

Beiträge zur Bindungstheorie und
Aufklärung von Reaktionsmechanismen:
Quantenchemische Untersuchungen.

Martin C. Schwarzer

English Title:

Contributions to bonding theory and elucidation of reaction mechanisms: Quantum chemical studies.

Beiträge zur Bindungstheorie und
Aufklärung von Reaktionsmechanismen:
Quantenchemische Untersuchungen.

Dissertation

zur Erlangung des
Doktorgrades der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)
dem Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg
vorgelegt von
Dipl.-Chem.
Martin C. Schwarzer
aus
Apolda

Marburg, 2013

Vom Fachbereich Chemie der
Philipps-Universität Marburg als Dissertation am 04. 09. 2013
angenommen.

Erstgutachter: Prof. Dr. Gernot Frenking
Zweitgutachter: Prof. Dr. Gerhard Hilt

Tag der mündlichen Prüfung: 05. 09. 2013

Hochschulkenziffer: 1180

Originaldokument gespeichert auf dem Publikationsserver der
Philipps-Universität Marburg
<http://archiv.ub.uni-marburg.de>



Dieses Werk bzw. Inhalt steht unter einer
Creative Commons
Namensnennung
Keine kommerzielle Nutzung
Weitergabe unter gleichen Bedingungen
3.0 Deutschland Lizenz.

Die vollständige Lizenz finden Sie unter:
<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/3.0/de/>

Inhaltsverzeichnis

Vorwort	v
1 Theoretischer Hintergrund	1
1.1 Die Schrödingergleichung	1
1.1.1 Die Born-Oppenheimer-Näherung	2
1.1.2 Eigenschaften der Wellenfunktion	3
1.1.3 Das Variationsprinzip	4
1.2 Die Hartree-Fock-Näherung	4
1.2.1 Der Erwartungswert der Energie in der Hartree-Fock-Näherung	5
1.2.2 Bestimmung der besten Einelektronenwellenfunktionen	6
1.2.3 Die Einführung von Basisfunktionen	8
1.3 Berechnung der Korrelationsenergie	10
1.3.1 Der Konfigurationswechselwirkung-Ansatz	10
1.3.2 Störungstheoretische Erfassung der Korrelationsenergie	12
1.3.3 Der Coupled-Cluster-Ansatz	16
1.4 Multireferenzverfahren	18
1.5 Die Dichtefunktionaltheorie	20
1.5.1 Das Konzept der Elektronendichte	20
1.5.2 Die Hohenberg-Kohn-Theoreme	20
1.5.3 Der Constrained-Search-Ansatz	23
1.5.4 Der Kohn-Sham-Ansatz	23
1.5.5 Näherungen des Austausch-Korrelations-Funktional	24
1.5.6 Hybrid-Funktionale	27
1.6 Basissätze	27
1.7 Die Resolution-of-the-Identity-Näherung	29
1.8 Geometrieoptimierung	30

1.9	Frequenzanalyse und intrinsische Reaktionskoordinaten	31
1.10	Berücksichtigung von Lösungsmittelleffekten	32
1.11	Analyse der chemischen Bindung	33
1.11.1	Natural Atomic Orbital und Natural Bond Orbital Analysis	34
1.11.2	Topologische Analyse der Elektronendichte nach R. Bader	34
1.12	Theorie des Übergangszustandes	35
2	Biradikalische Silizium- und Zink-Komplexe	39
2.1	Experimentelle Befunde	41
2.2	Fragestellung	43
2.3	Verwendete Methoden	44
2.4	Das Biradikal (L:) ₂ SiCl ₂	45
2.5	Ein stabiles Silylon (L:) ₂ Si	49
2.6	Ein stabiler Zink-Komplex (L:) ₂ Zn	53
2.7	Zusammenfassung und Ausblick	57
3	Pincer-Komplexe von Elementen der 2. und 4. Gruppe	61
3.1	Fragestellung und Motivation	63
3.2	Einführung eines Modellsystems	63
3.3	Verwendete Methoden	64
3.4	Das Ligandensystem Bis-(iminophosphorano)-methan/ -methandiid	65
3.5	Komplexe mit Gruppe-4-Zentralatomen	67
3.6	Komplexe mit Gruppe-2-Zentralatomen	69
3.6.1	Monomere Verbindungen	69
3.6.2	Dimere Verbindungen	72
3.7	Zusammenfassung und Ausblick	74
4	Oligoguanidine durch Ringschlusskondensationspolymerisation	77
4.1	Experimentelle Befunde	77
4.2	Fragestellung und Motivation	79
4.3	Verwendete Methoden	79
4.4	Die Reaktion zwischen Guanidinhydrochlorid und Diethylen-Triamin	80
4.4.1	Thermodynamische Abschätzung	80

4.4.2	Hauptreaktion: Mechanismus der Ringschlusskondensation . . .	82
4.4.3	Nebenreaktion: Mechanismus der Kettenbildung	90
4.4.4	Vergleich der Reaktionspfade und postulierter Reaktionsmecha- nismus	92
4.4.5	Einfluss des Lösungsmittels	94
4.5	Die Reaktion zwischen Guanidinhydrochlorid und anderen Triaminen .	96
4.6	Ausblick	98
5	Zusammenfassung	101
6	Summary	A
7	Anhang	I
7.1	Biradikalische Silizium- und Zink-Komplexe	I
7.2	Pincer-Komplexe von Elementen der 2. und 4. Gruppe	III
7.3	Oligoguanidine durch Ringschlusskondensationspolymerisation	IV
7.4	Absolute Energien und Geometrien der berechneten Verbindungen . . .	V
	Literaturverzeichnis	VII
	Abbildungsverzeichnis	XXI
	Schemataverzeichnis	XXV
	Tabellenverzeichnis	XXVII
	Nachwort	XXIX
	Curriculum Vitae	XXXIII

Vorwort

Struktur und Eigenschaften von Molekülen bilden die Grundlage für deren Reaktionsverhalten. Manche Reaktionen und Bindungsverhältnisse lassen sich intuitiv verstehen, da sie seit vielen Jahren bekannt und Teil des chemischen Curriculums sind.

Die moderne Chemie befasst sich jedoch mit zunehmend komplexeren Verbindungen, beispielsweise neue Katalysatoren oder Werkstoffe. Deren Bindungsbild ist auf Grundlage von Erfahrungen nicht eindeutig zu erfassen, und damit einhergehend sind die Reaktionsweisen solcher Verbindungen nur zu vermuten.

Es gibt viele experimentelle Möglichkeiten, Struktur und Eigenschaften solcher Verbindungen aufzuklären. Mit Hilfe von computergestützten Methoden lassen sich Einblicke in die elektronische Struktur von Molekülen vertiefen (Kapitel 1). In Symbiose mit dem Experiment sind so qualitative und quantitative Aussagen über die Bindungssituation und Reaktionsweisen möglich.

Mit der Anwendung dieser Maxime befasst sich ein Themenschwerpunkt dieser Dissertation. Auf Grundlage von experimentellen Daten helfen quantenchemische Untersuchungen die chemische Bindung in Silizium- und Zink-Komplexen und deren relative Stabilität genauer zu analysieren (Kapitel 2). Eine ähnliche Herangehensweise ist die Klassifizierung der Bindungssituation in Pincer-Komplexen mit elektronenarmen Metallen als Zentralatom (Kapitel 3).

Ein anderer Schwerpunkt befasst sich mit chemischen Reaktionen zwischen Triaminen und Guanidinen (Kapitel 4). Je größer und komplizierter die Reaktanden werden, desto vielfältiger werden auch deren mögliche Reaktionswege. Oftmals verlaufen Reaktionen in mehreren Schritten und beinhalten mehrere Zustände; eine bestimmte Abfolge von Intermediaten und Übergangszuständen nennt man Reaktionsmechanismus.^[1] Die experimentelle Aufklärung eines solchen Reaktionspfades gestaltet sich sehr aufwändig; kurzlebige Zwischenprodukte sind selten analysierbar und Übergangszustände können gar nicht beobachtet werden. Eine Reaktion kann über mehrere solcher Pfa-

de ablaufen, am häufigsten reagieren Moleküle jedoch entlang des energieeffizientesten Pfades. Gerade das Verständnis von Reaktionsmechanismen ermöglicht es Reaktionen zu optimieren, denn ist ein Mechanismus für eine bestimmte Kombination an Edukten bekannt, so lassen sich für ähnliche Edukte deren Reaktionsprodukte postulieren.

Die vorliegende Dissertation entstand von 2009 bis 2013 unter der Betreuung von Prof. Dr. Gernot Frenking an der Philipps-Universität Marburg. In dieser Zeit kooperierten wir mit der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Herbert W. Roesky, um deren durchgeführte Experimente zu biradikalischen Silizium- und Zink-Komplexen quantenchemisch zu untersuchen. Die Analyse des Mechanismus der Reaktion von Diethylen-Triamin und Guanidin entstand in Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Seema Agarwal. Einige Ergebnisse der vorliegenden Dissertation sind bereits in gängigen Fachzeitschriften publiziert worden.¹

Marburg, im August 2013

Martin C Schwarzer

¹[2] C. Mattheis, M. C. Schwarzer, G. Frenking, S. Agarwal, *Macromol. Rapid Commun.* **2011**, *32*, 994–999, [3] C. Mattheis, H. Wang, M. C. Schwarzer, G. Frenking, S. Agarwal, *Polym. Chem.* **2013**, *4*, 707–716, [4] K. C. Mondal, H. W. Roesky, M. C. Schwarzer, G. Frenking et al., *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 1845–1850; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 1801–1805, [5] K. C. Mondal, H. W. Roesky, M. C. Schwarzer, G. Frenking et al., *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 3036–3040; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 2963–2967, [6] A. P. Singh, P. P. Samuel, H. W. Roesky, M. C. Schwarzer et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 7324–7329.

1 Theoretischer Hintergrund

Bildung, Umwandlung und Eigenschaften von Molekülen und die damit verknüpften chemischen Reaktionen sind zentrale Aspekte der Chemie. Mit Hilfe mathematischer Methoden lassen sich diese erklären und vorherbestimmen. Im folgendem Kapitel werden die in dieser Arbeit verwendeten Methoden skizziert. Für deren ausführliche Darstellung und Diskussion wird auf gängige Lehrbücher der theoretischen und computergestützten Chemie verwiesen.^[7–11]

1.1 Die Schrödingergleichung

Als zentrales Postulat der Quantenmechanik gilt: Der Zustand eines Ensembles von Teilchen lässt sich durch seine Wellenfunktion Ψ vollständig beschreiben. Es handelt sich im Allgemeinen um eine Funktion sämtlicher (Orts-)Koordinaten² der im System enthaltenen Teilchen und der Zeit t . Durch das Einwirken eines Operators auf die Wellenfunktion erhält man den Eigenwert dieses Operators, welcher in der Regel mit dem Erwartungswert einer Observablen assoziiert wird. Quantenchemische Berechnungen des Erwartungswerts der Energie, dem Eigenwert des Hamilton-Operators, stützen sich auf die 1926 postulierte allgemeine, zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung (Gl. 1).^[12]

$$\mathbf{H}\Psi = E\Psi \quad (1)$$

Der Hamilton-Operator \mathbf{H} erfasst die Wechselwirkungen zwischen allen N Elektronen (e) und M Atomkernen (N).³ Er lässt sich in kinetische (\mathbf{T}) und potentielle (\mathbf{V})

²Jedes im System enthaltene Teilchen wird durch einen Satz von Koordinaten gekennzeichnet, welcher die drei Raumkoordinaten x, y, z und eine Spin-Koordinate ω enthält. Der Satz von Koordinaten des Teilchens i , hier ein Elektron, wird durch den Vektor $\mathbf{x}_i = (\mathbf{r}_i, \omega_i) = (x, y, z, \omega)_i$ ausgedrückt.

³Kerne werden durch Groß- und Elektronen durch Kleinbuchstaben gekennzeichnet. Die Masse eines Atomkerns A wird mit M_A bezeichnet, analog dazu die Ladung mit Z_A . Die Abstände zwischen den Teilchen lassen sich durch die Ortsvektoren berechnen, somit gilt $r_{ij} = |\mathbf{r}_{ij}| = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$.

Anteile unterteilen.⁴ Der allgemeine Ausdruck für den Hamilton-Operator in atomaren Einheiten⁵ lautet

$$\mathbf{H} = \sum_{A=1}^M -\frac{1}{2M_A} \Delta_A + \sum_{i=1}^N -\frac{1}{2} \Delta_i + \sum_A^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A \cdot Z_B}{r_{AB}} + \sum_i^N \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_i^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}}, \quad (2a)$$

$$\mathbf{H} = \mathbf{T}_N + \mathbf{T}_e + \mathbf{V}_{NN} + \mathbf{V}_{Ne} + \mathbf{V}_{ee}. \quad (2b)$$

1.1.1 Die Born-Oppenheimer-Näherung

Aufgrund ihrer Masse bewegen sich Atomkerne um ein Vielfaches langsamer als Elektronen. Ein Molekül kann näherungsweise als ein System aufgefasst werden, in dem sich die Elektronen im statischen Feld der Punktladungen der Kerne bewegen. Die Kerne erfahren ein gemittelttes Potenzial, hervorgerufen durch die Bewegung der Elektronen. Benannt ist die 1927 veröffentlichte Näherung nach M. Born und R. Oppenheimer.^[13]

Durch diese Vereinfachung entfällt die kinetische Energie der Kerne \mathbf{T}_N und die Kern-Kern-Abstoßung V_{NN} wird konstant.⁶ Die verbleibenden Operatoren lassen sich zum elektronischen Hamilton-Operator \mathbf{H}_{el} zusammenfassen (Gl. 3), mit dem sich die elektronische Schrödinger-Gleichung formulieren lässt (Gl. 4).⁷

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_{el} + V_{NN} \quad \text{mit} \quad \mathbf{H}_{el} = \mathbf{T}_e + \mathbf{V}_{Ne} + \mathbf{V}_{ee} \quad (3)$$

$$\mathbf{H}_{el} \Psi_{el} = E_{el} \Psi_{el} \quad \text{und} \quad E_{ges} = E_{el} + V_{NN} \quad (4)$$

Die elektronische Schrödinger-Gleichung hängt von den Elektronenkoordinaten direkt und von den Kernkoordinaten parametrisch ab. Die Gesamtenergie E_{ges} ergibt sich aus der elektronischen Energie E_{el} und der potentiellen Energie der Kerne V_{NN} .

⁴Die Operatoren der kinetischen Energie der Kerne \mathbf{T}_N und der Elektronen \mathbf{T}_e enthalten den Laplace-Differentialoperator

$$\Delta = \nabla^2 = \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right).$$

⁵Atomare Einheiten definieren ein natürliches Einheitensystem. Fundamentale Naturkonstanten erhalten den Wert 1 und werden dimensionslos gewählt. Wichtige Beispiele sind Masse und Ladung eines Elektrons. Dieses System vereinfacht die Berechnungen.

⁶Da die Kerne eine konstante Position haben, wird die zweifache Ableitung nach den Ortskoordinaten null. Der Abstand zwischen den Kernen ist konstant, ebenso die potentielle Energie dazwischen.

⁷Sie wird im Folgenden ohne die Indizes el verwendet.

1.1.2 Eigenschaften der Wellenfunktion Ψ

Die Wellenfunktion Ψ ist eine skalare Größe, sie kann reell oder komplex sein. Das Produkt aus ihr und ihrem komplex-konjugierten Ψ^* ist reell und nicht-negativ (Gl. 5a). Es kann als Wahrscheinlichkeitsdichte aufgefasst werden, das erste Elektron an \mathbf{x}_1 , das zweite an \mathbf{x}_2 usw. anzutreffen. Das Integral dieser Dichte wird auf eins normiert, da alle Elektronen im gesamten Raum zu finden sein müssen (Gl. 5b). Folglich muss die Wellenfunktion an jedem Punkt endlich⁸ sein und ihr Wert muss im Unendlichen verschwinden (Gl. 5c). Eine physikalisch sinnvolle Wellenfunktion ist eindeutig: Jedes Elektron hat an jedem Ort nur eine einzige Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

$$0 \leq \Psi^* \Psi = |\Psi|^2 \quad (5a)$$

$$1 = \int |\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)|^2 d\mathbf{x}_1, d\mathbf{x}_2, \dots, d\mathbf{x}_N \quad (5b)$$

$$0 = \lim_{\mathbf{x} \rightarrow \infty} [\Psi(\mathbf{x})] \quad (5c)$$

Durch die Form des Hamilton-Operators wird die Gestalt der Wellenfunktion weiter eingeschränkt: Der Operator für die kinetische Energie \mathbf{T}_e enthält einen Differentialoperator zweiter Ordnung. Für eine physikalisch sinnvolle Lösung muss die Wellenfunktion also stetig und stetig-differenzierbar sein.⁹

Da es sich bei Elektronen um Fermionen handelt, muss die Wellenfunktion dem Antisymmetrieprinzip von W. Pauli gehorchen: Ihr Vorzeichen ändert sich beim Austausch zweier Elektronenkoordinaten (Gl. 6). Als Austauschverbot bekannt, wird es häufig auch wie folgt formuliert: Keine zwei Elektronen können in allen Koordinaten gleich sein.^[14]

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = -\Psi(\mathbf{x}_2, \mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) \quad (6)$$

⁸Es können auch unendlich scharfe „Spitzen“ auftreten. Diese müssen jedoch unendlich schmal sein. Die Wellenfunktion darf also nicht über einen endlichen Bereich unendliche Werte annehmen.

⁹Geht man von kartesischen zu polaren Koordinaten über ($x_1, x_2, x_3 \rightarrow r, \theta, \varphi$), so muss die Funktion bei $r = 0$ diesen Bedingungen nicht gehorchen.

1.1.3 Das Variationsprinzip

Das Variationsprinzip besagt, dass der Erwartungswert der Energie E_n einer Wellenfunktion Ψ_n , welche die gleichen Randbedingungen erfüllt wie die exakte (Basis-) Wellenfunktion Ψ_0 , immer größer oder gleich dem Eigenwert des Hamilton-Operators E_0 dieser Wellenfunktion ist.

$$E_n \geq E_0 \quad \text{mit} \quad \mathbf{H}\Psi_n = E_n\Psi_n \quad \text{und} \quad n \in \mathbb{N}, n \geq 1 \quad (7)$$

Methoden, die dem Variationsprinzip gehorchen, nennt man variationell. Als zwei Vertreter werden das Hartree-Fock-Verfahren (Kap. 1.2) und der Konfigurationswechselwirkungs-Ansatz (Kap. 1.3.1) vorgestellt. Zu den nicht-variationellen Methoden gehören Coupled Cluster (Kap. 1.3.3) und störungstheoretische Ansätze (Kap. 1.3.2).

1.2 Die Hartree-Fock-Näherung

Eine grundlegende Anwendung des Variationsprinzips in der Quantenchemie ist das Hartree-Fock-Verfahren.^[15–17] Der elektronische Hamilton-Operator (Gl. 3) enthält Operatoren, die von einem bzw. von zwei Elektronen abhängig sind. Die Einelektronenoperatoren, der Operator der kinetischen Energie \mathbf{T}_e und der Operator der Elektron-Kern-Anziehung \mathbf{V}_{Ne} , lassen sich im Core-Operator \mathbf{H}^c zusammenfassen (Gl. 8).

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}^c + \mathbf{V}_{ee} \quad \text{mit} \quad \mathbf{H}^c = \mathbf{T}_e + \mathbf{V}_{Ne} \quad (8)$$

Die Hartree-Fock-Testwellenfunktion Φ wird als eine Summe von Produkten von Einelektronen-Wellenfunktionen ϕ_i , so genannten Orbitalen, zusammengesetzt. Sie lässt sich in Form einer Slater-Determinante formulieren, die allen Ansprüchen einer physikalisch sinnvollen Wellenfunktion genügt.^[18]

$$\Phi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\mathbf{x}_1) & \phi_2(\mathbf{x}_1) & \cdots & \phi_N(\mathbf{x}_1) \\ \phi_1(\mathbf{x}_2) & \phi_2(\mathbf{x}_2) & \cdots & \phi_N(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(\mathbf{x}_N) & \phi_2(\mathbf{x}_N) & \cdots & \phi_N(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix} \quad (9)$$

Die verwendeten N Eielektronen-Wellenfunktionen ϕ_i werden so gewählt, dass sie orthonormal zueinander sind.¹⁰ Dieser Fakt wird durch das Kronecker-Delta δ_{ij} ausgedrückt (Gl. 10).

$$\langle \phi_i | \phi_j \rangle = \delta_{ij} = \begin{cases} 0 & \text{für } i \neq j \\ 1 & \text{für } i = j \end{cases} \quad (10)$$

1.2.1 Der Erwartungswert der Energie in der Hartree-Fock-Näherung

Mit einer Slater-Determinante als Testwellenfunktion lässt sich der Erwartungswert der Energie in der Hartree-Fock-Näherung bestimmen. Dieser lässt sich analog zu Gleichung 8 in Ein- und Zwei-Elektronen Terme separieren (Gl. 11).

$$E = \langle \Phi | \mathbf{H} | \Phi \rangle = \langle \Phi | \mathbf{H}^c | \Phi \rangle + \langle \Phi | \mathbf{V}_{ee} | \Phi \rangle \quad (11)$$

Die hier dargestellten Operatoren sind selbst Summen von Operatoren. Durch ihre Wirkweisen ergeben sich charakteristische Integrale.¹¹

$$E = \sum_i^N \langle \Phi | \mathbf{H}^c(\mathbf{x}_i) | \Phi \rangle + \sum_i^N \sum_{j>i}^N \langle \Phi | r_{ij}^{-1} | \Phi \rangle = \sum_i^N H_{ii} + \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N (J_{ij} - K_{ij}) \quad (12)$$

¹⁰Eine gängige Art der Notation ist die *bra-c-ket*-Notation. Wenn \mathbf{a} die Spaltenmatrix ist, welche den abstrakten Vektor $|a\rangle$ repräsentiert, so ist \mathbf{a}^\dagger die adjungierte Zeilenmatrix, welche den abstrakten Vektor $\langle a|$ repräsentiert. Das Skalarprodukt beider Vektoren liefert daher

$$\mathbf{a}^\dagger \cdot \mathbf{a} = \langle a | \cdot | a \rangle \equiv \langle a | a \rangle = \sum_{i=1}^N a_i^* a_i.$$

Diese Schreibweise kann auch auf Funktionen angewendet werden. Dabei ist $\alpha(x) \equiv |a\rangle$ und $\alpha^*(x) \equiv \langle a|$. Das Skalarprodukt zweier Funktionen ist wie folgt definiert:

$$\int dx \alpha^*(x) \cdot \alpha(x) = \langle a | a \rangle.$$

¹¹Da $J_{ij} = J_{ji}$ und $K_{ij} = K_{ji}$ und für $i = j$ ergibt sich $J_{ii} - K_{ii} = 0$, deshalb gilt:

$$\sum_i^N \sum_{j>i}^N (J_{ij} - K_{ij}) = \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N (J_{ij} - K_{ij}).$$

Durch die Separation lassen sich Core-Integrale H_{ii} (Gl. 13a), Coulomb-Integrale J_{ij} (Gl. 13b) und Austauschintegrale K_{ij} (Gl. 13c) voneinander unterscheiden.

$$H_{ii} = \int \phi_i^*(\mathbf{x}_1) \mathbf{H}^c(\mathbf{x}_1) \phi_i(\mathbf{x}_1) d\mathbf{x}_1 = \langle \phi_i | \mathbf{H}^c | \phi_i \rangle \quad (13a)$$

$$J_{ij} = \int \phi_i^*(\mathbf{x}_1) \phi_j^*(\mathbf{x}_2) r_{12}^{-1} \phi_i(\mathbf{x}_1) \phi_j(\mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 = \langle \phi_i^* \phi_j^* | r_{12}^{-1} | \phi_i \phi_j \rangle \quad (13b)$$

$$K_{ij} = \int \phi_i^*(\mathbf{x}_1) \phi_j^*(\mathbf{x}_2) r_{12}^{-1} \phi_j(\mathbf{x}_1) \phi_i(\mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 = \langle \phi_i^* \phi_j^* | r_{12}^{-1} | \phi_j \phi_i \rangle \quad (13c)$$

Zur weiteren Vereinfachung lassen sich der Coulomb- (\mathbf{J}_j) und der Austausch-Operator (\mathbf{K}_j) einführen, welche formal auf eine Eielektronenwellenfunktion einwirken.

$$\mathbf{J}_j | \phi_i \rangle = \int \phi_j(\mathbf{x}_1) r_{12}^{-1} \phi_j(\mathbf{x}_1) \phi_i(\mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_1 = \langle \phi_j(\mathbf{x}_1) | r_{12}^{-1} | \phi_j(\mathbf{x}_1) \rangle | \phi_i(\mathbf{x}_2) \rangle \quad (14a)$$

$$\mathbf{K}_j | \phi_i \rangle = \int \phi_j(\mathbf{x}_1) r_{12}^{-1} \phi_i(\mathbf{x}_1) \phi_j(\mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_1 = \langle \phi_j(\mathbf{x}_1) | r_{12}^{-1} | \phi_i(\mathbf{x}_1) \rangle | \phi_j(\mathbf{x}_2) \rangle. \quad (14b)$$

Dadurch lässt sich Gleichung 12 in Operatoranschreibweise ausdrücken:

$$E = \sum_i^N \langle \phi_i | \mathbf{H}^c | \phi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N \langle \phi_i | (\mathbf{J}_j - \mathbf{K}_j) | \phi_i \rangle. \quad (15)$$

1.2.2 Bestimmung der besten Eielektronenwellenfunktionen

Die Energie ist ein Funktional der Eielektronenwellenfunktionen. Sie soll nach dem Variationsprinzip minimiert werden. Da die Orthonormalität der Orbitale erhalten bleiben soll, wird das Lagrangefunktional $L[\phi_i, \lambda_{ij}]$ eingeführt.¹²

$$L[\phi_i, \lambda_{ij}] = E[\phi_i] - \sum_i \sum_j \lambda_{ij} (S_{ij} - \delta_{ij}) \quad (16)$$

Ziel ist es nun, den Satz von Eielektronenwellenfunktionen zu finden, bei dem die Energie stationär, im Idealfall minimal ist. Das bedeutet, dass auch das Lagrangefunk-

¹²Der zweite Term des Funktionals enthält die Nebenbedingungen, die über die Multiplikatoren λ_{ij} eingemischt werden. Dieser ist aufgrund der gewählten Randbedingungen null, da das Überlappungsintegral, definiert als das Skalarprodukt zweier Funktionen: $S_{ij} = \langle \phi_i | \phi_j \rangle$, analog zum Kroneckerdelta (Gl. 10) nur die Werte 0 oder 1 annehmen kann.

tional gegenüber einer Variation der Orbitale stationär sein muss.

$$0 = \frac{\partial}{\partial \phi_k} L[\phi_i, \lambda_{ij}] = \frac{\partial}{\partial \phi_k} E[\phi_i] - \sum_i \sum_j \lambda_{ij} \left(\left\langle \frac{\partial}{\partial \phi_k} \phi_i | \phi_j \right\rangle + \left\langle \phi_i | \frac{\partial}{\partial \phi_k} \phi_j \right\rangle \right) \quad (17)$$

Für den Teilterm der Variation der Energie ergibt sich:

$$\frac{\partial}{\partial \phi_k} E[\phi_i] = \sum_i \frac{\partial}{\partial \phi_k} \langle \phi_i | \mathbf{H}^c | \phi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \frac{\partial}{\partial \phi_k} \langle \phi_i | \mathbf{J}_j - \mathbf{K}_j | \phi_i \rangle \quad (18a)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \phi_k} E[\phi_i] &= \sum_i \left(\left\langle \frac{\partial}{\partial \phi_k} \phi_i | \mathbf{H}^c | \phi_i \right\rangle + \left\langle \phi_i | \mathbf{H}^c | \frac{\partial}{\partial \phi_k} \phi_i \right\rangle \right) \\ &+ \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \left(\left\langle \frac{\partial}{\partial \phi_k} \phi_i | \mathbf{J}_j - \mathbf{K}_j | \phi_i \right\rangle + \left\langle \phi_i | \mathbf{J}_j - \mathbf{K}_j | \frac{\partial}{\partial \phi_k} \phi_i \right\rangle \right) \\ &+ \left\langle \frac{\partial}{\partial \phi_k} \phi_j | \mathbf{J}_i - \mathbf{K}_i | \phi_j \right\rangle + \left\langle \phi_j | \mathbf{J}_i - \mathbf{K}_i | \frac{\partial}{\partial \phi_k} \phi_j \right\rangle \end{aligned} \quad (18b)$$

Der dritte und fünfte bzw. vierte und sechste Term sind gleich, da die Summierung über alle i und j läuft.

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \phi_k} E[\phi_i] &= \sum_i \left(\left\langle \frac{\partial}{\partial \phi_k} \phi_i | \mathbf{H}^c | \phi_i \right\rangle + \left\langle \phi_i | \mathbf{H}^c | \frac{\partial}{\partial \phi_k} \phi_i \right\rangle \right) \\ &+ \sum_i \sum_j \left(\left\langle \frac{\partial}{\partial \phi_k} \phi_i | \mathbf{J}_j - \mathbf{K}_j | \phi_i \right\rangle + \left\langle \phi_i | \mathbf{J}_j - \mathbf{K}_j | \frac{\partial}{\partial \phi_k} \phi_i \right\rangle \right) \end{aligned} \quad (18c)$$

Aus der Summe von Core-, Coulomb- und Austausch-Operatoren lässt sich der Fock-Operator definieren (Gl. 19).

$$\mathbf{F}_i = \mathbf{H}^c + \sum_j (\mathbf{J}_j - \mathbf{K}_j) \quad (19)$$

Die Ableitung des Lagrange-Funktional (Gl. 17) mit Anwendung der Turn-Over-Regel¹³ ergibt somit:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \phi_k} L[\phi_i, \lambda_{ij}] &= \sum_i \left(\left\langle \frac{\partial}{\partial \phi_k} \phi_i | \mathbf{F}_i | \phi_i \right\rangle + \left\langle \frac{\partial}{\partial \phi_k} \phi_i | \mathbf{F}_i | \phi_i \right\rangle^* \right) \\ &- \sum_i \sum_j \lambda_{ij} \left(\left\langle \frac{\partial}{\partial \phi_k} \phi_i | \phi_j \right\rangle + \left\langle \frac{\partial}{\partial \phi_k} \phi_i | \phi_j \right\rangle^* \right). \end{aligned} \quad (20)$$

¹³Die Turn-Over-Regel besagt: $\langle \phi | \delta \phi \rangle = \langle \delta \phi | \phi \rangle^*$ bzw. $\langle \phi | \mathbf{O} | \delta \phi \rangle = \langle \delta \phi | \mathbf{O} | \phi \rangle^*$

Da entweder eine Variation im Reellen oder im Komplexen zu einem stationären Punkt führen kann, lässt sich Gleichung 20 auf das Reelle beschränken.

$$\frac{\partial}{\partial \phi_k} L[\phi_i, \lambda_{ij}] = 0 = \sum_i \left\langle \frac{\partial}{\partial \phi_k} \phi_i | \mathbf{F}_i | \phi_i \right\rangle - \sum_i \sum_j \lambda_{ij} \left\langle \frac{\partial}{\partial \phi_k} \phi_i | \phi_j \right\rangle \quad (21a)$$

$$0 = \sum_i \left\langle \frac{\partial}{\partial \phi_k} \phi_i | \left[\mathbf{F}_i | \phi_i \right] - \sum_j \lambda_{ij} | \phi_j \right\rangle \quad (21b)$$

Für eine nicht-triviale Lösung muss der Klammerausdruck null werden. Daher gilt:

$$\sum_j \lambda_{ij} | \phi_j \rangle = \mathbf{F}_i | \phi_i \rangle. \quad (22)$$

Diese j Gleichungen lassen sich als Matrizen darstellen. Die Orbitale ϕ'_i , welche durch unitäre Transformation die Matrix der Lagrange-Multiplikatoren λ_{ij} diagonalisieren, werden kanonische Orbitale genannt.

$$\varepsilon_i \phi'_i = \mathbf{F}_i \phi'_i \quad (23)$$

Der Fock-Operator \mathbf{F}_i hängt von seinen eigenen Lösungen ab, daher ist Gleichung (23) keine Eigenwertgleichung. Die Elemente der Diagonalmatrix der Lagrange-Multiplikatoren werden dennoch mit Einelektronenenergien ε_i assoziiert. Man spricht daher von einer Pseudo-Eigenwertgleichung.

1.2.3 Die Einführung von Basisfunktionen

Selbst für Gleichung 23 ist das Auffinden der kanonischen Orbitale noch sehr aufwändig. Die Einführung atomzentrierter Einelektronenwellenfunktionen, so genannten Atomorbitalen, geht auf C. Roothaan und G. Hall zurück.^[19,20] Die kanonischen Molekülorbitale werden als Linearkombination dieser Atomorbitale angesetzt.^[19,20] Dieses Verfahren ist auch als LCAO-MO-Näherung bekannt.¹⁴

$$\phi'_i = \sum_a c_{ia} \chi_a \quad (24)$$

¹⁴engl. Linear Combination of Atomic Orbitals - Molecular Orbitals

Für den Erwartungswert des Fock-Operators ergibt sich:

$$\sum_a \sum_b c_{ia}^* c_{ib} \langle \chi_a | \mathbf{F}_i | \chi_b \rangle = \varepsilon_i \sum_a \sum_b c_{ia}^* c_{ib} \langle \chi_a | \chi_b \rangle. \quad (25a)$$

Die Koeffizienten c_{ia} und c_{ib} werden in C_{ab} zusammengefasst und ein Überlappungsintegral S_{ab} , bzw. ein Fock-Element F_{ab} definiert:

$$C_{ab} F_{ab} = \varepsilon_i C_{ab} S_{ab}. \quad (25b)$$

Die resultierenden Gleichungen können in Matrizen zusammengefasst werden.

$$\mathbb{F}\mathbb{C} = \mathbb{S}\mathbb{C}\varepsilon \quad (26)$$

Dieses Gleichungssystem liefert die Arbeitsgleichungen um den Erwartungswert der Energie in der Hartree-Fock-Näherung zu berechnen. Da die Matrix-Gleichung 26 iterativ gelöst wird bis sie Selbstkonsistenz erreicht hat, nennt man das Verfahren auch Self-Consistent-Field.

Startpunkt für dieses Verfahren ist eine willkürlich gewählte Ladungsdichtematrix \mathbb{P} , welche über die Wahrscheinlichkeitsverteilung $\rho(\mathbf{r})$ eingeführt wird.

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^N |\phi'_i(\mathbf{r})|^2 = \sum_a \sum_b \left[\sum_i^N c_{ia}^* c_{ib} \right] \langle \chi_a | \chi_b \rangle \quad \text{mit} \quad P_{ab} = \sum_i^N c_{ia}^* c_{ib} \quad (27)$$

Aus dieser Dichtematrix werden die Elemente der Fock-Matrix konstruiert. Mit der Fock-Matrix lassen sich die Pseudoeigenwert-Gleichungen 23 lösen und eine bessere Näherung für die Molekülorbitale ϕ'_i finden. Aus diesen lässt sich eine neue Dichtematrix $\mathbb{P}^{(n)}$ konstruieren. Das Gleichungssystem ist selbstkonsistent, wenn die Abweichungen zwischen aufeinanderfolgenden Schritten minimal sind.

$$\mathbb{P}^{(n)} \approx \mathbb{P}^{(n+1)} \quad \mathbb{F}^{(n)} \approx \mathbb{F}^{(n+1)} \quad E_{\text{HF}}^{(n)} \approx E_{\text{HF}}^{(n+1)} \quad (28)$$

Die Energie E_{HF} ist stationär und für die gewählten Basisfunktionen im Rahmen der Näherungen minimal.

1.3 Berechnung der Korrelationsenergie im Rahmen der wellenfunktionsbasierten Methoden

Das Hartree-Fock-Verfahren erzeugt Lösungen der Schrödinger-Gleichung, welche den größten Teil der Gesamtenergie eines Systems erfassen. Es hat jedoch einen entscheidenden Fehler, denn die tatsächliche Elektron-Elektron-Wechselwirkung wird nur gemittelt beschrieben. Da Elektronen geladene Teilchen sind, bewegen sie sich zueinander korreliert, sie weichen sich aus. Gerade dieses Verhalten, welches zu einer Verringerung der potentiellen Energie führt, wird jedoch vollständig vernachlässigt. Korrelationsenergie wird deshalb häufig auch mit dem Fehler von Hartree-Fock gleichgesetzt. Für einen gewählten Satz an Basisfunktionen ist sie als Differenz zur exakten, nicht-relativistischen, zeitunabhängigen Lösung der Schrödingergleichung E_0 definiert.¹⁵

$$E_{\text{kor}} = E_0 - E_{\text{HF}} \quad (29)$$

Das Hartree-Fock-Verfahren berechnet die Energie (und die Eigenschaften) einer einzigen Slater-Determinante. Um ein System besser zu beschreiben, sind mehrere Determinanten notwendig.

In den nachfolgenden Kapiteln werden die wichtigsten dieser Verfahren vorgestellt. Da bei diesen Verfahren ausnahmslos die Hartree-Fock-Wellenfunktion als Referenz benutzt wird, nennt man sie auch Post-HF-Methoden.

Ein anderes Verfahren zur besseren Beschreibung chemischer Systeme ist die Dichtefunktionaltheorie (Kap. 1.5).

