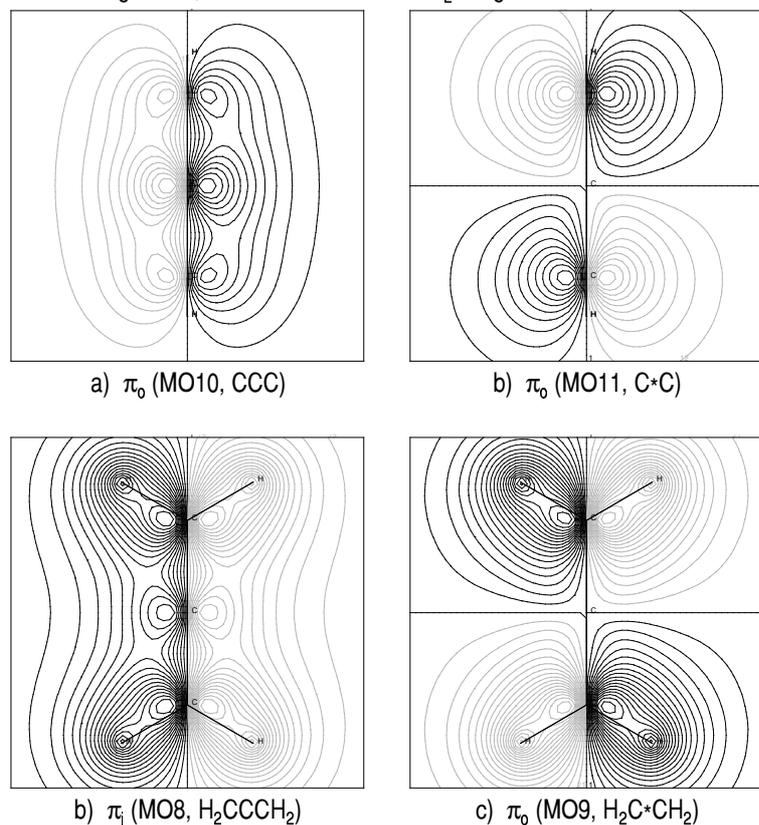


Abb. 65: π -symmetrische MOs im orthogonalen 3-Vinylidendiboriran **2(o)**. Oben ist die Ebene senkrecht zum CB_2 -Fragment abgebildet, unten die Ebene des CB_2 -Fragments.

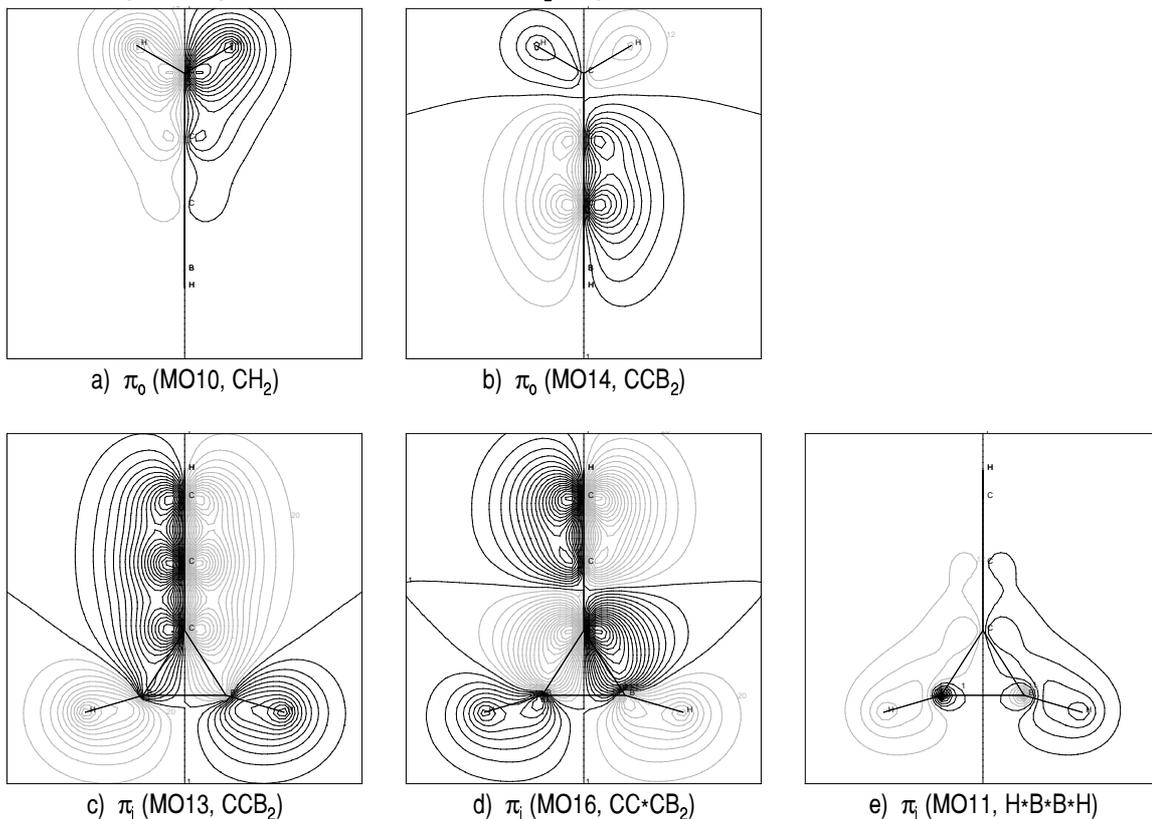
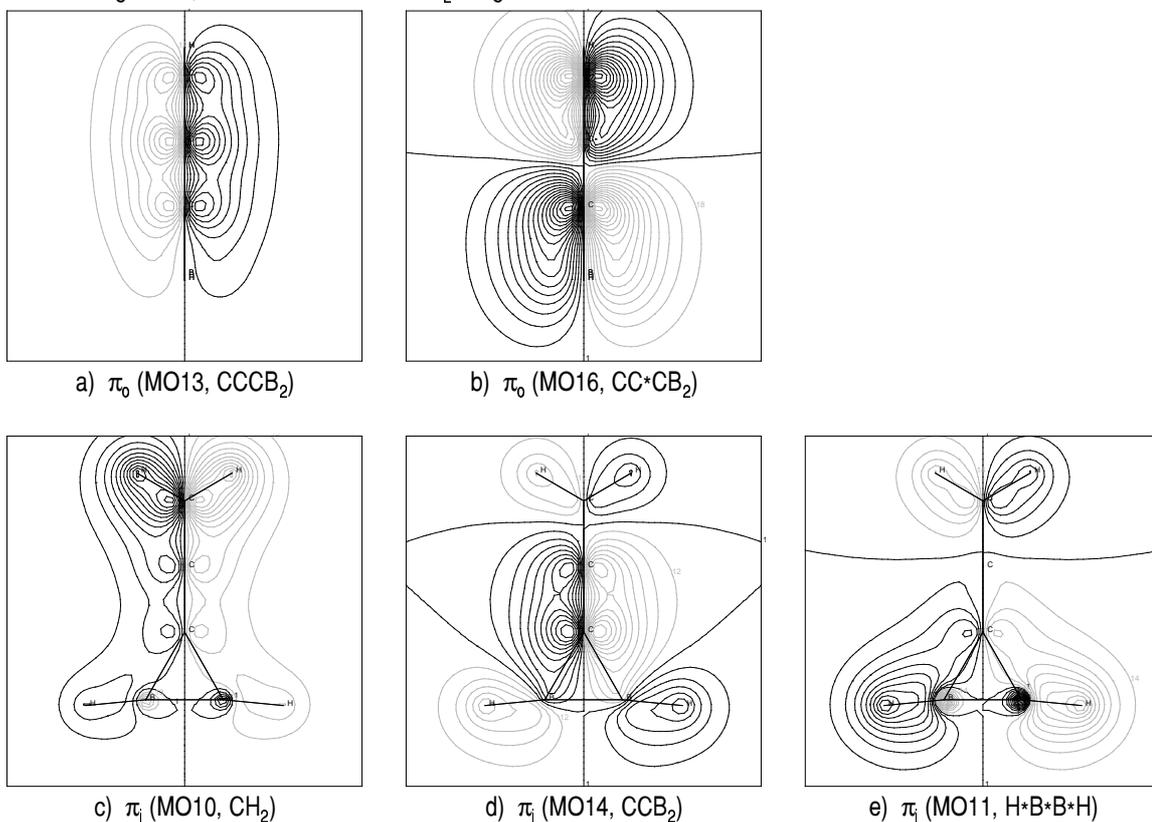


Abb. 66: π -symmetrische MOs im planaren 3-Vinylidendiboriran **2(p)**. Oben ist die Ebene senkrecht zum CB_2 -Fragment abgebildet, unten die Ebene des CB_2 -Fragments.



Die Ursachen für den Substituenteneinfluß auf die Rotationsbarrieren werden klarer, wenn man die π -MOs von Allen (Abb. 63, Abb. 64) und 2-Vinylidendiboriran (Abb. 65, Abb. 66) betrachtet. Ersetzt man die Wasserstoffatome des unteren CH₂-Fragments (H4, H5 in Abb. 62) durch weniger elektronegative Substituenten, wird der Orbitalkoeffizient von C3 in den antibindenden π_i -MOs der orthogonalen und planaren Struktur vergrößert. Dadurch bewegt sich die Knotenfläche des MOs in Richtung C1: in der orthogonalen Struktur **zu** C2 (Abb. 63d, 66d) und in der planaren Struktur **von** C2 fort (Abb. 64d, 67d). Dadurch sollte die klassische Struktur destabilisiert und die planare Struktur stabilisiert werden. Da der elektropositive Substituent für H4 und H5 im 2-Vinylidendiboriran π -Akzeptor ist, werden auch die π_o -MOs direkt beeinflusst. In der orthogonalen Struktur wird der C2-Koeffizient des antibindenden π_o -MOs kleiner und in der planaren Struktur der C3-Koeffizient, so daß sich die Knotenflächen in Richtung C3 verschieben. Die Knotenfläche bewegt sich in der orthogonalen Struktur **zu** C2 (Abb. 63b, 66b) und in der planaren Struktur **von** C2 fort (Abb. 64b, 67b). Auch dadurch sollte die klassische Struktur destabilisiert und die planare Struktur stabilisiert werden. Ein Substituent begünstigt die planare Struktur um so stärker, je größer sein Koeffizient im π_o -MO und je kleiner sein Koeffizient im π_i -MO ist. Der ideale Substituent ist also $\sigma(\pi_i)$ -Donor und $\pi(\pi_o)$ -Akzeptor, weil so Elektronendichte umgelagert wird ohne die Partialladungen zu verstärken.

Im 1,1,3,3-Tetrasilylallen ist die Rotationsbarriere etwa 38 kcal/mol niedriger[*] als in unsubstituiertem Allen **4**. Die Einführung eines CB₂H₄-Substituenten im 2-Vinyliden-1,3-diboretan **6** senkt die Rotationsbarriere um 60 kcal/mol. Der energetische Effekt eines Boratoms ist also wesentlich größer als der Effekt eines Siliziumatoms obwohl die Elektronegativitäten ähnlich sind. Das bestätigt die große Bedeutung des Zusammenwirkens von σ -Donierung und π -Akzeptierung. Ein beidseitig zum Diboretan erweitertes Allen könnte eine isolierbare Verbindung aus Hauptgruppenelementen mit Anti-van't-Hoff-Geometrie sein.