1.3.1 Der Konfigurationswechselwirkung-Ansatz

Dieses Verfahren beruht darauf, dass mehrere Determinanten in Wechselwirkung treten. Aus dem Englischen hat sich die Abkürzung CI für Configuration Interaction durchgesetzt.^[21] Aus der Referenzwellenfunktion (Hartree-Fock) Φ_{HF} werden angeregte Determinanten erzeugt, indem Elektronen von besetzten in virtuelle Orbitale verschoben werden.

¹⁵Die Korrelationsenergie ist keine messbare Größe, im Rahmen der Näherungen aber immer attraktiv, d. h. ihr Wert ist negativ.

Es lassen sich einfach (Singles, S), zweifach (Doubles, D), dreifach (Triples, T) usw. angeregte Determinanten konstruieren.¹⁶ Aus diesen wird eine Linearkombination für die normierte CI-Testwellenfunktion Ψ_{CI} angesetzt.

$$\Psi_{\text{CI}} = a_0\Phi_{\text{HF}} + \sum a_{\text{S}}\Phi_{\text{S}} + \sum a_{\text{D}}\Phi_{\text{D}} + \sum a_{\text{T}}\Phi_{\text{T}} + \dots = \sum_{i=0} a_i\Phi_i \quad (30)$$

Analog zu HF erfolgt die Minimierung der Energie mithilfe des Variationsverfahrens und einer Lagrange-Funktion, welche gegenüber einer Variation der Koeffizienten a_i stationär sein muss.¹⁷

$$L = \langle \Psi_{\text{CI}} | \mathbf{H} | \Psi_{\text{CI}} \rangle - \lambda (\langle \Psi_{\text{CI}} | \Psi_{\text{CI}} \rangle - 1) \quad (31)$$

$$\frac{\partial}{\partial a_i} L = 0 = \sum_{i=0} a_i \left[\sum_{j=0} a_j \langle \Phi_i | \mathbf{H} | \Phi_j \rangle - \lambda a_i \right] \quad (32)$$

$$0 = a_i(E_i - \lambda) + \sum_{j \neq i} a_j \langle \Phi_i | \mathbf{H} | \Phi_j \rangle \quad (33)$$

Die resultierenden Gleichungen nennt man auch CI-Sekulär-Gleichungen, welche sich in Matrixschreibweise zusammenfassen lassen.¹⁸ Die resultierende CI-Matrix wird durch Diagonalisierung gelöst.

$$0 = (\mathbb{H} - E \mathbb{E}) \mathbf{a} \quad (34)$$

Zwar liefert dieser Ansatz die exakte Lösung der nicht-relativistischen, zeitunabhängigen Schrödingergleichung, er ist aber nur für kleine Systeme durchführbar. In der Praxis wird die CI-Wellenfunktion deshalb beschnitten und anhand der verwendeten

¹⁶Die angeregten Determinanten lassen sich prinzipiell, aber in schlechter Näherung, mit angeregten Zuständen vergleichen. Sie haben jedoch keine physikalisch sinnvolle Bedeutung, da die Molekülorbitalkoeffizienten in den Determinanten mit der Referenzwellenfunktion übereinstimmen.

¹⁷Der erste Term der Funktion entspricht der Energie der CI-Wellenfunktion, der zweite Term ihrer Norm. Mit Gleichung 30 ergeben sich folgende Vereinfachungen.

$$\langle \Psi_{\text{CI}} | \mathbf{H} | \Psi_{\text{CI}} \rangle = \sum_{i=0} \sum_{j=0} a_i a_j \langle \Phi_i | \mathbf{H} | \Phi_j \rangle \quad \langle \Psi_{\text{CI}} | \Psi_{\text{CI}} \rangle = \sum_{i=0} a_i^2$$

Da die Determinanten aus orthonormierten Molekülorbitalen aufgebaut sind, gilt $\langle \Phi_i | \Phi_j \rangle = \delta_{ij}$.

¹⁸Für den Fall, dass nur eine Slater-Determinante berücksichtigt wird, ist $\mathbf{a} = a_0 = 1$ und $\mathbb{H} = E_{\text{HF}}$. Daher folgt, dass der Lagrangeparameter der Energie entspricht: $\lambda = E$.

Determinanten unterschieden. Die gängigsten Verfahren sind CIS und CISD. Neben der Referenz-Wellenfunktion sind alle einfach angeregten Determinanten bzw. alle ein- und zweifach angeregten Determinanten in der Beschreibung enthalten. Eher selten werden noch höhere Anregungen, z.B. dreifache in CISDT und vierfach in CISDTQ, berücksichtigt. Der Nachteil dieser Beschneidung ist, dass das Verfahren nicht mehr größenkonsistent ist.¹⁹

1.3.2 Störungstheoretische Erfassung der Korrelationsenergie

Der prinzipielle Vorteil von CI, dass es variationell ist und somit systematisch die Beschreibung eines Systems verbessert, wird von dem Mangel der Größenkonsistenz schnell aufgehoben. Vor allem Reaktionsenergien haftet dieser Mangel an. In der Beschreibung chemischer Systeme wird sehr häufig mit relativen Energien argumentiert. Hier ist eine größenkonsistente Beschreibung zunächst wichtiger als die Möglichkeit, ein System prinzipiell exakt zu beschreiben.

Störungstheorie ist (in jeder Ordnung) ein Ansatz, der diesen Anforderungen gerecht wird.^[22] Dabei wird der Hamilton-Operator durch zwei Terme ausgedrückt (Gl. 35). Der Operator nullter Ordnung \mathbf{H}_0 stammt aus einem gelösten Problem, seine Eigenwerte und -funktionen sind bekannt (Gl. 36). Der zweite Teil heißt Störoperator \mathbf{H}' , er wird durch einen Parameter λ gedämpft beigemischt.²⁰ Da die Wirkweise der Störung \mathbf{H}' vom gelösten Problem abhängt, ist die Energie prinzipiell eine Summe aus (Korrektur-)Beiträgen W steigender Ordnung. Je exakter die Beschreibung des ungestörten Systems, desto kleiner ist die notwendige Störung, um diese Beschreibung zu verbessern. Demnach sollten Energie und Wellenfunktion schnell zum exakten Ergebnis konvergieren, wenn \mathbf{H}_0 so gewählt wird, dass die Störung \mathbf{H}' klein ist.

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_0 + \lambda \mathbf{H}' \quad (35)$$

$$\mathbf{H}_0 \Phi_i = E_0 \Phi_i \quad (i = 0, 1, 2, \dots, \infty) \quad (36)$$

¹⁹Dissoziationsenergien werden falsch beschrieben. In zwei nicht-interagierenden Fragmenten A, B wird mit CISD auch ein Zustand beschrieben, in dem beide Fragmente doppelt angeregt sein können. Dies entspricht formal einer vierfach angeregten Determinante, die im Molekül A-B mit CISD nicht beschrieben werden kann. Mit wachsender Anzahl von Fragmenten erfassen beschnittene CI-Methoden immer weniger der Korrelationsenergie.

²⁰Der Parameter λ kann Werte zwischen 0 (ungestörtes) und 1 (reales System) annehmen; er darf auch komplex sein.

Aus der gestörten Schrödinger-Gleichung (Gl. 37) kann man mit einer Taylor-Reihenentwicklung Terme für die Energie und Wellenfunktion erhalten. Es ist offenbar, dass Gleichung 37 im ungestörten Fall ($\lambda = 0$) wieder in das Referenzsystem übergeht.

$$\mathbf{H}\Psi = W\Psi_{\text{ST}} \quad (37)$$

$$W = \lambda^0 W_0 + \lambda^1 W_1 + \lambda^2 W_2 + \dots = \sum_{i=0} \lambda^i W_i \quad (38)$$

$$\Psi_{\text{ST}} = \lambda^0 \Psi_0 + \lambda^1 \Psi_1 + \lambda^2 \Psi_2 + \dots = \sum_{i=0} \lambda^i \Psi_i \quad (39)$$

Die Wellenfunktion wählt man so, anders als bei CI, dass sie intermediär normalisiert ist.²¹ Mit den Reihenentwicklungen für die Energiekorrekturen und die Wellenfunktion lassen sich Gleichungen für alle Störordnungen aufstellen:

$$\lambda^0 : \quad \mathbf{H}_0 \Psi_0 = W_0 \Psi_0 \quad (40a)$$

$$\lambda^1 : \quad \mathbf{H}_0 \Psi_1 + \mathbf{H}' \Psi_0 = W_0 \Psi_1 + W_1 \Psi_0 \quad (40b)$$

$$\lambda^2 : \quad \mathbf{H}_0 \Psi_2 + \mathbf{H}' \Psi_1 = W_0 \Psi_2 + W_1 \Psi_1 + W_2 \Psi_0 \quad (40c)$$

$$\lambda^n : \quad \mathbf{H}_0 \Psi_n + \mathbf{H}' \Psi_{n-1} = \sum_{i=0}^n W_i \Psi_{n-i} \quad (40d)$$

Bislang sind die Korrekturen zur Energie und Wellenfunktion unbekannt. Man nutzt bei dieser Methode aus, dass das gelöste System einen vollständigen Satz an Eigenwerten und Funktionen produziert (Gl. 36). Dadurch lassen sich die gestörten Wellenfunktionen als Linearkombination dieses Satzes ausdrücken.

$$\Psi_0 = \Phi_0 \quad \Psi_1 = \sum_i c_i \Phi_i \quad \Psi_2 = \sum_i d_i \Phi_i \quad (41)$$

Durch Projektion auf Φ_0 und unter Ausnutzung der Orthonormalität lassen sich die Korrekturen zur Energie berechnen.

$$W_1 = \langle \Phi_0 | \mathbf{H}' | \Phi_0 \rangle \quad W_2 = \sum_{i \neq 0} \frac{\langle \Phi_0 | \mathbf{H}' | \Phi_i \rangle \langle \Phi_i | \mathbf{H}' | \Phi_0 \rangle}{E_0 - E_i} \quad (42)$$

²¹Man spricht in diesem Fall auch davon, dass die Funktion Ψ_{ST} auf die ungestörte Φ_0 projiziert wird. Das Skalarprodukt beider Funktionen wird als $\langle \Psi_{\text{ST}} | \Phi_0 \rangle = 1$ definiert, deshalb gilt $\langle \Psi_{i \neq 0} | \Phi_0 \rangle = 0$.

Infolge der intermediären Normalisierung der Wellenfunktion Ψ_{ST} entfallen die Beiträge der ungestörten Determinanten zu den Korrekturen Ψ_1 und Ψ_2 .²² Die Beimischung der anderen Eigenfunktionen des Referenzsystems $\Phi_{i \neq 0}$ zu den Korrekturen Ψ_1 und Ψ_2 kann mit Projektionen auf angeregte Determinanten $\Phi_{j \neq 0}$ berechnet werden.

$$c_j = \frac{\langle \Phi_j | \mathbf{H}' | \Phi_0 \rangle}{E_0 - E_j} \quad d_j = \sum_{i \neq 0} \frac{\langle \Phi_j | \mathbf{H}' | \Phi_i \rangle \langle \Phi_i | \mathbf{H}' | \Phi_0 \rangle}{(E_0 - E_j)(E_0 - E_i)} - \frac{\langle \Phi_j | \mathbf{H}' | \Phi_0 \rangle \langle \Phi_0 | \mathbf{H}' | \Phi_0 \rangle}{(E_0 - E_j)^2} \quad (43)$$

Die Anzahl der zu berechnenden Korrekturbeiträge und der damit verbundene Rechenaufwand, steigt mit wachsender Ordnung an. Für die Berechnung molekularer Eigenschaften sind mittlerweile effektivere Methoden entwickelt worden.

Die gebräuchlichste Anwendung der Störungstheorie ist von C. Møller und M. Plesset entwickelt worden. Der Referenzoperator wird als Summe der Fock-Operatoren angesetzt.^[23] Die gemittelte Elektron-Elektron-Abstoßung wird dadurch doppelt gezählt (vgl. Gl. 15). Der Störoperator kompensiert diesen Fehler und kommt für die Energie der korrelierten Elektron-Elektron-Abstoßung auf. Diese Wahl des Operators ist suboptimal, da die notwendige Störung größer ist, als in der ursprünglichen Herleitung. Sie erfüllt jedoch die notwendige Voraussetzung, dass die Lösungen der ungestörten Schrödinger-Gleichung bekannt sind, da ohne die Eigenwerte und -funktionen des Referenzsystems auch keine störungstheoretische Behandlung dieses Systems möglich wäre.

$$\mathbf{H}_0 = \sum_{i=1}^N \mathbf{F}_i = \sum_{i=1}^N \left(\mathbf{H}^c + \sum_j^N (\mathbf{J}_j - \mathbf{K}_j) \right) = \sum_{i=1}^N \mathbf{H} + 2 \langle \mathbf{V}_{\text{ee}} \rangle \quad (44)$$

$$\mathbf{H}' = \mathbf{H} - \mathbf{H}_0 = \mathbf{V}_{\text{ee}} - 2 \langle \mathbf{V}_{\text{ee}} \rangle \quad (45)$$

Die Energiekorrektur nullter Ordnung ergibt die Summe der Orbitalenergien aus der Hartree-Fock Referenz. Die Korrektur erster Ordnung ist nach Gleichung 42 ein gemittelter Wert des Störoperators mit der ungestörten Wellenfunktion. Man erhält mit Møller-Plesset erster Ordnung (MP1) die Energie der Referenz-Determinante, in diesem Fall Hartree-Fock.

²²Es gilt $0 = \langle \Psi_1 | \Phi_0 \rangle = \sum_i c_i \langle \Phi_i | \Phi_0 \rangle = c_0 \langle \Phi_0 | \Phi_0 \rangle + \sum_{i \neq 0} c_i \langle \Phi_i | \Phi_0 \rangle$.

Mit den Randbedingungen der Projektion $\langle \Phi_0 | \Phi_0 \rangle = 1$ und $\langle \Phi_{i \neq 0} | \Phi_0 \rangle = 0$ ergibt sich, dass kein Beitrag der Referenzwellenfunktion enthalten sein darf: $c_0 = 0$. Analoge Betrachtungen für die Korrektur zweiter Ordnung zur Wellenfunktion Ψ_2 ergeben, dass auch $d_0 = 0$ sein muss. Im Allgemeinen gilt dieser Zusammenhang für jede Ordnung.

Korrelationseffekte werden erst ab der zweiten Ordnung beschrieben. Das ungestörte System liefert einen vollständigen und damit unendlichen Satz an Eigenfunktionen. Mit der Annahme von Hartree-Fock als Referenz bestimmt der niedrigste Eigenwert den Erwartungswert der Energie des Grundzustandes. Die Störungen in der Wellenfunktion können also nur durch Anregungen hervorgerufen werden.²³ Mit der Basissatz-Näherung ergibt sich eine endliche Anzahl von angeregten Determinanten aufgrund endlicher Basisfunktionen. Da der Störoperator nur Wechselwirkungen zwischen zwei Elektronen beschreibt, werden Terme zwischen der Referenz Φ_0 und mehr als zweifach angeregten Determinanten null. Unter Berücksichtigung von Brillouins Theorem gilt dies auch für einfach angeregte Determinanten.^[24] Die Korrektur zur Energie zweiter Ordnung enthält daher nur zweifach angeregte Determinanten, welche als Zwei-Elektronen-Integrale von Molekülorbitalen geschrieben werden können.

$$W_2 = \sum_{i < j}^{\text{occ}} \sum_{a < b}^{\text{vir}} \frac{\langle \Phi_0 | \mathbf{H}' | \Phi_{ij}^{ab} \rangle \langle \Phi_{ij}^{ab} | \mathbf{H}' | \Phi_0 \rangle}{E_0 - E_{ij}^{ab}} \quad (46)$$

$$E(\text{MP2}) = \sum_{i < j}^{\text{occ}} \sum_{a < b}^{\text{vir}} \frac{\langle \phi_i \phi_j | r_{12}^{-1} | \phi_a \phi_b \rangle - \langle \phi_i \phi_j | r_{12}^{-1} | \phi_b \phi_a \rangle}{\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b} \quad (47)$$

Mit diesem Ansatz werden typischerweise zirka 80 bis 90% der Korrelationsenergie erfasst. Møller-Plesset zweiter Ordnung (MP2) ist damit ein sehr effizientes Verfahren, obwohl es nicht variationell ist. Bei kleinen Energiedifferenzen zwischen höchstem besetzten (HOMO) und niedrigstem unbesetzten Molekülorbital ist es nicht anwendbar, da der Nenner in Gleichung 47 sehr klein wird und die Korrektur viel zu groß.²⁴

Mit höheren Ordnungen der Møller-Plesset-Störungstheorie werden auch stärker angeregte Determinanten einbezogen. Dies führt nicht immer zu einer Verbesserung der Beschreibung des Systems. Oft weisen störungstheoretische Ansätze das Problem auf, dass für steigende Ordnungen der berechnete Erwartungswert der Energie um den exakten Wert oszilliert.

²³Dabei werden Elektronen aus dem Bereich der besetzten (occupied, occ) Orbitale ϕ_i, ϕ_j, \dots in den Bereich der unbesetzten (virtual, vir) Orbitale ϕ_a, ϕ_b, \dots verschoben.

²⁴Die Akronyme HOMO bzw. LUMO stammen aus dem Englischen und stehen für highest occupied, bzw. lowest unoccupied molecular orbital. Ist der HOMO-LUMO-Abstand sehr klein, so dominieren die Zwei-Elektronen-Integrale dieser Orbitale die gesamte Korrektur zweiter Ordnung zur Energie.

1.3.3 Der Coupled-Cluster-Ansatz

Auch im Coupled-Cluster-Ansatz (CC) wird ein molekulares System mithilfe von angeregten Determinanten besser beschrieben.^[25,26] Mit einem Anregungsoperator \mathbf{T} lassen sich diese aus der Hartree-Fock-Grundzustandswellenfunktion generieren. Um Größenkonsistenz zu gewährleisten, werden Anregungen eines bestimmten Typs (Singles \mathbf{T}_1 , Doubles \mathbf{T}_2 , Triples \mathbf{T}_3 etc.) bis zur unendlichen Ordnung einbezogen.²⁵ Dies wird durch den exponentiellen Ansatz der Wellenfunktion erreicht. Formal wird dabei ein Produkt erzeugt, welches sich jedoch in einer Taylor-Reihe entwickeln lässt und somit die CC-Wellenfunktion Ψ_{CC} , ähnlich zu CI, als eine Linearkombination angeregter Determinanten ausdrückt.²⁶

$$\Psi_{\text{CC}} = e^{\mathbf{T}} \Phi_0 \quad (48)$$

$$e^{\mathbf{T}} = \mathbf{1} + \mathbf{T} + \frac{1}{2}\mathbf{T}^2 + \frac{1}{6}\mathbf{T}^3 + \dots = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k!} \mathbf{T}^k \quad (49)$$

$$\mathbf{T} = \mathbf{T}_1 + \mathbf{T}_2 + \mathbf{T}_3 + \dots + \mathbf{T}_{N_{\text{el}}} = \sum_x \mathbf{T}_x \quad (50)$$

Der Ansatz der Wellenfunktion lässt sich umformulieren und nach dem jeweiligen Anregungsgrad sortieren. Der erste Term erzeugt nur die Referenz-Wellenfunktion, der zweite Term alle Einfachanregungen (Singles). Die zweifach angeregten Determinanten werden durch den dritten (\mathbf{T}_2) und vierten Term ($\frac{1}{2}\mathbf{T}_1^2$) gebildet (Gl. 51).²⁷ Analog gilt das auch für Triples, Quadruples usw., jedoch steigt mit zunehmender Anregung die Möglichkeit der Erzeugung dieser Determinanten erheblich an.

$$\Psi_{\text{CC}} = \left[1 + \mathbf{T}_1 + \left(\mathbf{T}_2 + \frac{1}{2}\mathbf{T}_1^2 \right) + \left(\mathbf{T}_3 + \mathbf{T}_2\mathbf{T}_1 + \frac{1}{6}\mathbf{T}_1^3 \right) + \dots \right] \Phi_0 \quad (51)$$

²⁵Die Operatoren verschieben Elektronen aus den besetzten (occ) in unbesetzte (vir) Orbitale. Im CC-Ansatz werden die Koeffizienten t vor den Determinanten als Amplituden bezeichnet.

$$\mathbf{T}_1\Phi_0 = \sum_i^{\text{occ}} \sum_a^{\text{vir}} t_i^a \Phi_i^a \quad \mathbf{T}_2\Phi_0 = \sum_i^{\text{occ}} \sum_{j>i}^{\text{occ}} \sum_a^{\text{vir}} \sum_{b>a}^{\text{vir}} t_{ij}^{ab} \Phi_{ij}^{ab} \quad \dots$$

²⁶Die CI-Wellenfunktion kann auch mit dem Anregungsoperator formuliert werden: $\Psi_{\text{CI}} = (\mathbf{1} + \mathbf{T})\Phi_0$.

²⁷Es können echte oder zusammengesetzte Anregungen unterschieden werden. Operatoren der Form \mathbf{T}_x nennt man gekoppelte (connected) Cluster. Operatoren der Form $\mathbf{T}_x\mathbf{T}_{x+1}\dots\mathbf{T}_{N_{\text{el}}}$ nennt man ungekoppelte (disconnected) Cluster.

Die Schrödinger-Gleichung kann auch im Coupled-Cluster-Ansatz variationell gelöst werden. Allerdings entstehen durch die Normierung viele Terme, bis hin zum N_e -ten Grad, die von null verschieden sind. Deshalb kann dieses Verfahren nur für sehr kleine Systeme angewendet werden. Aus diesem Grund wird analog zum störungstheoretischen Ansatz die Schrödingergleichung auf die Referenz-Wellenfunktion Φ_0 projiziert.

$$\mathbf{H} e^{\mathbf{T}} \Phi_0 = E e^{\mathbf{T}} \Phi_0 \quad (52)$$

$$\langle \Phi_0 | \mathbf{H} | e^{\mathbf{T}} \Phi_0 \rangle = E_{CC} \langle \Phi_0 | e^{\mathbf{T}} \Phi_0 \rangle = E_{CC} \langle \Phi_0 | (1 + \mathbf{T}_1 + \mathbf{T}_2 + \dots) \Phi_0 \rangle \quad (53)$$

$$E_{CC} = \langle \Phi_0 | \mathbf{H} e^{\mathbf{T}} | \Phi_0 \rangle \quad (54)$$

Der Hamilton-Operator enthält nur Ein- und Zwei-Elektronen-Operatoren, Beiträge zur Energie liefern nur Terme mit bis zu zwei Anregungen. Nach L. Brillouins Theorem sind auch Matrixelemente zwischen der Referenz und einfach angeregten Determinanten null. Die CC-Korrelationsenergie wird somit nur durch die Amplituden der Singles und Doubles und die Zwei-Elektronen-Integrale der Molekülorbitale bestimmt.

$$E_{CC} = E_0 + \sum_{i < j}^{\text{occ}} \sum_{a < b}^{\text{vir}} (t_{ij}^{ab} + t_i^a t_j^b - t_i^b t_j^a) (\langle \phi_i \phi_j | r_{12}^{-1} | \phi_a \phi_b \rangle - \langle \phi_i \phi_j | r_{12}^{-1} | \phi_b \phi_a \rangle) \quad (55)$$

Die Amplituden für die Wellenfunktion werden durch die Projektion der Schrödinger-Gleichung in den Bereich der angeregten Determinanten berechnet. So werden auch Beiträge von mehr als zweifach angeregten Determinanten berücksichtigt. Die Amplituden aller Determinanten sind voneinander abhängig, also gekoppelt (coupled).

Werden alle möglichen Anregungen berücksichtigt, so geht die CC-Wellenfunktion in die von CI über.²⁸

In der Praxis beschneidet man den Anregungsoperator \mathbf{T} , da sonst nur sehr kleine Systeme berechnet werden könnten. Wählt man den Anregungsoperator so, dass er Singles und Doubles enthält, so werden durch den Exponentialansatz der Wellenfunktion auch (disconnected) Triples, Quadruples etc. in die Beschreibung mit einbezogen.

²⁸Prinzipiell gilt dies nur für variationelles CC, bei dem die physikalische Norm der Wellenfunktion gewahrt bleibt ($\langle \Psi_{CC} | \Psi_{CC} \rangle = 1$). Full-Coupled-Cluster in der hier beschriebenen Variante (mit der Projektion $\langle \Phi_0 | \Psi_{CC} \rangle = 1$) bleibt ein nicht-variationelles Verfahren. Die Erwartungswerte der Energie der beiden Verfahren Full-CI und Full-CC sind in der praxisrelevanten Anwendung nicht zu unterscheiden.

Dieser Ansatz macht das Verfahren größenkonsistent.²⁹

$$\mathbf{T} = \mathbf{T}_1 + \mathbf{T}_2 \quad (56)$$

$$e^{\mathbf{T}} = 1 + \mathbf{T}_1 + \mathbf{T}_2 + \frac{1}{2}\mathbf{T}_1^2 + \mathbf{T}_2\mathbf{T}_1 + \frac{1}{6}\mathbf{T}_1^3 + \frac{1}{2}\mathbf{T}_2^2 + \frac{1}{2}\mathbf{T}_2\mathbf{T}_1^2 + \frac{1}{24}\mathbf{T}_1^4 + \dots \quad (57)$$

In der modernen Quantenchemie wird der CC-Ansatz in Kombination mit Störungstheorie häufig für genaue Referenzrechnungen eingesetzt. Der Effekt der Dreifachanregungen auf die Energie wird durch einen Møller-Plesset-Störterm vierter Ordnung (MP4) abgeschätzt. Die Störkoeffizienten werden dabei durch die in CCSD berechneten Amplituden ersetzt. Das ist möglich, da diese beiden Theorien sehr stark verwandt sind. Das Acronym CCSD(T) wird hierfür verwendet. Mit dieser Methode werden bis zu 95% der Korrelationsenergie erfasst und sie ist nur wenig aufwändiger als CCSD.^[8,29]

Aus dem Ansatz der CC-Wellenfunktion folgt, dass hauptsächlich dynamische Korrelation beschrieben wird. Für die Beschreibung von statischer Korrelation, bzw. stark korrelierten Elektronen, sind Multireferenzverfahren notwendig. Eine stringente Trennung dieser Korrelationsarten ist nicht möglich.

1.4 Multireferenzverfahren

Die Post-HF-Verfahren erfassen den Großteil der (dynamischen) Korrelation und beschreiben Moleküle und Reaktionen oft ausreichend gut. In einigen Fällen ist die grundsätzliche Beschreibung eines Systems mit einer Determinante nicht möglich. Das ist vor allem bei so genannten stark korrelierten Elektronen der Fall (statische Korrelation). Solche Systeme zeichnet ein kleiner HOMO-LUMO-Abstand aus.³⁰ Den Grundzustand bildet eine Mischung von verschiedenen Zuständen. Jeder dieser Zustände muss mit einer eigenen (optimierten) Determinante beschrieben werden, welche zur Wellenfunktion linear kombiniert werden.

²⁹Mit einem ähnlichen Ansatz sollte dies auch für CI erreicht werden, indem der CI-Wellenfunktion weitere (höhere) Anregungen hinzugefügt werden. Man nennt dieses Verfahren quadratisches CI (QCI).^[27,28] Es hat heute nur noch Lehrbuchcharakter, da erwiesen ist, dass QCISD identisch ist mit einem CCSD, bei welchem einige Terme nicht berechnet werden.^[8]

³⁰Es wurde bereits diskutiert, warum Møller-Plesset-Störungstheorie versagt. Auch CI und CC haben Probleme mit der Beschreibung solcher Systeme, da bei kleinem HOMO-LUMO-Abstand Determinanten mit sehr ähnlichen Energien existieren. Diese Determinanten dominieren dann die Beschreibung. Abgesehen von diesem Problem, ist das Erreichen der Selbstkonsistenz aufwändiger.

Eine Anwendung dieses Verfahrens ist CASSCF – Complete Active Space SCF. Es enthält mindestens jene minimale Anzahl an Determinanten, die notwendig ist, um statische Korrelation qualitativ richtig zu beschreiben. Als aktiven Raum bezeichnet man dabei die Orbitale, die eine ähnliche Energie besitzen. Eine Linearkombination dieser Orbitale führt zu einer Verringerung der Energie.³¹

Der aktive Raum der in dieser Arbeit verwendeten Variante des CASSCF besteht aus HOMO und LUMO, und es halten sich zwei Elektronen in diesen Orbitalen auf. Diese Methode bezeichnet man als CASSCF(2,2). Es ergeben sich für die Wellenfunktion drei Determinanten: doppelt besetztes HOMO (Φ_2^0), je einfach besetztes HOMO und LUMO (Φ_1^1) und doppelt besetztes LUMO (Φ_0^2). Alle Determinanten sind reine Spinzustände (in diesem Fall Singulett), somit ist die Gesamtwellenfunktion auch ein reiner Spinzustand.

$$\Psi_{\text{CAS}(2,2)} = b_2^0 \Phi_2^0 + b_1^1 \Phi_1^1 + b_0^2 \Phi_0^2 \quad (58)$$

Bei diesem Verfahren handelt es sich um ein variationelles Verfahren, die Norm der Wellenfunktion ist daher eins. Die Gestalt der Wellenfunktion erinnert an den Konfigurationswechselwirkungen-Ansatz. Im Unterschied zu diesem werden hier nicht nur die Koeffizienten der Konfigurationen b optimiert, sondern auch die Dichtematrizen \mathbb{P} der zugehörigen Determinanten. Anhand der Koeffizienten b lässt sich der Multireferenzcharakter eines Systems ablesen.

Typischerweise werden bei diesem Verfahren nur sehr kleine Teile der Korrelationsenergie erfasst, obwohl es deutlich aufwändiger ist als Hartree-Fock. Häufig muss jedoch auf die Beschreibung mittels CASSCF zurückgegriffen werden, um eine physikalisch sinnvolle Wellenfunktion zu erhalten. Selbstverständlich lassen sich andere Post-HF-Methoden auch mit einer CASSCF- anstelle einer HF-Referenzwellenfunktion durchführen, um ein System korrekt zu beschreiben. Das am weitesten verbreitete Verfahren ist das Multi-Reference Configuration Interaction (MRCI). Die CASSCF-Wellenfunktion kann auch als Referenzsystem für Störungstheorie dienen (CASPT2).

³¹In den vorangehenden Kapiteln wurde illustratorisch nur der Fall betrachtet, dass es sich um geschlossenschalige Singlet-Zustände handelt. Dabei werden Orbitale immer von zwei Elektronen unterschiedlichen Spins besetzt. Diese Einschränkung ergibt aber in vielen Fällen keinen Sinn und muss aufgehoben werden. Auf diese Methoden wird nicht weiter eingegangen.

1.5 Die Dichtefunktionaltheorie

Die Grundlage für die Dichtefunktionaltheorie (DFT) bilden die Hohenberg-Kohn-Theoreme, welche zeigen, dass die elektronische Energie des Grundzustandes vollständig durch seine Elektronendichte ρ bestimmt ist.^[30]

Bei diesem Ansatz steigt die Komplexität der Methode prinzipiell nicht mit der Anzahl der Elektronen, da die Elektronendichte nur von drei (Raum-)Koordinaten abhängt. Die genaue analytische Form des Funktionals, welches die Elektronendichte mit der Energie verbindet, ist jedoch nicht bekannt.

Die Näherungen zu diesem Funktional sind vergleichbar aufwändig wie Hartree-Fock, liefern jedoch genauere Ergebnisse. DFT hat sich in vielen Fällen zur Standardmethode entwickelt.

1.5.1 Das Konzept der Elektronendichte

Die Elektronendichte $\rho(\mathbf{r})$ ist eine Wahrscheinlichkeitsdichte, welche direkt aus der Wellenfunktion $\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)$ ermittelt werden kann. Sie ist definiert als ein Mehrfachintegral über die Spinkoordinaten aller N Elektronen und die Raumkoordinaten aller bis auf ein Elektron.

$$\rho(\mathbf{r}) = N \int \int \dots \int |\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)|^2 d\omega_1 d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_N, \quad \rho : \mathbb{R}^3 \rightarrow \mathbb{R}^+ \quad (59)$$

Die Elektronendichte ist eine positive Funktion, deren Wert im Unendlichen verschwindet und zur Gesamtzahl der im System befindlichen Elektronen integriert. Anders als die Wellenfunktion ist die Elektronendichte eine physikalische Observable.

$$\lim_{|\mathbf{r}| \rightarrow \infty} \rho(\mathbf{r}) = 0 \quad \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N \quad (60)$$

1.5.2 Die Hohenberg-Kohn-Theoreme

Das erste, nach P. Hohenberg und W. Kohn benannte, Theorem stellt den funktionalen Zusammenhang zwischen Elektronendichte und Energie her. Das zweite Theorem stellt sicher, dass die Grundzustandsdichte die Gesamtenergie eines Systems minimiert. Der Beweis wird *reductio ad absurdum* geführt.

Beweis des ersten Hohenberg-Kohn-Theorems

Alle externen Potentiale $v(\mathbf{r})$, welche zu einem nicht-entartetem N -Elektronen-Grundzustand führen, werden im Satz \mathcal{V} gesammelt. Für diesen Satz ist durch die Schrödinger-Gleichung eine surjektive Abbildung S definiert, die diesen auf einen Satz von Wellenfunktionen \mathcal{W} projiziert.³²

$$S : \mathcal{V} \rightarrow \mathcal{W}, \quad v(\mathbf{r}) \mapsto \Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) \quad (61)$$

Alle Elektronendichten $\rho(\mathbf{r})$, die durch $\rho(\mathbf{r}) = \langle \Psi | \rho(\mathbf{r}) | \Psi \rangle$ gegeben sind, werden in dem Satz \mathcal{N} gesammelt. Durch Integration I werden die Wellenfunktionen in \mathcal{W} auf die Elektronendichten in \mathcal{N} abgebildet.

$$I : \mathcal{W} \rightarrow \mathcal{N}, \quad \Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) \mapsto \rho(\mathbf{r}). \quad (62)$$

Da S und I surjektiv sind, folgt für die verknüpfende Abbildung SI , dass auch sie surjektiv ist.

$$SI : \mathcal{V} \rightarrow \mathcal{N}, \quad v(\mathbf{r}) \mapsto \rho(\mathbf{r}) \quad (63)$$

Für zwei, sich nicht nur durch eine Konstante unterscheidende, externe Potentiale $v(\mathbf{r})$ und $v'(\mathbf{r})$ existieren zwei korrespondierende Energieoperatoren \mathbf{V}_{ext} und \mathbf{V}'_{ext} .

$$v(\mathbf{r}) - v'(\mathbf{r}) \neq \text{const} \quad \mathbf{V}_{\text{ext}} - \mathbf{V}'_{\text{ext}} \neq \text{const} \quad (64)$$

Es lassen sich so zwei verschiedene Schrödinger-Gleichungen formulieren. Sollten zwei verschiedene externe Potentiale zum gleichen Grundzustand führen, so lassen sich die Wellenfunktionen Ψ und Ψ' nicht unterscheiden. Die Differenz der Hamiltonoperatoren \mathbf{H} und \mathbf{H}' ist lediglich die Differenz der externen Potentiale \mathbf{V}_{ext} und \mathbf{V}'_{ext} .

$$\mathbf{H}\Psi = E\Psi \quad \mathbf{H}'\Psi' = E'\Psi' \quad (\mathbf{V}_{\text{ext}} - \mathbf{V}'_{\text{ext}})\Psi = (E - E')\Psi \quad (65)$$

³²Da \mathcal{W} nur Elemente enthält, die denen aus \mathcal{V} zugeordnet werden können.

Da die Energien E und E' skalare Größen sind, ergibt sich ein Widerspruch zur ursprünglichen Annahme (Gl. 1.5.2). Die Wellenfunktionen Ψ und Ψ' müssen sich unterscheiden.

Die Abbildung S ist daher eineindeutig, also injektiv.

Für jede physikalisch sinnvolle Wellenfunktion und Elektronendichte gilt das Variationsprinzip. Die Energie einer Elektronendichte ist eine obere Schranke der exakten elektronischen Energie.

$$E = \langle \Psi | \mathbf{H} | \Psi \rangle < \langle \Psi' | \mathbf{H} | \Psi' \rangle \quad E' = \langle \Psi' | \mathbf{H}' | \Psi' \rangle < \langle \Psi | \mathbf{H}' | \Psi \rangle \quad (66a)$$

$$E < \langle \Psi' | \mathbf{H}' + \mathbf{V}_{ext} - \mathbf{V}'_{ext} | \Psi' \rangle \quad E' < \langle \Psi | \mathbf{H} + \mathbf{V}'_{ext} - \mathbf{V}_{ext} | \Psi \rangle \quad (66b)$$

$$E < E' + \int \rho'(\mathbf{r})[v(\mathbf{r}) - v'(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \quad E' < E + \int \rho(\mathbf{r})[v'(\mathbf{r}) - v(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \quad (66c)$$

Wären die Elektronendichten gleich, führte die Addition beider Ungleichungen erneut zum Widerspruch, da $E + E' < E' + E$. Die Abbildung I ist daher auch injektiv.

Die Abbildungen S und I sind bijektiv, daher gilt dies auch für ihre Verknüpfung.³³ Jeder Elektronendichte kann nur ein einziges externes Potenzial zugeordnet werden, welches den Randbedingungen einer physikalisch sinnvollen Lösung entspricht.

Die Energie ist ein eindeutiges Funktional der Elektronendichte.

Beweis des zweiten Hohenberg-Kohn-Theorems

Die Abbildung I ist bijektiv und daher gilt für jede Testelektronendichte $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$, dass ihr Erwartungswert der Energie größer oder gleich der exakten Energie des Systems ist.

$$E_0 = E[\rho_0(\mathbf{r})] \leq E[\tilde{\rho}(\mathbf{r})] \quad (67)$$

Die exakte Energie kann durch Minimierung des Erwartungswertes der Energie mit der Testelektronendichte gefunden werden. Diese liefert die Grundzustandselektronendichte.

$$E_0 = \min_{\tilde{\rho}(\mathbf{r})} \{E[\tilde{\rho}(\mathbf{r})]\} = \min_{\tilde{\rho}(\mathbf{r})} \{T[\tilde{\rho}] + E_{Ne}[\tilde{\rho}] + E_{ee}[\tilde{\rho}]\} \quad (68)$$

³³ S und I sind sowohl surjektiv, als auch injektiv, daher bijektiv: Eineindeutig und umkehrbar.

1.5.3 Der Constrained-Search-Ansatz

Das Variationsprinzip für das Auffinden der Grundzustandselektronendichte wird durch den von M. Levy 1979^[31] eingeführten Constrained-Search-Ansatz realisiert. Wie dargestellt wurde, lässt sich jede Wellenfunktion durch Integration auf die Dichte abbilden. Im ersten Schritt sucht man zu jeder möglichen Elektronendichte ρ_x die Wellenfunktion $\Psi_{x,\min}$, die den Erwartungswert des Hamiltonoperators für diese minimiert. Anschließend sucht man die energetisch günstigste der so bestimmten Elektronendichten.

$$E_0 = \min_{\rho(\mathbf{r}) \rightarrow N} \{E[\rho(\mathbf{r})]\} = \min_{\rho(\mathbf{r}) \rightarrow N} \left\{ \min_{\Psi \rightarrow \rho(\mathbf{r})} \{ \langle \Psi | \mathbf{T} + \mathbf{V}_{\text{Ne}} + \mathbf{V}_{\text{ee}} | \Psi \rangle \} \right\} \quad (69)$$

P. Hohenberg und W. Kohn zeigten, dass die Energie durch die Elektronendichte charakterisiert wird, nicht durch die Wellenfunktion. Um die Grundzustandsdichte zu bestimmen, müssen alle Wellenfunktionen gefunden werden, die zu einer Elektronendichte führen. Mit den bisherigen Methoden ist dies nicht möglich, da das zweite Hohenberg-Kohn-Theorem das Variationsprinzip nur für das exakte Funktional erlaubt. Da dieses Funktional nicht bekannt ist, bleibt es bis heute ein aktuelles Forschungsgebiet.

Frühe Ansätze von L. Thomas, E. Fermi, F. Bloch und P. Dirac versuchten einen Ausdruck für die kinetische Energie $T[\tilde{\rho}]$ und die Austauschwechselwirkungen $E_{\text{ee}}[\tilde{\rho}]$ über das Modellsystem eines nicht-wechselwirkenden uniformen Elektronengases zu erhalten.^[32–35] Diese Annahmen sind jedoch zu unpräzise um Moleküle zu beschreiben.

1.5.4 Der Kohn-Sham-Ansatz

In den 1960er Jahren verhalfen W. Kohn und L. Sham der DFT zum Durchbruch.^[36] Sie stellten fest, dass neben dem Ausdruck für die Elektron-Kern-Wechselwirkung $E_{\text{Ne}}[\rho]$ auch der Coulombterm $J[\rho]$ exakt bekannt ist.

$$E_{\text{Ne}}[\rho] = \langle \Psi | \mathbf{V}_{\text{Ne}} | \Psi \rangle = \int \rho(\mathbf{r}) v_0 \, d\mathbf{r} \quad (70)$$

$$J[\rho] = \iint \rho(\mathbf{r}_1) r_{12}^{-1} \rho(\mathbf{r}_2) \, d\mathbf{r}_1 \, d\mathbf{r}_2 \quad (71)$$

Der Ausdruck für die kinetische Energie eines Systems nicht wechselwirkender Teilchen ist mit Hartree-Fock bereits exakt gelöst worden. Sie führten daher Orbitale φ

ein, die die exakte Elektronendichte abbilden. Mit diesen ist es möglich die kinetische Energie T_{KS} zu bestimmen.³⁴

$$T_{\text{KS}} = \langle \Psi | \mathbf{T} | \Psi \rangle = -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \varphi_i | \Delta | \varphi_i \rangle \quad (72)$$

Das Austausch-Korrelations-Funktional E_{XC} fasst alle bis hier hin nicht beschriebenen Wechselwirkungen zusammen. Es enthält Korrekturterme zur kinetischen Energie und Austauschwechselwirkung, welche für die Korrelation eine große Bedeutung haben.

$$E_{\text{XC}}[\rho] = (T[\rho] - T_{\text{KS}}[\rho]) + (E_{\text{ee}}[\rho] - J[\rho]) \quad (73)$$

Im Prinzip ist der Kohn-Sham-Ansatz exakt, bislang ist man jedoch auf Näherungen für $E_{\text{XC}}[\rho]$ beschränkt. Die Energie im Kohn-Sham-Formalismus ist die Summe aller genannten Terme.

$$E_{\text{KS}}[\rho] = T_{\text{KS}}[\rho] + E_{\text{Ne}}[\rho] + J[\rho] + E_{\text{XC}}[\rho] \quad (74)$$

1.5.5 Näherungen des Austausch-Korrelations-Funktionals

Das Austausch-Korrelations-Funktional wird bei den vorgestellten Methoden in zwei Teile geteilt. Ein Term $E_{\text{X}}[\rho]$ enthält den reinen Austausch und ein anderer Term $E_{\text{C}}[\rho]$ beschreibt die Korrelation. Jedes dieser Funktionale wird oft als Energie je Partikel bzw. Energiedichte ε_{x} und ε_{c} ausgedrückt.

$$E_{\text{XC}}[\rho] = E_{\text{X}}[\rho] + E_{\text{C}}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{\text{x}}[\rho(\mathbf{r})] \, \mathbf{dr} + \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{\text{c}}[\rho(\mathbf{r})] \, \mathbf{dr} \quad (75)$$

Die Local Density Approximation

Die Grundannahme der Lokale-Dichte-Näherung (Engl: Local Density Approximation, LDA) ist, dass die Elektronendichte lokal als ein uniformes Elektronengas behandelt werden kann. Dies impliziert, dass die Elektronendichte eine sich nur sehr langsam ändernde Funktion ist. Obwohl dies eine sehr grobe Näherung ist, sind die Ergebnisse

³⁴Die Dichte beschreibt daher wechselwirkende Elektronen. In einem vollständig unkorrelierten System geht dieser Ansatz in HF über ($T_{\text{KS}} = T_{\text{HF}}$).

für Geometrien mit denen von Hartree-Fock vergleichbar. Der Austausch-Term eines uniformen Elektronengases ist 1929 von F. Bloch und später von P. Dirac formuliert worden.^[34,35,37,38]

$$E_X^{\text{LDA}}[\rho] = -C_X \int \rho^{4/3}(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r} \quad \varepsilon_x^{\text{LDA}}[\rho] = -C_X \rho^{1/3} \quad C_X = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \quad (76)$$

In der Weiterentwicklung, der Local Spin Density Approximation (LSDA), werden für unterschiedliche Spins α, β unterschiedliche Dichten ρ_α und ρ_β angenommen.

$$\varepsilon_x^{\text{LSDA}}[\rho] = -2^{1/3} C_X \left(\rho_\alpha^{1/3} + \rho_\beta^{1/3} \right) \quad (77)$$

Solch ein expliziter Ausdruck ist für den Korrelations-Term nicht bekannt. Mit präzisen Quanten-Monte-Carlo-Simulationen lässt sich die Korrelationsenergie bestimmen. Die an diese Ergebnisse angepasste Ausgleichsfunktion lieferte in der Praxis anwendbare Näherungen für DFT. Die von S. Vosko, L. Wilk, und M. Nusair (VWN)^[39] bzw. J. Perdew und Y. Wang (PW)^[40] konstruierten Formeln werden allgemein als sehr akkurate Ausgleichsfunktionen bezeichnet.

Sieht man von der Interpolation ab, so ist LSDA eine exakte DFT-Methode für ein uniformes Elektronengas. Gerade für Moleküle führt diese Näherung zu großen Fehlern bei der Berechnung der Energie.³⁵ Die Energie des Austauschs wird ca. 10% unterschätzt und ist damit größer als die Korrelationsenergie selbst. Bindungsenergien werden dadurch stark überschätzt.

Die Generalised Gradient Approximation

Für eine Verbesserung der Beschreibung von LSDA muss ein nicht-uniformes Elektronengas betrachtet werden. Um dies zu erreichen, werden die Energieausdrücke nicht nur von der Elektronendichte, sondern auch von ihrem Gradienten abhängig gemacht. Die Gradienten-korrigierte DFT (Generalised Gradient Approximation, GGA) ist aufwändiger, eine prinzipielle Verbesserung der Beschreibung erfasst Korrelationseffekte besser. In den 1980er Jahren wurden einige dieser Ansätze formuliert. Bei dem Ansatz von J. Perdew und Y. Wang (PW86) wird das LSDA-Austausch-Funktional mit einer

³⁵Für ausgedehnte Systeme ist die zu Grunde gelegte Annahme eher valide.

dimensionslosen Gradientenvariable x und mit, an physikalisch sinnvollen Randbedingungen angepassten, Stellparametern (\mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c}) korrigiert (Gl. 78).^[41]

$$\varepsilon_x^{\text{PW86}}[\rho] = \varepsilon_x^{\text{LSDA}}[\rho](1 + \mathbf{a}x^2 + \mathbf{b}x^4 + \mathbf{c}x^6)^{1/15} \quad x = \frac{|\nabla\rho|}{\rho^{4/3}} \quad (78)$$

A. Becke entwickelte 1988 eine Erweiterung zum LSDA-Austausch-Funktional. Bei dieser Beschreibung wird ein Parameter β an bekannte Daten von Atomen angepasst.^[42]

$$\varepsilon_x^{\text{B88}}[\rho] = \varepsilon_x^{\text{LSDA}}[\rho] + \Delta\varepsilon_x^{\text{B88}}[\rho] \quad \Delta\varepsilon_x^{\text{B88}}[\rho] = -\beta\rho^{1/3} \frac{x^2}{1 + 6\beta x \sinh^{-1} x} \quad (79)$$

Auch das von J. Perdew entwickelte Korrelations-Funktional P86 korrigiert die LDA-Energiedichte mit einem Gradiententerm.^[43] Wie auch schon beim LDA-Ansatz ist die Interpolation nicht vermeidbar, daher enthält der Korrekturterm eine Vielzahl von Stellparametern.³⁶

$$\varepsilon_c^{\text{P86}}[\rho] = \varepsilon_c^{\text{LSDA}}[\rho] + \Delta\varepsilon_c^{\text{P86}}[\rho] \quad \Delta\varepsilon_c^{\text{P86}}[\rho] = \frac{1}{f(\eta)} e^{-\Phi} C(\rho) \frac{|\nabla\rho|^2}{\rho^{4/3}} \quad (80)$$

In dieser Arbeit wird hauptsächlich die Kombination des Austausch-Funktional B88 mit dem Korrelations-Funktional P86 verwendet (BP86). Ein weiteres GGA-Korrelations-Funktional ist von C. Lee, W. Yang und R. Parr (LYP) entwickelt worden,^[44] das in Verknüpfung mit Beckes Austausch-Funktional als BLYP verwendet wird. J. Perdew, K. Burke und M. Ernzerhof haben sowohl Austausch-, als auch Korrelations-Funktionale entwickelt (PBE).^[45] Prinzipiell lässt sich jedes der Funktionale miteinander kombinieren (Gl. 75), praxisrelevant sind vorrangig die genannten.

Darüber hinausgehend gibt es Ansätze, die auch den Laplacian $\nabla^2\rho$ als weitere Korrektur berücksichtigen. Die dadurch entstehenden Meta-GGA-Funktionale sind äußerst komplex und werden an dieser Stelle nicht weiter erörtert.

³⁶Das Funktional beinhaltet eine Spinpolarisations-Funktion $f(\eta)$ und die Interpolationsparameter $C(\rho)$ sowie einen empirisch bestimmten Parameter \mathfrak{f} .

$$f(\eta) = 2^{1/3} \left[\left(\frac{1+\eta}{2} \right)^{5/3} + \left(\frac{1-\eta}{2} \right)^{5/3} \right]^{1/2} \quad \eta = \frac{\rho_\alpha - \rho_\beta}{\rho} \quad \Phi = \mathfrak{f} \frac{C(\infty) |\nabla\rho|}{C(\rho) \rho^{7/6}}$$

1.5.6 Hybrid-Funktionale

Weitere Möglichkeiten, die Beschreibung eines Systems mit DFT zu verbessern, sind Hybrid- und Doppelhybrid-Ansätze. Nach Einführung von Orbitalen durch W. Kohn und L. Sham war es naheliegend, auch den exakten Energieausdruck für den Austausch, bekannt aus HF, zu verwenden.³⁷ Das bekannteste verwendete Funktional B3LYP basiert auf Beckes 3-Parameter-Funktional (B3).^[46,47] Die verwendeten Parameter \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} wurden dabei semiempirisch an einen Testsatz von Molekülen angepasst.³⁸ Neben dem HF-Austausch und der Gradientenkorrektur B88 (Gl. 79) werden die Energieausdrücke der Korrelations-Funktionale VWN und LYP verwendet.

$$E_{XC}^{\text{B3LYP}} = (1 - \mathbf{a})E_X^{\text{LSDA}} + \mathbf{a}E_X^{\text{exakt}} + \mathbf{b}\Delta E_X^{\text{B88}} + (1 - \mathbf{c})E_C^{\text{VWN}} + \mathbf{c}E_C^{\text{LYP}} \quad (81)$$

Ein weiteres geläufiges Funktional ist PBE0, welches den Anteil des HF-Austauschs mit störungstheoretischen Berechnungen bestimmt. Aus diesem Grund nennen K. Burke, M. Ernzerhof und J. Perdew es auch „Ein nicht-empirisches Hybrid[-Funktional]“.^[48]

Seit 2005 wurden die Minnesota-Functionals von D. Truhlar populär.^[49,50] Sie sind sehr flexibel, da sie viele Parameter verwenden. Die verwendeten Werte solcher Stell-schrauben wurden für Ergebnisse aus Benchmark-Datenbanken optimiert.

1.6 Basissätze

Basissätze sind Sammlungen von Eielektronenwellenfunktionen, welche zur Aufstellung der Slaterdeterminante benötigt werden. In der Regel benutzt man atomzentrierte Funktionen, die sich an den Lösungen der Schrödinger-Gleichung für das Wasserstoffatom orientieren. Die akkurateste Darstellung der so genannten Atomorbitale sind Slater-Type-Orbitals (STO), die den Orbitalkoeffizienten ζ enthalten.

$$\psi^{\text{STO}}(\mathbf{x}) = A \cdot \exp\{-\zeta \cdot \mathbf{x}\} \quad (82)$$

³⁷Die Verbindung von Wellenfunktions- und DFT-Methoden liefert die adiabatische Verbindung (Adiabatic Connection Formula, ACF).

³⁸Die optimierten Parameter sind $\mathbf{a} = 0.20$, $\mathbf{b} = 0.72$, $\mathbf{c} = 0.81$.

Deutlich geläufiger sind jedoch Gaussian-Type-Orbitals (GTO). Sie haben den Vorteil, dass ein Produkt zweier von der gleichen Variable abhängigen GTO als ein neues GTO geschrieben werden kann. Damit kann der Rechenaufwand reduziert werden.

$$\psi^{\text{GTO}}(\mathbf{x}) = A \cdot \exp\{-\zeta \cdot \mathbf{x}^2\} \quad (83)$$

Da die Aufenthaltswahrscheinlichkeiten dieser Orbitale in Kernnähe zu schwach und in großer Entfernung zum Kern zu stark abfallen, verwendet man eine Linearkombination von M GTO, so genannte kontrahierte GTO (CGTO), um dieses Verhalten zu korrigieren. Die Kontraktionskoeffizienten $C_{i,m}$ werden für jedes Atom und Orbital optimiert. In der Berechnung der Moleküle werden diese nicht mehr verändert.

$$\psi_i^{\text{CGTO}} = \sum_{m=1}^M C_{i,m} \psi_m^{\text{GTO}} \quad (84)$$

Man unterscheidet die Orbitale eines Atoms in Rumpf- und Valenzbereich. Für die Beschreibung der Orbitale des Rumpfes werden CGTO verwendet, die nur einen einzigen Orbitalkoeffizienten ζ besitzen. Im Valenzbereich verwendet man flexiblere Funktionen. Hier werden die CGTOs als Linearkombination von GTOs mit unterschiedlichen Orbitalkoeffizienten ζ angesetzt. Je flexibler ein Orbital ist, desto größer wird auch der Basissatz. Mit steigender Anzahl von Basisfunktionen wird auch die Berechnung eines Moleküls komplexer. Gleichzeitig steigt auch die Genauigkeit der Berechnung. Die Anzahl der verwendeten Orbitalkoeffizienten ζ im Valenzbereich kann als Maß für die Qualität eines Basissatzes gesehen werden. Einen Basissatz, der vollständig ist, wenn der Erwartungswert der Energie sich nach Hinzufügen weiterer Funktionen nicht mehr ändert, bezeichnet man als Basissatzlimit.

Am häufigsten werden Basissätze mit Double- bzw. Triple-Zeta-Qualität verwendet.³⁹ Jedes Orbital des Valenzbereiches wird mit zwei bzw. drei CGTO beschrieben. Zusätzlich zu diesen werden Polarisationsfunktionen, Einelektronenwellenfunktionen höherer Ordnung bzw. virtuelle Orbitale des Atoms verwendet.

³⁹In dieser Arbeit werden Ahlrichs def2-Basen verwendet: def2-SVP und def2-TZVPP.^[51-54]

1.7 Die Resolution-of-the-Identity-Näherung^[55]

Der aufwändigste und zeitintensivste Schritt in quantenchemischen Rechnungen ist die Lösung der Elektron-Elektron-Abstoßungsintegrale (EAI). Diese sind abhängig von je zwei Elektronen mit den Ortsvektoren \mathbf{r}_1 und \mathbf{r}_2 und je vier Zentren ($a, b, c, d \in N$).⁴⁰

$$\langle \chi_a \chi_b | r_{12}^{-1} | \chi_c \chi_d \rangle = \int \chi_a(\mathbf{r}_1) \chi_b(\mathbf{r}_1) r_{12}^{-1} \chi_c(\mathbf{r}_2) \chi_d(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (85)$$

Um den Rechenaufwand zu verringern, kann man eine vereinfachte Elektronendichte als Näherung verwenden. Dieses Verfahren nennt man Density Fitting oder auch Resolution-of-the-Identity-Näherung (RI-Näherung). Damit ist es möglich, die Vierzentren- durch Dreizentren-Integrale auszudrücken. Notwendig ist ein Satz von K (optimierten) Hilfsbasisfunktionen ϑ .⁴¹ Aus diesen Funktionen wird der Projektionsoperator \mathbf{P} definiert.

$$\mathbf{P} = \sum_p^K \sum_q^K |\vartheta_p\rangle M_{pq} \langle \vartheta_q| \quad M_{pq} = \langle \vartheta_p | \vartheta_q \rangle^{-1} \quad (86)$$

Der Projektionsoperator wird variationell optimiert, so dass die Abweichung der projizierten Dichte $\tilde{\rho}$ von der ursprünglichen Dichte ρ minimal ist.

$$\rho - \tilde{\rho} = \langle \vartheta | \vartheta \rangle - \langle \vartheta | \mathbf{P} | \vartheta \rangle = \langle \vartheta - \mathbf{P} \vartheta | \vartheta - \mathbf{P} \vartheta \rangle = \|\delta \vartheta\|^2 = \min \geq 0 \quad (87)$$

Die EAI (Gl. 85) lassen sich deshalb durch zwei Dreizentren-Integrale nähern.

$$\langle \chi_a \chi_b | r_{12}^{-1} | \chi_c \chi_d \rangle = \sum_p^K \sum_q^K \langle \chi_a \chi_b | r_{12}^{-1} | \vartheta_p \rangle M_{pq} \langle \vartheta_q | r_{12}^{-1} | \chi_c \chi_d \rangle \quad (88)$$

$$\langle \chi_a \chi_b | r_{12}^{-1} | \vartheta_p \rangle = \int \chi_a(\mathbf{r}_1) \chi_b(\mathbf{r}_1) r_{12}^{-1} \vartheta_p(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (89)$$

$$\langle \vartheta_q | r_{12}^{-1} | \chi_c \chi_d \rangle = \int \vartheta_q(\mathbf{x}_1) r_{12}^{-1} \chi_c(\mathbf{x}_2) \chi_d(\mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \quad (90)$$

⁴⁰In diesem Fall steht N für die Anzahl der Basisfunktionen.

⁴¹Der Hilfsbasissatz ist größer als der ursprüngliche $K > N$, muss aber, um den Rechenaufwand effektiv zu mindern, dieser Bedingung gehorchen: $K \ll \frac{1}{2}N(N+1)$. In dieser Arbeit werden die zu den def2-Basen optimierten Hilfsbasen verwendet.^[56]

Durch die optimierten Hilfsbasen ist der Fehler der RI-Näherung vernachlässigbar. Vor allem für große Systeme ist der Nutzen dieses Verfahrens immens, da der Rechenaufwand einer Methode von der Anzahl der Basisfunktionen N abhängt. Skaliert der Aufwand mit einer Abhängigkeit von N^4 , so reduziert die RI-Näherung ihn auf $2KN^2$.

1.8 Geometrieoptimierung

Die Energie ist ein Funktional der Elektronendichte, welche parametrisch von der Anordnung der Atomkerne abhängig ist (Kap. 1.1.1). Die Potenzialhyperfläche (Potential Energy Surface, PES) beschreibt die Änderung der Energie bezüglich der Geometrie eines Systems. Um Aussagen über Moleküle oder Reaktionen treffen zu können, muss man stationäre Punkte auf der PES finden und charakterisieren.

Bei der Steepest-Descent-Methode ist die Suchrichtung \mathbf{d} die Gegenrichtung zum Gradienten \mathbf{g} , welcher den steilsten Anstieg beschreibt (Gl. 91). Mit diesem Verfahren findet man immer das von der Startgeometrie nächstgelegene lokale Minimum. Bei kleiner werdendem Gradienten, in der Nähe des Minimums, konvergiert die Methode nur langsam und neigt zur Oszillation.

Um dies zu vermeiden, werden auch die Suchrichtungen vorangegangener Schritte, durch β gedämpft, berücksichtigt (Gl. 92). Die konjugierte-Gradienten-Methode konvergiert schneller zum Minimum.

$$\mathbf{d} = -\mathbf{g} \quad (91)$$

$$\mathbf{d}_i = -\mathbf{g}_i + \beta_i \mathbf{d}_{i-1} \quad (92)$$

Das Newton-Raphson-Verfahren ist ein allgemeiner Algorithmus um Nullstellen zu finden. Verwendung findet er in der computergestützten Chemie zum Auffinden von lokalen Minima als auch zur Bestimmung von Sattelpunkten. Bei dieser Methode ist neben dem Gradienten \mathbf{g} auch die Hessematrix \mathbb{H} notwendig. Um eine beliebige Startgeometrie $\mathbf{q}^{(n)}$ entwickelt man die potenzielle Energie der Kernbewegung in einer Taylor-Reihe zweiter Ordnung.

$$V(\mathbf{q}^{(n+1)}) \approx V(\mathbf{q}^{(n)}) + \Delta\mathbf{q} \mathbf{g}^{(n)} + \frac{1}{2} \Delta\mathbf{q}^\dagger \mathbb{H}^{(n)} \Delta\mathbf{q} \quad \Delta\mathbf{q} = \mathbf{q}^{(n+1)} - \mathbf{q}^{(n)} \quad (93)$$

In diesem genäherten Potenzial sucht man das Minimum; dessen Ableitung bezüglich der Geometrie muss also null ergeben. Gleichung 93 wird dadurch vereinfacht und gibt eine Vorschrift zum Auffinden des stationären Punktes. Dieser kann nur rekursiv gefunden werden, da das Potenzial nur genähert beschrieben wurde. Da mit jedem Schritt der Gradient kleiner wird, konvergiert diese Methode auf die gewünschte Geometrie.

$$0 = \mathbf{g}^{(n)} + \mathbb{H}^{(n)} \Delta \mathbf{q} \qquad \mathbf{q}^{(n+1)} = \mathbf{q}^{(n)} - \frac{\mathbf{g}^{(n)}}{\mathbb{H}^{(n)}} \quad (94)$$

Um lokale Minima zu finden, reicht es meist, die Hessematrix zu nähern. Da Rotationen und Translationen des Moleküls keinen Einfluss auf die Topologie der PES haben, werden die Ableitungen dieser Bewegungen aus der Hesse-Matrix heraus projiziert. Die genäherten zweiten Ableitungen sind selten ausreichend für eine Übergangszustandsuche; die aufwändige analytische Berechnung, mittels Frequenzanalyse (Kap. 1.9), ist dann notwendig. In diesem Verfahren werden neben den Rotations- und Translationsmoden auch der Übergangszustandsvektor heraus projiziert.

1.9 Frequenzanalyse und intrinsische Reaktionskoordinaten

Betrachtet man Gleichung 93 an einem stationärem Punkt \mathbf{q}_{stat} , so ist der Gradient null und das Potential an diesem Punkt konstant. Das Potential der Kernbewegung lässt sich daher harmonisch nähern.

$$V(\Delta \mathbf{q}) = \frac{1}{2} \Delta \mathbf{q}^\dagger \mathbb{H} \Delta \mathbf{q} \qquad \Delta \mathbf{q} = \mathbf{q} - \mathbf{q}_{\text{stat}} \quad (95)$$

In dieser Näherung ist die Schrödinger-Gleichung der Kernbewegung mit der Kernwellenfunktion Θ für ein System mit N Atomen ein wohl-definiertes Potenzial. Sie lässt sich jedoch in den gegebenen Koordinaten nur schwer lösen.

$$\left[- \sum_i^{3N} \frac{1}{2m_i} \frac{\partial^2}{\partial q_i^2} + \frac{1}{2} \Delta \mathbf{q}^\dagger \mathbb{H} \Delta \mathbf{q} \right] \Theta = E \Theta \quad (96)$$

Durch Transformation in massenabhängige Koordinaten \mathbf{p} kann die Beschreibung des multidimensionalen Problems in $3N$ eindimensionale Gleichungen zerlegt werden. Diesen lassen sich Schwingungsmoden ν_i und Eigenwerte ε_i zuordnen.⁴²

$$\left[-\frac{1}{2\mu_i} \frac{\partial^2}{\partial p_i^2} + \frac{1}{2} k_i (p_i - p_{\text{stat}})^2 \right] \Theta(p_i) = \varepsilon_i \Theta(p_i) \quad \nu_i = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_i}{\mu_i}} \quad (97)$$

Führt man diese Schritte in kartesischen Koordinaten aus, so erhält man drei Translations- und drei Rotationsmoden (bei linearen Molekülen zwei), deren Eigenwerte genau null sind. Sind alle Eigenwerte positiv, so entspricht der stationäre Punkt einem (lokalen) Minimum. Erhält man einen und nur genau einen negativen Eigenwert, so handelt es sich um einen Übergangszustand. Das ist gleichbedeutend damit, dass die Energie ein Maximum entlang eines Vektors ist, sogleich aber ein Minimum entlang aller anderen Vektoren. Die Schwingung entlang des negativen Eigenvektors ist formal imaginär, da es sich um die Wurzel aus der negativen Kraftkonstante handelt.

Folgt man dieser imaginären Mode in positive und negative Richtung, so kommt man zu den Minima, die Edukten und Produkten zugeordnet werden können. Am Übergangszustand entspricht der Vektor der Reaktionskoordinate. Auf diese Weise kann man einen Reaktionspfad berechnen. Das Auslenken entlang des Übergangszustandsvektors folgt einer Steepest-Descent-Minimierung. Den Reaktionspfad in massengewichteten Koordinaten bezeichnet man auch als Intrinsic Reaction Coordinate (IRC).^[57,58]

In der Praxis ist es üblich, dass Molekül mit IRC-Rechnungen auszulenken, um die Optimierung in die angrenzenden Minima zu gewährleisten.

1.10 Berücksichtigung von Lösungsmittelleffekten

Das Conductor-like Screening Model (COSMO) ist ein Modell zur Beschreibung von Lösungsmittelleffekten.^[59] In diesem Modell wird das Lösungsmittel als dielektrisches Kontinuum (Continuum Solvation Model, CSM) angenommen. Das gelöste Molekül formt eine Kavität in diesem und polarisiert es aufgrund der eigenen Ladungsverteilung. Als Reaktion darauf werden Spiegelladungen erzeugt.

⁴²Die atomaren Massen m_i werden dabei auch in reduzierte Massen μ_i umgeschrieben. In der Gleichung ist auch die Kraftkonstante k enthalten. Die Eigenfunktionen sind durch $\varepsilon_{i,n} = (n + \frac{1}{2}) h\nu_i$ gegeben.

In einem idealen Lösungsmittel mit einer unendlichen Dielektrizitätskonstante $\epsilon = \infty$ müsste an der Grenzfläche von Kontinuum zum Molekül das elektrostatische Potenzial verschwinden. Die Gesamtwellenfunktion Φ^{tot} wird null. Aus der Ladungsverteilung des Moleküls kann das Potenzial Φ^{sol} an der Kavitätsoberfläche, d. h. die Spiegelladungen \mathbf{q} und deren Wechselwirkungen \mathbb{A} , bestimmt werden.

$$\Phi^{\text{tot}} = 0 \qquad \Phi^{\text{tot}} = \Phi^{\text{sol}} + \mathbb{A}\mathbf{q} \qquad \mathbf{q} = -\mathbb{A}^{-1}\Phi^{\text{sol}} \qquad (98)$$

Da reale Lösungsmittel nur eine endliche dielektrische Leitfähigkeit haben, werden die Spiegelladungen in Abhängigkeit von der Dielektrizitätskonstante des verwendeten Lösungsmittels skaliert. Die freie elektrostatische Energie des Solvatationsprozesses, die Dielektrizitätsenergie E_{diel} , berechnet sich dann aus der Hälfte der Solvens-Molekül-Wechselwirkungen.

$$E_{\text{diel}} = \frac{1}{2}f(\epsilon)\mathbf{q}^\dagger\Phi^{\text{sol}} \qquad f(\epsilon) = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + \frac{1}{2}} \qquad (99)$$

Die freie Energie ist die Summe aus der Energie des isolierten Moleküls mit der Wellenfunktion in Lösung und der Dielektrizitätsenergie.⁴³ Die Genauigkeit des Modells nimmt mit steigender Dielektrizitätskonstante zu, da sich Lösungsmittel dann zunehmend idealer verhalten.

1.11 Analyse der chemischen Bindung

Die Analyse der Wellenfunktion und der Elektronendichte liefert wichtige Erkenntnisse zu chemischen Bindungen. Neben Orbitaleigenwerten lassen sich auch atomare Partialladungen bestimmen. Anhand der Elektronendichte lassen sich Bindungen charakterisieren und Eigenschaften ableiten. Es gibt eine Vielzahl von Analysemöglichkeiten der chemischen Bindung. Die in diesem Kapitel vorgestellten Methoden wurden auch zur Analyse der in dieser Arbeit berechneten Moleküle und Reaktionen verwendet.

⁴³Wendet man dieses Verfahren auf die gesamte PES an, so lassen sich auch Korrekturen zu den Gradienten berechnen. Diese sind notwendig um die Minimums- bzw. Gleichgewichtsgeometrie im Lösungsmittel zu bestimmen. Die dadurch entstehenden Änderungen sind in der Regel klein und haben deshalb keinen großen Einfluss auf die Geometrie. Aus diesem Grund werden häufig nur Einzelpunktrechnungen mit Lösungsmittelleffekten durchgeführt.

1.11.1 Natural Atomic Orbital und Natural Bond Orbital Analysis

Zwar lässt sich ein Molekül durch die kanonischen Orbitale vollständig beschreiben, doch eignen sich diese Orbitale häufig nicht für Interpretationen von chemischen Bindungen. Die Molekülorbitale sind über das gesamte Molekül delokalisiert. Durch Transformation lassen sich so genannte natürliche Atomorbitale (Natural Atomic Orbitals, NAO) erhalten. Diese sind nur noch von einem Punkt, typischerweise einem Atom, abhängig.

Beschreibt man ein Molekül, so beschreibt man es durch seine Bindungen. Eine Linearkombination von NAO bildet die natürlichen Bindungorbitale (Natural Bond Orbitals, NBO). Hier sind meist zwei Atome beteiligt; es lassen sich aber auch Drei- und Mehrzentren Bindungen beschreiben. Die Orbitale werden dabei so transformiert, dass sie möglichst kompakt mit einer Besetzung von zwei Elektronen sind.

Die NBO-Analyse liefert somit eine Orbitalbeschreibung, die der klassischen Lewis-Struktur sehr nahe kommt.^[60-62] Mit Hilfe der NAO und NBO lassen sich auch Partialladungen für die Atome berechnen (Natural Partial Atomic Charges).

1.11.2 Topologische Analyse der Elektronendichte nach R. Bader

Die Quantentheorie von Atomen in Molekülen (QTAIM) beruht auf der topologischen Analyse der Elektronendichte, welche eine physikalische Observable ist. Eingeführt wurde sie 1990 von R. Bader.^[63]

Da die Elektronendichte nur von drei Koordinaten abhängig ist, kann sie auch nur vier verschiedene Arten von stationären Punkten aufweisen.

Die so genannten kernkritischen Punkte sind lokale Maxima der Elektronendichte; an diesen Punkten sind deren Ableitungen in alle drei Raumrichtungen negativ. Sie fallen auf die Kernkoordinaten eines Moleküls. Daher lässt sich mit der Elektronendichte die Geometrie eines Moleküls vollständig beschreiben.

Bindungskritische Punkte sind Sattelpunkte erster Ordnung; lokales Minimum in eine und lokale Maxima in zwei Raumrichtungen. Diese Punkte verbinden durch zwei aufsteigende Gradientenpfade zwei kernkritische Punkte. Nach der QTAIM sind sie eine notwendige, jedoch keine hinreichende Bedingung für eine chemische Bindung zwischen zwei Atomen.^[63c]

Alle anderen Gradientenpfade, die an bindungskritischen Punkten starten, sind daher abfallend und verschwinden im Unendlichen oder enden an ring- bzw. käfigkritischen Punkten.⁴⁴ Sie bilden die topologische Grenze zwischen den Atomen (Nullflussfläche, Zero Flux Surface, ZFS).

Diese Theorie bietet auch die Möglichkeit, atomare Partiaalladungen von Atomen zu bestimmen. Ein Atom lässt sich vollständig von einem anderem Atom mithilfe der ZFS abgrenzen. Über diese atomaren Raumbereiche kann man die Elektronendichte integrieren und erhält die Anzahl der Elektronen in diesen. Abzüglich der Kernladung erhält man die Partiaalladung. Dieses Verfahren ist jedoch sehr aufwändig im Vergleich zu NPA-Ladungen.

1.12 Theorie des Übergangszustandes

Die Theorie des Übergangszustandes (TST, engl. Transition State Theory) wurde 1935 von H. Eyring publiziert.^[64] Sie bietet die Möglichkeit anhand von Aktivierungsenthalpien Reaktionsmechanismen zu beurteilen.

Die Theorie selbst basiert auf einigen fundamentalen Annahmen, die im Folgenden kurz zusammengefasst und bewertet werden.

Die Kern- und Elektronenbewegung lässt sich separat betrachten. Diese Näherung entspricht der schon beschriebenen und verwendeten Born-Oppenheimer-Näherung (Kap. 1.1.1).

Die (möglichen) Übergangszustände (TS) liegen mit den Edukten im Gleichgewicht vor. Sie gehorchen damit einer gemeinsamen Boltzmann-Statistik.^[65] Diese Annahme ist gerechtfertigt, da Übergangszustände durch IRC-Rechnungen verifiziert werden (Kap. 1.9) und dadurch auch auf derselben Potenzialhyperfläche liegen. Die Bewegung im Übergangszustand kann deshalb auch von anderen Bewegungen separiert werden.

Eine weitere wichtige Annahme ist, dass der Übergangszustand in Richtung der Produkte verlassen wird. Alle hier behandelten Reaktionen haben eine negative Energiebilanz; die Produkte sind stets stabiler als die Edukte. Der Gradient in Richtung Produkte ist deshalb steiler, was diese Annahme rechtfertigt. Daraus folgt, dass die Ak-

⁴⁴Ringkritische Punkte sind Sattelpunkte zweiter Ordnung, während käfigkritische Punkte lokale Minima der Elektronendichte sind.

tivierungsenthalpie, die zu einem Produkt führt, ausschlaggebend ist, ob und wieviel von diesem Produkt gebildet wird.