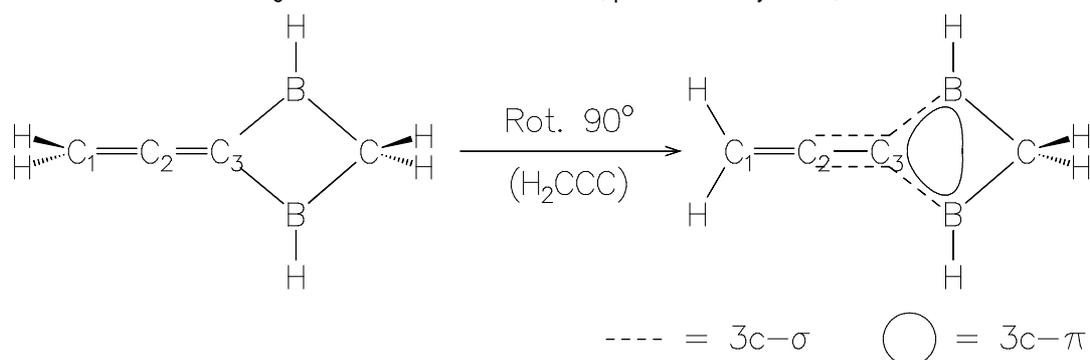
[*] Planares Tetrasilylallen (D_{2h}) ist auf MP2/6-31G(d)-Niveau 30.9 kcal/mol energiereicher als orthogonales Tetrasilylallen (D_{2d}).

Zusammenfassung

Die *Singulett*-Rotationsbarriere von Allen sinkt, wenn man Wasserstoffatome durch weniger elektronegative Substituenten ersetzt. Die relative Energie des 'planaren' Konformers sinkt von 69 kcal/mol für Allen auf 10 kcal/mol für 2-Vinyliden-1,3-Diboretan und -18 kcal/mol für 3-Vinylidendiboriran. Die relativen Energien der Konformere korrelieren mit den Differenzen der Partialladungen an C2.

Die Analyse der elektronischen Struktur zeigt, daß die σ -Donor- und π -Akzeptorstärke der borhaltigen Substituenten deutlich größer als die der Silylgruppen ist. Der Effekt einer CB_2H_4 -Gruppe auf die Rotationsbarriere ist etwa dreimal so groß wie der von zwei Silylresten. Im Gegensatz zu den orthogonalen Verbindungen kann die elektronische Struktur der 'planaren' Konformere nur mit Hilfe von Dreizentrenbindungen beschrieben werden.

Abb. 61: Lewis-Strukturen des orthogonalen und des nichtklassischen, planaren 2-Vinyliden-1,3-diboretans **6**.



Das planare Konformer von 3-Vinylidendiboriran **2** wird besser stabilisiert als das planare Konformer von 2-Vinyliden-1,3-diboretan **6**. Gleichzeitig lagert sich **2(p)** exotherm zum 2-Methylen-3-borylenboriran **3** um, während die analoge Reaktion von **6(p)** zu **11** endotherm ist. Das kann durch die BB-antibindende Wirkung der in der Molekülebene liegenden π -MOs von **2(p)** (Abb. 66c-e) und **6(p)** erklärt werden, die sowohl die σ -Donorfähigkeit der Substituenten als auch die Umlagerungstendenz der planaren Strukturen erhöht.

8 Verbindungen $A_2(EH)_3$ mit $A = Li, Na$ und $E = B...Tl$

Im Sommer 1995 wurde die Struktur von $Na_2(GaR)_3$ ($R = 2,6$ -Bis-(2,4,6-trimethylphenyl)-phenyl) publiziert^[67]. Gestützt auf geometrische Argumente (Symmetrie, ungewöhnlich kurze GaGa-Bindungen) und das niedrige Ionisationspotential von Natrium folgerten die Autoren, daß der Gallium-Dreiring ein delokalisiertes π -Elektronenpaar besitzt und deshalb aromatisch ist. Im Herbst 1996 erschien ein weiterer Artikel^[68], der sich experimentell und theoretisch mit dem Kalium-Derivat beschäftigt. Etwa zur selben Zeit wurde in einer theoretischen Arbeit^[69] die Aromatizität von Verbindungen $A_2(GaH)_3$ mit $A = Li, Na, K$ untersucht. Als Kriterien für Aromatizität wurden die chemischen Verschiebungen δ der Alkali-Atome und 'Nucleus Independent Chemical Shifts'^[70] (NICS) benutzt.

Die in diesem Kapitel beschriebenen Rechnungen begannen im Januar 1996. Sie sollen die folgenden Fragen beantworten:

- Sind vergleichbare Strukturen mit $B...Tl$ stabil?
- Wie ist die elektronische Struktur dieser Verbindungen?
- Sind sie aromatisch?
- Welche Bedeutung hat der Kontakt der Alkaliatome mit den Mesityl-Gruppen?

Um die erste und vierte Frage zu beantworten, wurden die Verbindungen $A_2(EH)_3$, $(EH)_3^{2-}$ und $A_2(EH)_3 \cdot 6 H_2O$ auf RHF/IIa- und MP2(fc)/IIa-Niveau (s.u.) mit sphärischen d-Funktionen optimiert. Die Charakterisierung der Strukturen erfolgte durch Frequenzläufe auf denselben Niveaus. Die elektronische Struktur der Verbindungen wurde mit der NBO-Analyse^[14...18] untersucht.

Der Basissatz IIa ist für B, Al, Li, Na und O ein (31+|31+|1) Valenzbasissatz. Für Ga, In und Tl wird ein (31|31+|1) Valenzbasissatz benutzt. Basissatz IIa basiert für H, B, O, Li und Na auf den 6-31G(d)-Basissätzen^[36]. Für Al...Tl wurde auf die MEFIT Wood-Boring large-core ECPs^[36] von Stoll, Preuss et al. mit den zugehörigen Valenzbasissätzen in 31-Kontraktion aufgebaut. Basissatz IIa ist für Li, B, O, Na und Al durch je einen Satz diffuser s- und p-Funktionen aus Ref. 36 ergänzt. Da der Tl-Basissatz auch ohne diffuse s-Funktion die Referenzwerte reproduziert^[36], wurden die Basissätze für Ga und In nur durch diffuse p-Funktionen mit Exponenten 0.01 erweitert. Die Basissätze von Al, Ga und In wurden mit d-Funktionen aus Ref. 71 versehen. Der Tl-Basissatz hat bereits eine d-Polarisationsfunktion.

Die Untersuchung der dritten Frage ist auf mehreren Wegen möglich, da es unterschiedliche Definitionen von Aromatizität gibt^[72]. Neben der Hückel-Regel werden geometrische, magnetische und energetische Kriterien angewandt.

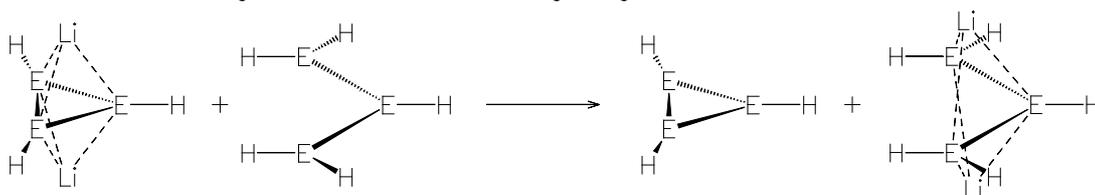
Die Hückel-Regel stellt fest, daß planare Systeme mit $4n+2$ π -Elektronen aromatisch sind. Solche Systeme sollten eine gleichmäßige Verteilung der π -Elektronen und gleich große kovalente Bindungsordnungen haben, wenn die Atome des Rings gleich sind. Die kovalenten Bindungsordnungen sollten größer als bei Einfachbindungen ähnlicher Länge sein.

Die Geometrie der aromatischen Ringe sollte planar mit gleichlangen Bindungen sein. Da die zweifach negativ geladenen Dreiringe unter erheblicher Spannung stehen und eine Anziehung zu den auf der C3-Achse liegenden Alkali-Ionen besteht, hat ein Vergleich der Bindungslängen mit Einfach- und Doppelbindungen nur begrenzte Aussagekraft.

Ein einfach anzuwendendes magnetisches Kriterium sind NICS (Nucleus Independent Chemical Shifts). Leider sind NICS in Dreiringen aus Elementen der 2. Periode stark durch die σ -Bindungen des Rings beeinflusst^[70] und es ist ungeklärt, ob das auch für Dreiringe aus Elementen der höheren Perioden gilt. Die Anisotropie und die Exaltation der magnetischen Suszeptibilität sind molekulare Eigenschaften. Deshalb ist die Berechnung dieser Eigenschaften unter Verwendung von ECPs fragwürdig. Außerdem ist die Exaltation der magnetischen Suszeptibilität von der Fläche des Rings abhängig und erlaubt deshalb keinen Vergleich der aus verschiedenen Elementen gebildeten Dreiringe.

Es gibt eine Reihe von energetischen Kriterien zur Bestimmung der Aromatizität. Am geeignetsten erscheint die aromatische Stabilisierungsenergie (ASE), die die energetischen Effekte von zyklischer und linearer Delokalisierung vergleicht. Da auf jeder Seite ein Dreiring und eine planare, offene Struktur beteiligt sind (Abb. 67), sollte die Ringspannung ausgeglichen werden. Bei den zu untersuchenden Verbindungen $A_2E_3H_3$ ergibt sich jedoch ein Problem. Das zum Cyclopropenylum-Kation valenzisoelektronische $E_3H_3^{2-}$ -Fragment ist auf den benutzten Niveaus instabil gegen den Verlust von Elektronen: die Bildung des Dianions ist endotherm. Die Berücksichtigung der Alkali-Ionen behebt dieses Problem, erzeugt aber durch die Coulomb-Wechselwirkung mit dem Dianion eine Abhängigkeit von der Position der Alkali-Ionen. Um die Position der Alkali-Ionen in den Dreiringen $A_2E_3H_3$ und den offenen Strukturen möglichst ähnlich zu halten und lineare Delokalisierung zu ermöglichen, wurden die offenen Strukturen in C_{2v} -Symmetrie optimiert.

Abb. 67: Schema zur Berechnung der aromatischen Stabilisierungsenergie.



Die zur Berechnung der ASE benötigten Verbindungen wurden als neutrale Moleküle bzw. Kontaktionenpaare auf dem MP2(fc)/III^[39]-Niveau, also mit einem (211+|211+|1) Valenzbasissatz, optimiert. Die Frequenzläufe wurden auf demselben Niveau durchgeführt. Die ASE wird aus den Energien der neutralen Moleküle und Kontaktionenpaare unter Einschluß der mit 0.90 skalierten ZPEs^[40] berechnet.

In Tab. 70 werden auf verschiedenen Niveaus berechnete und experimentell bestimmte Bindungslängen verglichen. Die GaGa-Bindungslängen hängen kaum von der Art des Alkaliatoms ab. Sie sind in den berechneten Strukturen länger als in den experimentellen Strukturen, während die GaNa-Bindungslängen kürzer berechnet werden. Der in Ref. 69 benutzte Basissatz ist besser als Basissatz IIa und führt zu etwa 0.05 Å kürzeren GaGa-Bindungen. Die GaLi- und GaNa-Abstände unterscheiden sich weniger (0.03-0.01 Å). Auf MP2/IIa-Niveau weiten sich die GaGa-Bindungen um weitere 0.04 Å auf. Die für $Li_2Ga_3H_3 \cdot 6 H_2O$ berechneten GaGa-Bindungen sind etwa 0.1 Å länger als die experimentell bestimmten. Etwa die Hälfte dieser Abweichung scheint durch den Basissatz verursacht zu sein, während der Rest vermutlich auf die Unterschiede zwischen dem berechneten Modellsystem und den gemessenen Verbindungen zurückzuführen ist.

 Tab. 70: Wichtige Bindungslängen in Dreiring-Dianionen, Dreiringen mit 2 Alkaliatomen, Dreiringen mit 2 Lithiumatomen und 6 Wassermolekülen und den experimentellen Dreiringen mit Na^[67] und K^[68] im unteren Teil der Tabelle.