Die Eyring-Gleichung (Gl. 100) zeigt den linearen Zusammenhang zwischen Reaktionsgeschwindigkeit k und Gleichgewichtskonstante K^{TS} .⁴⁵

$$k = \kappa \frac{k_b T}{h} K^{\text{TS}} \quad (100)$$

Betrachtet man zwei zueinander in Konkurrenz stehende Reaktionen, so lassen sich Reaktionsgeschwindigkeit und Gleichgewichtskonstante ins Verhältniss setzen.

$$\frac{k(A)}{k(B)} = \frac{K^{\text{TS}}(A)}{K^{\text{TS}}(B)} \quad (101)$$

Die Gleichgewichtskonstante lässt sich über die van't Hoffsche Reaktionsisotherme berechnen.⁴⁵

$$K^{\text{TS}} = \exp \left\{ -\frac{\Delta G^{\text{TS}}}{R \cdot T} \right\} \quad (102)$$

Demzufolge lässt sich das Verhältniss der Reaktionsgeschwindigkeiten direkt aus der Differenz der Aktivierungsenthalpien der Übergangszustände bestimmen.

$$\frac{k(A)}{k(B)} = \exp \left\{ -\frac{\Delta \Delta G^{\text{TS}}(A - B)}{R \cdot T} \right\} \quad (103)$$

Da die Besetzungszahl $N(A)$ linear von $k(A)$ abhängt, kann man analog das zu erwartende Produktverhältniss bestimmen.

$$\frac{k(A)}{k(B)} = \frac{N(A)}{N(B)} \quad (104)$$

Um die Verhältnisse für mehrere vorliegende Paare zu bestimmen, werden jeweils die Einzelverhältnisse zu einem Referenz-Zustand bestimmt. Anschließend werden alle Anteile auf 100% normiert.

⁴⁵ Dabei ist κ ein Transmissionskoeffizient, k_b die Boltzmannkonstante, h das Planck'sche Wirkungsquantum und R die universelle Gaskonstante.

2 Biradikalische Silizium- und Zink-Komplexe

Radikale sind niedervalente Spezies mit ungepaarten Elektronen. Im Allgemeinen haben sie mindestens eine Bindung weniger, als gemäß der Anzahl der Valenzelektronen erwartet werden würde. Sie sind sowohl in der Chemie, als auch in der Biologie sehr wichtige reaktive Spezies.^[66–68] Basierend auf den Elementen Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff sind einige persistente oder stabile Radikale bekannt. Einfache und umfassend untersuchte Moleküle sind beispielsweise Stickstoffmonoxid (NO) und Stickstoffdioxid (NO₂). Die meisten Radikale, die erzeugt werden können, stammen aus homolytischer Bindungsspaltung oder Ein-Elektronen-Oxidationen und -Reduktionen. Diese meist ionischen Radikale sind jedoch häufig sehr reaktiv. Sie zerfallen schnell in kleinere Fragmente oder reagieren zu diamagnetischen Produkten.

Mit sterisch-anspruchsvollen Resten können Radikale insoweit stabilisiert werden, dass Untersuchungen an ihnen möglich werden. Wird eine Rekombination, Fragmentation oder Reaktion zweier Radikale weitgehend ausgeschlossen, können sie als langlebig oder persistent bezeichnet werden. Studien zu diesem Thema gehen bereits bis ins späte 19. Jahrhundert zurück. Ein prominenter Vertreter für diese Klasse ist das Triphenylmethyl-Radikal $\cdot\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$.^[69,70]

Eine Kombination aus elektronischen Effekten, partieller Spin-Delokalisation und sterischer Hinderung ist notwendig um Radikalzentren zu stabilisieren. Auf dieser Basis gelang es auf Phosphor basierende Radikale zu erzeugen.^[71] Beispiele in denen Spin-Delokalisation für die Stabilität hauptsächlich verantwortlich ist, sind Cyclopropenyl-Analoga der schweren Tetrele.^[72] Ein bereits ausgiebig erforschtes Gebiet ist die Gruppe der Schwefel-basierenden Radikale. Auch in diesen Systemen wird die Spindichte der ungepaarten Elektronen in schwefelhaltigen, aromatischen Systemen delokalisiert.^[73]

Viele der genannten Beispiele enthalten nur ein ungepaartes Elektron. Einer der bekanntesten Vertreter stabiler Biradikale ist das Sauerstoffmolekül O₂, welches in der Natur im Triplett-Zustand (³O₂, ³Σ_g⁻) vorkommt. Die entarteten, antibindenden

π^* -Orbitale sind je einfach besetzt und beide Elektronen besitzen parallelen Spin. Deutlich reaktiver ist biradikalischer Singulett-Sauerstoff ($^1\text{O}_2$) mit ungepaarten Elektronen antiparalleler Spinausrichtung $^1\Sigma_g^+$, welcher schnell in den $^1\Delta_g$ -Zustand übergeht, in welchem die Elektronen gepaart sind. Beide Singulett-Zustände sind sehr reaktiv und rekombinieren schnell zum Grundzustand.^[74]

Radikalische Verbindungen von Hauptgruppenelementen, die mehr als ein ungepaartes Elektron enthalten, sind ein Gebiet aktueller Forschung. Offenschalige Singulett-Zustände treten beispielsweise bei Germanium- und Zinn-Analoga von Alkinen auf.^[75] Andere Beispiele basieren auf einem viergliedrigen, zyklischen Grundgerüst, in welchem die Spins an den schweren Homologen des Kohlenstoffs lokalisiert sind.^[76] Biradikalische Triplett-Verbindungen sind wesentlich seltener.^[76f]

Auf Basis von Siliziumchloriden gelang es der Arbeitsgruppe von H. W. Roesky eine Verbindung zu synthetisieren, in der das Silizium eine formale Oxidationszahl von $+\text{II}$ hat.^[77] So eröffnen sich Wege zu Verbindungen der allgemeinen Form (Ligand)₂SiCl₂, in denen die Elektronen nicht am Silizium lokalisiert sind, sondern in den koordinierenden Liganden. Durch Reduktion eröffnen sich alternative Syntheserouten zu Si(0)-Verbindungen. Die bekanntesten solcher Verbindungen enthalten mindestens zwei Silizium-Atome.^[78] Im Gegensatz dazu enthält die von H. W. Roeskys Gruppe synthetisierte Verbindung nur ein Silizium der formalen Oxidationsstufe null, welches von Carben-Liganden stabilisiert wird. Ähnliche Verbindungen auf Kohlenstoffbasis sind bereits bekannt.^[79] Experimentelle Ergebnisse und theoretische Studien konnten nachweisen, dass am Zentralatom zwei freie Elektronenpaare lokalisiert sind. So besitzen diese Moleküle bemerkenswert hohe Protonenaffinitäten und fungieren gleichzeitig als σ - und π -Elektronendichte-Donoren. In Analogie zu Carbenen, welche nur ein freies Elektronenpaar besitzen, werden sie Carbon genannt.^[79] Die schweren Homologe des Kohlenstoffes heißen Silylon, Germylon und Stannylon.

Ungepaarte Elektronen sind in Übergangsmetall-Komplexen häufiger. Deren Zentralatome verfügen über mehrere unbesetzte, energetisch erreichbare, diffuse, nicht- oder antibindende d-Orbitale.⁴⁶ Generell können aber nicht nur die Zentralatome

⁴⁶Elektronenaffinität und Ionisierungspotenzial dieser Verbindungen sind gering. Ein-Elektronen-Oxidationen und -Reduktionen lassen sich einfacher durchführen.^[80,81] Beim schrittweisen Wechsel der Oxidationsstufe ist mindestens eine beteiligte Spezies ein offenschaliger Komplex.

Träger von Spindichte sein, so existieren auch Verbindungen, bei denen Metallionen radikalische Zentren in ihrer Koordinationssphäre aufweisen.^[82]

Zwei hauptsächlich vorherrschende Bindungsmotive zeichnet die Chemie elektronenreicher Übergangsmetalle aus. Die Liganden koordinieren mit ihren gefüllten Orbitalen in leere Orbitale des Zentralatoms. Dabei entstehen Bindungen mit σ -Symmetrie; die Wellenfunktion hat keine Knotenebene in der Kernverbindungsline. Zusätzlich können teilweise gefüllte d-Orbitale des Zentralatoms mit leeren, nicht- oder antibindenden Orbitalen der Liganden wechselwirken. Die entstehenden Bindungen haben eine Knotenebene in der Kernverbindungsline, und werden π -Rückbindung genannt.

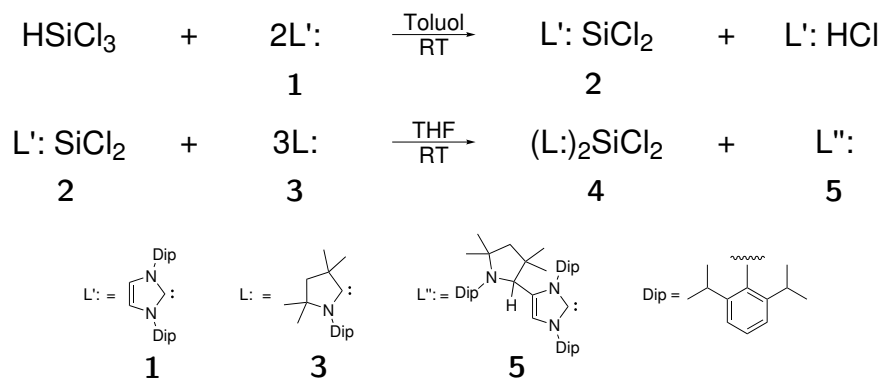
Die Elemente der Zink-Gruppe (Gruppe 12) sind nur formal Elemente der Nebengruppen. Ihr Verhalten und Reaktionsvermögen ähnelt eher dem der Erdalkali-Elemente. Die vollständig gefüllten d-Orbitale (d^{10}) führen zur stabilsten Oxidationsstufe $+\text{II}$.

Besonders deutlich wird dies bei Zink. Es bevorzugt tetraedrische Koordination, sowohl in Lösung, als auch in fester Phase.^[83,84] Die Koordinationszahl lässt sich jedoch nicht nur darauf festlegen.⁴⁷ Auch eine lineare Anordnung der Liganden ist diesem Element nicht fremd, z. B. in Zinkalkylen wie $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$. In diesem Jahr gelang es der Arbeitsgruppe von H. W. Roesky, eine zweifachkoordinierte, biradikalische Zink-Verbindung darzustellen.^[6] Da es bislang keine physikalische Absolutmethode gibt, mit welcher eindeutig aufklärbar ist, ob eine Substanz biradikalisch ist, ermöglichen quantenchemische Untersuchungen die Bindungssituation näher zu beleuchten.

2.1 Experimentelle Befunde

Bei der Reaktion von Trichlorsilan (HSiCl_3) mit dem N-heterocyclischen Carben (NHC, L' : $:\text{C}[\text{N}(2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{CH}]_2$, **1**) entsteht das Vorläufermolekül L' : SiCl_2 (**2**).^[77] Dieser Komplex reagiert bei Raumtemperatur in THF bereitwillig mit dem cyclischen Alkylaminocarben (cAAC, L : $:\text{C}(\text{CH}_2)(\text{C}(\text{CH}_3)_2)_2\text{N-}2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$, **3**)^[85] zum dunkelblauen Silylen-Komplex $(\text{L}')_2\text{SiCl}_2$ (**4**), unter Bildung des Nebenprodukts L' : (**5**, Sche-

⁴⁷Die d-Orbitale von Zink (Elektronenkonfiguration $[\text{Ar}]3d^{10}4s^2$) sind vollständig gefüllt, die Elektronendichte ist deshalb kugelsymmetrisch. Zink kann deshalb eigentlich jede Koordinationszahl bedienen. Es akzeptiert die sonst eher unübliche Koordinationszahl 5, z. B. in $(\text{Terpyridinyl})\text{ZnCl}_2$, wesentlich häufiger als andere Metalle. Die beiden nach Zink benannten Strukturtypen Wurzit und Zinkblende repräsentieren die tetraedrische Koordination.



Schema 1. Synthese von $(\text{L}')_2\text{SiCl}_2$ (**4**) aus dem Vorläufer **2** und dem Liganden **3**.

ma 1).^[4] Die direkte Bildung von **5** aus den Edukten **1** und **3** konnte nicht beobachtet werden. Die Vermutung, dass **4** katalytische Aktivität zeigt, liegt daher nahe.⁴⁸

Der Silylen-Komplex **4** konnte in guten Ausbeuten kristallin erhalten werden. Dabei entstanden zwei Polymorphe, die sich lediglich in der Größe der Elementarzelle unterscheiden.^[4] Die dunkelblaue Färbung deutet auf einen geringen HOMO-LUMO-Abstand hin und gab Anlass, die Bindungssituation quantenchemisch zu beleuchten. Des Weiteren wurde durch SQUID-magnetische Messungen⁴⁹ gezeigt, dass eines der Polymorphe paramagnetisch ist. Durch EPR-Messungen⁵⁰ konnte außerdem eine schwache Kopplung der ungepaarten Elektronen nachgewiesen werden.

Der Silylen-Komplex **4** konnte mithilfe von KC_8 zum Siladicarben **6** reduziert werden (Schema 2). Die Verbindung kristallisiert in guten Ausbeuten in blau-schwarzen Nadeln.^[5] Auch hier deutet die Färbung auf einen geringen HOMO-LUMO-Abstand hin. Das EPR-Spektrum dieser Verbindung zeigte jedoch keine Resonanz, somit wird ein Singulett-Grundzustand von **6** erwartet.

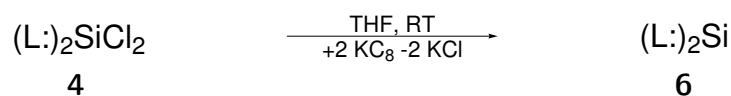
Durch eine ähnliche synthetische Route konnte von H. W. Roeskys Gruppe ein biradikaloider Zink-Komplex dargestellt werden (Schema 3).^[6]

⁴⁸Das Nebenprodukt **5** kann nur durch C-H-Aktivierung und C-C-Bindungsbildung entstehen. Im

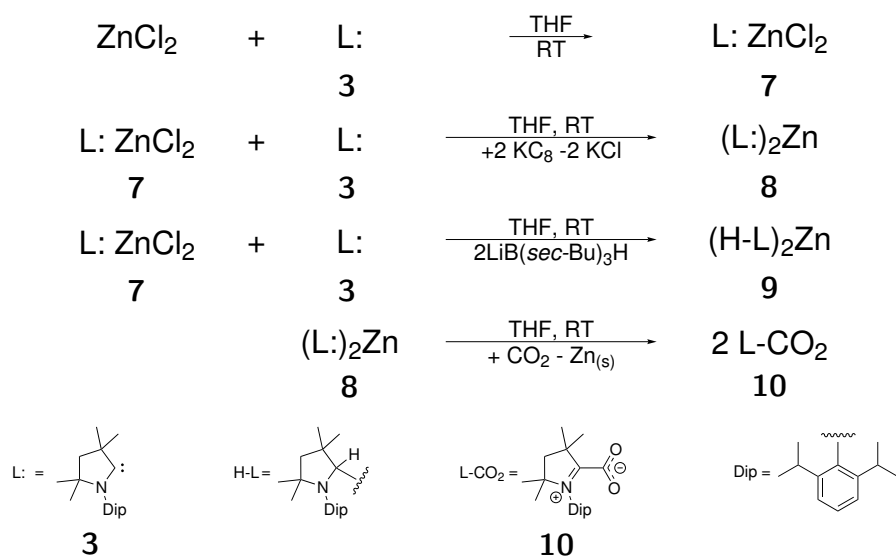
Rahmen der Fragestellung wurde dieses Verhalten von **5** nicht untersucht (Kap. 2.2, Ref. [4]).

⁴⁹engl., superconducting quantum interference device, supraleitende Quanteninterferenzeinheit

⁵⁰engl., electron paramagnetic resonance, Elektronenspinresonanz



Schema 2. Die Reduktion des Silylen-Komplexes **4** zum Siladicarben **6**.



Schema 3. Syntheserouten der Verbindungen **7** bis **10**.

Der cAAC-Ligand L: (**3**) wird zunächst mit Zinkdichlorid (ZnCl_2) versetzt und es bildet sich der Vorläuferkomplex L:ZnCl_2 (**7**). Durch anschließende Reduktion mit KC_8 bildet sich das Zinkdicarben $(\text{L:})_2\text{Zn}$ (**8**). In Lösung hat diese Verbindung eine tiefblaue Färbung und ein UV/Vis-Absorptionsmaximum bei 630 nm. Da das EPR-Spektrum kein Signal ausweist, kann von einem Singulett-Grundzustand ausgegangen werden.

Wird der Vorläuferkomplex **7** mit $\text{LiB}(\text{sec-Bu})_3\text{H}$ behandelt, bildet sich der farblose Komplex $(\text{H-L})_2\text{Zn}$ (**9**). Dieses Produkt entspricht der Hydrierung von **8**.

Das Zinkdicarben **8** ist in der Lage Kohlenstoffdioxid (CO_2) zu aktivieren; es bildet sich das farblose, zwitterionische Addukt **10** unter Abscheidung von elementarem Zink.⁵¹ Die Vermutung liegt nahe, dass durch den geringen HOMO-LUMO-Abstand, die Verbindung **8** bei Raumtemperatur leicht in den biradikalischen Zustand angeregt werden kann und so eine Aktivierung von CO_2 ermöglicht. Im Gegensatz dazu reagiert **9** auch bei höheren Temperaturen nicht mit Kohlenstoffdioxid.

2.2 Fragestellung

Im Mittelpunkt steht die Aufklärung der Bindungsverhältnisse der Verbindungen $(\text{L:})_2\text{SiCl}_2$ (**4**), $(\text{L:})_2\text{Si}$ (**6**) und $(\text{L:})_2\text{Zn}$ (**8**).

⁵¹Versetzt man das zwitterionische Addukt **10** mit ZnCl_2 , so reagiert es unter CO_2 -Entwicklung wieder zurück zu **7**.

Bei diesen Verbindungen fällt auf, dass für **4** besonders der biradikalische Charakter mit den in den Liganden lokalisierten Elektronen bevorzugt wird. In Verbindung **6** hat Silizium formal eine Oxidationsstufe von null. Es wird daher geprüft, ob diese Verbindung die Kriterien erfüllt um es als Silylon zu klassifizieren. Der Zink-Komplex **8** zeigt unerwartete katalytische Eigenschaften. Es wird hier geprüft, inwiefern eine biradikaloide Beschreibung zulässig ist.

2.3 Verwendete Methoden

Die Geometrieoptimierungen der Moleküle erfolgten ohne Symmetriestriktionen (C_1). Mit dem Programmpaket TURBOMOLE 6.3^[86–91] wurden die Dichtefunktionale BP86,^[42,43] B3LYP^[39,44,46,47] und PBE0^[48] zusammen mit Ahlrichs def2-SVP Basis-Satz^[51,54] verwendet. Die RI-Näherung mit den zugehörigen Hilfsbasen wurde angewendet.^[55,56,92,93] Dieses Niveau wird im Folgenden mit DFT/SVP abgekürzt, wobei DFT für das gewählte Funktional steht.

Mit dem Programmpaket Gaussian 09^[94b] wurde das Dichtefunktional M05-2X^[50] und die Multireferenzmethode CASSCF(2,2) zusammen mit Ahlrichs def2-SVP Basis-Satz verwendet. Diese Niveaus werden mit M05-2X/SVP und CAS/SVP abgekürzt.

Stationäre Punkte wurden auf dem Niveau BP86/SVP als Minima (Zahl der imaginären Frequenzen $i = 0$) charakterisiert, indem die Hesse-Matrix an diesen Punkten analytisch berechnet wurde.^[95–97]

Auf diesem Niveau wurden die Protonenaffinitäten der Verbindungen berechnet. Thermodynamische Korrekturen für die Enthalpie (ΔH°) wurden dafür bei einem Druck von 0.1013 MPa und einer Temperatur von 298.15 K abgeschätzt.⁵²

Verbesserte Energien der optimierten Geometrien wurden unter Verwendung der verschiedenen Dichtefunktionale durch Einzelpunktrechnungen mit Ahlrichs def2-TZVPP Basissatz ermittelt.^[52–54] Diese Niveaus werden mit DFT/TZVPP//SVP abgekürzt.

UV/Vis-Spektren wurden mit zeitabhängiger Dichtefunktionaltheorie (TDDFT) auf dem theoretischen Niveau TD-B3LYP/SVP oder TD-BP86/SVP berechnet.

⁵²Die Protonenaffinität (PA) eines Moleküls M ist definiert als die Differenz der Enthalpien der protonierten Form $H^\circ(HM^+)$ und der Summe aus unprotonierter Form $H^\circ(M)$ und Proton $H^\circ(H^+)$. Je größer sie ist, desto stärker bindet ein Proton an das Molekül.

$$PA = \Delta H^\circ(HM^+) = [H^\circ(H^+) + H^\circ(M)] - H^\circ(HM^+)$$

2.4 Das Biradikal (L:)₂SiCl₂

Das Dichloro-Silylen (L':)SiCl₂ (**2**) ist ein Donor-Akzeptor-Komplex, bei dem das freie Elektronen-Paar des N-heterocyclischen Carben (**1**) in ein leeres Orbital des Silizium koordiniert.^[77] Der NHC-Ligand agiert als Lewis-Base und stabilisiert die SiCl₂-Einheit, die neutral als freies Teilchen nicht auftritt (Abb. 1). Der Komplex kann wiederum selbst als Zwei-Elektronen- σ -Donor eingesetzt werden; das freie Elektronenpaar am Silizium wirkt als Lewis-Base.^[77d]

Die Berechnungen (M052X/TZVPP//SVP) der Molekülstruktur des Singulett-Zustandes von **2** sind in guter Übereinstimmung mit der experimentell ermittelten Struktur (Tab. 1). In der optimierten Triplett-Struktur ist der Si-C_c-Abstand deutlich kürzer (0.164 Å) als der experimentell bestimmte. Diese Struktur liegt 43.2 kcal mol⁻¹ energetisch höher als der Singulett-Zustand. Die Bindungsdissoziationsenergie (BDE) für die Donor-Akzeptor-Bindung des Singulett-Komplexes in die jeweiligen Singulett-Fragmente ist mit 40.5 kcal mol⁻¹ in vergleichbarer Größenordnung.

Die BDE der hypothetischen Verbindung (L':)₂SiCl₂ (**11**) in die jeweiligen Singulett-Fragmente ist mit 23.3 kcal mol⁻¹ pro Bindung wesentlich geringer. Bei der Reaktion von **11** mit einem weiteren NHC-Liganden **1** wären beide Bindungen insgesamt nur 8.1 kcal mol⁻¹ stärker. Dies kann nicht den Verlust an Entropie kompensieren und erklärt, warum diese Verbindung nicht beobachtet wird.

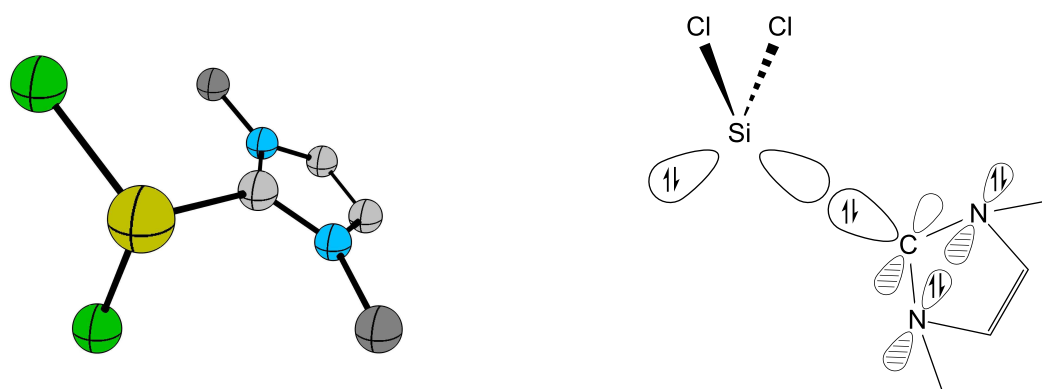


Abbildung 1. Links: Berechnete (M05-2X/SVP, Singulett) Molekülstruktur von (L':)SiCl₂ (**2**). Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden Wasserstoffatome nicht und von den Dip-Resten nur der Ipso-Kohlenstoff gezeigt. Die Atome sind dargestellt als ● Si, ● C_{dip}, ● C, ● N, ● Cl. Rechts: Schematische Darstellung der Bindungen in **2**, dargestellt sind zwei sp³-Hybridorbitallappen am Silizium und ein sp²-Hybridorbitallappen am Carben-Kohlenstoff. Die p-Orbitale an C_c, N, N' ragen 90° aus der Papierebene heraus.

Tabelle 1: Ausgewählte berechnete (M05-2X/SVP) und experimentell^a bestimmte Bindungslängen [Å] und Winkel [°] von (L':)SiCl₂ (**2**).

	Experiment ^a	Singulett	Triplett
d(Si - C)	1.985	2.037	1.829
d(Si - Cl)	2.174	2.209	2.151
d(Si - Cl')	2.159	2.179	2.091
d(C - N)	.	1.352	1.401
d(C - N')	.	1.348	1.403
∠(Cl - Si - Cl')	97.3	98.7	102.9
∠(C - Si - Cl)	98.8	88.8	119.8
∠(C - Si - Cl')	94.7	97.2	108.2

^a Ref. [77a]

Analog lässt sich die hypothetische Verbindung (L:)SiCl₂ (**12**) betrachten. Für dieses Molekül ist das Singulett 25.2 kcal mol⁻¹ günstiger in der Energie als der Triplett-Zustand. Die frei werdende Energie bei der Dissoziation in die Singulett-Fragmente SiCl₂ und **3** beträgt 42.5 kcal mol⁻¹. Das ist nur etwas mehr als die BDE von **2**, eine Bildung dieser Verbindung wird thermodynamisch kaum bevorzugt.

Eine andere Situation ergibt sich, wenn man die Reaktion von **2** mit zwei Äquivalenten des cAAC-Liganden **3** betrachtet. Es entsteht die Verbindung (L:)₂SiCl₂ (**4**), bei welcher der Triplett-Zustand 7.5 kcal mol⁻¹ günstiger ist als das Singulett (Abb. 2).

Die berechnete Struktur des Triplettts deckt sich sehr gut mit den experimentellen Daten (Tab. 2). Die Spindichteverteilung dieses Zustandes lässt erkennen, dass die

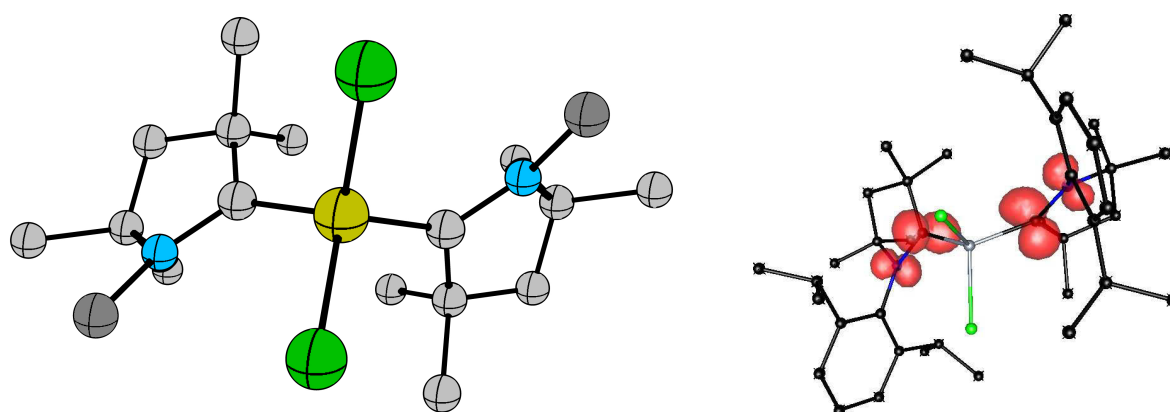


Abbildung 2. Links: Berechnete (M05-2X/SVP, Triplett) Molekülstruktur von (L:)₂SiCl₂ (**4**). Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden Wasserstoffatome nicht und von den Dip-Resten nur der Ipos-Kohlenstoff gezeigt. Die Atome sind dargestellt als ● Si, ● C_{dip}, ● C, ● N, ● Cl. Rechts: Spindichteverteilung von **4**, Wasserstoffe werden nicht gezeigt.

ungepaarten Elektronen nur an den Carben-Kohlenstoffen und deren benachbarten Stickstoff-Atomen lokalisiert sind (Abb.2).

In dem Komplex (L:)₂SiCl₂ teilen sich die Triplett-Zustände der Liganden **3** und des SiCl₂ die Elektronen (Abb. 3). In jeder der kovalenten Si-C_c-Bindungen stammt je ein Elektron aus den einfach besetzten sp²-C_c-Hybridorbitalen und den sp³-Si-Hybridorbitalen. Deshalb verbleibt an jedem Carben-Kohlenstoff ein ungepaartes Elektron in den p-Orbitalen. Da diese Orbitale mit den benachbarten, zweifachbesetzten Stickstoff-p-Orbitalen überlappen, geht auch Spindichte teilweise zu diesen Atomen über. Die ungepaarten Elektronen sind gleichzeitig auch für den Triplett-Zustand von **4** verantwortlich.

Die kovalenten Bindungen in **4** sind stärker und auch um 0.136 Å kürzer als die Donor-Akzeptor-Bindungen in **2**. Die sehr hohe Bindungsenergie der Si-C_c-Bindungen, je 113.6 kcal mol⁻¹, ist gleichzeitig auch die Triebkraft der Reaktion. Formal müssen die jeweiligen Fragmente von ihrem Singulett-Grundzustand in den Triplett-Zustand angeregt werden. Dafür sind 159.9 kcal mol⁻¹ notwendig. Dies wird durch die BDE von **4** vollständig kompensiert, und es bleibt eine Netto-Energiedifferenz von 67.3 kcal mol⁻¹. Das ist mehr als die BDE von (L:)SiCl₂ (**12**, 42.5 kcal mol⁻¹), weshalb der zweifach koordinierte Komplex im Triplett-Zustand thermodynamisch bevorzugt ist.

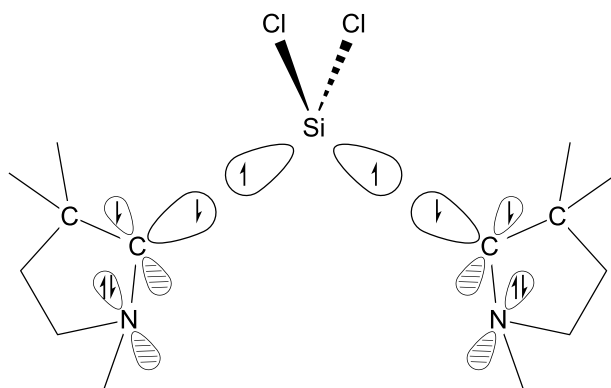


Abbildung 3. Schematische Darstellung der Bindungen in **4** (Triplett), dargestellt sind zwei sp³-Hybridorbitallappen am Silizium und je ein sp²-Hybridorbitallappen am Carben-Kohlenstoff. Die p-Orbitale an C_c und N ragen 90° aus der Papierebene heraus.

Tabelle 2: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°] von (L:)₂SiCl₂ (**4**). (M05-2X/SVP und experimentell^a bestimmt.)

	Exp. ^a	Sing.	Trip.	OSB ^b
d (Si - C)	1.845	1.860	1.849	1.858
d (Si - C')	1.848	1.861	1.849	1.858
d (Si - Cl)	2.066	2.105	2.109	2.101
d (Si - Cl')	2.069	2.104	2.109	2.101
d (C - N)	1.400	1.378	1.392	1.393
d (C' - N')	1.395	1.378	1.392	1.393
d (C - C')	3.246	3.326	3.186	3.262
\angle (Cl - Si - Cl')	105.5	105.9	102.2	104.9
\angle (C - Si - C')	123.0	126.8	118.8	122.8

^a Ref. [4] ^b offenschaliges Singulett Biradikal

Tabelle 3: Berechnete relative Energien (kcal mol⁻¹) von (L:)₂SiCl₂ (**4**). (DFT/TZVPP//SVP)

	Sing.	Trip.	OSB ^a
M05-2X	0.0	-7.5	-10.7
BP86	0.0	5.7	-0.3
B3LYP	0.0	-2.0	-5.5
PBE0	0.0	-4.1	-7.3

^a offenschaliges Sing. Biradikal

Der gleiche Grund lässt sich anführen für die Bildung des thermodynamisch stabileren **4** aus dem Vorläufer-Komplex **2** (BDE: 40.5 kcal mol⁻¹).

Die experimentellen Untersuchungen deuten darauf hin, dass sich zwei biradikalische Spezies von **4** bilden. Die Hauptkomponente ist ein offenschaliges Singulett, der kleinere Anteil das bereits besprochene Triplett. Das Bindungsmodell des Triplettts (Abb. 3) lässt sich auch auf ein Singulett-Biradikal anwenden. Der einzige Unterschied ist, dass die Spinausrichtung in beiden Liganden (an C_c) antiparallel ist. Durch den Bruch der Orbitalsymmetrie lässt sich ein solches Singulett-Biradikal berechnen.⁵³ Die Optimierung der Struktur ergab einen Zustand, welcher energetisch 10.7 kcal mol⁻¹ unter dem Singulett-Zustand angesiedelt ist. Dieser Zustand ist demnach 3.2 kcal mol⁻¹ stabiler als der Triplett-Zustand. Die berechnete Geometrie stimmt gut mit den experimentellen Daten überein (Tab. 2). Um Artefakte auszuschließen, sind verschiedene Dichtefunktionale eingesetzt worden (Tab. 3).

⁵³Die Orbitalsymmetrie wird gebrochen, wenn die Restriktion, dass sich in einem Raumorbital zwei Elektronen mit unterschiedlichem Spin befinden müssen, aufgehoben wird. Im Englischen wird dies auch als Broken Symmetry Ansatz bezeichnet. In diesem konkreten Fall wird eine Mischung von HOMO und LUMO erlaubt. Dadurch bilden sich an Atomzentren teilweise lokalisierte Orbitale, und Elektronen unterschiedlichen Spins können in unterschiedlichen Raumbereichen im Molekül angetroffen werden. Nachteil dieses Ansatzes: Die Gesamtwellenfunktion ist keine Eigenfunktion des Spin-Operators. Der beschriebene Zustand ist kein reiner Spinzustand und die Wellenfunktion ist daher physikalisch nicht (ganz) exakt. Für eine qualitative Aussage genügt die Näherung. Physikalisch sinnvolle Ergebnisse solcher Verbindungen erhält man jedoch nur mit Multireferenz-Verfahren.

Die qualitative Aussage der DFT-Methoden wird durch die Berechnung mit der Multiplizitätsmethode CAS/SVP gestützt. Die optimierte Wellenfunktion ist ein reiner Spinzustand und zeigt, dass ein biradikalischer Zustand vorliegt. Der Betrag des Koeffizienten der geschlossenschaligen Konfiguration ($b_2^0 = 0.84$) ist nur wenig größer als der Beitrag der offenschaligen Konfiguration ($b_1^1 = -0.54$). Der Koeffizient des zweifach angeregten Zustandes ist null ($b_0^2 = 0.00$), diese Konfiguration leistet daher keinen Beitrag (vgl. Gl. 58, Kap. 1.4, S. 18).

Aus den quantenchemischen Untersuchungen von (L:)2SiCl2 (**4**) lässt sich schlussfolgern, dass es sich um ein Biradikal handelt, in welchem die Spezies mit antiparallelen ausgerichteten Spins (offenschaliges Singulett) eine etwas geringere Energie besitzt als der Triplett-Zustand.

2.5 Ein stabiles Silylon (L:)2Si

Das biradikalische Silylen (L:)2SiCl2 (**4**) lässt sich zu einem luftstabilen Siladicarbon (L:)2Si (**6**) reduzieren. Das Silizium hat formal eine Oxidationsstufe von null und wird durch Donierung der Elektronenpaare zweier cAAC-Liganden **3** stabilisiert (Abb. 4). Es handelt sich demnach um einen Donor-Akzeptor-Komplex. Dieses Bindungsmotiv ist für Kohlenstoff bereits bekannt und wird als Carbon bezeichnet (Abb. 5).^[79] Analog dazu lässt sich für Silizium, ein schweres Homologes des Kohlenstoffs, ein Silylon formulieren.

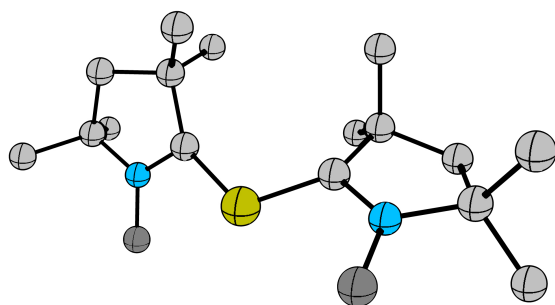


Abbildung 4. Berechnete (M05-2X/SVP) Struktur von (L:)2Si (**6**). Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden Wasserstoffatome nicht und von den Dip-Resten nur der Ipsi-Kohlenstoff gezeigt. Die Atome sind dargestellt als Si (gelb), C_{dip} (grau), C (hellgrau), N (blau).

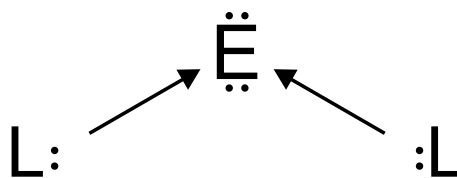


Abbildung 5. Schematische Darstellung der Struktur eines Carbons ($E = \text{C}$) bzw. Silylons ($E = \text{Si}$).

Tabelle 4: Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und Winkel [$^\circ$] von $(\text{L:})_2\text{Si}$ (**6**). (M05-2X/SVP und experimentell^a bestimmt.)

	Exp. ^a	Singulett	Triplett	offens. Sing. ^a
$d(\text{Si} - \text{C})$	1.842	1.850	1.877	1.854
$d(\text{Si} - \text{C}')$	1.841	1.849	1.886	1.852
$d(\text{C} - \text{N})$	1.378	1.367	1.398	1.370
$d(\text{C}' - \text{N}')$	1.378	1.368	1.378	1.371
$d(\text{C} - \text{C}')$	3.152	3.169	3.188	3.170
$\angle(\text{C} - \text{Si} - \text{C}')$	117.7	117.9	115.8	117.6

^a Ref.[5] ^b offenschaliges Singulett Biradikal

Die optimierten Strukturen des Singulett-Zustandes der Verbindung **6** stimmen mit den experimentellen Daten sehr gut überein (Tab. 4). Diese Struktur liegt energetisch etwa $17.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ niedriger als die optimierte Geometrie im Triplett-Zustand (M05-2X/TZVPP//SVP). Die Vorläufer-Verbindung **4** weist stark lokalisierte Elektronen in den cAAC-Liganden auf, die diese Verbindung zu einem Singulett-Biradikal machte. Auch in **6** wird ein kleiner HOMO-LUMO-Abstand erwartet. Die Berechnung eines biradikalischen Singulett-Zustandes mit dem Broken Symmetry Ansatz ergab eine Struktur, die eine ähnliche Energie aufweist wie das Singulett (Tab. 5).⁵⁴ Diese Ergebnisse stützen die Beobachtungen der EPR-Untersuchung, die keine Resonanz zeigen und demnach auf einen Singulett-Grundzustand schließen lassen.

Auf Basis der optimierten Singulett-Geometrie (M05-2X/SVP) ist eine Multireferenz-Wellenfunktion mit CAS/SVP erstellt worden. Diese stützt im Wesentlichen die ermittelten Ergebnisse der Dichtefunktionalmethoden, denn der Koeffizient der geschlossenen

⁵⁴Für das Dichtefunktional B3LYP konnte keine Wellenfunktion des offenschaligen Singulett gefunden werden. Im Falle von PBE0 waren die Energien der Singulett-Zustände identisch, und es zeigte sich keine Differenz in der Spindichteverteilung.

Tabelle 5: Berechnete relative Energien (kcal mol^{-1}) von $(\text{L:})_2\text{Si}$ (**6**). (DFT/TZVPP//SVP)

	Singulett	Triplett	offens. Sing. ^a
M05-2X	0.0	17.2	-0.2
BP86	0.0	21.6	-0.1
B3LYP ^b	0.0	17.6	- ^c
PBE0 ^b	0.0	17.6	0.0 ^d

^a offenschaliges Singulett Biradikal ^b Einzelpunktrechnungen auf die optimierten Geometrien von M05-2X/SVP ^c Keine Konvergenz der Wellenfunktion ^d Identisch zum Singulett.

schaligen Singulett-Konfiguration ist mit $b_0^2 = 0.96$ nahezu eins. Allerdings trägt auch die einfach angeregte biradikalische Konfiguration Φ_1^1 einen signifikanten Beitrag zur Wellenfunktion bei ($b_1^1 = -0.28$). Wie schon bei **4** beeinflusst die zweifach angeregte Konfiguration die Wellenfunktion nicht. Demzufolge ist der Grundzustand von **6** ein geschlossenschaliges Singulett, das einen nicht zu vernachlässigenden Anteil eines geringfügig angeregten Zustandes aufweist. Diese Ergebnisse lassen den Schluss zu, dass die Verbindung einen biradikaloiden Charakter besitzt.

Es lässt sich weiterhin daraus folgern, dass **6** eine kleine elektronische Anregungsenergie hat. Dies korreliert auch mit dem sehr kleinen HOMO-LUMO-Abstand (1.1 eV). Berechnungen auf dem Niveau TD-B3LYP/SVP ergeben eine erste Anregung bei 550 nm mit einer Amplitude von 0.157. Diese Bande beschreibt hauptsächlich die Anregung aus dem HOMO in das LUMO. Eine zweite etwas schwächere Anregung (0.066) wird durch die Bande bei 543 nm beschrieben. In diesem Fall erfolgt der Übergang aus dem zweithöchstbesetzten Orbital (HOMO-1) in das LUMO (Abb. 6). Die berechneten Ergebnisse sind in akzeptabler Übereinstimmung mit den experimentell beobachteten Banden bei 611 nm und 570 nm.^[5] Sie erklären weiterhin die blaue Färbung der Verbindung.

Die beiden höchst-besetzten Orbitale von **6** (HOMO, HOMO-1) zeigen typische Merkmale eines Silylons.^[79] Das zweithöchstbesetzte Orbital (HOMO-1) hat σ -Symmetrie und enthält ein freies Elektronenpaar am Silizium (Abb. 6a). Das HOMO ist ein π -artiges Orbital mit dem größten Koeffizienten am Silizium. Es hat zudem einen signifikanten Si-C_c-Bindungsanteil (Abb. 6b). Dieser lässt sich durch π -Rückdonierung in die leeren p-Orbitale der beiden Kohlenstoffe in den Liganden **3** erklären. Es lässt sich

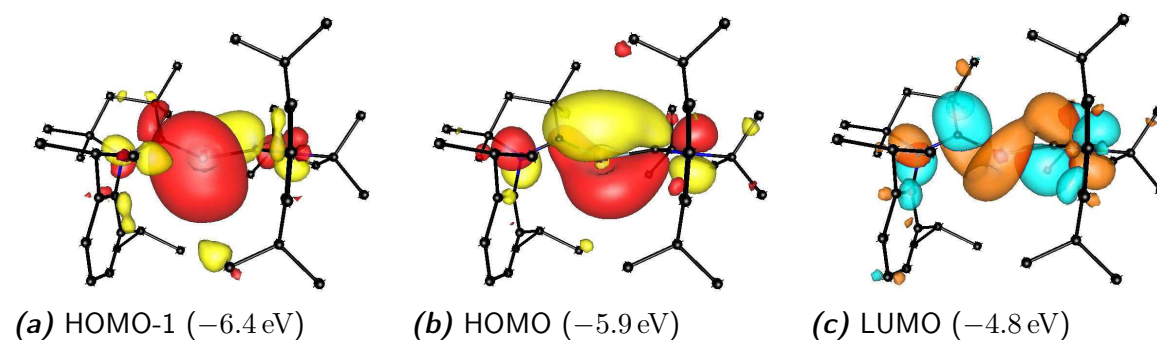
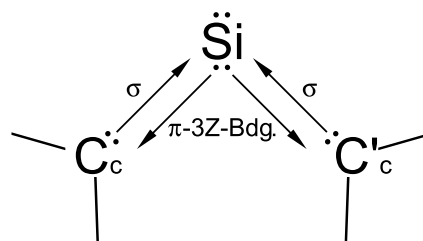


Abbildung 6. Darstellung der höchsten zwei besetzten und des niedrigsten unbesetzten Orbitale (M05-2X/TZVPP//SVP) der Verbindung (L:)₂Si (**6**).

Tabelle 6: NBO-Analyse (M05-2X/SVP) der Carben-Kohlenstoffe und des Siliziums in (L:)₂Si (**6**).

Typ ^a	Atome	Bes. ^b	Zusammensetzung
Bdg.	Si-C _c	1.95	22% Si 78% C _c
Bdg.	Si-C' _c	1.95	22% Si 78% C' _c
EP	Si	1.68	100% Si
3Z-Bdg.	C _c -Si-C' _c	1.94	40% Si 30% C _c 30% C' _c

^a Bdg.: Bindung; EP: freies Elektronenpaar; 3Z-Bdg.: 3-Zentren-2-Elektronen-Bindung. ^b Besetzungszahl

**Abbildung 7.** Schematische Darstellung der Bindungsverhältnisse in (L:)₂Si (**6**).

beobachten, dass die Si-C_c-Bindungslängen etwas kürzer sind (1.849 bzw. 1.850 Å) als die der Vorläufer-Verbindung (L':)SiCl₂ (**2**, 1.869 Å), da NHC-Liganden schlechtere π-Akzeptoren als cAAC-Liganden sind.^[85] Dies liegt daran, dass der Carben-Kohlenstoff in den NHC-Liganden von zwei Stickstoffatomen flankiert wird. Die N-C-π-Donorstärke ist in diesen Liganden ausgeprägter als in **3**, da hier der Kohlenstoff nur ein Stickstoffatom zum Nachbarn besitzt.

Die NBO-Analyse mit erlaubten Drei-Zentren-Bindungen von **6** unterstützt dieses Bindungsbild (Tab. 6). Diese Analyse beschreibt zwei stark zu den Carben-Kohlenstoffen hin polarisierte Bindungen, die als Donor-Akzeptor-Bindungen interpretiert werden können. Am Silizium ist ein freies σ-artiges Elektronenpaar lokalisiert. Die Drei-Zentren-Zwei-Elektronen-Bindung C_c-Si-C'_c beschreibt die π-Rückdonierung. Sie hat den größten Anteil am Silizium (40%) und kleinere Anteile an den Carben-Kohlenstoffen (je 30%). Die bestmögliche Beschreibung der Bindungsverhältnisse ist in Abbildung 7 dargestellt.

Ein weiteres Merkmal von Tertylonen ist, dass sie aufgrund der zwei freien Elektronenpaare auch als zweifache Lewis-Base agieren können. Dies spiegelt sich vor allem in den Protonenaffinitäten wider. Die berechneten (BP86/SVP) Werte von **6** betragen PA(1) = 272.2 kcal mol⁻¹ und PA(2) = 186.7 kcal mol⁻¹. Der besonders hohe Wert der zweiten PA stützt die Annahme, dass es sich bei **6** um ein Silylon handelt.

Zum Vergleich: Das Modell-Silylen Si(CH₃)₂ hat eine Protonenaffinität von PA(1) = 224.1 kcal mol⁻¹. Ein zweites Proton bindet nicht mehr an das Silizium, sondern an eine der beiden Methylgruppen (PA(2) = 151.1 kcal mol⁻¹). Auch ist der C-Si-C-Bindungswinkel mit 91.1° deutlich spitzer als in Verbindung **6** (117.9°). Zudem be-

stätigen NPA-Ladungen, dass die Elektronendichte am Silizium im Falle von **6** mit $q(\text{Si}) = 0.55 e$ etwas höher ist als im Modell-Silylen ($q(\text{Si}) = 0.91 e$). Diese Argumente sprechen dafür, dass es sich bei der Verbindung (L:)₂Si (**6**) nicht um ein Silylen, sondern um ein Silylon handelt.

2.6 Ein stabiler Zink-Komplex (L:)₂Zn

Bei der Reaktion des cyclo-Alkylaminocarbens **3** (cAAC) mit Zinkdichlorid (ZnCl₂) entsteht der Vorläuferkomplex (L:)ZnCl₂ (**7**).⁵⁵ Dieser reagiert unter reduktiven Bedingungen weiter zum Zink-Dicarbon-Komplex (L:)₂Zn (**8**). Da dieser Komplex keine Resonanz zeigt im EPR-Spektrum ist von einem Singulett-Zustand auszugehen.

Die blaue Färbung von **8** suggeriert einen kleinen HOMO-LUMO-Abstand. Daher ist neben dem geschlossenschaligen Singulett und dem Triplett auch die Struktur des offenschaligen Singuletts berechnet worden. Die optimierten Geometrien sind in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Daten (Abb. 8, Tab. 7). Die Berechnungen (M05-2X/TZVPP//SVP) sagen vorher, dass der Triplett-Zustand 7.2 kcal mol⁻¹ stabiler ist als das geschlossenschalige Singulett. Das offenschalige Singulett-Biradikal ist nochmals 4.1 kcal mol⁻¹ stabiler als das Triplett (Tab. 8). Diese Ergebnisse sind kon-

⁵⁵Dieser Komplex wurde mithilfe von NMR-Spektroskopie charakterisiert, eine Kristallstruktur liegt nicht vor. Das Hauptaugenmerk der quantenchemischen Untersuchungen liegt auf dem biradikaloiden Zink-Komplex **8**. Der Vorläuferkomplex wurde daher quantenchemisch nicht weiter untersucht.

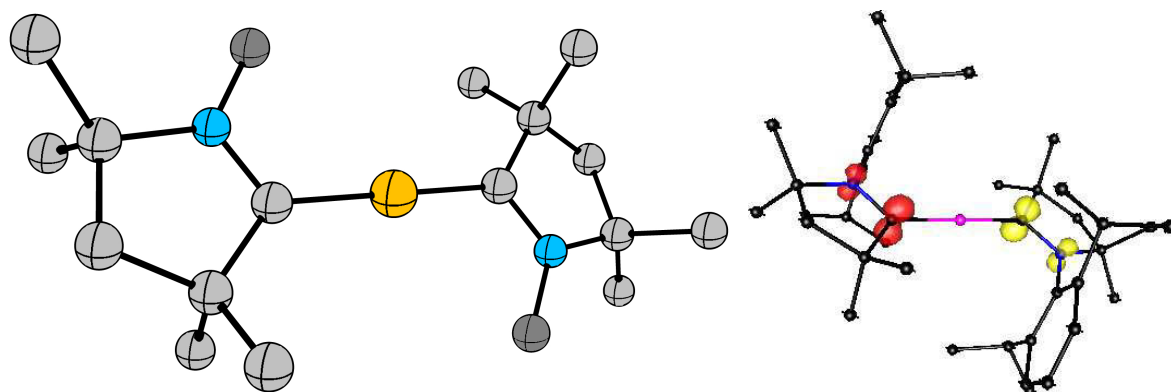


Abbildung 8. Links: Berechnete (M05-2X/SVP, Singulett) Molekülstruktur von (L:)₂Zn (**8**). Aus Gründen der Ubbersichtlichkeit werden Wasserstoffatome nicht und von den Dip-Resten nur der Ipso-Kohlenstoff gezeigt. Die Atome sind dargestellt als Zn (gelb), C_{dip} (grau), C (hellgrau), N (blau), Cl (grün). Rechts: Spindichteverteilung von **8**, Wasserstoffatome werden nicht gezeigt.

Tabelle 7: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°] von (L:)₂Zn (**8**). (M05-2X/SVP und experimentell^a bestimmt.)

	Exp. ^a	Sing.	Trip.	OSB ^b
d(Zn - C)	1.903	1.900	1.931	1.924
d(Zn - C')	1.903	1.900	1.933	1.924
d(C - N)	1.383	1.364	1.388	1.385
d(C' - N')	1.383	1.364	1.389	1.385
d(C - C')	3.805	3.799	3.864	3.849
∠(C - Zn - C')	180.0	180.0	178.7	180.0

^a Ref.[6] ^b offenschaliges Singulett Biradikal

Tabelle 8: Berechnete relative Energien (kcal mol⁻¹) von (L:)₂Zn (**8**). (DFT/TZVPP//SVP)

	Sing.	Trip.	OSB ^a
M05-2X	0.0	-7.2	-11.3
BP86	0.0	6.9	-0.1
B3LYP	0.0	-0.3	-4.7
PBE0	0.0	-2.4	-6.6

^a offenschaliges Sing. Biradikal

sistent unter den Funktionalen M05-2X, B3LYP und PBE0.⁵⁶ Auffällig ist, dass die Spindichte, wie auch in (L:)₂SiCl₂ (**4**), hauptsächlich in den Liganden lokalisiert ist.

Die Berechnungen (CAS/SVP) mit einer Multireferenz-Wellenfunktion stützen diese Ergebnisse. So trägt die geschlossenschalige Konfiguration mit $b_2^0 = 0.81$ und die offenschalige, einfach angeregte Konfiguration mit $b_1^1 = -0.59$ zur Wellenfunktion bei. Die geschlossenschalige Φ_0^2 Determinante hat keinen signifikanten Einfluss.

Es ist daher auch anzunehmen, dass **8** eine kleine elektronische Anregungsenergie hat. Berechnungen auf dem Niveau TD-BP86/SVP ergeben eine Absorptionsenergie bei 599 nm (Amplitude 0.29). Bei dieser erfolgt die Anregung hauptsächlich aus dem HOMO in das LUMO. Dieses Signal ist in akzeptabler Übereinstimmung mit dem experimentellen Ergebnis (630 nm). Der auf diesem Niveau berechnete HOMO-LUMO-

⁵⁶Eine Ausnahme bildet BP86: Das Singulett ist 6.9 kcal mol⁻¹ stabiler als das Triplett. Das offenschalige Singulett-Biradikal ist nur 0.1 kcal mol⁻¹ stabiler als das Singulett. Diese Ausnahme ist auch schon bei (L:)₂SiCl₂ (**4**) aufgetreten, vgl. Tabelle 3.

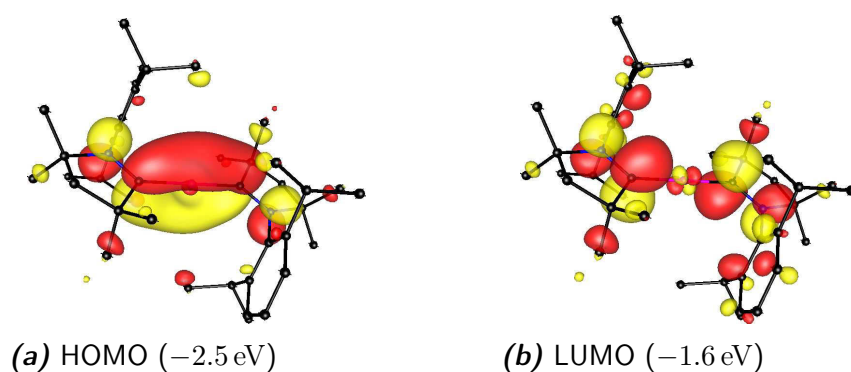
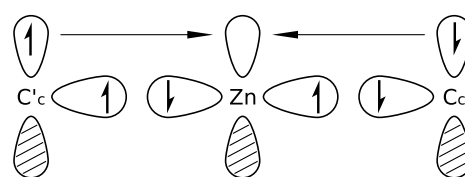
**Abbildung 9.** Darstellungen des höchsten besetzten und des niedrigsten unbesetzten Orbital (BP86/TZVPP//SVP) der Verbindung (L:)₂Zn (**8**).

Tabelle 9: NBO-Analyse (M05-2X/SVP) der Carben-Kohlenstoffe und des Zinks in (L:)₂Zn (**8**).

Typ ^a	Atome	Bes. ^b	Zusammensetzung
Bdg.	Zn-C _c	1.88	10% Zn 90% C _c
Bdg.	Zn-C' _c	1.88	10% Zn 90% C' _c
3Z-Bdg.	C _c -Zn-C' _c	0.94 α	7% Zn 2% C _c 91% C' _c
3Z-Bdg.	C _c -Zn-C' _c	0.94 β	7% Zn 91% C _c 2% C' _c

^a Bdg.: Bindung, EP: freies Elektronenpaar, 3Z-Bdg.: 3-Zentren-1-Elektronen-Bindung, ^b Besetzungszahl

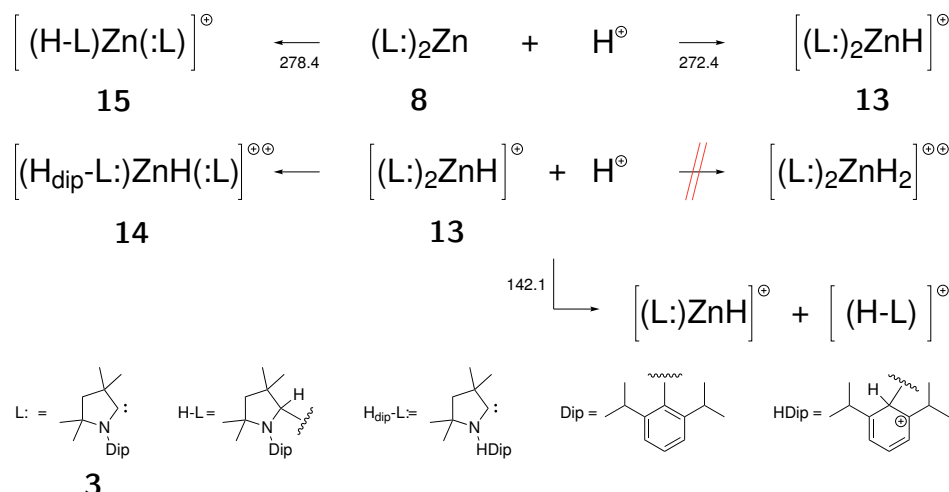
**Abbildung 10.** Schematische Darstellung der Bindungsverhältnisse in (L:)₂Zn (**8**). Die σ -Orbitale am Zink stellen je einen sp -Hybridorbitallappen dar.

Abstand ist mit 0.8 eV bemerkenswert klein. Die quantenchemischen Untersuchungen belegen die experimentellen Befunde, dass der Grundzustand ein leicht anregbares Singulett ist.

Mit NBO-Analysen lässt sich die Bindungssituation zwischen Zink und den Carben-Kohlenstoffen in **8** näher beleuchten (Tab. 9). Es ist möglich, diese Verbindung als Donor-Akzeptor-Komplex zu betrachten, formal erhalten dann die cAAC-Liganden **3** eine negative Ladung, und Zink ist zweifach positiv geladen. Es ist aber davon auszugehen, dass **8** aus neutralen Fragmenten aufgebaut ist. Zwangsläufig entstehen dadurch kovalente Zn-C-Bindungen (Abb. 10).⁵⁷

Die Zn-C- σ -Bindungen sind stark zum Kohlenstoff hin polarisiert (10% Zn, 90% C_c). Im Bild der gebrochenen Orbitalsymmetrie ergeben sich je eine 3-Zentren-1-Elektronen-Bindung für α - und β -Spin. Diese sind jeweils zu unterschiedlichen Carbenkohlenstoffen hin polarisiert. Zink erhält gleiche Anteile an α - und β -Spindichte. Die π -Orbitale an den Carben-Kohlenstoffen können, wie auch bei (L:)₂SiCl₂ beobachtet, mit den freien Elektronenpaaren am Stickstoff wechselwirken. Daher ist Spindichte nur in den Liganden zu finden. Da das HOMO ein Orbital mit π -Symmetrie ist, ist die Verwendung der angeregten Triplett-Zustände als Referenz für die Liganden **3** gerechtfertigt. Die Bindungsdissoziationsenergie für **8** in Singulett-Zink und Triplett-Liganden beträgt 136.2 kcal mol⁻¹. Betrachtet man die formale Anregung der Liganden ($2 \times 49.9 \text{ kcal mol}^{-1} = 99.8 \text{ kcal mol}^{-1}$), bleibt ein Netto-Energiegewinn von 36.4 kcal mol⁻¹.

⁵⁷Mit beiden Betrachtungsweisen ergibt sich ein ähnliches Bindungsbild. Sie unterscheiden sich lediglich durch den Blickwinkel, ob es eine ionische Bindung mit kovalenten Anteilen ist oder eine kovalente Bindung mit ionischen Bindungsanteilen.



Schema 4. Reaktionen von $(\text{L:})_2\text{Zn}$ mit Protonen. Die Werte an den Reaktionspfeilen geben die berechneten (BP86/SVP) Protonenaffinitäten (PA) in kcal mol^{-1} an.

Dieser ist etwas größer als die Dissoziation des Singulett-**8** in die jeweiligen Singulett-Fragmente ($25.1 \text{ kcal mol}^{-1}$).

Ein weiteres Indiz für die Bindungssituation in **8** ist die Reaktivität gegenüber Protonen. Das erste Proton reagiert bereitwillig mit der Verbindung, die Protonenaffinität am Carben-Kohlenstoff ist mit $278.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ nur marginal größer als am Zink selbst ($272.4 \text{ kcal mol}^{-1}$).

Ausgehend von $[(\text{L:})_2\text{ZnH}]^+$ (**13**) ist es nicht möglich, ein zweites Proton am Zink zu binden. Bei dieser Reaktion kommt es entweder zur Fragmentierung oder zur Protonierung eines Dip-Restes der Liganden ($[(\text{H}_{\text{dip-L:}}\text{ZnH}(\text{:L}))]^+$, **14**, $\text{PA}(2) = 142.1 \text{ kcal mol}^{-1}$, Schema). Bietet man dem zweiten Carben-Kohlenstoff in $[(\text{H-L})\text{Zn}(\text{:L})]^+$ (**15**) auch ein Proton an, so fragmentiert dieser Komplex in zwei $[(\text{H-L})]^+$ und Zink.⁵⁸

Im Gegensatz dazu ist die Hydrierung ($+\text{H}_2$) von **8** zu $(\text{H-L})_2\text{Zn}$ (**9**) eine exergonische Reaktion ($-36.7 \text{ kcal mol}^{-1}$). Die $\text{C}_c\text{-N}$ -Bindungslänge nimmt von **8** (1.392 \AA) zu **9** (1.472 \AA) etwas zu, während die Wiberg Bindungsordnung von 1.15 nach 0.98 abnimmt. Dies ist ein Indikator dafür, dass die π -artige Wechselwirkung zwischen dem freien Elektronenpaar des Stickstoffs zum Carben-Kohlenstoff nicht mehr möglich ist. Die optimierten (BP86/SVP) Strukturparameter von **9** stimmen gut mit den experimentellen Daten überein.

⁵⁸Die Fragmentierungsreaktionen sind nicht weiter untersucht worden.

2.7 Zusammenfassung und Ausblick

Erstmals konnte aus einem Singulett-Silylen $(L':)SiCl_2$ (**2**), basierend auf einem N-heterozyklischen Carben (**1**), ein stabiles Biradikal $(L:)_2SiCl_2$ (**4**) unter Verwendung eines cyclo-Alkylaminocarbens (**3**) synthetisiert werden. Die quantenchemischen Untersuchungen zeigen, dass es sich bei **2** um eine Donor-Akzeptor- C_c -Si-Bindung handelt. Dagegen handelt es sich bei den C_c -Si-Bindungen in **4** um kovalente Elektronenpaarbindungen, bei welchen je ein Elektron vom Carben-Kohlenstoff und eines von Silizium stammt. Der biradikalische Charakter entsteht durch die verbleibenden ungepaarten Elektronen in den Liganden. Deren Spins können parallel (Triplett) oder antiparallel (offenschaliges Singulett) ausgerichtet sein, wobei das letztgenannte etwas stabiler ist.

Das beschriebene Bindungsmodell eröffnet einen einfachen Zugang zu weiteren biradikalischen Spezies des Typs $(L^x:)_2EX_2$.

Aus **4** konnte unter reduktiven Bedingungen das Silylon $(L:)_2Si$ (**6**) dargestellt werden. Hier liegt das erste Beispiel einer Verbindung vor, die von Carben-Liganden stabilisiertes Silizium in der formalen Oxidationsstufe null enthält. Die quantenchemischen Berechnungen zeigen, dass es sich bei dieser Verbindung um einen Donor-Akzeptor-Komplex handelt, dessen Grundzustand ein geschlossenschaliges Singulett ist. Durch einen kleinen HOMO-LUMO-Abstand lässt sich das Molekül jedoch leicht zu einem Biradikal anregen. Die Berechnungen auf dem Multireferenz-Niveau CAS/SVP zeigen, dass ein signifikanter Beitrag eines einfachangeregten Zustandes in der Wellenfunktion vorhanden ist. Die Form der beiden höchst-besetzten Molekülorbitale, als auch die hohen Protonenaffinitäten am Silizium beweisen, dass es sich bei **6** unzweifelhaft um ein Silylon handelt.

Die schweren Homologen der Carbene sind bislang kaum erforscht und stellen daher ein neues Gebiet der Forschung dar. Zuletzt gelang es der Arbeitsgruppe von M. Driess, ein Germylon zu synthetisieren.^[98]

Zweifach koordinierte, biradikalische Verbindungen des Zink sind bislang nicht bekannt gewesen. Experimentell konnte der biradikalische Charakter von $(L:)_2Zn$ (**8**) durch den Vergleich mit dem nicht-radikalischen, hydrierten Derivat $(H-L)_2Zn$ (**9**) nachgewiesen werden. Die C_c -Zn-Bindungslängen in **8** sind kürzer als in **9**, der erstgenannte Komplex ist farbig, während das hydrierte Derivat farblos ist. Diese Ergebnisse werden

durch quantenchemische Berechnungen gestützt. Die C_c-Zn-Bindungen in **8** können als stark zum Kohlenstoff polarisierte, kovalente Bindungen beschrieben werden. Dadurch ergeben sich ungepaarte Elektronen am Liganden, welche antiferromagnetisch koppeln. Multireferenzrechnungen (CAS/SVP) zeigen, dass die Grundzustandswellenfunktion zu fast gleichen Teilen aus geschlossen- und offenschaligem Singulett besteht.

Diese Verbindung ist in der Lage Kohlenstoffdioxid (CO₂) zu aktivieren. Eine solche Reaktivität kann auf die biradikalische Natur der Substanz zurückgeführt werden. Sie bietet also vielseitige Einsetzmöglichkeiten in der chemischen Katalyse. Weitere Untersuchungen zu diesem Themengebiet werden derzeit in der Arbeitsgruppe von H. W. Roesky durchgeführt. Die quantenchemische Beschreibung des Katalysezyklus und die mechanistische Betrachtung der CO₂-Aktivierung werden von der Arbeitsgruppe von G. Frenking fortgesetzt.

3 Pincer-Komplexe von Elementen der 2. und 4. Gruppe

In den späten 1970er Jahren sind von C. Moulton und B. Shaw die ersten Komplexe, die einen Pincer-Liganden enthalten, isoliert worden.^[99] Ein kurzer Überblick über die seitdem synthetisierten Verbindungen wird in diesem Kapitel gegeben. Für eine ausführliche Darstellung und Diskussion wird auf das von D. Morales-Morales und C. Jensen herausgegebene Buch verwiesen.^[100]

Pincer-Liganden sind tridentate, chelatisierende Verbindungen.^[1] Sie bilden vorwiegend mit Übergangsmetallen Komplexe, in denen die drei benachbarten Koordinationsstellen eine coplanare Ausrichtung einnehmen. Pincer-Komplexe zeichnen eine hohe thermische Stabilität aus, welche auf die geometrische Starrheit des Moleküls zurückgeführt werden kann.

Die Benennung von Pincer-Liganden erfolgt nach den donierenden Atomen. Ein PCP-Pincer-Ligand enthält Phosphor, Kohlenstoff und Phosphor als Koordinationsstellen im Rückgrat. Andere Kombinationen, z. B. PNP-, NCN- und SCS-Gerüste kommen weniger häufig vor (Abbildung 11). Auch asymmetrische Liganden sind bekannt, z. B. die von D. Milstein dargestellten PNN- und PNS-Ruthenium-Pincer-Katalysatoren.^[101,102] Erst im Jahr 2012 ist ein PNF-Palladium-Komplex synthetisiert worden.^[103]

Die Arbeitsgruppe um R. Cavell hat Pincer-Verbindungen des in Abbildung 11 (a)

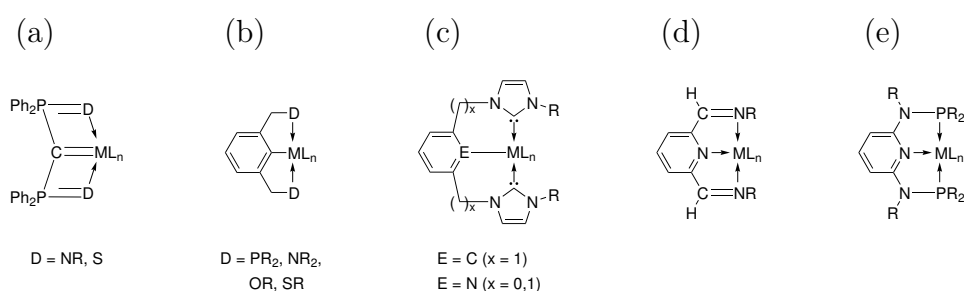


Abbildung 11. Schematische Darstellung verschiedener Pincer-Komplexe.

dargestellten Typs synthetisiert. Die Liganden sind am Rückgrat deprotonierte Bis-(iminophosphorano)-methan-Verbindungen (Methandiide, $D = NR$).^[104] Die Metall-Kohlenstoff-Bindung wird durch zwei Iminophosphoran-Gruppen chelatisierend eingeraht. Ähnliche Komplexe, dargestellt von P. Le Flochs Gruppe enthalten Thiophosphinoyl-Gruppen ($D = S$).^[105]

Ein anderes häufiges Strukturmotiv ist ein aromatisches Ringsystem im Liganden-Rückgrat (Abbildung 11 b), welches die coplanare Ausrichtung der Koordinationsstellen fördert. Es werden als donierende Lewis-Basen verschiedene Substituenten eingesetzt, beispielsweise Amin- oder Phosphin- und Ether- oder Thioether-Gruppen.^[106]

Auch N-heterocyclische Carbene können als Donoren in den Pincer-Armen eingesetzt werden (Abbildung 11 c). Besteht das Rückgrat aus einem Pyridin-Ring, wird ein CNC-Bindungsmotiv geliefert; ein deprotonierter Phenyl-Ring ergibt einen CCC-Pincer-Liganden.^[107]

Einer der einfachsten tridentaten Pyridin-basierten Liganden ist das als Terpyridin bekannte 2,6-Bis-(2-pyridyl)-pyridin.^[108] Aus diesem lassen sich weitere NNN-Pincer-Komplexe ableiten, indem die Pyridyl-Arme durch Imin-Funktionalitäten ersetzt werden (Abbildung 11 d).^[109b] Ähnliche Verbindungen auf Basis von Bis-(phosphino-amino)-pyridin liefern ein PNP-Motiv.^[109]

Häufig finden diese Pincer-Liganden in Komplexen mit elektronenreichen Übergangsmetallen, z. B. Eisen, Nickel, Rhodium, Iridium, Palladium und Platin, als Katalysatoren eine sehr breite Anwendung. Neben den Donor-Akzeptor-Bindungen der Pincer-Arme ist ein zentrales Bindungsmotiv die σ -Bindung der mittleren Koordinationsstelle des Liganden, in Kombination mit einer π -Rückbindung. Beispiele für die Anwendung sind Aktivierung von Kohlenstoffdioxid,^[110] Sonogashirai-Kreuzkupplung,^[103] Kupplung von Alkoholen und Aminen,^[111] intramolekulare Hydroaminierung,^[112] Olefin-Polymerisation,^[109b] Aktivierung von Stickstoff^[113] und weitere.⁵⁹

Eine wesentlich kleinere Verbindungsklasse sind Pincer-Komplexe der elektronenarmen Metalle, wie Titan, Zirkon und Hafnium, welche von der Arbeitsgruppe um R. Cavell dargestellt wurden.^[104] Seit 2006 sind von der Arbeitsgruppe von S. Harder auch Verbindungen der schweren Erdalkali-Metalle Calcium und Barium hinzugekom-

⁵⁹Diese Liste erhebt keinen Anspruch auf Vollständigkeit, es werden ausschließlich illustrative Publikationen aufgeführt.

men.^[117] Die stabilsten Oxidationsstufen dieser Elemente sind +**IV** (Ti, Zr, Hf) bzw. +**II** (Ca, Ba). Die Valenzschale dieser Elemente ist leer und eine π -Rückbindung ausgeschlossen.

Der Kohlenstoff der zentralen Bindung, in dem in Abb. 11 (a) dargestellten Strukturmotiv, wird häufig als Carben klassifiziert.⁶⁰ Carbene sind niedervalente, neutrale Spezies mit freien π -Valenzorbitalen und daher sehr gute π -Elektronen-Akzeptoren. In den von R. Cavells Gruppe dargestellten Komplexen wurden die Liganden zweifach deprotoniert. Dadurch wird eine divalente Kohlenstoffverbindung, welche zwei freie Elektronenpaare trägt, erhalten. Das Bindungsmotiv könnte dieser Überlegung zufolge eher dem eines Carbons entsprechen, da es als Doppel-Donor auftreten kann.^[79]

3.1 Fragestellung und Motivation

Im Fokus dieses Kapitels stehen die von der Arbeitsgruppe von R. Cavell synthetisierten Pincer-Komplexe von Elementen der vierten Gruppe. Analog werden die von der Arbeitsgruppe um S. Harder dargestellten Verbindungen der schweren Elemente der zweiten Gruppe betrachtet.

Um die Bindungssituation in diesen Komplexen näher zu beleuchten, helfen quantenchemische Untersuchungen, zunächst von den (deprotonierten) Liganden und anschließend von den Komplexen. Es soll herausgearbeitet werden, ob es sich um Carben- oder Carbon-Komplexe handelt, eine Mischung aus beiden, oder eine ganz andere Form.

3.2 Einführung eines Modellsystems

Um die Berechnungen mit einem größeren Basissatz durchführen zu können, sind die Verbindungen vereinfacht worden. Dies hat zugleich den positiven Nebeneffekt, dass die Liganden, die für die Komplexe eingesetzt werden, vereinheitlicht werden können.