	Sym.	RHF/TZ2P+D ^[69]			RHF/IIa			MP2/IIa					
		<i>i</i>	Ga-Ga	Ga-A	Ga-A'	<i>i</i>	Ga-Ga	Ga-A	Ga-A'	<i>i</i>	Ga-Ga	Ga-A	Ga-A'
$Ga_3H_3^{2-}$	D_{3h}		2.507			0	2.533			0	2.504		
										0	2.539 ^a		
$Li_2Ga_3H_3$	D_{3h}		2.538		2.810	0	2.604	2.841		0	2.654	2.794	
$Na_2Ga_3H_3$	D_{3h}		2.528		3.137	1	2.593	3.144		0	2.636	3.087	
$Li_2Ga_3H_3 \cdot 6 H_2O$	D_3					1	2.509	3.305		0	2.546	3.461	
$Na_2Ga_3R_3^b$	$\sim C_{3h}$		2.441	3.229	3.229		2.441	3.229	3.229		2.441	3.229	3.229
$K_2Ga_3R_3^b, \emptyset$	$\sim C_{3h}$		2.426	3.547	3.561		2.426	3.547	3.561		2.426	3.547	3.561
	$C_3?$												

^a MP2/III/MP2/III

^b R = 2,6-bis(2,4,6-Trimethylphenyl)phenyl

Geometrie

In Tab. 71 und 70 sind Bindungslängen und -winkel der auf RHF/IIa- und MP2/IIa-Niveau optimierten Strukturen zusammengefaßt. Abb. 68 vermittelt einen Eindruck von den

8 Verbindungen $A_2(EH)_3$ mit $A = Li, Na$ und $E = B...Tl$

geometrischen Unterschieden zwischen Verbindungen mit verschiedenen Elementen der 3. Hauptgruppe.

Tab. 71: Wichtige Bindungslängen in Dreiringen, Dreiring-Dianionen, Dreiringen mit 2 Alkaliatomen und Dreiringen mit 2 Lithiumatomen und 6 Wassermolekülen auf RHF/IIa- und MP2/IIa-Niveau. Die längeren OH-Bindungen zeigen zum Ring.

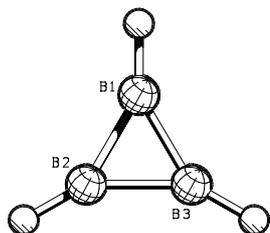
	Symm.	RHF						MP2					
		<i>i</i>	B-B	B-H	B-A	A-O	O-H	<i>i</i>	B-B	B-H	B-A	A-O	O-H
B_3H_3	D_{3h}	2	1.731	1.182				2	1.728	1.187			
$B_3H_3^{2-}$	D_{3h}	0	1.643	1.226				0	1.627	1.229			
$Li_2B_3H_3$	D_{3h}	2	1.635	1.205	2.310			2	1.632	1.209	2.264		
$Na_2B_3H_3$	D_{3h}	2	1.637	1.209	2.619			2	1.631	1.212	2.572		
$Li_2B_3H_3 \cdot 6 H_2O$	D_3	0	1.611	1.209	2.736	1.979	0.962	0	1.608	1.207	2.809	1.911	0.999
							0.949						0.975
	Symm.	<i>i</i>	Al-Al	Al-H	Al-A	A-O	O-H	<i>i</i>	Al-Al	Al-H	Al-A	A-O	O-H
Al_3H_3	D_{3h}	0	2.661	1.606				2	2.670	1.620			
$Al_3H_3^{2-}$	D_{3h}	0	2.537	1.668				0	2.538	1.682			
$Li_2Al_3H_3$	D_{3h}	0	2.575	1.619	2.850			0	2.597	1.631	2.803		
$Na_2Al_3H_3$	D_{3h}	0	2.571	1.624	3.162			0	2.586	1.637	3.106		
$Li_2Al_3H_3 \cdot 6 H_2O^b$	D_3	0	2.505	1.632	3.273	1.988	0.955	0	2.519	1.637	3.334	1.913	0.988
							0.950						0.976
	Symm.	<i>i</i>	Ga-Ga	Ga-H	Ga-A	A-O	O-H	<i>i</i>	Ga-Ga	Ga-H	Ga-A	A-O	O-H
Ga_3H_3	D_{3h}	3	2.680	1.609				3	2.710	1.631			
Ga_3H_3	C_{3h}	0	3.258	1.650				2	2.933	1.645			
$Ga_3H_3^{2-}$	D_{3h}	1	2.592	1.653				0	2.579	1.700			
$Ga_3H_3^{2-}$	C_{3h}	0	2.836	1.669				= D_{3h}					
$Li_2Ga_3H_3$	D_{3h}	0	2.604	1.619	2.841			0	2.654	1.638	2.794		
$Na_2Ga_3H_3$	D_{3h}	1	2.593	1.625	3.144			0	2.636	1.647	3.087		
$Li_2Ga_3H_3 \cdot 6 H_2O^a$	D_3	1	2.509	1.631	3.305	1.982	0.955	0	2.546	1.636	3.461	1.902	0.991
							0.950						0.976
	Symm.	<i>i</i>	In-In	In-H	In-A	A-O	O-H	<i>i</i>	In-In	In-H	In-A	A-O	O-H
In_3H_3	D_{3h}	3	3.017	1.778				3	3.056	1.800			
In_3H_3	C_{3h}	0	3.525	1.811				2	3.280	1.811			
$In_3H_3^{2-}$	D_{3h}	1	2.896	1.827				1	2.906	1.866			
$In_3H_3^{2-}$	C_{3h}	0	3.073	1.838				0	2.920	1.864			
$Li_2In_3H_3$	D_{3h}	2	2.956	1.784	3.028			0	3.020	1.801	2.977		
$Na_2In_3H_3$	D_{3h}	1	2.933	1.789	3.315			0	2.992	1.810	3.261		
$Li_2In_3H_3 \cdot 6 H_2O^{a,b}$	D_3	1	2.831	1.795	3.530	1.981	0.955	1	2.882	1.801	3.652	1.902	0.988
							0.951						0.976
	Symm.	<i>i</i>	Tl-Tl	Tl-H	Tl-A	A-O	O-H	<i>i</i>	Tl-Tl	Tl-H	Tl-A	A-O	O-H
Tl_3H_3	D_{3h}	-	-	1.897				-	-	1.915			
Tl_3H_3	C_{3h}	0	4.144	1.874				0	3.601	1.868			
$Tl_3H_3^{2-}$	D_{3h}	3	5.203	1.996				1	3.035	1.965			
$Tl_3H_3^{2-}$	C_{3h}	0	3.609	1.934				0	3.176	1.929			
$Li_2Tl_3H_3$	D_{3h}	1	4.490	1.809	2.989			3	4.225	1.820	2.884		
$Li_2Tl_3H_3$	C_{3h}	1	3.430	1.836	3.146			0	3.233	1.834	3.054		
$Na_2Tl_3H_3$	D_{3h}	1	4.713	1.840	3.359			2	3.144	1.848	3.268		
$Na_2Tl_3H_3$	C_{3h}	1	3.471	1.849	3.426			0	3.237	1.849	3.342		
$Li_2Tl_3H_3 \cdot 6 H_2O^{a,b}$	D_3	4	2.936	1.838	3.541	1.985	0.953	2	2.977	1.838	3.607	1.905	0.985
							0.951						0.977

^a RHF-Struktur schlecht konvergiert

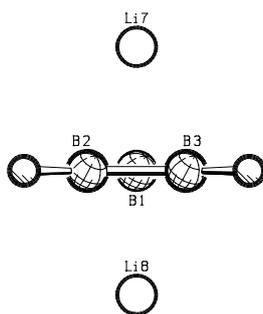
^b MP2-Struktur schlecht konvergiert.

8 Verbindungen $A_2(EH)_3$ mit $A = Li, Na$ und $E = B...Tl$

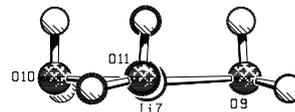
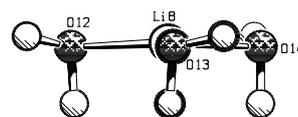
Abb. 68: Strukturen von $(EH)_3$, $Li_2(EH)_3$ und $Li_2(EH)_3 \cdot 6 H_2O$.



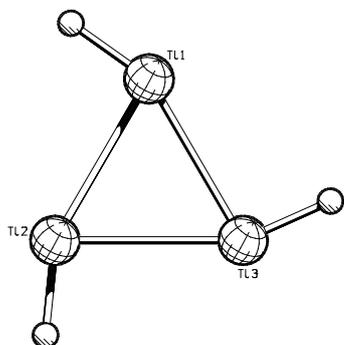
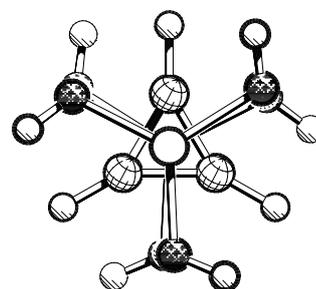
$(BH)_3, D_{3h}$



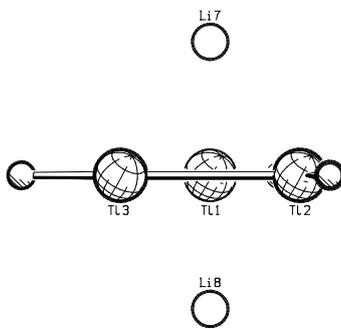
$Li_2(BH)_3, D_{3h}$



$Li_2(BH)_3 \cdot 6 H_2O, D_3$



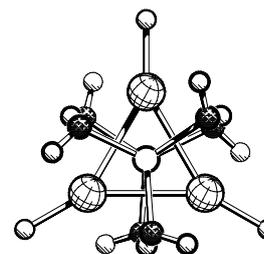
$(TlH)_3, C_{3h}$



$Li_2(TlH)_3, C_{3h}$



$Li_2(TlH)_3 \cdot 6 H_2O, D_3$



Tab. 72: EEH-Winkel, die ungleich 150° sind, auf RHF/IIa- und MP2/IIa-Niveau.

	Symm.	RHF		MP2	
		i	EEH-Winkel	i	EEH-Winkel
$(GaH)_3$	C_{3h}	0	97.6°	2	102.5°
$(GaH)_3^{2-}$	C_{3h}	0	109.1°	-	= D_{3h}
$(InH)_3$	C_{3h}	0	99.8°	2	103.4°
$(InH)_3^{2-}$	C_{3h}	0	114.0°	0	132.7°
$Li_2(InH)_3$	C_{3h}	1	130.1°	-	= D_{3h}
$(TlH)_3$	C_{3h}	0	96.7°	0	96.0°
$(TlH)_3^{2-}$	C_{3h}	0	100.3°	0	102.4°
$Li_2(TlH)_3$	C_{3h}	1	103.7°	0	107.2°
$Na_2(TlH)_3$	C_{3h}	1	100.3°	0	101.7°

Nicht alle in Tab. 71 aufgeführten Strukturen sind Minima. Da sich das Kapitel mit der Stabilität potentiell aromatischer Verbindungen beschäftigt, wurde auf die Optimierung von Strukturen ohne planaren Ring verzichtet.