Als Grundlage für den Liganden dienen Derivate des Bis-(iminophosphorano)-methans (**16**) mit je zwei Phenyl-Ringen an jedem Phosphor. Der Stickstoff wird entweder

⁶⁰Die Definition für Carben bezieht sich nur auf die elektronisch neutrale Spezies $\text{H}_2\text{C:}$ und ihre Derivate. Der Kohlenstoff bindet kovalent mit zwei Einfach-Bindungen oder einer Doppelbindung an den Reaktionspartner. Die nichtbindenden Elektronen können gepaart (Singulett) oder ungepaart (Triplett) auftreten.^[1]

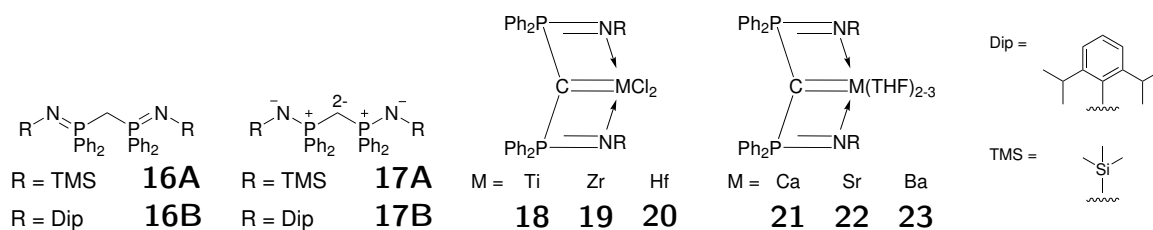


Abbildung 12. Schematische Darstellung der Pincer-Liganden und Komplexe.

durch Trimethylsilyl- (**16A**) oder die größeren Di-2,6-isopropyl-phenyl-Gruppen (Dip, **16B**) geschützt. Nach der Deprotonierung erhält man Derivate des Bis-(iminophosphano)-methandiids (**17**, Abbildung 12) Für diese Verbindung wurde von mehreren unabhängigen Arbeitsgruppen die dipolare mesomere Grenzform vorgeschlagen.^[118] Durch Reaktion mit Gruppe-4-Chloriden ($MCl_4(THF)_2$) konnten die Pincer-Komplexe von Titan (**18**), Zirkon (**19**) und Hafnium (**20**) isoliert werden.^[104] Am Zentralatom verbleiben zwei Chlorid-Ionen. Die Reaktion mit Dibenzylcalcium bzw. -barium ($M(CH_2C_6H_5)_2$) ergibt die Komplexe **21** bzw. **23**.^[117] Die hypothetische Verbindung von Strontium (**22**) wird berücksichtigt. In diesen Komplexen werden freie Koordinationsstellen am Zentralatom durch zwei (Ca), drei (Ba) Tetrahydrofuran-Moleküle (THF) besetzt.

Für die Modellsysteme wurden die Phenyl-Ringe an den Phosphor-Atomen durch Wasserstoffatome ersetzt. Bei den Komplexen der 4. Gruppe (**18**, **19**, **20**) wurden die Methyl-Gruppen in den Trimethylsilyl-Gruppen ebenfalls durch Wasserstoffatome ersetzt. Die Verbindungen der 2. Gruppe (**21**, **22**, **23**) wurden dahingehend angepasst, dass die Dip-Reste am Stickstoff durch Trisilan-Gruppen (SiH_3) ersetzt worden sind. Außerdem wurden für diese Komplexe die am Zentralatom koordinierenden THF-Lösungsmittelmoleküle vernachlässigt.⁶¹ Für die Berechnungen des Liganden wurde in **17B** der Dip-Rest durch einen Phenyl-Ring angenähert.

3.3 Verwendete Methoden

Geometrieoptimierungen wurden ohne Symmetrierestriktionen (C_1) mit Gaussians^[94a] Berny-Algorithmus^[119] in Verbindung mit von TURBOMOLE 6.10 berechneten Energien und Gradienten durchgeführt.^[86–91] Verwendung fanden dabei Beckes Austausch-

⁶¹Die unterschiedlichen Verbindungen (am Beispiel von Titan **18**) werden wie folgt benannt: Modellsystem **18C**, berechnetes experimentelles System **18D**, experimentell bestimmte Daten **18E**.

und Perdews Korrelations-Funktional (BP86).^[42,43] Für die experimentell beobachteten Systeme wurde Ahlrichs def2-SVP Basis-Satz verwendet.^[51,54] Bei den Molekülen des Modellsystems wurde der größere def2-TZVPP Basis-Satz eingesetzt.^[52–54] Die RI-Näherung mit den zugehörigen Hilfsbasen wurde verwendet.^[55,56,92,93] Diese Niveaus werden im Folgenden mit BP86/SVP bzw. BP86/TZVPP abgekürzt.

Stationäre Punkte wurden auf diesem Niveau als Minima (Zahl der imaginären Frequenzen $i = 0$) charakterisiert, indem die Hesse-Matrix an diesen Punkten analytisch berechnet wurde.^[95–97]

Dispersionseffekte wurden mit Grimmes DFT-D3 mit Becke-Johnson Dämpfung berechnet.^[120–124] Diese Niveaus werden im Folgenden mit BP86+D/SVP bzw. BP86+D/TZVPP abgekürzt. Molekulare Graphen der QTAIM wurden auf dem Niveau BP86/SVP//BP86/TZVPP erstellt und mit AIMPAC analysiert.^[63]

3.4 Das Ligandensystem Bis-(iminophosphorano)-methan/ Bis-(iminophosphorano)-methandiid

Das Ligandensystem Bis-(iminophosphorano)-methandiid (**17**) entsteht durch Deprotonierung der Derivate des Bis-(iminophosphorano)-methans (**16**). Die vorgeschlagene dipolare Grenzform (Abbildung 13 a, oben)^[118] ist äquivalent zu einer Darstellung mit Donor-Akzeptor-Bindungen zwischen Kohlenstoff und Phosphor (ebenda, unten).^[79] Für diese Verbindungsklasse wurden der Name Carbon vorgeschlagen (vgl. Kapitel 2), da es sich formal um einen Kohlenstoff der Oxidationsstufe null handelt, welcher zwei freie Elektronenpaare trägt.

Dies ist auch bei den hier vorgestellten Molekülen der Fall. Vergleicht man die Struktur von **17** mit der von Hexamethylcarbodiphosphoran, so ist lediglich in beiden Phosphinen eine Methyl-Gruppe durch einen negativ geladenen Imin-Rest substituiert worden. Die Bindungssituation am Kohlenstoff ändert sich dadurch nicht.

Die beiden höchstbesetzten Orbitale haben die zu erwartende Form für ein Carbon (Abbildung 13 b,c).⁶² Der P'-C-P-Bindungswinkel ist deutlich kleiner als 180° (**17B**: 136.5°, **17A**: 139.2°, vgl. Tabelle 10). Der Winkel ist vergleichbar mit dem ty-

⁶²Dargestellt sind exemplarisch die beiden höchstbesetzten Orbitale von **17B**. Für die Partnerverbindung **17A** ergeben sich sehr ähnliche Orbitale.

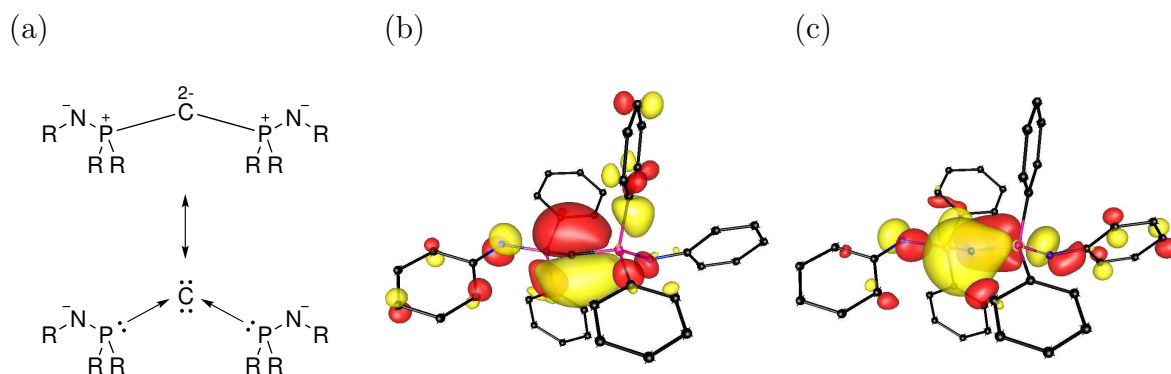


Abbildung 13. (a) Die möglichen Lewis-Formeln für **17B** in der dipolaren Repräsentation und der Carbon-Schreibweise sind äquivalent. (b,c) Darstellung der zwei höchsten besetzten Orbitale (BP86/SVP, HOMO: b und HOMO-1: c) von Verbindung **17B**.

pischer Carbodiphosphorane, wie z. B. Hexamethylcarbodiphosphoran ($\text{C}(\text{P}(\text{CH}_3)_3)_2$, 134.3°).⁶³ Auch trägt das zentrale Kohlenstoffatom mit -1.4 e (**17A**) bzw. -1.5 e (**17B**) eine hohe negative Ladung, welche durch die Donor-Akzeptor Bindungen vom Phosphor zum Kohlenstoff erklärt werden können. Die C-P-Bindung ist mit 1.667 \AA bzw. 1.672 \AA sehr kurz und nur etwas länger als die C-P-Bindung von 1.594 \AA in $\text{C}(\text{P}(\text{CH}_3)_3)_2$.⁶³

Die Stickstoffatome, an welchen je zwei freie Elektronenpaare lokalisiert sind, tragen ebenfalls eine hohe negative Ladung (Abbildung 14). In der Modellverbindung **17B** wird ein signifikanter Teil der Elektronendichte am Stickstoff in die Phenyl-Ringe delokalisiert. In der verwandten Verbindung **17A** ist dies nicht möglich, da die TMS-Gruppen keine energetisch erreichbaren leeren Orbitale haben.

⁶³Siehe Review [79k] für eine ausführliche Diskussion von Carbodiphosphoranen und Ref. [125] für die experimentell bestimmten Parameter von Hexamethylcarbodiphosphoran ($\text{C}(\text{P}(\text{CH}_3)_3)_2$)

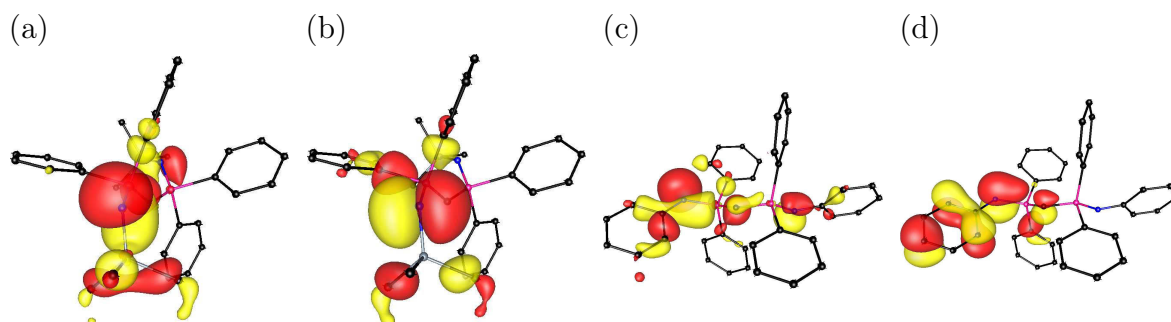


Abbildung 14. Darstellung der Orbitale (BP86/SVP) der freien Elektronenpaare am Stickstoff in den Ligandensystemen **17A** (a,b) und **17B** (c,d)

Tabelle 10: Ausgewählte Bindungslängen [\AA], Winkel [$^\circ$] und Partiaalladungen (NBO) [e] der berechneten (BP86/SVP) Liganden **17A**, **17B**^a und Stammverbindungen **16A**, **16B**^a.

	17A	16A	17B	16B
$d(\text{C}-\text{P})$	1.677	1.877	1.672	1.881
$d(\text{C}-\text{P}')$	1.684	1.868	1.661	1.852
$d(\text{P}-\text{N})$	1.640	1.575	1.661	1.600
$d(\text{P}'-\text{N}')$	1.633	1.572	1.671	1.603
$\angle(\text{P}-\text{C}-\text{P}')$	136.5	133.4	139.5	132.8
$d(\text{C}-\text{H})$	-	1.111	-	1.112
$q(\text{C})$	-1.5	-1.1	-1.4	-1.1
$q(\text{N})/q(\text{N}')$	-1.5	-1.5	-1.0	-1.0
$q(\text{P})/q(\text{P}')$	1.7	1.8	1.7	1.7

^a Der Dip-Rest wurde durch einen Phenyl-Ring ersetzt.

3.5 Komplexe mit Gruppe-4-Zentralatomen

Alle Bindungen in den Komplexen der Elemente der 4. Gruppe mit den Bis-(iminophosphorano)-methandiid-Liganden **17A** lassen sich als typische Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen beschreiben. Die berechneten Strukturen der Modellverbindungen und der experimentell beobachteten Systeme weisen eine gute Übereinstimmung mit den Daten der Kristallstrukturen auf (Tabellen 11 bis 13).

In allen betrachteten Komplexen hat das zentrale Metall eine positive Ladung. Diese reicht von 1.2 e im Titan-, über 1.4 e im Zirkon- bis hin zu 1.6 e im Hafnium-Komplex,

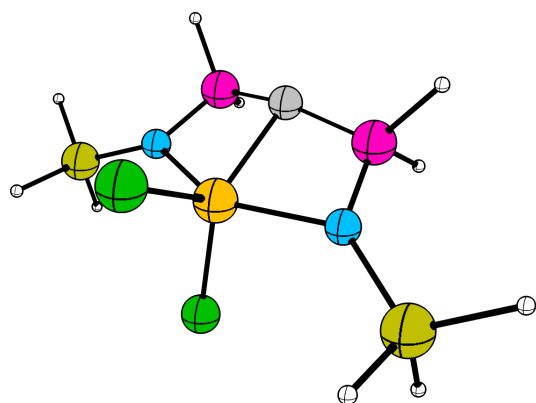


Abbildung 15: Struktur der berechneten (BP86/TZVPP) Modellverbindungen **18C**, **19C** und **20C**. Atome dargestellt als M , Cl , C , N , P , Si , H .

Tabelle 11: Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und Winkel [$^\circ$] der Titan-Pincer-Komplexe (**18**, BP86 und experimentell bestimmt).

	18C ^a	18D ^b	18E ^c
$d(\text{Ti}-\text{C})$	2.138	2.083	2.008
$d(\text{Ti}-\text{Cl})$	2.228	2.273	2.276
$d(\text{Ti}-\text{N})$	2.072	2.069	2.061
$d(\text{C}-\text{P})$	1.661	1.703	1.678
$d(\text{P}-\text{N})$	1.629	1.661	1.621
$\angle(\text{C}-\text{P}-\text{N})$	100.6	96.4	97.3
$\angle(\text{P}-\text{C}-\text{P}')$	156.5	150.6	157.3
$\angle(\text{N}-\text{Ti}-\text{N}')$	144.8	146.2	148.9

^a TZVPP ^b SVP ^c Ref. [104a]

steigt demnach mit Masse und Größe des Elements an.⁶⁴ Vergleicht man die Ladung des Carbon-Kohlenstoffs, so kehrt sich der Trend um: Beginnend bei $-1.3e$ im Titan-Komplex, sinkt sie auf zuerst $-1.4e$ und auf $-1.5e$ für die Zirkon- bzw. Hafnium-Verbindungen. Diese Werte sind mit dem des freien Liganden vergleichbar; hier liegt die Ladung bei $-1.5e$ am Kohlenstoff.

Man könnte demnach schließen, dass keine Elektronendichte vom Kohlenstoff aus doniert wird. Dem widerspricht jedoch das zweit-höchstbesetzte Orbital (HOMO-1) der Komplexe, welches einer σ -Donierung entspricht. Dieses Orbital hat bindenden Charakter, da es keine Knotenebene senkrecht zur Bindungsachse aufweist. Das höchstbesetzte Molekülorbital hat π -Charakter mit dem größten Koeffizienten am Kohlenstoff. Diese Orbitale sind sichtbar zum Metall hin polarisiert (Abbildung 16). Diese beiden Orbitale geben deutlich die Donor-Orbitale des Carbon-Kohlenstoffes im Liganden wieder. Flankiert wird dieses Bindungsmotiv von zwei σ -C-N-Bindungen, bei denen Elektronendichte von den Stickstoff-Atomen an das zentrale Metall verschoben wird. Die Polarisierung ist auch aus den molekularen Graphen ersichtlich (Abbildung 17). Sowohl die Elektronendichte am Carbon-Kohlenstoff als auch an den Stickstoffen sind zum zentralen Metall hin polarisiert. Dies gilt ebenso für die Chlorid-Liganden.

⁶⁴Die hier diskutierten Ladungen entsprechen den Werten des experimentellen Systems. Eine tabellarische Auflistung ist dem Anhang zu entnehmen.

Tabelle 12: Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und Winkel [$^\circ$] der Zirkon-Pincer-Komplexe (**19**, BP86 und experimentell bestimmt).

	19C^a	19D^b	19E^c
d (Zr - C)	2.277	2.231	2.190
d (Zr - Cl)	2.379	2.427	-
d (Zr - N)	2.196	2.207	2.164
d (C - P)	1.661	1.703	1.658
d (P - N)	1.640	1.670	1.630
\angle (C - P - N)	102.1	98.3	100.3
\angle (P - C - P')	154.9	148.5	148.3
\angle (N - Zr - N')	137.2	137.7	137.8

^a TZVPP ^b SVP ^c Ref. [104a]

Tabelle 13: Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und Winkel [$^\circ$] der Hafnium-Pincer-Komplexe (**20**, BP86 und experimentell bestimmt).

	20C^a	20D^b	20E^c
d (Hf - C)	2.275	2.229	2.162
d (Hf - Cl)	2.374	2.411	2.377
d (Hf - N)	2.191	2.191	2.164
d (C - P)	1.660	1.702	1.662
d (P - N)	1.643	1.674	1.639
\angle (C - P - N)	102.1	98.6	100.5
\angle (P - C - P')	156.0	148.0	169.9
\angle (N - Hf - N')	137.9	138.5	143.3

^a TZVPP ^b SVP ^c Ref. [104c]

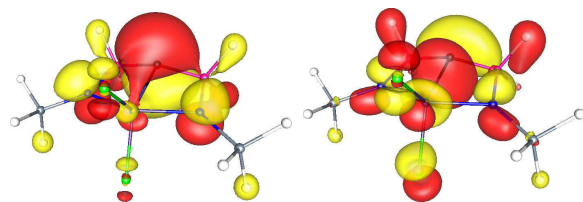


Abbildung 16. Die beiden höchstbesetzten Orbitale (BP86/TZVPP, HOMO links, HOMO-1 rechts) der Modellverbindungen **18C**, **19C** und **20C** (am Beispiel von Titan).

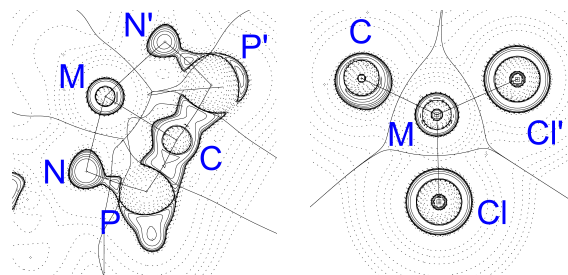


Abbildung 17. Molekulare Graphen (QTAIM, BP86/SVP//TZVPP) der M-C-P- (links) und M-C-Cl-Cl'-Bindungsebene (rechts) für die Modellverbindungen **18C**, **19C** und **20C** (am Beispiel von Titan).

Die verwendeten Bis-(iminophosphorano)-methandiid-Liganden **17A** treten in den berechneten Titan-, Zirkon- und Hafnium-Komplexen (**18**, **19**, **20**) als tridentater 8-Elektronen-Donor auf.

3.6 Komplexe mit Gruppe-2-Zentralatomen

Die Komplexe des Bis-(iminophosphorano)-methandiid-Liganden **17** mit Gruppe-2-Elementen verhalten sich ähnlich zu denen der elektronenarmen Übergangsmetalle Titan, Zirkon und Hafnium. Je nach den gewählten Resten an den Stickstoffatomen bilden sich jedoch Monomere und Dimere. Dies unterstreicht den Charakter des Liganden als 8-Elektronen-Donor. Wird der große Diisopropylphenyl-Rest (Dip) verwendet, so entstehen einkernige Komplexe, deren Aussehen denen der Gruppe 4 Elemente gleicht. Wird jedoch der gleiche Ligand mit Trimethylsilyl-Resten am Stickstoff verwendet, so bilden sich zweikernige, dimere Komplexe.

3.6.1 Monomere Verbindungen

Die monomeren Verbindungen der Erdalkali-Elemente Ca (**21**), Sr (**22**) und Ba (**23**) verhalten sich sehr ähnlich zu denen der Gruppe 4. Der P-C-P'-Bindungswinkel ist mit ca. 140 - 150° jedoch etwas spitzer (Gruppe 4: 160 - 170°). Die berechneten Geometrien für diese Verbindungen weichen teilweise stark von den experimentell bestimmten Parametern ab. So ist die M-C-Bindungslänge in den Calcium- und Barium-Komplexen ca. 0.2 Å zu kurz. Die Bindung wird daher deutlich überschätzt. Die Vereinfachungen

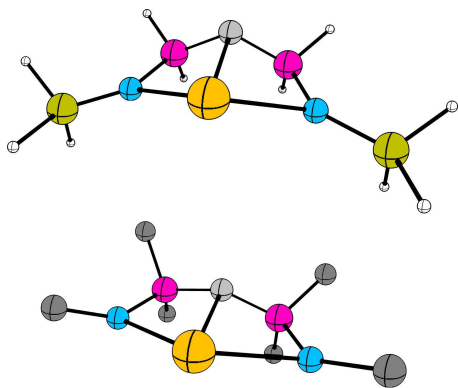


Abbildung 18: Struktur der berechneten (BP86/TZVPP) Verbindungen **21C**, **22C**, **23C** (oben) und **21D**, **22D**, **23D** (unten). Atome dargestellt als M , C , C_{ipso} , N , P , Si , H .

Tabelle 14: Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und Winkel [$^\circ$] der Calcium-Pincer-Komplexe (**21**, BP86 und experimentell bestimmt).

	21C ^a	21D ^b	21E ^c
$d(\text{Ca} - \text{C})$	2.384	2.364	2.548
$d(\text{Ca} - \text{N})$	2.298	2.319	2.347
$d(\text{C} - \text{P})$	1.684	1.677	1.660
$d(\text{P} - \text{N})$	1.650	1.662	1.636
$\angle(\text{C} - \text{P} - \text{N})$	110.6	107.6	111.0
$\angle(\text{P} - \text{C} - \text{P}')$	123.6	142.5	138.5
$\angle(\text{N} - \text{Ca} - \text{N}')$	119.6	126.1	115.0

^a TZVPP ^b SVP ^c Ref. [115]

für das Modellsystem wirken sich kaum auf die Geometrie aus. Allein der P-C-P'-Bindungswinkel ist etwa 15° zu spitz (Abbildung 18 und Tabellen 14 bis 16).

Um einen Einfluss des Lösungsmittels zu überprüfen, sind Referenzrechnungen der Barium-Modellverbindung (**23C**) mit bis zu drei explizit betrachteten Tetrahydrofuran-Molekülen durchgeführt worden. Für die vollständige Beschreibung des experimentellen Systems (**23D**·3 THF) sind Dispersionswechselwirkungen (DFT-D3) berücksichtigt worden. Die Übereinstimmung zwischen Berechnung und experimentellen Ergebnissen wird zwar besser, jedoch bleibt die Ba-C-Bindungslänge noch 0.1 \AA zu kurz (Tab. 17).⁶⁵

⁶⁵Weitergehende Referenzrechnungen von **23D**·3 THF mit dem Dichtefunktional M05-2X konnten nicht zur Konvergenz gebracht werden.

Tabelle 15: Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und Winkel [$^\circ$] der Strontium-Pincer-Komplexe (**22**, BP86, experimentelle Werte sind nicht vorhanden).

	22C ^a	22D ^b
$d(\text{Sr} - \text{C})$	2.517	2.500
$d(\text{Sr} - \text{N})$	2.450	2.466
$d(\text{C} - \text{P})$	1.685	1.677
$d(\text{P} - \text{N})$	1.647	1.655
$\angle(\text{C} - \text{P} - \text{N})$	111.3	108.4
$\angle(\text{P} - \text{C} - \text{P}')$	123.2	143.9
$\angle(\text{N} - \text{Sr} - \text{N}')$	113.4	121.6

^a TZVPP ^b SVP

Tabelle 16: Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und Winkel [$^\circ$] der Barium-Pincer-Komplexe (**23**, BP86 und experimentell bestimmt).

	23C ^a	23D ^b	23E ^c
$d(\text{Ba} - \text{C})$	2.654	2.642	2.918
$d(\text{Ba} - \text{N})$	2.614	2.619	2.631
$d(\text{C} - \text{P})$	1.681	1.675	1.654
$d(\text{P} - \text{N})$	1.642	1.647	1.601
$\angle(\text{C} - \text{P} - \text{N})$	111.5		
$\angle(\text{P} - \text{C} - \text{P}')$	124.9	146.3	149.7
$\angle(\text{N} - \text{Ba} - \text{N}')$	108.7	117.2	109.9

^a TZVPP ^b SVP ^c Ref. [116]

Tabelle 17: Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und Winkel [$^\circ$] der Barium-Pincer-Komplexe (**23**, BP86 und experimentell bestimmt) mit explizit betrachtetem Lösungsmittel.

	23C ^a				23D ^{a,b}	23E ^c
n(THF) =	0	1	2	3	3	3
$d(\text{Ba} - \text{C})$	2.654	2.706	2.747	2.777	2.757	2.918
$d(\text{Ba} - \text{N})$	2.614	2.647	2.691	2.731	2.759	2.631
$d(\text{C} - \text{P})$	1.681	1.680	1.675	1.674	1.661	1.654
$d(\text{P} - \text{N})$	1.642	1.640	1.642	1.644	1.464	1.601
$\angle(\text{C} - \text{P} - \text{N})$	111.5	112.1	112.7	113.3	108.9	
$\angle(\text{P} - \text{C} - \text{P}')$	124.9	125.1	126.7	124.2	147.2	149.7
$\angle(\text{N} - \text{Ba} - \text{N}')$	108.7	108.6	109.0	105.9	111.4	109.9

^a TZVPP ^b DFT-D3 (BJ) ^c Ref. [116]

Die Auswirkungen des Lösungsmittels sind klein verglichen mit den Abweichungen der zugrunde liegenden Geometrie. Dennoch lassen sich aus den Modellsystemen und den optimierten experimentellen Systemen Schlussfolgerungen zur Bindungssituation ableiten, welche sich qualitativ beurteilen lassen.

Im Gegensatz zu den Komplexen der 4. Gruppe ändert sich das zentrale Bindungsmotiv am Carbon-Kohlenstoff. Die M-N-Donor-Akzeptor-Bindungen haben weiterhin σ -Charakter. Eine Unterscheidung in σ - und π -Donierung vom Kohlenstoff zum Zentralatom ist aufgrund des spitzen P-C-P'-Bindungswinkels nicht mehr möglich. Die zwei höchstbesetzten Orbitale der Verbindungen **21**, **22** und **23** weisen starken p- bzw. π -Charakter auf und stehen senkrecht zueinander (Abbildungen 19 und 20), sind jedoch so rotiert, dass jedes Orbital auf das Zentralatom zeigt und eine Wechselwirkung ausbilden kann. Dies unterstreicht den Charakter des Carbon-Kohlenstoffs als 4-

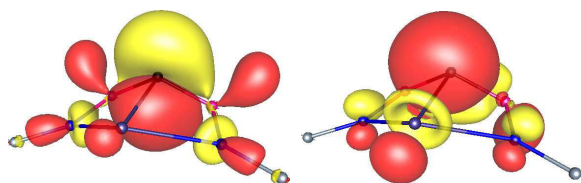


Abbildung 19. Die beiden höchstbesetzten Orbitale (BP86/TZVPP, HOMO links, HOMO-1 rechts) der Modellverbindungen **21C**, **22C** und **23C** (am Beispiel von Barium).

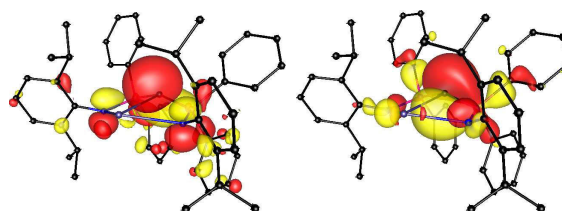


Abbildung 20. Die beiden höchstbesetzten Orbitale (BP86/SVP, HOMO links, HOMO-1 rechts) der berechneten Verbindungen **21D**, **22D** und **23D** (am Beispiel von Barium).

Elektronen-Donor. Die berechneten Partialladungen geben das erwartete Bild wieder. Das zentrale Metall ist stark positiv geladen ($1.7 e$), während der Carbon-Kohlenstoff deutlich negativ ist ($-1.6 e$).

3.6.2 Dimere Verbindungen

Im Gegensatz zu den monomeren Verbindungen (**21**, **22**, **23**) gibt es bei den Dimeren (**24**, **25**, **26**) gute Übereinstimmung zwischen experimentellen und berechneten Werten (Tabellen 18 bis 20). Auch spiegelt das gewählte Modellsystem das vollständige experimentell bestimmte System gut wider.

Es handelt sich bei den dimeren Verbindungen der 2. Gruppe um Donor-Akzeptor-Komplexe, in welchen die zwei Metallzentren eine überbrückende Funktion einnehmen. Die Carbon-Kohlenstoffe sind stark negativ geladen ($-1.8 e$) und bilden je eine Bindung zu den Erdalkali-Elementen aus. Je ein Stickstoff des Liganden stabilisiert je eines der zentralen Metalle, wodurch fünf kantenverknüpfte viergliedrige Ringe entstehen (Abbildung 21).

Es konnten weder zwischen den Kohlenstoffen, noch zwischen den Metallatomen Bindungspfade gefunden werden (Abbildung 22). In dem molekularen Graph ist deutlich erkennbar, dass die Elektronendichte an den Kohlenstoffatomen in die Ringmitte hin polarisiert ist. Keines der beiden Metallatome vermag hier diese Atome stärker zu polarisieren. Des Weiteren sind die zwei Ligandenstränge nur durch die überbrückenden Metalle miteinander verbunden, was die Natur des Carbon-Kohlenstoffs als 4-Elektronen-Donor unterstreicht.

Tabelle 18: Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und Winkel [$^\circ$] der dimeren Calcium-Komplexe (**24**, BP86 und experimentell bestimmt).

	24C ^a	24D ^b	24E ^c
$d(\text{Ba} - \text{C})$	2.558	2.700	2.558
$d(\text{Ba} - \text{C}')$	2.565	2.616	2.543
$d(\text{Ba} - \text{N})$	2.337	2.368	2.304
$d(\text{Ba} - \text{N}')$	2.342	2.458	2.307
$\angle(\text{P} - \text{C} - \text{P}')$	115.6	125.0	128.7
$\angle(\text{C} - \text{Ba} - \text{C}')$	93.0	94.2	98.1

^a TZVPP ^b SVP ^c Ref. [114]

Tabelle 19: Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und Winkel [$^\circ$] der dimeren Strontium-Komplexe (**25**, BP86, experimentelle Werte sind nicht vorhanden).

	25C ^a	25D ^b
$d(\text{Sr} - \text{C})$	2.711	2.878
$d(\text{Sr} - \text{C}')$	2.711	2.777
$d(\text{Sr} - \text{N})$	2.498	2.642
$d(\text{Sr} - \text{N}')$	2.502	2.552
$\angle(\text{P} - \text{C} - \text{P}')$	118.4	126.6
$\angle(\text{C} - \text{Sr} - \text{C}')$	87.9	92.2

^a TZVPP ^b SVP

Tabelle 20: Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und Winkel [$^\circ$] der dimeren Barium-Komplexe (26, BP86 und experimentell bestimmt).

	26C ^a	26D ^b	26E ^c
d(Ba - C)	2.860	2.982	2.931
d(Ba - C')	2.863	3.160	3.144
d(Ba - N)	2.667	2.793	2.730
d(Ba - N')	2.674	2.730	2.759
$\angle(\text{P} - \text{C} - \text{P}')$	120.4	129.0	130.5
$\angle(\text{C} - \text{Ba} - \text{C}')$	82.3	92.8	92.6

^a TZVPP ^b SVP ^c Ref. [116]

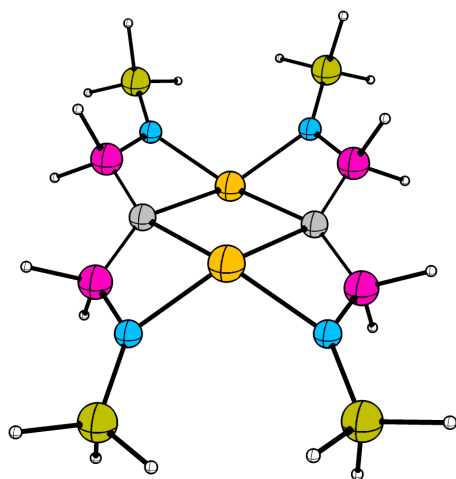


Abbildung 21. Struktur der berechneten (BP86/TZVPP) Modellverbindungen 24C, 25C und 26C (am Beispiel von Calcium). Atome dargestellt als M , C , N , P , Si , H .

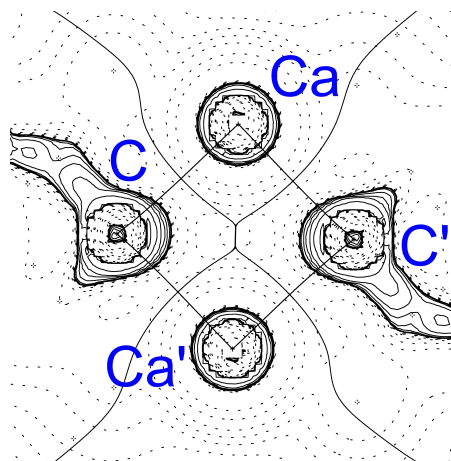


Abbildung 22. Molekularer Graph (QTAIM, BP86/SVP) der berechneten Modellverbindung 24C, in der C-Ca-C'-Ca'-Bindungsebene. 25C und 26C verhalten sich analog.

3.7 Zusammenfassung und Ausblick

Die in diesem Kapitel vorgestellten Verbindungen der Gruppe 4 (**18**, **19**, **20**) und 2 (**21**, **22**, **23**, **24**, **25**, **26**) sind Donor-Akzeptor-Komplexe, in denen der Ligand Bis-(iminophosphorano)-methandiid (**17**) als tridentater 8-Elektronen-Donor auftritt. Dabei entstehen durch σ -Donierung der zwei Stickstoffatome des Liganden chelatisierende Wechselwirkungen zum zentralen Metall; der Kohlenstoff des Liganden stellt vier Elektronen zur Verfügung. In den Komplexen der 4. Gruppe gibt es daher eine σ - und eine π -C-M-Bindung. Die Orbitale in den monomeren Komplexen der 2. Gruppe weisen π -Charakter auf; sie sind deutlich zum Metall hin polarisiert. Diese Bindungssituation spiegelt sich auch in den dimeren Komplexen der Erdalkali-Elemente wider.

Der Ligand Bis-(iminophosphorano)-methandiid (**17**) wird durch Deprotonierung von Bis-(iminophosphorano)-methan (**16**) gewonnen. Diese Verbindung gehört zu den Carbenen, in denen ein Kohlenstoffatom der formalen Oxidationsstufe null durch zwei Donor-Akzeptor-Bindungen, ausgehend von den freien Elektronenpaaren der Phosphoratome, stabilisiert wird (Abbildung 23).

Die Ergebnisse der Berechnungen der Komplexe **18**, **19** und **20** stimmen gut mit den experimentell ermittelten Werten überein. Bei den Verbindungen der Erdalkali-Elemente (**21**, **23**) sind die M-C-Bindungen zu kurz. Das DFT-Niveau BP86/TZVPP überschätzt diese Bindungen. Diese Systeme sollten mit Hilfe anderer Dichtefunktionale weiter untersucht werden, um die in dieser Arbeit gewonnenen, qualitativen Ergebnisse quantitativ zu untermauern. Des Weiteren sind Pincer-Komplexe der 3. Gruppe und der Seltenerden bereits bekannt. Diese Verbindungen sollten analog zu den hier vorgestellten untersucht werden.

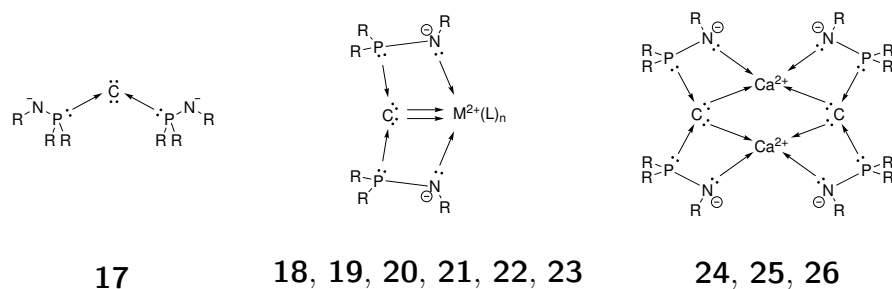


Abbildung 23. Schematische Darstellung der Bindungsverhältnisse in den Liganden, den Pincer-Komplexen und den dimeren Komplexen der 2. Gruppe.