Bei den Thalliumverbindungen fallen die sehr großen Unterschiede im TlTl-Abstand auf. Das zeigt, daß die TlTl-Bindung sehr schwach ist und erst auf korreliertem Niveau deutlich besser beschrieben wird. Der Vergleich der auf RHF/IIa- und MP2/IIa-Niveau optimierten Strukturen zeigt, daß die Methodenabhängigkeit der EE- und EH-Bindungslängen für Bor- und Aluminiumverbindungen gering ist, während sie für Gallium- und Indiumverbindungen meist mäßig ist ($< 0.065 \text{ \AA}$). Große Unterschiede treten bei den C_{3h} -symmetrischen Strukturen mit Gallium, Indium und Thallium auf: der Wechsel von RHF zu MP2 verkürzt die EE-Abstände um 0.153 bis 0.543 \AA . Die Differenzen nehmen in der Folge $In < Ga < Tl$ und von den Dianionen zu den neutralen Dreiringen zu. In den Verbindungen $A_2(EH)_3$ sind die EA-Abstände auf MP2-Niveau 0.046 bis 0.057 \AA kürzer als auf RHF-Niveau. In den Wasser-Komplexen sind die ELi-Abstände auf MP2-Niveau um 0.060 bis 0.160 \AA länger als auf RHF-Niveau.

Beim Vergleich der MP2-Bindungslängen zeigen sich die folgenden Trends. Die Länge der EE-Bindungen nimmt für B...In in der Folge $[(EH)_3, C_{3h}] > (EH)_3 > Li_2(EH)_3 > Na_2(EH)_3 [\geq (EH)_3^{2-}, C_{3h}] > (EH)_3^{2-} > ((H_2O)_3Li)_2(EH)_3$ ab. Die Länge der EH-Bindungen nimmt von den Kontaktionenpaaren zu den Dianionen zu. Beide Trends führen bei den schwereren Homologen zu größeren Änderungen als beim Bor. Wenn C_{3h} -symmetrische Strukturen existieren, sind die EE- und EH-Bindungen länger als in den entsprechenden D_{3h} -symmetrischen Strukturen. Die LiE-Abstände vergrößern sich durch die Komplexbildung mit Wasser um 0.5 bis 0.7 \AA .

8 Verbindungen $A_2(EH)_3$ mit $A = Li, Na$ und $E = B...Tl$

Tab. 73: Zahl i der imaginären Frequenzen und Art der imaginären Moden in Dreiringen, Dreiring-Dianionen, Dreiringen mit 2 Alkaliatomen und Dreiringen mit 2 Lithiumatomen und 6 Wassermolekülen (MP2/IIa).

Verbindung	Sym.	i (RHF)	i (MP2)	Art der imaginären Mode (MP2)
$(BH)_3$	D_{3h}	2	2	BH out-of-plane (C_S, C_2)
$(BH)_3^{2-}$	D_{3h}	0	0	
$Li_2(BH)_3$	D_{3h}	2	2	Verschiebung der Li-Atome (C_S, C_S) ^b
$Na_2(BH)_3$	D_{3h}	2	2	Verschiebung der Na-Atome (C_S, C_S) ^b
$Li_2(BH)_3 \cdot 6 H_2O$	D_3	0	0	
$(AlH)_3$	D_{3h}	0	2	AlH out-of-plane (C_S, C_2)
$(AlH)_3^{2-}$	D_{3h}	0	0	
$Li_2(AlH)_3$	D_{3h}	0	0	
$Na_2(AlH)_3$	D_{3h}	0	0	
$Li_2(AlH)_3 \cdot 6 H_2O$	D_3	0	0	
$(GaH)_3$	D_{3h}	3	3	a,b: GaH out-of-plane (C_S, C_2) c: gleichsinnige Rotation von H_3 um Ga_3 (C_{3h})
$(GaH)_3$	C_{3h}	0	2	a,b: GaH out-of-plane (C_1, C_1)
$(GaH)_3^{2-}$	D_{3h}	1	0	
$(GaH)_3^{2-}$	C_{3h}	0	= D_{3h}	
$Li_2(GaH)_3$	D_{3h}	0	0	
$Na_2(GaH)_3$	D_{3h}	1	0	
$Li_2(GaH)_3 \cdot 6 H_2O$	D_3	1	0	
$(InH)_3$	D_{3h}	3	3	a,b: InH out-of-plane (C_S, C_2) c: gleichsinnige Rotation von H_3 um In_3 (C_{3h})
$(InH)_3$	C_{3h}	0	2	a,b: InH out-of-plane (C_1, C_1)
$(InH)_3^{2-}$	D_{3h}	1	1	gleichsinnige Rotation von H_3 um In_3 (C_{3h})
$(InH)_3^{2-}$	C_{3h}	0	0	
$Li_2(InH)_3$	D_{3h}	2	0	
$Na_2(InH)_3$	D_{3h}	1	0	
$Li_2(InH)_3 \cdot 6 H_2O$	D_3	1	1	schraubenf. Rotation von H_3 um In_3 (C_3)
$(TlH)_3$	D_{3h}	-	-	Molekül ist auseinandergebrochen
$(TlH)_3^a$	C_{3h}	0	0	
$(TlH)_3^{2-}$	D_{3h}	3	1	gleichsinnige Rotation von H_3 um Tl_3 (C_{3h})
$(TlH)_3^{2-}$	C_{3h}	0	0	
$Li_2(TlH)_3^a$	D_{3h}	1	3	a: Li, H $\pm z$ (C_{3v}) b,c: Deformation des Tl_3 -„Rings“ (C_S, C_{2v}) ^a
$Li_2(TlH)_3$	C_{3h}	1	0	
$Na_2(TlH)_3$	D_{3h}	1	2	a: gleichsinnige Rotation von H_3 um Tl_3 (C_{3h}) b: TlH out-of-plane (C_{3v})
$Na_2(TlH)_3$	C_{3h}	1	0	
$Li_2(TlH)_3 \cdot 6 H_2O$	D_3	4	2	schraubenf. Rotation von H_3 um Tl_3 (C_3, C_3). a: fast nur Rotation, b: fast nur $\pm z$

^a sehr große Tl-Tl-Abstände

^b für $Li_2(BH)_3$ ist eine planare, C_{2v} -symmetrische Struktur 17 kcal/mol günstiger (Ref. 73)

In Tab. 73 sind die Zahl der imaginären Frequenzen auf RHF/IIa- und MP2/IIa-Niveau sowie die Art der imaginären Mode auf MP2-Niveau zusammengefaßt. Keiner der planaren Dreiringe $(EH)_3$ mit $B...In$ ist ein Minimum. Die imaginären Moden führen zu einer Auslenkung der EH-Bindungen aus der Ringebene, wodurch Hyperkonjugation in die leeren p-Orbitale ermöglicht würde. Für Dreiringe $(EH)_3$ mit $E = Ga, In$ ist die C_{3h} -symmetrische Struktur günstiger als die D_{3h} -Struktur. Mit $E = Tl$ existiert keine gebundene D_{3h} -Struktur und die C_{3h} -symmetrische Struktur ist ein Minimum. Das D_{3h} -symmetrische $(BH)_3$ ist auf

MP2/6-31+G(d)-Niveau etwa 70 kcal/mol ungünstiger als eine C_5 -symmetrische Struktur mit BHB-Dreizentrenbindung und delokalisierten π -Elektronen^[73].

Für alle Dianionen $(EH)_3^{2-}$ existieren planare Strukturen, die Minima sind. Für $E = B...Ga$ haben diese Strukturen D_{3h} -Symmetrie. Mit $E = In, Tl$ sind die Strukturen nur C_{3h} -symmetrisch. Ein auffallender Unterschied zwischen Verbindungen $A_2(BH)_3$ und $A_2(EH)_3$ mit $E = Al...Tl$ ist, daß die Alkali-Ionen bei Bor-Dreiringen nicht die Positionen über und unter dem Zentrum des Rings, sondern eine seitliche Koordination an die BB- σ -Bindungen bevorzugen^[73]. Die D_{3h} -symmetrischen Verbindungen $A_2(TlH)_3$ sind Übergangszustände, die zu C_{3h} -symmetrischen Minima führen. Die D_3 -symmetrischen Wasser-Komplexe $Li_2(EH)_3 \cdot 6 H_2O$ sind nur für $B...Ga$ Minima. Die Komplexe mit In und Tl weisen imaginäre Moden auf, die zu C_{3h} - oder C_3 -symmetrischen Strukturen führen.

Tab. 74: Zahl i der imaginären Frequenzen und Art der imaginären Moden in Dreiringen, Dreiring-Dianionen, offenkettigen Verbindungen E_3H_5 und deren Dianionen (MP2/III).

Verbindung	Symm.	i (MP2)	Art der imaginären Mode (MP2)
$(BH)_3$	D_{3h}	2	BH out-of-plane (C_2, C_5)
$(BH)_3^{2-}$	D_{3h}	0	
B_3H_5	C_{2v}	2	Rotation um B-B-Achsen (C_5, C_2)
$B_3H_5^{2-}$	C_{2v}	1	BH out-of-plane (C_5)
$(AlH)_3$	D_{3h}	2	AlH out-of-plane (C_5, C_2)
$(AlH)_3^{2-}$	D_{3h}	0	
Al_3H_5	C_{2v}	2	Rotation um Al-Al-Achsen (C_5, C_2)
$Al_3H_5^{2-}$	C_{2v}	0	
$(GaH)_3$	D_{3h}	3	GaH out-of-plane (C_5, C_2), Rotation von H_3 um Ga_3 in der Molekülebene (C_{3h})
$(GaH)_3^{2-}$	D_{3h}	0	
Ga_3H_5	C_{2v}	2	Rotation um Ga-Ga-Achsen (C_5, C_2)
$Ga_3H_5^{2-}$	C_{2v}	0	
$(InH)_3$	D_{3h}	3	InH out-of-plane (C_5, C_2), Rotation von H_3 um In_3 in der Molekülebene (C_{3h})
$(InH)_3^{2-}$	D_{3h}	0	
In_3H_5	C_{2v}	2	Rotation um In-In-Achsen (C_5, C_2)
$In_3H_5^{2-}$	C_{2v}	0	
$(TlH)_3$	D_{3h}	-	zerfällt
$(TlH)_3$	C_{3h}	0	
$(TlH)_3^{2-}$	D_{3h}	2	Rotation von H_3 um Tl_3 in der Molekülebene (C_{3h}), TlH out-of-plane (C_{3v})
$(TlH)_3^{2-}$	C_{3h}	0	
Tl_3H_5	C_{2v}	2	Rotation um Tl-Tl-Achsen (C_5, C_2)
$Tl_3H_5^{2-}$	C_{2v}	1	TlH out-of-plane (C_5)

Elektronische Struktur

Die Analyse der elektronischen Struktur wurde auf MP2/IIa-Niveau durchgeführt. Wegen technischer Probleme[*] werden nur NAO-Bindungsordnungen und Partialladungen (Natural Charges) diskutiert. In Tab. 75 sind diese Größen zusammen mit den Besetzungszahlen der p_π -Orbitale an E aufgeführt.

Die p_π -Besetzungszahlen sind in den Dreiringen $(EH)_3$ sehr klein. In den Dianionen $(EH)_3^{2-}$ ist die p_π -Besetzungszahl $2/3$, die π -Systeme der Dreiringe enthalten also ein Elektronenpaar. Ein Vergleich der kovalenten EE-Bindungsordnungen von ungeladenen Dreiringen und Dianionen zeigt, daß das π -Elektronenpaar die Bindungsordnung um 0.29 bis 0.56, also um etwa ein Drittel oder mehr erhöht. Die größere Erhöhung der EE-Bindungsordnung bei Dreiringen mit Al...Tl ist auf die stärkere Verkürzung der Bindungen in den Dianionen mit Al...Tl zurückzuführen. Durch die Bindungsverkürzung steigt das Überlappungsintegral der σ -Bindung und die Bindungsordnung erhöht sich.