4 Oligoguanidine durch Ringschlusskondensationspolymerisation

Guanidinfragmente sind nahezu allgegenwärtig und werden in vielen verschiedenen Teilgebieten der Chemie beobachtet. Unter anderen Anwendungen bilden Guanidine die Grundlage für Antibiotika und dienen als Katalysatoren in der asymmetrischen Synthese.^[126–129] In der Natur liegen sie hauptsächlich zyklisch vor und besitzen antimykotische und antibakterielle Eigenschaften.^[130] Da die freie Guanidinbase in kondensierter Phase instabil ist, liegt sie meist protoniert als Salz vor. Durch den quaternären Stickstoff besitzt diese Verbindungsklasse nützliche biozide Eigenschaften.^[131] Die Synthese neuer guanidinbasierter Moleküle hat sich daher zu einem Forschungsgebiet aktueller chemischer Synthese entwickelt.

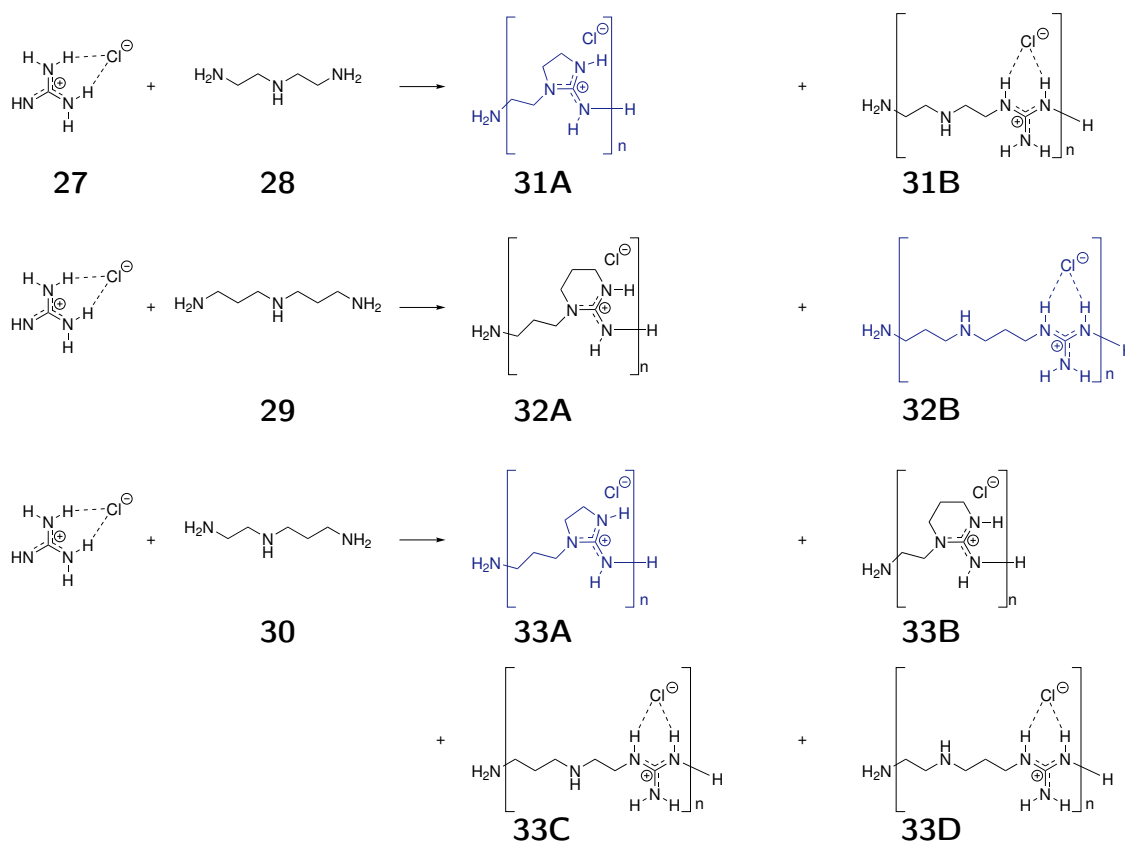
4.1 Experimentelle Befunde

In der Arbeitsgruppe von S. Agarwal werden Makromoleküle hergestellt, welche eine Wiederholeinheit aufweisen, die sich nicht direkt aus den eingesetzten Monomeren ableiten lässt.^[2,3,132] Eingesetzt werden Guanidin⁶⁶ (**27**) und verschiedene kettenförmige Triamine (**28**, **29**, **30**). Es entstehen neben den erwarteten Kettenprodukten (**31B**, **32B**, **33C**, **33D**) auch so genannte Phantom-Polymere (**31A**, **32A**, **33A**, **33B**), welche eine zyklische Wiederholeinheit aufweisen (Schema 5).

Die Reaktionen verlaufen bei Raumdruck ($p = 0.1013 \text{ MPa}$) und einer Temperatur von $T = 150 \text{ °C}$ mit Reaktionszeiten von fünf Stunden ohne Lösungsmiteinsatz. Ab einer Temperatur von 100 °C lässt sich Gasentwicklung beobachten; bei der Verknüpfung von Aminen und Guanidin wird ein Äquivalent Ammoniak (NH_3) frei.

Setzt man das symmetrische Diethylen-Triamin (**28**) ein, so erhält man als Hauptprodukt Oligomere ($n = 2–10$), die als Wiederholeinheit einen fünfgliedrigen Heterozyklus

⁶⁶Eingesetzt wurde das Hydrochlorid-Salz $(\text{NH}_2)_2\text{C}(\text{NH})\cdot\text{HCl}$.

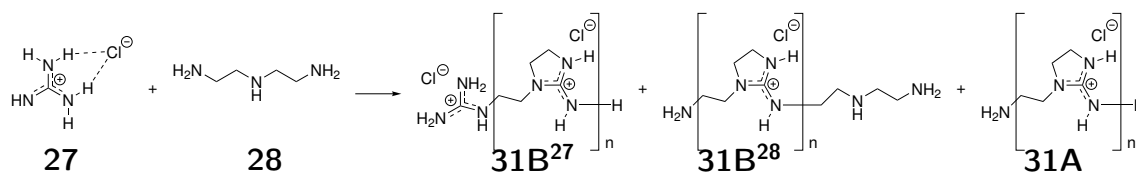


Schema 5. Mögliche Produkte der Kondensation von **27** mit den verschiedenen Triaminen **28**, **29**, **30**. Die entstehenden Hauptprodukte sind blau gekennzeichnet. Bei den abgebildeten Reaktionen entsteht Ammoniak, welcher in diesem Schema aus Gründen der besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt ist.

(**31A**) aufweisen. Sie zeigen eine typische Massenverteilung in Bezug auf schrittweises Wachstum und relative Häufigkeitsverteilung. Das denkbare lineare Nebenprodukt **31B** wird nur in nicht nachweisbaren Spuren oder gar nicht gebildet. Dies wird sowohl durch Massen- als auch NMR-Spektroskopie nachgewiesen.^[2]

Für das symmetrische Dipropylen-Triamin (**29**) wäre demnach ein sechsgliedriger Heterozyklus **32A** denkbar. NMR-Daten zeigten jedoch, dass sich eine symmetrische Wiederholeinheit gebildet hatte. Mit Massenspektroskopie lässt sich nachweisen, dass sich nur das lineare Produkt **32B** mit bis zu sechs Wiederholeinheiten ($n = 2 - 6$) gebildet hat.^[3]

Für das asymmetrische Ethyl-Propyl-Triamin (**30**) entsteht der fünfgliedrige Heterozyklus **33A**, während die denkbaren Nebenprodukte, wie der sechsgliedrige Ring (**33B**) und die linearen Nebenprodukte **33C** und **33D**, nicht nachgewiesen werden (Schema 5). Allerdings zeigen massenspektroskopische Untersuchungen, dass das Produkt nur mit



Schema 6. Die Endgruppenverteilung bei der Ringschlusskondensation von **27** und **28**.

bis zu drei Wiederholeinheiten ($n = 3$) entsteht, das Maximum der Verteilung liegt jedoch bei $n = 2$.^[3]

Die entstehenden Makromoleküle weisen verschiedene Endgruppen auf. Diese lassen sich aus den Edukten ableiten (Schema 6 am Beispiel von **28**). So erhält man Triamin- und Guanidin-Reste. Reagieren die Edukte **27** und **28** in einem stöchiometrischen 1:1 Verhältnis miteinander, so existiert nur die Wiederholeinheit.^[2,3]

4.2 Fragestellung und Motivation

In Kapitel 4.1 sind die experimentellen Grundlagen für die quantenchemischen Untersuchungen erläutert worden. Es wird untersucht, warum bei der Reaktion zwischen **27** und **28** bevorzugt das Produkt **31A** mit der zyklischen Wiederholeinheit gebildet wird, jedoch bei der Reaktion von **27** mit **29** das lineare Produkt **32B** entsteht.

Zum Verständnis der Reaktionsweisen der verschiedenen Substrate werden zunächst die thermodynamischen Daten der Reaktionen bestimmt. Grundlegende Betrachtungen zu den Mechanismen der Reaktionen sind notwendig, damit auch eine Aussage über deren kinetischen Ablauf getroffen werden kann.

4.3 Verwendete Methoden

Geometrieoptimierungen wurden ohne Symmetriestriktionen (C_1) mit Gaussians^[94a] Berny-Algorithmus^[119] in Verbindung mit von TURBOMOLE berechneten Energien und Gradienten durchgeführt.^[86–91] Verwendung fanden dabei Beckes Austausch- und Perdews Korrelations-Funktional (BP86)^[42,43] zusammen mit Ahlrichs def2-SVP Basis-Satz.^[51,54] Die RI-Näherung mit den zugehörigen Hilfsbasen wurde verwendet.^[55,56,92,93] Dieses Niveau wird im Folgenden mit BP86/SVP abgekürzt.

Stationäre Punkte wurden auf diesem Niveau als Minima (Zahl der imaginären Fre-

quenzen $i = 0$) oder Übergangszustände ($i = 1$) charakterisiert, indem die Hesse-Matrix an diesen Punkten analytisch gelöst wurde.^[95–97] Die Geometrien wurden an den Übergangszuständen ausgelenkt und der Reaktionspfad mit Optimierungen in die angrenzenden lokalen Minima nachvollzogen (IRC).^[57,58]

Verbesserte Werte für Energien der optimierten Geometrien wurden durch Einzelpunktrechnungen mit Ahlrichs def2-TZVPP Basissatz erhalten.^[52–54] Grimmes Dispersionskorrektur (DFT-D3) mit Becke-Johnson Dämpfung wurde angewendet.^[120–124] Dieses Niveau wird im Folgenden mit BP86+D/TZVPP//SVP abgekürzt.⁶⁷

Thermodynamische Korrekturen wurden bei einem Druck von 0.1013 MPa und Temperaturen von 298.15 K bzw. 423.15 K abgeschätzt.

Um Lösungsmittelleffekte zu beschreiben wurde COSMO verwendet.^[59]

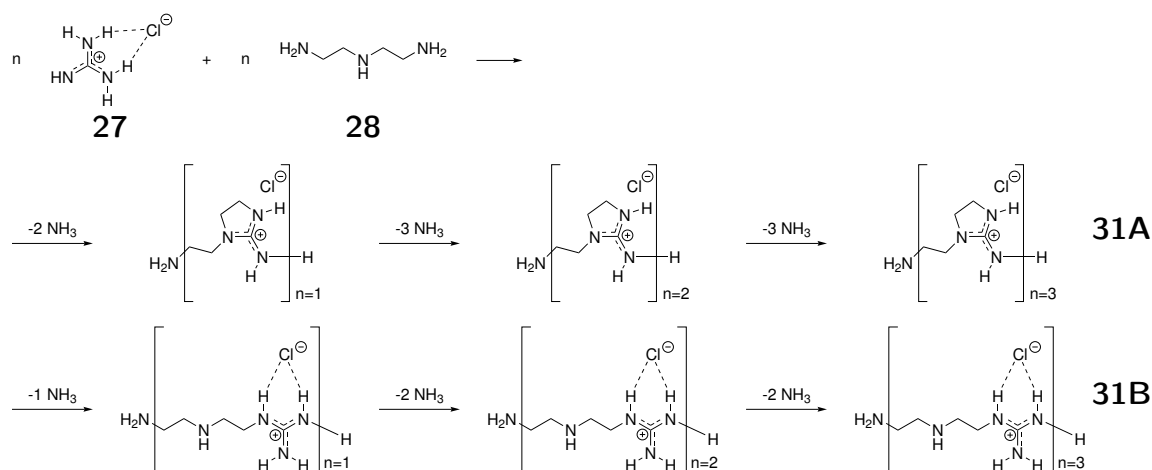
4.4 Die Reaktion zwischen Guanidinhydrochlorid und Diethylen-Triamin

Da Polymerisationen sehr komplexe Reaktionen sind und mit zunehmender Kettenlänge der Rechenaufwand, als auch die Anzahl der Reaktionswege und die Freiheitsgrade des Gesamtsystems zunehmen, ist es notwendig, ein geeignetes Modellsystem zu verwenden. Im speziellen Fall ist es nicht möglich, die gesamte Reaktion zu beschreiben. In diesem Kapitel wird der Start der Reaktion betrachtet. Da das kleinste gefundene Makromolekül zwei Wiederholeinheiten ($n = 2$) aufweist, werden die quantenmechanischen Untersuchungen etwas weiter ausgeführt ($n = 1 - 3$).

4.4.1 Thermodynamische Abschätzung

Um zunächst prinzipielle Aussagen über die Stabilität der Reaktionsprodukte zu treffen, sind die Konkurrenzprodukte **31A** und **31B** mit bis zu drei Wiederholeinheiten berechnet worden. Die Verteilung der Endgruppen ist nicht explizit berücksichtigt worden (Schema 7, Abb. 24). Produkte, die Guanidin- und Triamin-Reste tragen, resultieren aus nicht stöchiometrischen Reaktionen der Edukte und haben für eine grundsätz-

⁶⁷Für die thermodynamischen Abschätzungen (Kap. 4.4.1, 4.5) wurde auch für die Geometrieoptimierungen der größere Basissatz verwendet. Dieses Niveau wird analog mit BP86+D/TZVPP abgekürzt.



Schema 7. Berechnetes (BP86+D/TZVPP) Modellsystem der Reaktion von **27** und **28**.

liche Aussage keine Relevanz. Die Betrachtung erfolgt implizit bei der Berechnung des Reaktionsmechanismus.

Eine weitere Vereinfachung des Systems, wäre eine Vernachlässigung des Chlorid-Ions (Cl^-) unter der Annahme, dass es vollständig durch freie Guanidine koordiniert ist und die Reaktion somit nicht beeinflussen kann. Dies ist aber nicht möglich, denn Testrechnungen dieses vereinfachten Modellsystems zeigen, dass die Produkte **31A** und **31B** mit $n > 1$ thermodynamisch nicht stabil sind.⁶⁸

⁶⁸Die Reaktionsenthalpie war $\Delta G > 0$. Dieser Weg wurde nicht weiter verfolgt, er wird daher auch nicht diskutiert.

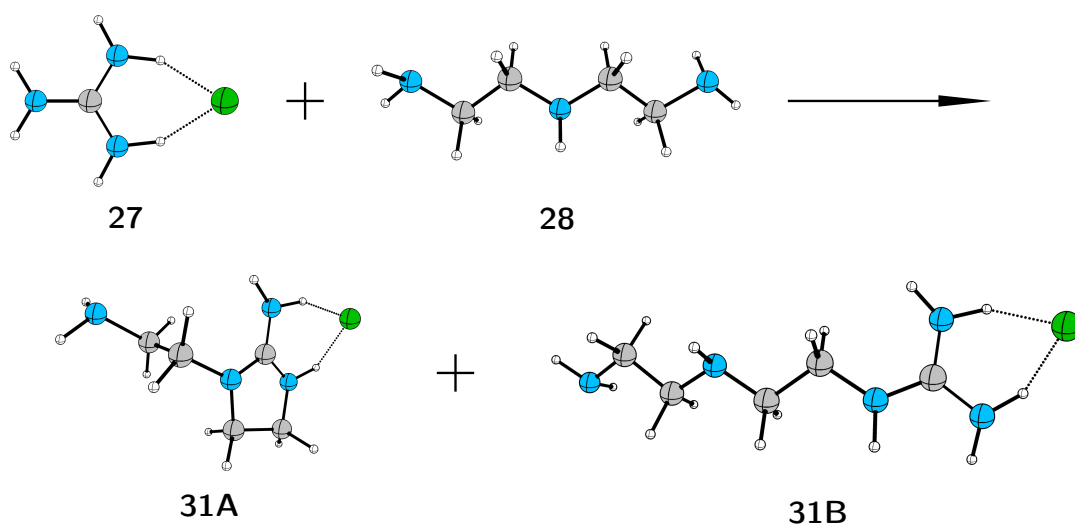


Abbildung 24. Strukturen der berechneten (BP86/SVP) Modellverbindungen **27**, **28**, **31A** und **31B** (mit einer Wiederholeinheit). Atome dargestellt als C , N , H , Cl .

Tabelle 21: Berechnete relative Reaktionsenergien (kcal mol^{-1}) der Modellverbindungen; BP86+D/TZVPP; $p = 0.1013 \text{ MPa}$; $T = 298.15 \text{ K}$; 423.15 K .^a

	n	ΔE	$\Delta E_{\text{o,d}}^{\text{b}}$	$\Delta G^{298 \text{ K}}$	$\Delta G^{423 \text{ K}}$
31A	1	-5.3	-9.8	-17.3	-19.2
zyklisch	2	-11.6	-25.9	-38.2	-41.2
	3	-15.8	-43.0	-59.6	-63.7
31B	1	-3.5	-5.3	-3.3	-2.9
linear	2	-9.9	-17.9	-11.6	-10.4
	3	-25.3	-42.4	-31.0	-28.6

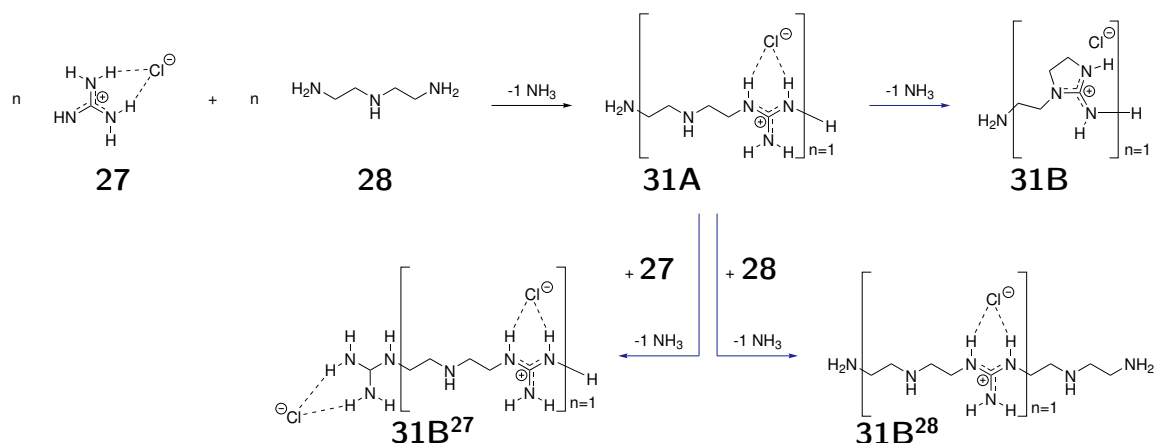
^a Ref.[2] verwendete BP86/SVP, siehe Anhang. ^b ΔE mit ZPE-Korrektur und Dispersion

Vergleicht man die Reaktionsenergien (ΔE , Tabelle 21), so lässt sich nicht eindeutig bestimmen, welches Produkt bevorzugt gebildet wird. Für sehr kurze ($n = 1 - 2$) Kettenlängen ist das Ringprodukt **31A** leicht bevorzugt, bei der größeren Kettenlänge von $n = 3$ kehrt sich die Stabilität jedoch um. Werden Dispersionseffekte berücksichtigt, so ändert sich dieser Trend konsistent zu Gunsten des Produkts **31A**. Unter Einbeziehung der entropischen Korrekturen wird der Ringschluss jedoch deutlich günstiger. Für die freien Reaktionsenthalpien ergibt sich bei einer Kettenlänge von nur 3 Wiederholeinheiten eine Differenz von $\Delta\Delta G^{298 \text{ K}} = 28.6 \text{ kcal mol}^{-1}$. Bei der im Experiment verwendeten, höheren Temperatur wird dieser Unterschied noch deutlicher, das Ringprodukt ist um $\Delta\Delta G^{423 \text{ K}} = 35.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ stabiler.

Dieses Ergebniss ist keineswegs unerwartet, denn vergleicht man die beiden Reaktionswege, so wird für jede Wiederholeinheit beim Ringschluss ein zusätzliches Äquivalent Ammoniak frei.

4.4.2 Hauptreaktion: Mechanismus der Ringschlusskondensation

Aufgrund der vorangegangenen thermodynamischen Abschätzung wurde das Ringprodukt **31A** als Hauptprodukt identifiziert. Demnach wird es auch hier als Hauptreaktion behandelt und die Bildung des Nebenproduktes **31B** als Konkurrenzreaktion bewertet. In diesem und den anschließenden Abschnitten werden Mechanismen betrachtet, welche zu den möglichen Produkten führen können. Durch die Berechnung der Reaktionspfade und der darin enthaltenen Übergangszustände lassen sich Aussagen über die kinetische Stabilität der Produkte treffen. Je geringer die Energiebarriere ist, die zu einem Produkt führt, desto wahrscheinlicher tritt es als Hauptprodukt auf (Kap. 1.12).



Schema 8. Die Konkurrenzreaktionen im Überblick.

Beide Reaktionspfade starten mit einer Bindungsbildung zwischen Guanidin (**27**) und Diethylen-Triamin (**28**). Die Anlagerung eines zweiten Guanidins (**31B²⁷**) bzw. Triamins (**31B²⁸**) steht in Konkurrenz zum Ringschluss (**31B** \rightarrow **31A**, blaue Pfeile in Schema 8).

Die unkatalysierte Reaktion

Im einfachsten Fall reagieren am Anfang je ein Guanidin und ein Triamin.⁶⁹ Der Mechanismus dieser Reaktion ist in Tabelle 22 und Schema 9 dargestellt.

Zunächst erfolgt die Annäherung beider Edukte und es bildet sich ein Precursor-komplex (RK 1'). Das ist die Vorbereitung zu einem nukleophilen Angriff des Amin-Stickstoffs am quartären Guanidin-Kohlenstoff. Durch die Anlagerung der Moleküle steigt die Energie des Systems leicht an, da es geordneter wird.

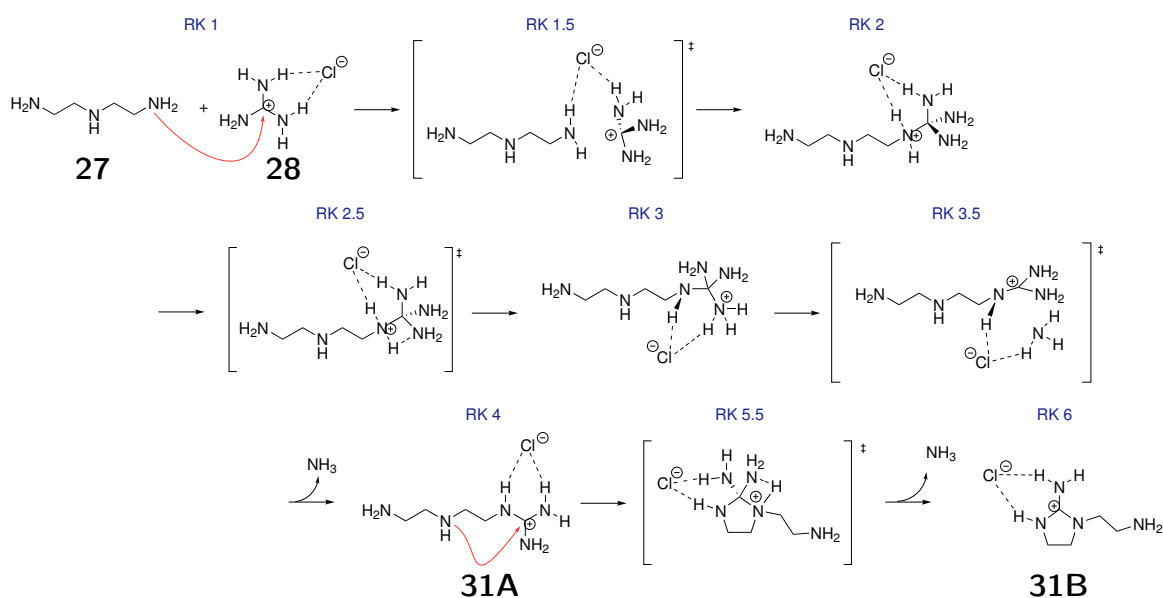
Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt dieser Reaktion ist, mit einer Barriere von $\Delta G^{423\text{K}} = 55.3 \text{ kcal mol}^{-1}$, die Ausbildung eines viergliedrigen Rings im Übergangszustand (Abb. 25a, RK 2.5). Dabei wird ein Proton auf eine Amin-Gruppe des Guanidins übertragen.

⁶⁹Um die Reaktion besser beschreiben zu können, ist es notwendig, einen freien Parameter, die Reaktionskoordinate (RK), einzuführen. Sie ist lediglich ein Maß für das Voranschreiten einer Reaktion in eine willkürliche Richtung. Sie ist so gewählt, dass eine ganze Zahl für ein lokales Minimum steht. Die RK der Edukte einer Reaktion erhalten den Wert 1. Gebrochenzahlige RK können sowohl Übergangszustände (halbzahlig, RK+0.5) als auch andere lokale Minima sein. Diese Art von Minima sind die Endpunkte der IRC-Rechnungen, sie unterscheiden sich von den ganzzahligen RK nur in Rotationen um Bindungen oder Austausch mit Cl^- und NH_3 .

Tabelle 22: Berechnete relative Energien (kcal mol^{-1}) der Modellverbindungen des unkatalysierten Reaktionspfades, vgl. Schema 9 und Abb. 25 für die Bezeichnungen. BP86+D/TZVPP//SVP; $p = 0.1013 \text{ MPa}$; $T = 298.15 \text{ K}$; 423.15 K .

RK ^a		ΔE	$\Delta G^{298 \text{ K}}$	$\Delta G^{423 \text{ K}}$
1	Edukte	0.0	0.0	0.0
1'	Precursorkomplex	-5.5	3.2	7.8
1.5	(ÜZ)	9.7	19.3	25.3
2		6.2	16.1	22.1
2.5	Abb. 25a	41.8	49.2	55.3
3		28.2	38.0	43.7
3'		12.9	22.2	28.0
3.5	(ÜZ)	13.7	23.4	29.4
4''		-10.7	-2.1	2.6
4	31B	-1.9	-5.2	-4.5
4.5 ^b	Abb. 25b	48.1	41.9	43.7
6''		-11.7	-14.8	-14.3
6	31A	-5.0	-17.7	-21.5

^a vgl. Fußnote 69 ^b In Analogie zu den folgenden Abschnitten bezeichnet RK 6 das Produkt **31A**, daher werden RK 5 und 5.5 hier übersprungen.



Schema 9. Der Reaktionsmechanismus der unkatalysierten Reaktion von 27 und 28.

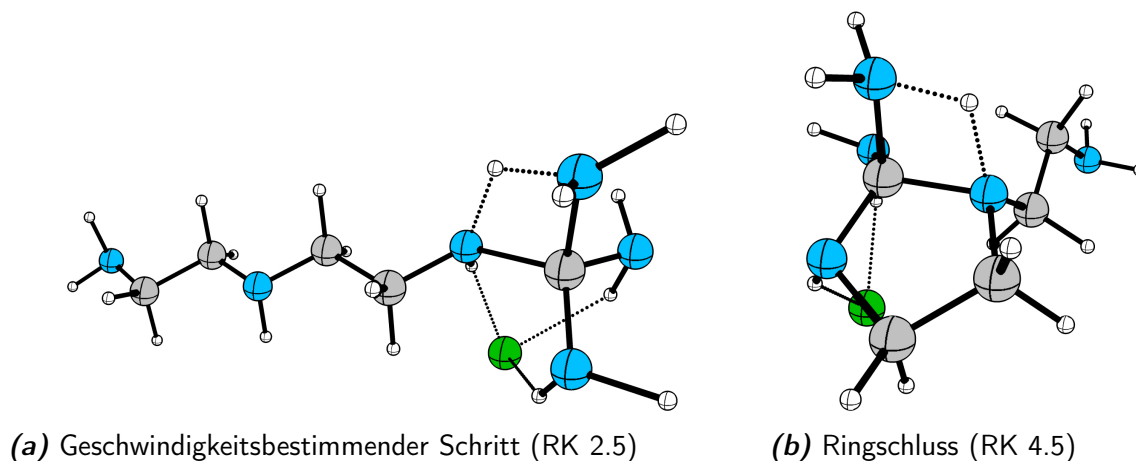


Abbildung 25. Strukturen der berechneten (BP86/SVP) Übergangszustände im unkatalysierten Reaktionspfad von **27** und **28**. Atome dargestellt als C , N , H , Cl .

Ohne Barriere erfolgt anschließend die Abspaltung von Ammoniak (RK 3 & 3.5) und die Relaxierung zum Zwischenprodukt **31B** ($n = 1$, RK 4).

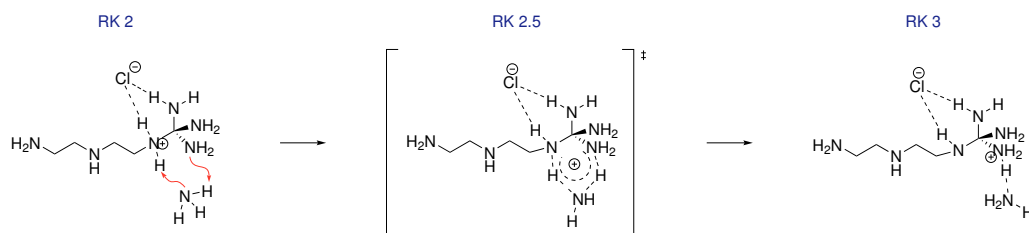
Die sekundäre Amin-Gruppe greift nun intramolekular am Guanidin-Kohlenstoff an. Der Protonentransfer, der Ringschluss und die Abspaltung von Ammoniak verläuft konzertiert mit einer Barriere von $\Delta G^{423\text{K}} = 43.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ (Abb. 25b, RK 4.5). Das zeigt, dass der Ringschluss zu **31A** ($n = 1$, RK 6) kinetisch $11.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ günstiger ist als die Rückreaktion.

Daraus lässt sich zunächst ableiten, dass der Ringschluss sehr viel schneller abläuft als die eigentliche Reaktion zwischen **27** und **28**.⁷⁰ Außerdem ist das Ringprodukt (**31A**) thermodynamisch wesentlich stabiler als das Kettenprodukt (**31B**), welches ein Intermediat ist. Es ist daher sehr wahrscheinlich, dass die Zyklisierung folgt.

Die Ammoniak-katalysierte Reaktion

Durch die Reaktionstemperatur von 150°C ist gewährleistet, dass der Reaktion kontinuierlich Energie zugeführt wird. Deshalb kann auch die sehr hohe Aktivierungsenergie von $55.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ überwunden werden. Die Reaktion verläuft dann aber sehr langsam. Da dies nicht den experimentellen Beobachtungen entspricht, liegt die Vermutung nahe, dass das gewählte Modellsystem nicht vollständig ist. Die relevanten Übergangszustände weisen jeweils einen viergliedrigen Ring auf, dessen Ringspannung naturgemäß

⁷⁰Die Differenz der Aktivierungsenergien entspricht einer 100.000 mal schneller ablaufenden Reaktion.



Schema 10. Der Reaktionsmechanismus des Protonentransfers bei der Ammoniak-katalysierten Reaktion von **27** und **28** (RK 2-3).

hoch ist.⁷¹ Das System kann diesen Zustand umgehen, in dem es ein Protonentransfer-Reagenz einsetzt. Die Reaktion kann durch Basenkatalyse beschleunigt werden, wenn dadurch die Aktivierungsenthalpie reduziert wird.^[1]

Unter den eingesetzten Reaktanden und Produkten befinden sich viele Amino-Gruppen, welche als Brønstedt-Basen fungieren können. Die Anfangsschritte der Reaktion (RK 1-2) bleiben bei der Katalyse unverändert. Ammoniak greift am Übergangszustand in die Reaktion ein (Schema 10, RK 2.5). Dadurch bildet sich anstelle eines viergliedrigen (Abb. 25a) ein sechsgliedriger Ring aus, dessen Ringspannung wesentlich geringer ist (Abb. 26a). Deutlich bemerkbar macht sich dies in der Aktivierungsenthalpie, welche mit $\Delta G^{423K} = 46.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ bereits $8.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ günstiger ist als bei der unkatalysierten Reaktion (Tab. 23). Auch hier erfolgt die Abspaltung von Ammoniak fast barrierefrei (etwa 1 kcal mol^{-1} , RK 3-4).

⁷¹Die Bindungswinkel betragen annähernd 90° und sind damit deutlich kleiner als der bevorzugte Tetraeder-Winkel von 109° .

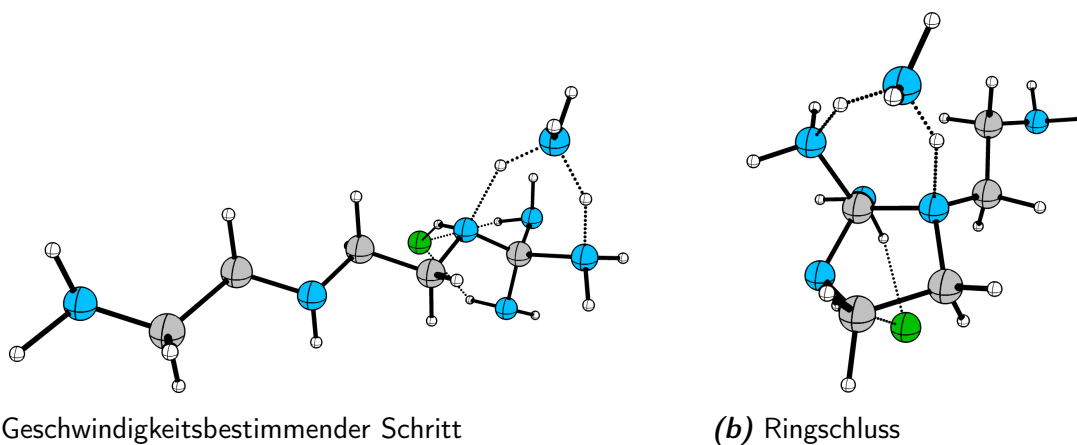
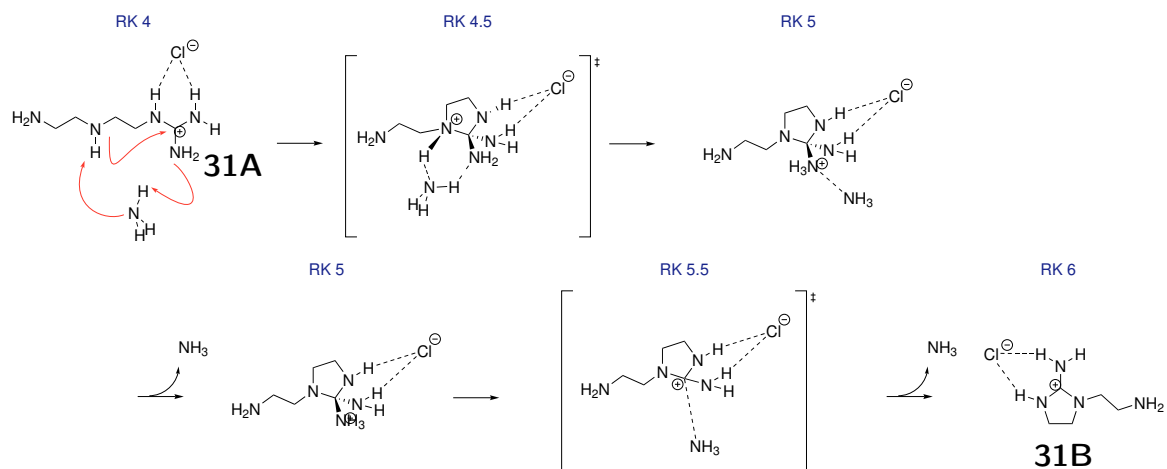


Abbildung 26. Strukturen der berechneten (BP86/SVP) Übergangszustände im Ammoniak-katalysierten Reaktionspfad von **27** und **28**. Atome dargestellt als C , N , H , Cl .



Schema 11. Der schematische Reaktionsmechanismus des Ringschlusses der Ammoniak-katalysierten Reaktion von **27** und **28** (RK 4-6).

Tabelle 23: Berechnete relative Energien (kcal mol^{-1}) der Modellverbindungen des Ammoniak-katalysierten Reaktionspfades, vgl. Schemen 10, 11 und Abb. 26 für die Bezeichnungen. BP86+D/TZVPP//SVP; $p = 0.1013 \text{ MPa}$; $T = 298.15 \text{ K}$; 423.15 K .