In Verbindungen $Li_2(EH)_3$, $Na_2(EH)_3$ und $((H_2O)_3Li)_2(EH)_3$ ist die Besetzung der p_π -Orbitale an E niedriger, aber deutlich größer als Null. Die Differenz der p_π -Besetzungszahlen von Dianionen und Kontaktionenpaaren nimmt vom Bor ($0.03 e^-$) zum Thallium ($0.16 e^-$) zu. In den Wasserkomplexen ist die Differenz der p_π -Besetzungszahlen etwa halb so groß wie in den Kontaktionenpaaren. Das Sinken der p_π -Besetzungszahlen vom Bor zum Thallium wird von einer Verringerung der positiven Partialladungen der Alkaliatome und einer Erhöhung der kovalenten EA-Bindungsordnungen begleitet. Dieser Trend ist bei den Wasser-Komplexen schwächer als bei den Kontaktionenpaaren.

[*] Die NBO-Suche wurde häufig mit der Fehlermeldung „number of electrons is not an integer“ abgebrochen, obwohl die Summe der NAO-Besetzungszahlen eine natürliche Zahl war. Eine andere häufige Fehlermeldung war „ein NBO hat eine negative Besetzungszahl“. Beide Probleme sind bei MP2-Elektronendichten nicht ungewöhnlich und möglicherweise darauf zurückzuführen, daß MP2 nicht variationell ist. Eine andere Ursache könnte die Existenz von mehreren Dreizentrenbindungen am selben Atomtripel sein (siehe auch S. 153).

8 Verbindungen $A_2(EH)_3$ mit $A = Li, Na$ und $E = B...Tl$

Tab. 75: p_π -Populationen an E, kovalente Bindungsordnungen (NAO-BOs) und Partialladungen (Natural Charges) q aus der NBO-Analyse der MP2-Elektronendichte (MP2/IIa//MP2/IIa) in Dreiringen, Dreiring-Dianionen, Dreiringen mit Alkaliatomen sowie Dreiringen mit zwei Li-Atomen und 6 Wasser. $E = B...Tl$, $A = Li, Na$. H' und H'' gehören zu H_2O , wobei H'' zum Ring zeigt.

Verbindung	Sym.	$p_\pi(E)$	E-E	E-H	E-A	A-O	O-H'	O-H''	E-H''	$q(E)$	$q(H)$	$q(A)$	$q(O)$	$q(H')$	$q(H'')$
$(BH)_3$	D_{3h}	0.01	0.81	0.83						0.08	-0.08				
$(BH)_3^{2-}$	D_{3h}	0.67	1.10	0.80						-0.57	-0.10				
$Li_2(BH)_3$	D_{3h}	0.65	1.13	0.82	0.03					-0.60	-0.03	0.95			
$Na_2(BH)_3$	D_{3h}	0.64	1.16	0.82	0.10					-0.59	-0.04	0.95			
$Li_2(BH)_3 \cdot 6 H_2O$	D_3	0.66	1.16	0.82	0.03	0.08	0.56	0.54	0.06	-0.59	-0.02	0.89	-1.05	0.52	0.54
$(AlH)_3$	D_{3h}	0.01	0.71	0.70						0.40	-0.40				
$(AlH)_3^{2-}$	D_{3h}	0.66	1.16	0.68						-0.28	-0.39				
$Li_2(AlH)_3$	D_{3h}	0.58	1.07	0.70	0.25					-0.18	-0.36	0.81			
$Na_2(AlH)_3$	D_{3h}	0.58	1.01	0.68	0.18					-0.19	-0.36	0.84			
$Li_2(AlH)_3 \cdot 6 H_2O$	D_3	0.62	1.18	0.72	0.11	0.06	0.56	0.55	0.04	-0.25	-0.34	0.86	-1.05	0.52	0.53
$(GaH)_3$	D_{3h}	0.01	0.62	0.67						0.36	-0.36				
$(GaH)_3$	C_{3h}	0.02	0.50	0.65						0.40	-0.40				
$(GaH)_3^{2-}$	D_{3h}	0.67	1.03	0.67						-0.32	-0.35				
$Li_2(GaH)_3$	D_{3h}	0.57	0.96	0.68	0.25					-0.21	-0.32	0.79			
$Na_2(GaH)_3$	D_{3h}	0.57	0.99	0.69	0.21					-0.23	-0.32	0.82			
$Li_2(GaH)_3 \cdot 6 H_2O$	D_3	0.62	1.09	0.71	0.09	0.06	0.56	0.55	0.06	-0.29	-0.29	0.87	-1.05	0.52	0.53
$(InH)_3$	D_{3h}	0.01	0.59	0.62						0.40	-0.40				
$(InH)_3$	C_{3h}	0.02	0.48	0.61						0.44	-0.44				
$(InH)_3^{2-}$	D_{3h}	0.67	1.03	0.61						-0.28	-0.39				
$(InH)_3^{2-}$	C_{3h}	0.67	1.03	0.61						-0.27	-0.39				
$Li_2(InH)_3$	D_{3h}	0.54	0.88	0.63	0.30					-0.12	-0.36	0.71			
$Na_2(InH)_3$	D_{3h}	0.55	0.93	0.63	0.25					-0.15	-0.36	0.77			
$Li_2(InH)_3 \cdot 6 H_2O$	D_3	0.61	1.04	0.65	0.11	0.05	0.56	0.55	0.05	-0.24	-0.33	0.86	-1.05	0.52	0.52
$(TlH)_3$	D_{3h}	-	-	-						-	-				
$(TlH)_3^a$	C_{3h}	0.01	0.32	0.55						0.48	-0.48				
$(TlH)_3^{2-}$	D_{3h}	0.67	0.89	0.56						-0.27	-0.39				
$(TlH)_3^{2-}$	C_{3h}	0.67	0.88	0.55						-0.25	-0.41				
$Li_2(TlH)_3^b$	D_{3h}	0.40	0.20	0.57	0.41					0.31	-0.49	0.28			
$Li_2(TlH)_3$	C_{3h}	0.51	0.74	0.60	0.30					-0.09	-0.36	0.67			
$Na_2(TlH)_3$	D_{3h}	0.53	0.80	0.59	0.25					-0.13	-0.36	0.73			
$Na_2(TlH)_3$	C_{3h}	0.52	0.76	0.59	0.25					-0.11	-0.37	0.72			
$Li_2(TlH)_3 \cdot 6 H_2O$	D_3	0.60	0.95	0.62	0.14	0.05	0.56	0.55	0.04	-0.26	-0.31	0.84	-1.05	0.52	0.53

^a sehr große TI-TI-Abstände

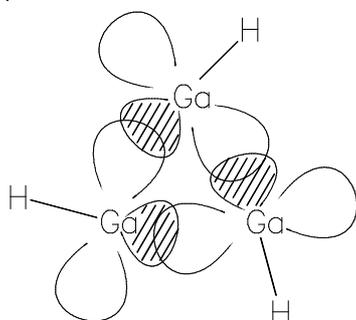
^b sehr große TI-TI-Abstände, eher ein $Li_2(TlH)_3$ -Cluster als ein Kontaktionenpaar.

In den neutralen Ringen sinkt die kovalente EE-Bindungsordnung beim Übergang von D_{3h} zu C_{3h} um 0.11 bis 0.12, was eine starke Änderung der Bindungspolarisierung anzeigt. In den D_{3h} -Strukturen sind die EE-Bindungen symmetriebedingt unpolar, während die EE-NLMOs in den C_{3h} -Strukturen von $(GaH)_3$ und $(InH)_3$ stark polar sind (Abb. 69, Tab. 76). Das paßt nicht zum Bild einer kovalenten Bindung zwischen symmetrieäquivalenten Atomen. Die EH-Bindung der C_{3h} -symmetrischen Strukturen ist etwas stärker zum Wasserstoff polarisiert als die der D_{3h} -symmetrischen Strukturen und die EH-Bindungsordnung sinkt um weniger als

0.02. In den Dianionen sind kovalente Bindungsordnungen und Partialladungen von D_{3h} - und C_{3h} -symmetrischen Strukturen fast identisch.

Die stark polaren NLMOs lassen sich als dative Bindungen in einem Lewis-Säure-Base-Komplex aus drei GaH bzw. InH-Fragmenten deuten. Da jedes Gallium- bzw. Indiumatom in einer Bindung als Donor und in einer anderen Bindung als Akzeptor auftritt, wird die C_{3h} -Symmetrie nicht verletzt (Abb. 69). Je höher der s-Charakter des donierenden Orbitals ist, desto weniger ist dies gerichtet. Dadurch wird die Ausrichtung des akzeptierenden p-Orbitals entscheidend für die Überlappung und der EEH-Winkel nähert sich 90° .

Abb. 69: Dative Bindungen in $(GaH)_3$. Die Donierung erfolgt aus den schraffierten Orbitalen mit hohem s-Charakter in die p-Orbitale der Nachbaratome.



Tab. 76: NLMOs in C_{3h} -symmetrischen Strukturen $(EH)_3$ (MP2/IIa-Elektronendichte). In Polarisierung ist die Verteilung der Elektronen auf die Atome in % angegeben. In Hybrid sind die s-, p- und d-Anteile im natürlichen Hybrid-Orbital in % angegeben. Hybrid 1 bezieht sich auf das erste Atom im NLMO, Hybrid 2 auf das Atom im NLMO. Es werden nur Delokalierungen $> 0.45\%$ aufgeführt. σ^* und π^* bezeichnen Antibindungen. Da Basis IIa keine Polarisationsfunktionen für H enthält, ist die Angabe der Hybridisierung von H überflüssig.

NLMO	Typ	Bes.Zahl	Polarisierung	Hybrid 1	Hybrid 2	Delokalisierung		
Ga1-Ga2	σ	1.95	17 : 80	1 : 99 : 0.5	79 : 21 : 0.0	1.1%	Ga3 5 : 92 : 2.6	
						2.4%	H5	Ga2H5- σ^*
Ga1-Ga3	σ	1.95	80 : 17	79 : 21 : 0.0	1 : 99 : 0.5	1.1%	Ga2 5 : 92 : 2.6	
						2.4%	H4	Ga1H4- σ^*
Ga2-Ga3	σ	1.95	17 : 80	1 : 99 : 0.5	79 : 21 : 0.0	1.1%	Ga1 5 : 92 : 2.6	
						2.4%	H6	Ga3H6- σ^*
Ga1-H4	σ	1.98	31 : 68	52 : 47 : 0.5		1.0%	Ga3 2 : 98 : 0.4	
Ga2-H5	σ	1.98	31 : 68	52 : 47 : 0.5		1.0%	Ga1 2 : 98 : 0.4	
Ga3-H6	σ	1.98	31 : 68	52 : 47 : 0.5		1.0%	Ga2 2 : 98 : 0.4	
In1-In2	σ	1.95	15 : 81	1 : 99 : 0.4	80 : 20 : 0.0	1.0%	In3 5 : 92 : 2.6	
						2.5%	H5	In2H5- σ^*
In1-In3	σ	1.95	81 : 15	80 : 20 : 0.0	1 : 99 : 0.4	1.0%	In2 5 : 92 : 2.6	
						2.5%	H4	In1H4- σ^*
In2-In3	σ	1.95	15 : 81	1 : 99 : 0.4	80 : 20 : 0.0	1.0%	In1 5 : 92 : 2.6	
						2.5%	H6	In3H6- σ^*
In1-H4	σ	1.98	31 : 68	53 : 47 : 0.2		1.0%	In3 0 : 99 : 0.2	
In2-H5	σ	1.98	31 : 68	53 : 47 : 0.2		1.0%	In1 0 : 99 : 0.2	
In3-H6	σ	1.98	31 : 68	53 : 47 : 0.2		1.0%	In2 0 : 99 : 0.2	

Die Bevorzugung von Paaren dativer Bindungen gegenüber unpolaren kovalenten Bindungen zwischen wenig elektronegativen Elementen ist nicht auf die hier beschriebenen, C_{3h} -symmetrischen Verbindungen beschränkt. Die Idee wurde bereits 1976 zur Erklärung der pyramidalisierten Sn-Atome in Verbindungen $R_2Sn=SnR_2$ ^[74] vorgebracht. Sie erklärt auch die gewinkelte Struktur von $Na_2[RGa\equiv GaR]$, das als Alkin-Analogon linear sein sollte^[75].

Energie

Zur Bestimmung der Aromatizität nach energetischen Kriterien wurde die aromatische Stabilisierungsenergie (ASE) berechnet. Sie gibt die Energiedifferenz zwischen Strukturen mit zyklisch und linear delokalisierten π -Elektronen an. Um eine isodesmische Reaktion zu erhalten und Ringspannungseffekte auszugleichen werden auch äquivalente Strukturen ohne π -Elektronen einbezogen. Die zum Cyclopropeniumion analoge Struktur ist ein Kontaktionenpaar, in dem eine starke Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Alkali-Ionen und dem dianionischen Dreiring besteht. Da die Position der Alkali-Ionen in Dreiringen und offenen Strukturen nicht identisch ist, wird die ASE sowohl mit Dianionen (Rkt. 18) als auch mit den Alkaliaddukten (Rkt. 19) bestimmt. Um hyperkonjugative Einflüsse zu minimieren wurden die offenen Strukturen in C_{2v} -Symmetrie optimiert. Da die σ -Bindungen in D_{3h} - und C_{3h} -symmetrischen Dreiringen unterschiedlich sind, wurden die ASEs für Strukturen in beiden Symmetrien berechnet, falls sie existieren.

In Tab. 77 sind die mit Dianionen berechneten ASEs auf MP2/IIa- und MP2/III-Niveau zusammengefaßt. Die Unterschiede zwischen den beiden Niveaus sind recht klein. Die ASE von $(BH)_3^{2-}$ ist stark negativ, zyklische Delokalisierung ist also günstiger als lineare Delokalisierung. Die ASEs der Dreiringe mit Al...In sind deutlich weniger negativ und für den Thallium-Dreiring sogar positiv. Man kann Rkt. 18 auch als Vergleich der Affinitäten von Dreiringen und offenen Strukturen gegenüber einem Elektronenpaar verstehen. Die entsprechenden Energiedifferenzen sind ebenfalls in Tab. 77 aufgeführt. Sie zeigen, daß alle Dianionen außer $(BH)_3^{2-}$ auf MP2/III-Niveau instabil gegen den Verlust von Elektronen sind.

Da die Dianionen in den meisten Fällen nicht stabil sind, wurden die ASEs auch mit den Lithiumverbindungen anstelle der Dianionen (Rkt. 19) berechnet. Um den Einfluß der Alkali-Ionen möglichst vergleichbar zu halten, wurde die Verbindungen $Li_2E_3H_5$ in C_{2v} -Symmetrie mit den Lithiumatomen ober- und unterhalb der E_3H_5 -Ebene berechnet. Die Ergebnisse sind in Tab. 78 zusammengefaßt. Die ASEs mit Lithiumverbindungen sind für $E = B...In$ etwa 5 und mit $E = Tl$ 14 kcal/mol weniger negativ als die entsprechenden ASEs mit Dianionen.



Tab. 77: Aromatische Stabilisierungsenergie (ASE) nach Rkt. 18 auf MP2/IIa//MP2/IIa- und MP2/III//MP2/III-Niveau unter Berücksichtigung der mit 0.9 skalierten Nullpunktschwingungsenergien aus Frequenzberechnungen auf den selben Niveau. $E(X^{2-}) - E(X)$ bezeichnet die adiabatische Affinität für zwei Elektronen. Symm. bezeichnet die Symmetrie der Dreiringe, die offenen Strukturen sind generell C_{2v} -symmetrisch.

Verb.	Symm.	ASE				$E(X^{2-})-E(X)$			
		MP2/IIa		MP2/III		MP2/IIa		MP2/III	
		MP2/IIa	+ sc. ZPE	MP2/III	+ sc. ZPE	$(EH)_3$	E_3H_5	$(EH)_3$	E_3H_5
$(BH)_3^{2-}$	D_{3h}	-38.7	-36.8	-38.2	-35.6	0.3	39.0	-0.9	37.3
$(AlH)_3^{2-}$	D_{3h}	-13.7	-12.8	-13.1	-12.2	9.1	22.8	4.8	17.9
$(GaH)_3^{2-}$	D_{3h}	-9.6	-9.1	-10.7	-9.8	19.9	29.5	10.3	21.0
$(InH)_3^{2-}$	D_{3h}	-7.2	-6.7	-6.7	-6.0	12.7	20.0	4.7	11.4
$(InH)_3^{2-}$	C_{3h}	-3.4	-2.7	-	-	16.5	20.0	-	-
$(TlH)_3^{2-}$	C_{3h}	7.1	8.3	6.9	8.0	30.0	22.9	22.6	15.6



Tab. 78: Aromatische Stabilisierungsenergie (ASE) nach Rkt. 19 auf MP2/III//MP2/III-Niveau unter Berücksichtigung der mit 0.9 skalierten Nullpunktschwingungsenergien aus Frequenzberechnungen auf dem selben Niveau. Symm. bezeichnet die Symmetrie der Dreiringe, die offenen Strukturen sind generell C_{2v} -symmetrisch.

Verb.	Symm.	ASE	
		MP2/III	+ sc. ZPE
$Li_2(BH)_3$	D_{3h}	-31.5	-30.9
$Li_2(AlH)_3$	D_{3h}	-9.4	-9.7
$Li_2(GaH)_3$	D_{3h}	-4.9	-4.8
$Li_2(InH)_3$	D_{3h}	-0.7	-0.7
$Li_2(TlH)_3$	C_{3h}	24.2	23.9

Die von den höheren Homologen bevorzugten C_{3h} -symmetrischen Strukturen können als Donor-Akzeptor-Komplexe aus drei EH-Fragmenten verstanden werden. Daher wurden auch die entsprechenden Zerfallsreaktionen berechnet. Tab. 79 zeigt, daß sowohl die Dreiringe $(EH)_3$ als auch die Alkali-Addukte stabil gegen den Zerfall in EH-Fragmente und gegebenenfalls Alkali-Atome sind. Die Stabilität der Verbindungen nimmt aber vom Bor zu den höheren Homologen sehr stark ab. Der Zerfall von $(TlH)_3$ in TlH-Fragmente ist mit 8.0 kcal/mol so wenig endotherm, daß in Lösung ein Gleichgewicht vorliegen kann. Das steht mit allgemeinen experimentellen Befunden im Einklang^[76].



Tab. 79: Reaktionsenergie für den Zerfall der Dreiringe nach Rkt. 20 bzw. Rkt. 21 auf MP2/IIa//MP2/IIa-Niveau unter Berücksichtigung der mit 0.9 skalierten Nullpunktschwingungsenergien aus Frequenzberechnungen auf dem selben Niveau in kcal/mol.

Verb.	Symm.	MP2/IIa		Verb.	Symm.	MP2/IIa		MP2/IIa + sc. ZPE	
		MP2/IIa	+ sc. ZPE			A = Li	A = Na	A = Li	A = Na
(BH) ₃	D _{3h}	167.7	159.6	A ₂ (BH) ₃	D _{3h}	319.3	298.6	308.3	288.4
(AlH) ₃	D _{3h}	43.2	39.3	A ₂ (AlH) ₃	D _{3h}	142.3	125.8	135.8	120.3
(GaH) ₃	D _{3h}	16.1	13.3	A ₂ (GaH) ₃	D _{3h}	106.1	91.0	100.6	86.7
(GaH) ₃	C _{3h}	19.2	16.4		-				
(InH) ₃	D _{3h}	14.3	12.1	A ₂ (InH) ₃	D _{3h}	99.2	85.2	94.3	81.6
(InH) ₃	C _{3h}	18.2	15.9		-				
(TlH) ₃	C _{3h}	9.9	8.0	A ₂ (TlH) ₃	C _{3h}	66.6	54.6	62.5	51.3

Zusammenfassung

Die planaren Dreiringe (EH)₃ mit E = B...In sind keine Minima. Die imaginären Schwingungsmoden führen die EH-Bindungen aus der Ebene des E₃-Rings, so daß Hyperkonjugation aus den EH-Bindungen in die leeren p-Orbitale an E erfolgen kann. Die wenig elektronegativen Elemente Ga...Tl bevorzugen C_{3h}-symmetrische Strukturen, in denen die unpolaren, kovalenten EE-Bindungen durch Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen ersetzt werden. Die Stabilität dieser Verbindungen gegen den Zerfall in EH-Fragmente ist mit etwa 16 (Ga, In) und 8 kcal/mol (Tl) nicht sehr groß.

Auf MP2/III-Niveau ist die Bildung der Dianionen (EH)₃²⁻ für Al...Tl endotherm und für Bor nur schwach exotherm. Die Dianionen können aber durch die Coulomb-Wechselwirkung mit den Alkali-Ionen stabilisiert werden. Die Kontaktionentripel A₂(EH)₃ sind deutlich stabiler gegen den Zerfall in EH-Fragmente und Alkaliatome als die Dreiringe (EH)₃.

Nach dem Kriterium der aromatischen Stabilisierungsenergie sind die Verbindungen A₂(EH)₃ mit B...In aromatisch, während A₂(TlH)₃ nicht aromatisch ist. Allerdings ist bekannt, daß Verbindungen mit Doppelbindungen zwischen wenig elektronegativen, schweren Atomen Eigenschaften haben, die von „normalen“ Doppelbindungen abweichen^[75]: Die Spaltung solcher Doppelbindungen kostet häufig weniger Energie als die Spaltung der entsprechenden Einfachbindungen.

Nach geometrischen Kriterien sind die Verbindungen A₂(EH)₃ und die entsprechenden Dianionen aromatisch, denn sie sind planar mit gleich langen Bindungen, die kürzer als in den Dreiringen (EH)₃ sind.

Auch nach elektronischen Kriterien sind die Verbindungen $A_2(EH)_3$ und die entsprechenden Dianionen aromatisch, denn sie haben ein gleichmäßig delokalisiertes π -Elektronenpaar, das bindend wirkt.

Die Komplexierung der Li-Ionen durch Wassermoleküle führt bei den Kontaktionentripeln der wenig elektronegativen Elementen $Al...Tl$ zu einer Stärkung der ionischen Struktur. Das zeigt sich sowohl bei der Analyse der elektronischen Struktur als auch in einer Vergrößerung des ELi -Abstands um mehr als 0.5\AA .

9 Zusammenfassung

Diese Arbeit beschäftigt sich mit geometrischen und energetischen Konsequenzen des Elektronenmangels. In Kapitel 4 werden Kationen $AH_{3-n}X_n^+$ ($A = C\dots Pb$, $X = F\dots I$, $n = 1,3$) und isoelektronische Verbindungen $EH_{3-n}X_n$ ($E = B\dots Tl$) untersucht. Im Gegensatz zu den Stammverbindungen AH_3^+ und EH_3 können die Halogenderivate das formal leere p-Orbital am Zentralatom durch $X \rightarrow A/E$ π -Donierung teilweise füllen. Wie aufgrund der atomaren Elektronegativitäten erwartet und entgegen dem von Olah et al.^[30] aus NMR-Daten abgeleitetem Trend, nimmt die π -Donierung mit abnehmender Elektronegativität der Halogene und zunehmender Elektronegativität der Zentralatome zu. Die Differenz $r_{EX} - r_{AX}$ der EX- bzw. AX-Bindungslängen nimmt von den schweren Zentralatomen Thallium und Blei zu den leichten Zentralatomen Bor und Kohlenstoff zu und steigt mit zunehmender Differenz der atomaren Elektronegativitäten von A und E. Bei der Addition eines Hydrid-Anions verlängern sich die AX- und EX-Bindungen. Die Korrelation mit der $X \rightarrow A/E$ π -Donierung ist jedoch schlecht, andere Einflüsse wie geänderte Polarisierung der σ -Bindungen oder Ladungswechselwirkungen sind also bedeutend.

Die Addition der Donoren H^- und H_2O ist für Kationen und Neutralverbindungen exotherm. Nur der Komplex $I_3C^+ - OH_2$ ist an der Grenze zu thermodynamischer Instabilität. Unabhängig vom Donor bilden die Kationen stärkere Bindungen als die neutralen Verbindungen. Die Reaktionsenergie der Hydrid-Addition wird durch die Fragment-Elektronegativitäten und -Härten bestimmt und nimmt bei Kationen $AH_{3-n}X_n^+$ mit zunehmender Elektronegativität von A und X zu. Im Gegensatz dazu nimmt sie bei Verbindungen $EH_{3-n}X_n$ mit abnehmender Elektronegativität und Härte der Halogene zu. Beim Vergleich der Hydrid-Affinitäten der Kationen $AH_{3-n}X_n^+$ und AH_3^+ erkennt man eine gute Korrelation mit der $X \rightarrow A$ π -Donierung, die aber für mono- und trihalogenierte Kationen unterschiedlich ist. Nur starke π -Donierung kann die im Vergleich zu Wasserstoff höhere Elektronegativität von Fluor, Chlor und Brom energetisch kompensieren. Da der neutrale Donor Wasser weniger Elektronen an die Elektronenmangelverbindungen abgibt als der anionische Donor Hydrid, ist die Bindungsenergie der Wasser-Komplexe von AX_3^+ und EX_3 weniger stark von der Fragment-Elektronegativität abhängig und der energetische Einfluß der $X \rightarrow A/E$ π -Donierung nimmt zu.

In Kapitel 5 werden Verbindungen BX_3-L ($X = H, F, Cl, L = H_2, C_2H_4, C_2H_2$) untersucht. Die Komplexe des nicht durch π -Donierung stabilisierten BH_3 mit den π -Donor-Liganden müssen als Intermediate für die Hydroborierung betrachtet werden, während die durch π -Donierung stabilisierten Verbindungen BF_3 und BCl_3 van-der-Waals-Komplexe bilden. Komplexe von BF_3 und BCl_3 mit kurzkettigen Alkenen und Alkinen sollten experimentell beobachtbar sein. Alle BX_3-H_2 -Komplexe sind fast ungebunden. Ein Vergleich mit Daten aus Kapitel 4 zeigt, daß die BX_3-L -Bindungen in der Folge $H^- > H_2O > C_2H_4 \approx C_2H_2 > H_2$ schwächer werden.

In Kapitel 6 wird gezeigt, daß Geometrie und elektronische Struktur von alkylsubstituierten Methylenboranen und *Singulett*-Borylcarbenen wesentlich ähnlicher sind, als deren Lewis-Strukturen vermuten lassen. Die CB-Bindungen sind fast gleich lang und der Anteil der Doppelbindungs-Resonanzstruktur ist in Borylcarbenen (~52%) fast so groß wie in Methylenboranen (~70%)! Das in der Molekülebene liegende, formal leere p-Orbital wird durch Hyperkonjugation mit benachbarten σ -Bindungen teilweise gefüllt. Das zeigt sich in Verlängerungen der donierenden Bindungen und Verkleinerungen der Bindungswinkel. Die Hyperkonjugation zum elektronegativeren Kohlenstoff ist stärker als die zum Bor, der energetische Effekt kann den Verlust der σ -Bindung zum Substituenten aber nicht ausgleichen. Alle untersuchten Borylcarbene sind Übergangszustände für den Austausch der Substituenten an Kohlenstoff und Bor.

In Kapitel 7 wird der Einfluß von von Silizium- und Bor-Substituenten auf die C=C=C-Rotationsbarriere untersucht. Das Problem ist thematisch mit Kapitel 6 verknüpft, denn die planare Konformation des Allens besitzt ein formal leeres p-Orbital am mittleren Kohlenstoffatom und eine 3-Zentren-4-Elektronen π -Bindung, die als Donor für Bor-Substituenten wirken kann. Es wird gezeigt, daß 1,1-Diborsubstitution die Rotationsbarriere des Allens durch gleichzeitige Aufnahme von π -Elektronendichte und Abgabe von σ -Elektronendichte in das formal leere p-Orbital am mittleren Kohlenstoffatom (Hyperkonjugation) erheblich stärker senkt als die vergleichbar elektronegativen Silylsubstituenten.

In Kapitel 8 wird untersucht, ob es neben $A_2(GaR)_3$ ($A = Na, K$) weitere Analoga zum Cyclopropeniumion aus Elementen der 3. Hauptgruppe gibt und ob sie aromatisch sind. Es zeigt sich, daß die Dianionen $(EH)_3^{2-}$ mit $E = Al...Tl$ instabil gegen den Verlust von Elektronen sind, sie können jedoch durch elektrostatische Wechselwirkung mit Alkaliionen auf der C_3 -Achse stabilisiert werden. Die Komplexierung der Alkaliionen durch Wasser (oder andere Donoren) verstärkt den elektrostatischen Charakter der Wechselwirkung. Diese Kontakt-

Referenzen

ionentripel sind nach geometrischen und elektronischen Kriterien aromatisch. Die aromatische Stabilisierungsenergie hat aufgrund der besonderen Eigenschaften von Mehrfachbindungen bei wenig elektronegativen Elementen nur begrenzte Aussagekraft. Die Kontaktionentripel $A_2(BH)_3$ bevorzugen eine C_{2v} -symmetrische Struktur mit Koordination der Alkaliionen in der Molekülebene.

- [1] a) M. Menzel, D. Steiner, H.-J. Winkler, D. Schweikart, S. Mehle, S. Fau, G. Frenking, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 368.
b) M. Menzel, H.-J. Winkler, T. Ablelom, D. Steiner, S. Fau, G. Frenking, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1476.
c) A.J. Lupinetti, S. Fau, G. Frenking, S.H. Strauss, *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 9551.
d) V. Schulze, R. Löwe, S. Fau, R.W. Hoffmann, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1998**, 463.
- [2] A. Berndt, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1034; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 985.
- [3] A. Szabo, N.S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry, rev. 1st ed.*, McGraw-Hill, New York **1989**.
- [4] J.C. Phillips, L. Kleinman, *Phys. Rev.* **1959**, *116*, 287.
- [5] P. Durand, J.C. Barthelat, *Theor. Chim. Acta* **1975**, *38*, 283; P.A. Christiansen, Y.S. Lee, K.S. Pitzer, *J. Chem. Phys.* **1979**, *71*, 4445.
- [6] P.J. Hay, W.R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 270; W.R. Wadt, P.J. Hay, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 284; P.J. Hay, W.R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 299.
- [7] U. Wedig, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, in *The Challenge of Transition Metals and Coordination Chemistry*, Ed. A. Veillard, Reidel, Dordrecht **1986**, 79; M. Dolg, U. Wedig, H. Stoll, H. Preuss, *J. Chem. Phys.* **1987**, *86*, 866.
- [8] R.F.W. Bader, *Atoms in Molecules*, Clarendon Press, Oxford **1990**.
- [9] R.F.W. Bader, P.J. McDougall, C.D.H. Lau, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 1594.
- [10] D. Cremer, E. Kraka, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 612.
- [11] B.H. Besler, K.M. Merz, Jr., P.A. Kollman, *J. Comp. Chem.* **1990**, *11*, 431;
U.C. Singh, P.A. Kollman, *J. Comp. Chem.* **1984**, *5*, 129
- [12] L.E. Chirlian, M.M. Francl, *J. Comp. Chem.* **1987**, *8*, 894
- [13] C.M. Breneman, K.B. Wiberg, *J. Comp. Chem.* **1990**, *11*, 361
- [14] A.E. Reed, R.B. Weinstock, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 735.
- [15] F. Maseras, K. Morokuma, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *192*, 500.
- [16] (a) J.P. Foster, F. Weinhold, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7211.
(b) A.E. Reed, L.A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899.
- [17] J.E. Carpenter, F. Weinhold, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 368.
- [18] A.E. Reed, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 1736.
- [19] J.M. Foster, S.F. Boys, *Rev. Mod. Phys.* **1960**, *32*, 300.
- [20] C. Edmiston, K. Ruedenberg, *Rev. Mod. Phys.* **1963**, *34*, 457.
-

- [21] (a) R.G. Parr, R.A. Donnelly, M. Levy, W.E. Palke, *J. Chem. Phys.* **1978**, *68*, 3801.
R.T. Sanderson, *Science* **1951**, *114*, 670.
(b) R.G. Parr, R.G. Pearson, **1983**, *105*, 7512.
- [22] D. Bergemann, J. Hinze, *Struct. Bonding* **1987**, *66*, 145.
- [23] R.F. Nalewajski, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 944.
- [24] G.I. Gutsev, A.I. Boldyrev, *Chem. Phys.* **1981**, *56*, 277.
- [25] Gaussian 92, Revision F.3, M.J. Frisch, G.W. Trucks, M. Head-Gordon, P.M.W. Gill, M.W. Wong, J.B. Foresman, B.G. Johnson, H.B. Schlegel, M.A. Robb, E.S. Replogle, R. Gomperts, J.L. Andres, K. Raghavachari, J.S. Binkley, C. Gonzalez, R.L. Martin, D.J. Fox, D.J. Defrees, J. Baker, J.J.P. Stewart, and J.A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1992.
- [26] Gaussian 94, Revision D.4, M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, P.M.W. Gill, B.G. Johnson, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, T. Keith, G.A. Petersson, J.A. Montgomery, K. Raghavachari, M.A. Al-Laham, V.G. Zakrzewski, J.V. Ortiz, J.B. Foresman, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C.Y. Peng, P.Y. Ayala, W. Chen, M.W. Wong, J.L. Andres, E.S. Replogle, R. Gomperts, R.L. Martin, D.J. Fox, J.S. Binkley, D.J. Defrees, J. Baker, J.P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, and J.A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1995.
- [27] a) TURBOMOLE. R. Ahlrichs, Universität Karlsruhe, Deutschland, 1991.
b) R. Ahlrichs, M. Häser, *J. Comput. Chem.* **1989**, *10*, 104.
c) R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C.M. Kölmel, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *162*, 165.
d) H. Horn, H. Weiß, M. Häser, M. Ehrig, R. Ahlrichs, *J. Comput. Chem.* **1991**, *12*, 1058.
e) M. Häser, J. Almlöf, M.W. Feyereisen, *Theor. Chim. Acta* **1991**, *79*, 115.
f) A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571.
g) M. Häser, R. Ahlrichs, H.P. Baron, P. Weiß, H. Horn, *Theor. Chim. Acta* **1992**, *83*, 455.
- [28] S. Dapprich, G. Frenking, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 9352.
- [29] D. Ohlmann, C.M. Marchand, H. Grützmacher, G.S. Chen, D. Farmer, R. Glaser, A. Currao, R. Nesper, H. Pritzkow, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 317; *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* **1996**, *35*, 300.
- [30] G.A. Olah, G. Rasul, L. Heiliger, G.K.S. Prakash, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3580.

-
- [31] F. Bernardi, A. Bottoni, A. Venturini, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 5395.
- [32] A. Gobbi, G. Frenking, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2362.
- [33] U. Pidun, M. Stahl, G. Frenking, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 869.
- [34] J. Kapp, C. Schade, A.M. El-Nahas, P.v.R. Schleyer, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2373;
Angew. Chem. Int. Ed. Eng. **1996**, *35*, 2236.
- [35] R.W. Taft, R.H. Martin, F.W. Lampe, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 2490.
- [36] a) R. Ditchfield, W.J. Hehre, J.A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1971**, *54*, 724.
b) W.J. Hehre, R. Ditchfield, J.A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 2257.
c) P.C. Hariharan, J.A. Pople, *Mol. Phys.* **1974**, *27*, 209.
d) M.S. Gordon, *Chem. Phys. Lett.* **1980**, *76*, 163.
e) P.C. Hariharan, J.A. Pople, *Theo. Chim. Acta* **1973**, *28*, 213.
f) T. Clark, J. Chandrasekhar, G.W. Spitznagel, P.v.R. Schleyer,
J. Comp. Chem. **1983**, *4*, 294.
g) M.J. Frisch, J.A. Pople, J.S. Binkley, *J. Chem. Phys.* **1984**, *80*, 3265.
- [36] a) A. Bergner, M. Dolg, W. Küchle, H. Stoll, H. Preuß, *Molec. Phys.* **1993**, *80*, 1431.
b) W. Küchle, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuß, *Molec. Phys.* **1991**, *74*, 1245.
- [36] Basis II ist gleich 6-31G(d)^[36] für H, C, O und F. Für Si...Pb und Cl...I wurden quasirelativistische ECPs der Stuttgarter Gruppe mit (31|31|1) Valenzbasissätzen^[36] benutzt. Die d-Funktionen für Si...Sn und Cl...I wurden Ref 71 entnommen. Die Basissätze für B...Tl stammen aus denselben Quellen, sind aber für B...In um einen Satz diffuser p-Funktionen erweitert worden, um die Analogie zum Tl-Basissatz zu wahren. Der Valenzbasissatz für B...Tl ist also (31|31+|1). Die zusätzlichen p-Funktionen haben die folgenden Exponenten: B 0.0315, Al 0.013, Ga 0.015, In 0.011. Der Wert für B stammt aus dem 6-31+G^[36] Basissatz, während die Werte für Al...In als $\frac{2}{7}$ des kleinsten publizierten p-Funktions-Exponenten gewählt wurden.
- [39] Basis III ist eine Erweiterung von Basis II mit größerer Aufspaltung, diffusen Funktionen und Polarisationsfunktionen für alle Elemente. Basis III enthält für H, B, C, O und F die Funktionen aus dem 6-31++G(d,p)^[36] Basissatz in einem leicht geänderten Kontraktionsmuster [(211+|1) für H und (6211+|211+|1) für B, C, O, F]. Für Al...Tl, Si...Pb und Cl...I wurden quasirelativistische ECPs^[36] der Stuttgarter Gruppe benutzt. Die vorhandenen Valenzbasissätze wurden um diffuse s- und p-Funktionen erweitert. Die d-Funktionen für Al...In, Si...Sn und Cl...I wurden Ref. 71 entnommen, so daß (211+|211+|1) Valenzbasissätze resultieren. Für Pb wurde (1111+|1111+|1) gewählt.
-

Exponenten der diffusen Funktionen

s		p		s		p		s		p	
Al	0.022	0.013	Si	0.0334	0.0230	Cl	0.061	0.015477 ^a			
Ga	0.023	0.015	Ge	0.0289	0.0226	Br	0.049	0.036097 ^a			
In	0.021	0.011	Sn	0.0291	0.0220	I	0.041	0.032641 ^a			
Tl	0.020	0.011901 ^a	Pb	0.0228	0.0226						

^a Ref. 36

- [40] W.J. Hehre, L. Radom, P.v.R. Schleyer, J.A. Pople, *Ab initio Molecular Orbital Theory*, Wiley, New York, **1986**.
- [41] E. Hirota, *J. Mol. Spectrosc.* **1979**, 77, 213.
- [42] L.S. Bartell, K. Kuchitsu, *J. Chem. Phys.* **1978**, 68, 1213.
- [43] M. Fink, private Mitteilung, zitiert in Ref. 41.
- [44] T. Egawa, S. Yamamoto, M. Nakata, K. Kuchitsu, *J. Mol. Struct.* **1987**, 156, 213.
- [45] E. Hirota, *J. Mol. Spectrosc.* **1978**, 71, 145.
- [46] Y. Kawashima, A.P. Cox, *J. Mol. Spectrosc.* **1978**, 72, 423.
- [47] M. Imachi, T. Tanaka, E. Hirota, *J. Mol. Spectrosc.* **1976**, 63, 265.
- [47] A.G. Robiette, C. Georghiou, J.G. Baker, *J. Mol. Spectrosc.* **1976**, 63, 391.
- [49] R.W. Davis, A.G. Robiette, M.C.L. Gerry, *J. Mol. Spectrosc.* **1980**, 83, 185.
- [50] A.R. Hoy, M. Bertram, I.M. Mills, *J. Mol. Spectrosc.* **1973**, 46, 429.

[51] Experimentelle Bildungsenthalpien:

	ΔH_f^{298}	Lit.		ΔH_f^{298}	Lit.
CH ₃ ⁺	261.3 ± 0.4	a	CH ₄	-17.8 ± 0.1	a
CH ₂ F ⁺	199 ± 5.0	a	CH ₃ F	-59 ± 5.0	a
CH ₂ Cl ⁺	233 ± 5.0	b	CH ₂ Cl	-19.6 ± 0.1	a
CH ₂ Br ⁺	241 ± 5.0	c	CH ₃ Br	-9.1 ± 0.3	a
CH ₂ I ⁺		d	CH ₃ I	3.7 ± 0.2	a
CF ₃ ⁺	100.9 ± 5.0	e	CHF ₃	-166.6 ± 5.0	k
CCl ₃ ⁺	205.2 ± 0.6	f	CHCl ₃	-25.0 ± 0.5	a
CBr ₃ ⁺	239 ± 5.0	a	CHBr ₃	5.7 ± 1.1	a
SiH ₃ ⁺	235.6 ± 0.8	g	SiH ₄	8.2 ± 0.5	k
			SiH ₃ F	-90 ± 5.0	k
			SiH ₃ Cl	-33.9 ± 2.0	k
SiF ₃ ⁺	-26.2 ± 4.7	h	SiHF ₃	-293 ± 2.0	l
SiCl ₃ ⁺	103.8 ± 2.0	i	SiHCl ₃	-119.3 ± 1.5	m

- a) S.G. Lias, J.E. Bartmess, J.F. Liebmann, J.L. Holmes, R.D. Levin, W.G. Mallard, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1988**, 17, Suppl. 1.
- b) Ref. a, berechnet aus ΔH_f^{298} und IP von CH₂Cl⁺.
- c) Ref. a, berechnet aus ΔH_f^{298} und IP von CH₂Br⁺.

- d) L. Andrews, J.M. Dyke, N. Jonathan, N. Keddar, A. Morris,
J. Phys. Chem. **1984**, *88*, 1950 und J.J. DeCorpo, D.A. Bafus, J.L. Franklin,
J. Chem. Thermodyn. **1971**, *3*, 125.
- e) berechnet aus ΔH_f^{298} und IP von CF_3^- : Ref. k und Lifchitz, Chupka.
- f) J.W. Hudgens, R.D. Johnson, R.S. Timonen, J.A. Seetula, D. Gutman,
J. Phys. Chem. **1991**, *95*, 4400.
- g) berechnet aus ΔH_f^{298} und IP von SiH_3^- : Ref. k und Ref. a.
- h) M.E. Weber, P.B. Armentrout, *J. Chem. Phys.* **1988**, *88*, 6898.
- i) C.L. Darling, H.B. Schlegel, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 1368 unter Bezug auf
E.R. Fisher, P.B. Armentrout, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 4765.
- k) M.W. Chase, C.A. Davies, J.R. Downey, D.J. Frurip, R.A. McDonald, A.N. Syverud,
JANAF Thermochemical Tables, 3rd ed.; *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1985**, *14*, (Suppl. 1)
- l) M. Farber, R.D. Srivastava, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **1977**, *51*, 307.
- m) M. Farber, R.D. Srivastava, *Chem. Phys. Lett.* **1979**, *60*, 216.
- [52] W.A. Herrebout, B.J. van der Veken, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10446.
- [53] J.F. Stanton, W.N. Lipscomb, R.J. Bartlett, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 5173.
- [54] a) M.J.S. Dewar, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1951**, *18*, c79.
b) J. Chatt, L.A. Duncanson, *J. Chem. Soc.* **1953**, 2939.
- [55] Die VTZ2P Basissätze stammen aus der in Ref. 27f als ergänzendes Material genannten Basissatz-Datei.
- [56] S. Dapprich, Dissertation, Marburg **1995**.
- [57] U. Pidun, G. Frenking, *Organometallics* **1995**, *14*, 5325.
- [58] a) A. Haaland, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1017, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 992.
b) H. Umeyama, K. Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 7208.
- [59] P. Hassanzadeh, Y. Hannachi, L. Andrews, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 6418.
- [60] M. Sana, G. Leroy, C. Wilante, *Organometallics* **1992**, *11*, 781.
- [61] C.A. Taylor, M.C. Zerner, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *317*, 1.
- [62] W.R. Roth, G. Ruf, P.W. Ford, *Chem. Ber.* **1974**, *107*, 48.
- [63] D. Steiner, H.J. Winkler, S. Wočadlo, S. Fau, W. Massa, G. Frenking, A. Berndt,
Angew. Chem. **1994**, *106*, 2172; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2064.
- [64] K. Krogh-Jespersen, D. Cremer, D. Poppinger, J.A. Pople, P.v.R. Schleyer,
J. Chandrasekhar, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 4843.

- [65] H. Klusik, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 895.
- [66] a) P.H.M. Budzelaar, K. Krogh-Jespersen, T. Clark, P.v.R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 2773.
b) G. Frenking, H.F. Schaefer III, *Chem. Phys. Lett.* **1984**, *109*, 521.
c) P.H.M. Budzelaar, K. Krogh-Jespersen, P.v.R. Schleyer, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 809.
- [67] X.W. Li, W.T. Pennington, G.H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7578.
- [68] X.W. Li, Y. Xie, P.R. Schreiner, K.D. Gripper, R.C. Crittendon, C.F. Campana, H.F. Schaefer, G.H. Robinson, *Organometallics* **1996**, *15*, 3798.
- [69] Y. Xie, P.R. Schreiner, H.F. Schaefer III, X.W. Li, G.H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 10635.
- [70] P.v.R. Schleyer, C. Maerker, A. Dransfeld, H. Jiao, N.J.R. van Eikema Hommes, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6317.
- [71] S. Huzinaga (Ed.), *Gaussian Basis Sets for Molecular Orbital Calculations (physical sciences data 16)*, Elsevier, Amsterdam **1964**, 23.
- [72] a) M. Glukhovtsev, *J. Chem. Educ.* **1997**, *74*, 132.
b) P.v.R. Schleyer, H. Jiao, *Pure. Appl. Chem.* **1996**, *68*, 209.
c) D. B. Chesnut, *J. Comp. Chem.* **1995**, *16*, 1227.
Viele weitere Referenzen sind in a) bis c) aufgeführt.
- [73] A.A. Korkin, P.v.R. Schleyer, M.L. McKee, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 961.
- [74] P.J. Davidson, D.H. Harris, M.F. Lappert, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1976**, 2268;
D.E. Goldberg, P.B. Hitchcock, M.F. Lappert, K.M. Thomas, A.J. Thorne, T. Fjeldberg, A. Haaland, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1986**, 2387.
- [75] K.W. Klinkhammer, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2414.
- [76] M. Drieß, H. Grützmacher, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 900;
Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **1996**, *35*, 828.