RK ^a		ΔE	$\Delta G^{298 \text{ K}}$	$\Delta G^{423 \text{ K}}$
1	Edukte	0.0	0.0	0.0
1'	Precursorkomplex	-18.8	0.8	9.9
1.5	(ÜZ)	3.2	21.3	31.3
2		-1.4	17.6	28.0
2.5	Abb. 26a	18.5	35.4	46.5
3		14.7	33.8	44.4
3.5	(ÜZ)	18.2	35.4	45.3
4''		-22.1	-2.9	6.2
4	31B	-3.7	-5.0	-4.6
4'		-3.6	1.3	5.9
4.5	Abb. 26b	27.1	29.9	36.9
5		21.1	25.8	31.9
5.5	(ÜZ)	21.0	25.2	30.7
6''		-23.0	-16.1	-11.2
6	31A	-5.0	-17.7	-21.5

^a vgl. Fußnote 69

Der Mechanismus zum Ringschluss ändert sich deutlicher gegenüber dem unkatalysierten Fall (Schema 11). Der Protonentransfer, der Ringschluss und die Abspaltung von Ammoniak verlaufen nicht mehr konzertiert. Es bildet sich statt des viergliedrigen Rings (Abb. 25b) auch hier ein sechsgliedriger Ring aus, bei dem konzertiert ein Proton vom Triamin an Ammoniak und von diesem auf das Guanidin übertragen wird (Abb. 26b). Durch das Einwirken des Katalysators entsteht auf der Potentialhyperfläche der elektronischen Energie (ΔE , Tab. 23) ein weiteres Minimum (RK 5). Von diesem aus werden zwei Äquivalente Ammoniak abgespalten.

Bezieht man entropische Effekte mit ein, so verläuft auch diese Reaktion barriereelos ($\Delta G^{423\text{K}}, \Delta G^{298\text{K}}$, Tab. 23). Die Aktivierungsenthalpie für den Ringschluss ist mit $\Delta G^{423\text{K}} = 36.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ um $9.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ niedriger als die der Rückreaktion.

Wie auch für den unkatalysierten Weg festgestellt wurde, ist die Anlagerung von **28** an **27** und die folgende Bindungsbildung der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Die anschließende Zyklisierung zu **31A** ist damit sehr wahrscheinlich.

Die Triamin-katalysierte Reaktion

Die Amin-Gruppen des Diethylen-Triamins haben eine etwa 20 kcal mol^{-1} höhere Protonenaffinität (**28**, Tab. 24). Die Amin-Gruppen sind daher gleichermaßen geeignete, möglicherweise sogar bessere Basen.

Ammoniak, ein Abspaltungsprodukt der Polymerisation, entweicht während der Reaktion gasförmig. Die Reaktion kann in ähnlicher Weise von **28** katalysiert werden. Dies ist sogar wahrscheinlicher, da zu Beginn der Reaktion die Konzentration des Triamins deutlich höher ist als die von Ammoniak ($c_0(\mathbf{28}) \gg c_0(\text{NH}_3) \approx 0$). Der gefundene Reaktionsmechanismus verläuft analog zur Ammoniak-Katalyse, daher wird auf eine detaillierte Darstellung verzichtet. Die Aktivierungsbarriere reduziert sich auf $\Delta G^{423\text{K}} = 43.3 \text{ kcal mol}^{-1}$, wenn die Katalyse an der primären Amin-Gruppe durchgeführt wird, bzw. auf $\Delta G^{423\text{K}} = 41.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ für die sekundäre Position (Tab. 25).

Tabelle 24: Berechnete Protonenaffinitäten (PA, kcal mol^{-1}) von **28** und Ammoniak. BP86/TZVPP//SVP; $p = 0.1013 \text{ MPa}$; $T = 298.15 \text{ K}$.

	prim. NH ₂ 28	sek. NH 28	NH ₃
erste PA	229.3	220.6	204.5

Auch bei dieser Katalyse hat der Ringschluss die geringere Aktivierungsbarriere. Die aufzubringende Energie ist um $9.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ bzw. $9.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ geringer als die der Rückreaktion. Die Zyklisierung zu **31A** sollte daher vorrangig ablaufen.

Die Reaktionspfade mit Katalyse gleichen sich sehr, nicht nur in ihrem Ablauf, sondern auch in der Größenordnung der Barrieren. Mit zunehmender Reaktionsdauer nimmt auch die Konzentration von **28** ab, während die Konzentration von Ammoniak zunächst steigt und dann durch dessen Entweichen nahezu konstant bleibt. Es ist deshalb davon auszugehen, dass diese Mechanismen bei der Reaktionstemperatur $T = 150^\circ\text{C}$ alle parallel ablaufen und möglicherweise auch interagieren. In allen untersuchten Fällen dominiert die Anlagerung der Edukte aneinander die Reaktionsgeschwindigkeit. Der Ringschluss hat ausnahmslos die geringere Aktivierungsbarriere und erfolgt deshalb wesentlich schneller.

Tabelle 25: Berechnete relative Energien (kcal mol^{-1}) der Modellverbindungen für den Triamin-katalysierten Reaktionspfad von **27** und **28**.^a BP86+D/TZVPP//SVP; $p = 0.1013 \text{ MPa}$; $T = 298.15 \text{ K}$; 423.15 K .

RK ^b		ΔE		$\Delta G^{298 \text{ K}}$		$\Delta G^{423 \text{ K}}$	
		prim.	sek.	prim.	sek.	prim.	sek.
1	Edukte	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
1'	Precursorok.	-18.8	-17.1	-1.3	-1.8	8.3	7.8
1.5	(ÜZ)	2.9	5.6	21.2	20.4	31.7	31.1
2		-0.5	2.3	17.2	16.8	28.0	27.7
2.5	(ÜZ) ^c	16.2	17.0	32.0	30.1	43.3	41.5
3		14.1	16.9	31.4	31.7	42.2	42.7
3.5	(ÜZ)	18.2	19.0	34.2	32.7	44.4	43.5
4''		-21.2	-19.7	-4.3	-3.1	5.6	6.5
4	31B	-3.7	-3.7	-5.0	-5.0	-4.6	-4.6
4'		-3.9	-1.0	0.8	0.8	5.9	5.8
4.5	(ÜZ) ^d	25.1	25.7	26.8	24.4	34.0	31.7
5		20.5	17.5	24.5	19.8	31.1	26.4
5.5	(ÜZ)	20.8	18.2	24.2	19.5	30.4	25.5
6''		-22.3	-24.5	-17.0	-20.6	-11.2	-14.6
6	31A	-5.0	-5.0	-17.7	-17.7	-21.5	-21.5

^a Bezeichnungen analog Tab. 23

^b vgl. Fußnote 69

^c geschwindigkeitsbestimmend

^d Ringschluss

4.4.3 Nebenreaktion: Mechanismus der Kettenbildung

Damit das Kettenprodukt **31B** gebildet wird, müssen zwei Bedingungen erfüllt sein. Die Folgereaktion kann nur stattfinden, wenn die Aktivierungsenthalpie für die Ankondensation eines weiteren Guanidins (**27**) oder Diethylen-Triamins (**28**) geringer ist als die der ursprünglichen Edukte. Dies ist ein zwingendes Kriterium dafür, dass die Reaktion kinetisch ablaufen kann und nicht die Rückreaktion bevorzugt wird. Ebenso muss diese Barriere kleiner sein, als die des Ringschlusses.

Im vorherigen Abschnitt wurde dargelegt, dass sich die Reaktionspfade der Katalyse einander gleichen. Sie sind alle günstiger als der Pfad ohne Katalysator. Die Untersuchungen für die Nebenreaktion beschränken sich daher auf das einfachste Modellsystem: Die Berechnung der Mechanismen mit Ammoniak. Berücksichtigt wird nur der Mechanismus bis zum nächsten Zwischenprodukt (**31B²⁷** bzw. **31B²⁸**, Schema 8, Abb. 27).

Der Mechanismus der Ankondensation eines weiteren Guanidins (**27**) verläuft analog zur ersten Bindungsbildung (Schema 12). Mit $\Delta G^{423\text{K}} = 40.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ liegt die Barriere zwar deutlich geringer als die der Rückreaktion ($\Delta G^{423\text{K}} = 46.5 \text{ kcal mol}^{-1}$), jedoch etwas höher ($3.8 \text{ kcal mol}^{-1}$) als der Ringschluss. Beurteilt man dieses Ergebnis mit der Theorie des Übergangszustandes, reicht dieser Unterschied aus, so dass nur das Ringprodukt gebildet wird (**31B²⁷** : **31A** = 1 : 99, Tab. 26).

Auch die Anlagerung eines weiteren Diethylen-Triamins (**28**) ist analog zur ersten Bindungsbildung (Schema 13). Die Barriere liegt mit $\Delta G^{423\text{K}} = 46.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ unwesentlich niedriger ($\Delta G^{423\text{K}} = 46.5 \text{ kcal mol}^{-1}$). Die Anlagerung des zweiten **28** ist ähnlich wahrscheinlich wie die Rückreaktion (**31B²⁸** : [**31B** + **28**] = 62 : 38, Tab. 26).

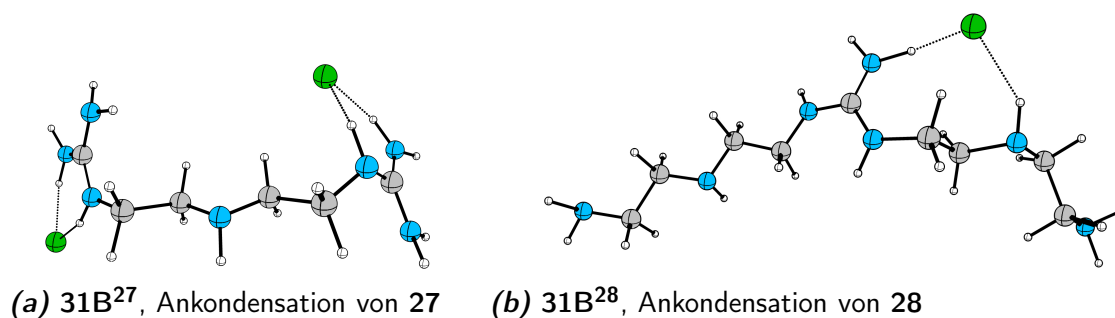
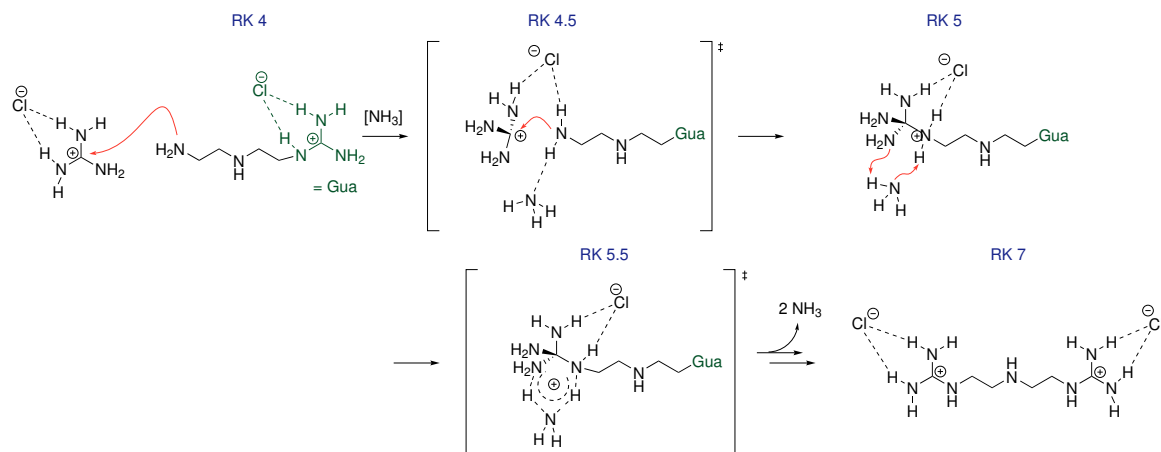
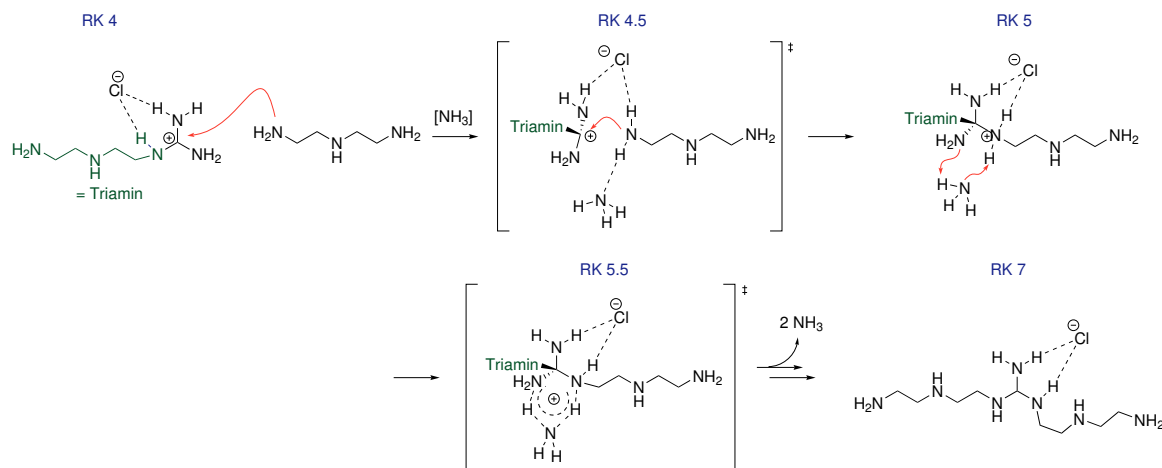


Abbildung 27. Strukturen der berechneten (BP86/SVP) Zwischenprodukte im Ammoniak-katalysierten Reaktionspfad der Nebenreaktion. Atome dargestellt als C , N , H , Cl .

4.4 Die Reaktion zwischen Guanidinhydrochlorid und Diethylen-Triamin



Schema 12. Schematische Darstellung des Reaktionsmechanismus der Ammoniak-katalysierten Nebenreaktion von **31B** mit einem weiteren **27** zur Bildung von **31B²⁷**.



Schema 13. Schematische Darstellung des Reaktionsmechanismus der Ammoniak-katalysierten Nebenreaktion von **31B** mit einem weiteren **28** zur Bildung von **31B²⁸**.

Tabelle 26: Berechnete relative Energien (kcal mol^{-1}) der Modellverbindungen für den Ammoniak-katalysierten Reaktionspfad der Ancondensation von **28** und **27** an **31B**. Vgl. Schemen 13 und 12 für die Bezeichnungen. BP86+D/TZVPP//SVP; $p = 0.1013 \text{ MPa}$; $T = 298.15 \text{ K}$; 423.15 K .

RK ^a		31B + 27 → 31B²⁷			31B + 28 → 31B²⁸		
		ΔE	$\Delta G^{298 \text{ K}}$	$\Delta G^{423 \text{ K}}$	ΔE	$\Delta G^{298 \text{ K}}$	$\Delta G^{423 \text{ K}}$
1	Edukte	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
4	31B	-3.7	-5.0	-4.6	-3.7	-5.0	-4.6
4'		-21.1	-3.2	6.2	-24.3	-6.3	3.4
4.5	(ÜZ)	0.4	16.6	26.9	0.2	16.4	27.2
5		-4.6	12.4	22.9	0.6	16.5	27.3
5.5	(ÜZ)	14.4	29.3	40.7	21.1	34.5	46.1
6	^b	10.8	27.8	38.6	17.5	32.9	44.0
7	Abb. 27	-6.5	-9.9	-9.2	-0.8	-4.1	-3.0

^a vgl. Fußnote 69

^b Barrierelosigkeit kann angenommen werden. RK 6.5 wurde ausgelassen.

4.4.4 Vergleich der Reaktionspfade und postulierter Reaktionsmechanismus

Die Mechanismen der unkatalysierten und katalysierten Reaktion zwischen Guanidin (**27**) und Diethylen-Triamin (**28**) verlaufen sehr ähnlich. Es ist eindeutig, dass die Barrieren durch die Vermeidung des viergliedrigen Heterozyklus im Übergangszustand (RK 2.5, 4.5) mithilfe eines Protonentransfer-Reagenz deutlich absinken. Alle berechneten Mechanismen haben gemeinsam, dass der Ringschluss eine kleinere Aktivierungsenthalpie aufweist als die Kondensation der Edukte und auch bevorzugt gegenüber einem weiteren Kettenwachstum mit **27** oder **28** abläuft.

Es fällt auf, dass sich bei der ersten Bindungsbildung ($\mathbf{27} + \mathbf{28} \rightarrow \mathbf{31B}$) die Reaktionspfade von katalysierter und unkatalysierter Reaktion kreuzen (Abb. 28). Dieses Kreuzen kann dadurch erklärt werden, dass nicht eindeutig bestimmt werden kann, wann der Katalysator die Reaktion verlässt.⁷² Für den Mechanismus an sich ist das unerheblich, da nach der Bindungsbildung von der Relaxierung zum thermodynamisch stabileren Produkt ausgegangen werden kann. Da es sich in diesem Fall um Wasserstoffbrücken handelt, ist auch davon auszugehen, dass sich das katalysierende Molekül schnell wieder abspalten lässt.

⁷²Ein ähnliches Phänomen wird im nächsten Abschnitt diskutiert. Vgl. dazu auch Schema 28.

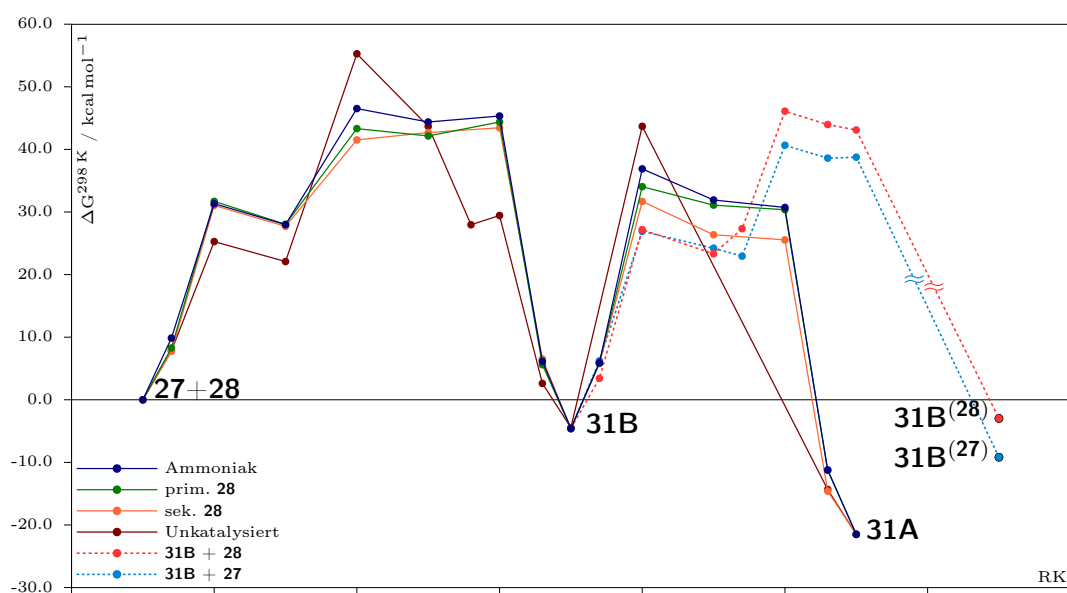
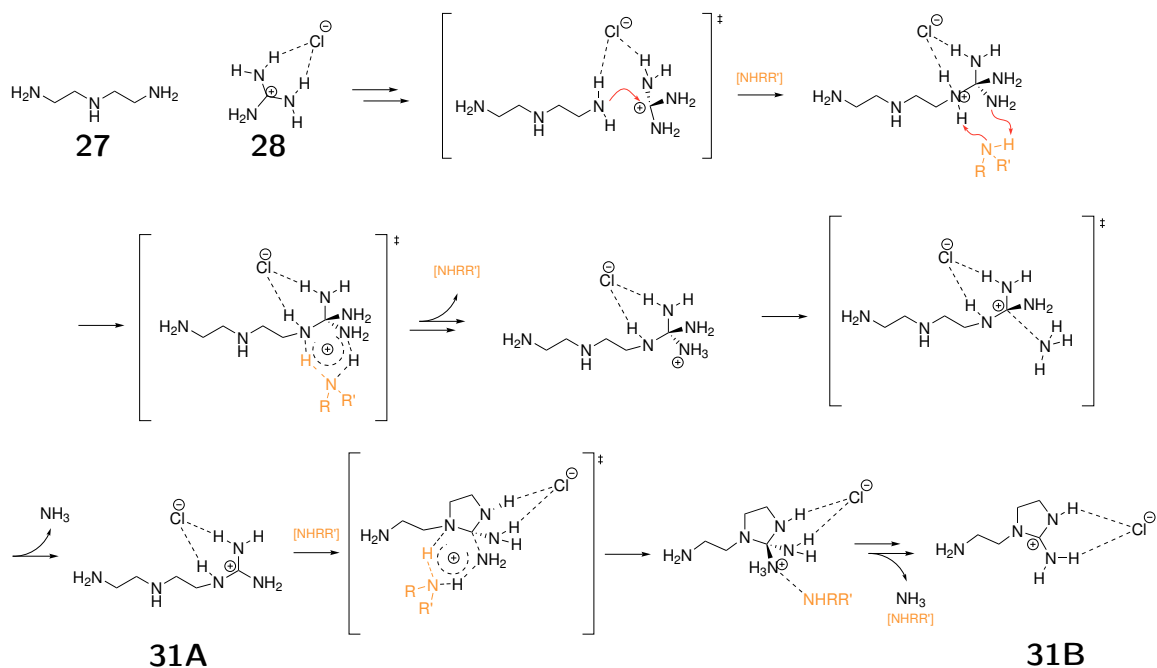


Abbildung 28. Die Profile der berechneten Reaktionsmechanismen von **27** und **28**. BP86+D/TZVPP//SVP; $p = 0.1013 \text{ MPa}$; $T = 423.15 \text{ K}$.



Schema 14. Postulierter Reaktionsmechanismus auf Basis der berechneten Modellverbindungen (BP86+D/TZVPP//SVP). Als Katalysator (orange) denkbar sind Ammoniak ($R, R' = H$), die primäre ($R = H$; $R' = -C_2H_4-NH-C_2H_4-NH_2$) und die sekundäre ($R, R' = -C_2H_4-NH_2$) Amin-Gruppe.

Tabelle 27: Berechnete Gleichgewichtskonstanten für die erste Bindungsbildung, den Ringschluss und die Konkurrenzreaktionen. BP86+D/TZVPP//SVP; $p = 0.1013 \text{ MPa}$; $T = 298.15 \text{ K}$; 423.15 K .

		unkatalysiert	Ammoniak	prim. 28	sek. 28
27 + 28 → 31B	$K^{298 \text{ K}}$	$9 \cdot 10^{-37}$	$1 \cdot 10^{-26}$	$4 \cdot 10^{-24}$	$9 \cdot 10^{-23}$
	$K^{423 \text{ K}}$	$3 \cdot 10^{-29}$	$9 \cdot 10^{-25}$	$4 \cdot 10^{-23}$	$4 \cdot 10^{-22}$
31B → 31A (Ringschluss)	$K^{298 \text{ K}}$	$2 \cdot 10^{-31}$	$1 \cdot 10^{-22}$	$2 \cdot 10^{-20}$	$1 \cdot 10^{-18}$
	$K^{423 \text{ K}}$	$3 \cdot 10^{-23}$	$9 \cdot 10^{-20}$	$3 \cdot 10^{-18}$	$4 \cdot 10^{-17}$
31B + 27 → 31B²⁷	$K^{298 \text{ K}}$	–	$5 \cdot 10^{-26}$	–	–
	$K^{423 \text{ K}}$	–	$1 \cdot 10^{-21}$	–	–
31B + 28 → 31B²⁸	$K^{298 \text{ K}}$	–	$3 \cdot 10^{-22}$	–	–
	$K^{423 \text{ K}}$	–	$2 \cdot 10^{-24}$	–	–

Die thermodynamische Abschätzung deutet daraufhin, dass die Triebkraft der Reaktion die stark steigende Entropie ist. Die Aggregation zum Polymer wird durch die damit verbundene Freisetzung von Ammoniak überkompensiert. Nach der Theorie des Übergangszustandes liegt das Gleichgewicht deutlich auf Seiten des Ringschlusses (Tab. 27). Ein Kettenwachstum ist daher unwahrscheinlich.

Die wichtigsten Schritte der Anfangsphase der Polymerisation sind in Schema 14 zusammengefasst. Gerade bei den hohen Reaktionstemperaturen sind die dargestellten Pfade, die die Katalyse enthalten, als gleichberechtigt anzusehen. Mit den hier vorliegenden Daten kommt man zu dem Schluss, dass sie auf der Potenzialhyperfläche am energieeffizientesten sind. Gleichwohl können andere Wege nicht ausgeschlossen werden.

4.4.5 Einfluss des Lösungsmittels

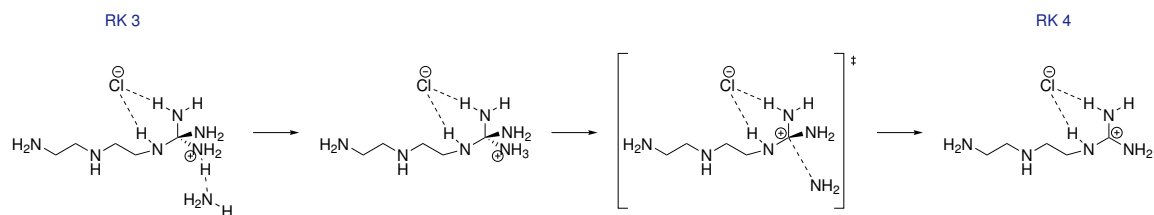
In diesem Abschnitt wird der Einfluss eines Lösungsmittels diskutiert (Kap. 1.10). Da die Reaktion bei 150 °C in der Schmelze ohne Solvens durchgeführt wird, erlauben die folgenden Ergebnisse keine quantitativen Aussagen. Das Lösungsmittel wird allein über die Dielektrizitätskonstante ausgedrückt und als Kontinuum behandelt. Dies sind die grundsätzlichen Mängel dieser Methode.

Um einen Überblick zu erhalten, ob und wie ein Lösungsmittel die Reaktion beeinflusst, wird ein ideales Lösungsmittel mit einer Dielektrizitätskonstante $\epsilon = \infty$ angenommen. Es ist nicht möglich, Guanidin (**27**) oder Diethylen-Triamin (**28**) als Lösungsmittel zu betrachten, da beides in etwa gleichen Teilen in der Reaktionsmischung vorhanden ist.⁷³ Diese Studie wird nur für die Ammoniak-katalysierte Reaktion durchgeführt.

Die einzige auffällige Änderung ist die ungünstigere Bindungsbildung zwischen **27** und **28** (RK 2.5). Für den Ringschluss bleibt die Barriere etwa gleich (RK 4.5, Tab. 28). In diesem Fall bedeutet es, dass die gesamte Reaktion langsamer abläuft. Anders betrachtet, wird die Ringschlussreaktion (**31B** → **31A**) aber auch deutlich stärker bevorzugt.

Die höchste Barriere erhält man für die erste Abspaltung von Ammoniak. Bei diesem Schritt wurde bislang gezeigt, dass dieser eigentlich barriereelos abläuft. Da an diesem Punkt der Potentialhyperfläche zwei Ammoniak-Moleküle nur schwach an das

⁷³Da in diesem Fall nur eine qualitative Aussage verfolgt wird, ist die Annahme eines idealen Lösungsmittels gerechtfertigt.



Schema 15. Postulierter Mechanismus der Abspaltung von Ammoniak zur Umgehung einer hohen Barriere.

Produkt **31B** gebunden sind, ist es sehr gut möglich, dass COSMO hier versagt und Artefakt-Energien erzeugt.

Da die prinzipielle Aussage über den Reaktionsmechanismus durch diese ergänzende Untersuchung nicht verändert wird, wurde darauf verzichtet, dieses mögliche Artefakt weiter zu untersuchen. Es ist denkbar, dass sich der Katalysator (hier: NH_3) zuerst abspaltet und dann die Freisetzung von Ammoniak erfolgt (Schema 15). Dadurch kann eine hohe Energiebarriere umgangen werden.

Tabelle 28: Berechnete relative Energien (kcal mol^{-1}) der Modellverbindungen des Ammoniak-katalysierten Reaktionspfades mit Lösungsmittelleffekten, vgl. Schemen 10, 11 und Abb. 26 für die Bezeichnungen. BP86+D/TZVPP//SVP; $p = 0.1013 \text{ MPa}$; $T = 298.15 \text{ K}$; 423.15 K .

RK ^a		ΔE	$\Delta G^{423 \text{ Kb}}$	$\Delta G^{423 \text{ Kc}}$
1	Edukte	0.0	0.0	0.0
1'	Precursorkomplex	-18.8	9.9	26.7
1.5	(ÜZ)	3.2	31.3	47.5
2		-1.4	28.0	47.1
2.5	Abb. 26a	18.5	46.5	53.2
3		14.7	44.4	51.5
3.5	(ÜZ)	18.2	45.3	57.5
4''		-22.1	6.2	25.1
4	31B	-3.7	-4.6	-2.9
4'		-3.6	5.9	11.6
4.5	Abb. 26b	27.1	36.9	35.7
5		21.1	31.9	32.1
5.5	(ÜZ)	21.0	30.7	34.5
6''		-23.0	-11.2	6.3
6	31A	-5.0	-21.5	-19.4

^a vgl. Fußnote 69 ^b vgl. Tab. 23 ^c enthält Lösungsmittelkorrektur

4.5 Die Reaktion zwischen Guanidinhydrochlorid und anderen Triaminen

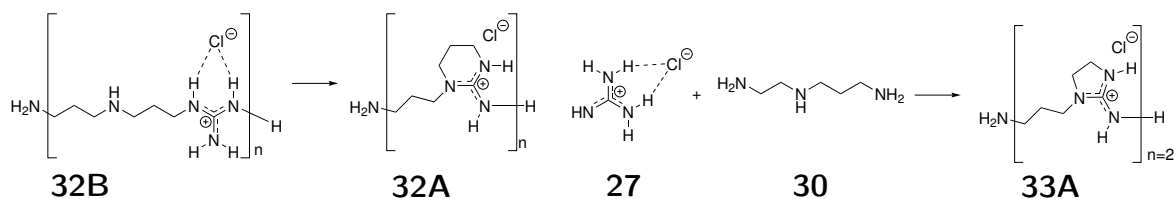
Wie schon in Kapitel 4.1 beschrieben, sind mehrere Substrate auf ihre Polymerisierbarkeit und biologische Aktivität getestet worden.^[3] Anders als bei der Reaktion von Guanidin (**27**) mit Diethylen-Triamin (**28**), wird bei der Reaktion mit Dipropylen-Triamin (**29**) nur das lineare Kettenprodukt **32B** gebildet, obwohl sich auch hier die Folgereaktion zum sechsgliedrigen Heterozyklus **32A** anbietet. Beim Einsatz des asymmetrischen Ethyl-Propyl-Triamin (**30**) bildet sich zwar das fünfgliedrige Ringprodukt **33A**, jedoch werden nur kurze Polymerstränge erzeugt ($n = 1 - 2$).

Dieses Verhalten wird analog zu Kapitel 4.4.1 mit einer thermodynamischen Abschätzung untersucht. Eine genauere Untersuchung der Mechanismen übersteigt den Umfang dieser Dissertation.

Die berechneten relativen Stabilitäten der Modellverbindungen widersprechen den gefundenen experimentellen Ergebnissen. Für die Reaktion von **27** mit **29** zeigt sich, dass der sechsgliedrige Ring **32A** deutlich stabiler ist als das Kettenprodukt **32B**. Dieser Trend ist konsistent in Bezug auf die elektronische Energie, aber auch bezüglich der freien Enthalpie (Tab. 29).

Auch bei dem asymmetrischen Triamin **30** ist die relative Stabilität des sechsgliedrigen Ringprodukts **33B** am größten. Etwas weniger stabil, aber deutlich stabiler als die Kettenprodukte **33C** und **33D**, ist das fünfgliedrige Ringprodukt **33A**. In Bezug auf die Energien erhält man ebenso einen konsistenten Trend (Tab. 30).

Experimentell sind jedoch in keinem Fall sechsgliedrige Ringprodukte gefunden worden. Die berechneten Ergebnisse lassen auch nur den Schluss zu, dass prinzipiell die Produkte **32A** und **33B** thermodynamisch stabil sind. Die bis zu diesem Punkt ge-



Schema 16. Links: Die mögliche Zyklisierung von **32B** zu **32A**. Rechts: Die Reaktion von **30** zum fünfgliedrigen Ringprodukt **33A** mit sehr kurzen Polymersträngen.

Tabelle 29: Berechnete relative Reaktionsenergien (kcal mol^{-1}) der Modellverbindungen für die Reaktion von **27** mit **29**. BP86+D/TZVPP; $p = 0.1013 \text{ MPa}$; $T = 298.15 \text{ K}$; 423.15 K .

	n	ΔE	$\Delta E_{\text{o,d}}^{\text{b}}$	$\Delta G^{298 \text{ K}}$	$\Delta G^{423 \text{ K}}$
32B	1	-3.1	-5.8	-3.8	-3.5
	2	-10.8	-19.1	-12.4	-11.2
	3	-17.7	-32.5	-21.4	-19.2
32A	1	-7.0	-12.9	-19.9	-21.5
	2	-21.0	-48.6	-57.4	-58.6
	3	-31.6	-77.0	-89.4	-91.0

^a ΔE mit ZPE-Korrektur und Dispersion

fürten quantenchemischen Untersuchungen lassen keine zuverlässige Aussage darüber zu, unter welchen Bedingungen diese Produkte gebildet werden können. Die durchgeführten Reaktionen waren stets selektiv gegenüber der Ausbildung eines fünfgliedrigen Ringes.

Die Gründe, welche für die experimentell erhaltenen Selektivitäten sprechen, können demnach nur in der Kinetik der Reaktion liegen. Um weitere Aussagen treffen zu können, muss der Reaktionsmechanismus analog zu Diethylen-Triamin (**28**) untersucht werden. Offenbar ist die Bildung der sechsgliedrigen Ringe kinetisch so stark gehemmt, dass ihre Bildung so langsam erfolgt, dass sich andere Produkte zuerst bilden.

Tabelle 30: Berechnete relative Reaktionsenergien (kcal mol^{-1}) der Modellverbindungen für die Reaktion von **27** mit **30**. BP86+D/TZVPP; $p = 0.1013 \text{ MPa}$; $T = 298.15 \text{ K}$; 423.15 K .

	n	ΔE	$\Delta E_{\text{o,d}}^{\text{b}}$	$\Delta G^{298 \text{ K}}$	$\Delta G^{423 \text{ K}}$
33A	1	-5.2	-9.7	-17.2	-19.0
	2	-14.8	-30.2	-42.1	-45.1
	3	-34.3	-66.1	-80.8	-84.0
33B	1	-10.6	-15.8	-22.4	-23.7
	2	-20.4	-41.8	-51.5	-53.2
	3	-36.0	-71.6	-84.9	-87.1
33C	1	-3.7	-5.5	-3.4	-3.0
	2	-11.3	-20.1	-13.8	-12.5
	3	-19.5	-34.8	-23.7	-21.6
33D	1	-5.1	-7.6	-5.4	-4.9
	2	-13.2	-22.2	-15.6	-14.2
	3	-21.3	-36.5	-25.4	-23.1

^a ΔE mit ZPE-Korrektur und Dispersion

Die hier berechneten Modellverbindungen stellen nur einen Ausschnitt dar. Neben den berechneten Produkten gibt es längere Ketten und verschiedene Endgruppen.

Auch könnte eine Studie mit Lösungsmittelleffekten wichtige Hinweise auf den Verlauf der Reaktion zwischen Guanidinen und Triaminen geben.

4.6 Ausblick

Die Untersuchungen zu den vorgestellten Reaktionen können auf Basis der präsentierten Ergebnisse nicht als abgeschlossen angesehen werden.

Für die Anfangsphase der Polymerisation von Guanidin und Diethylen-Triamin ist der Beweis erbracht, dass der Ringschluss energetisch günstiger ist (Kap. 4.4). Das Kettenwachstum ($n > 1$) wird dadurch jedoch noch nicht beschrieben. Auf Basis der thermodynamischen Abschätzung ist das Wachstum der Polymerstränge ($n > 2$) sehr wahrscheinlich. Eine weitere Untersuchung für zwei und drei Wiederholungseinheiten empfiehlt sich.

Um diese Aussagen zu erhärten, sollte die Studie mit Lösungsmittelleffekten vertieft werden. Es bietet sich hier an, dies in Kooperation mit der Arbeitsgruppe von S. Agarwal auch experimentell zu untersuchen.

Für die Reaktion von Dipropyl-Triamin und Ethyl-Propyl-Triamin hat die thermodynamische Abschätzung kein aussagekräftiges Ergebnis hervorgebracht. Um die Bildung der entstandenen Produkte nachvollziehen zu können, ist es notwendig, den Mechanismus aufzuklären. Die bisherigen Ergebnisse stützen die These, dass kinetische Aspekte für den Verlauf verantwortlich sein könnten.

Auch in diesem Fall bietet es sich an, experimentell und theoretisch Lösungsmittel-Studien durchzuführen.

5 Zusammenfassung

Die quantenchemischen Untersuchungen auf diversen Dichtefunktionaltheorie-Niveaus zeigen, dass die Verbindung $(L\cdot)_2SiCl_2$ (**4**) einen biradikalischen Singulett Grundzustand hat. Diese Verbindung wird aus einem Donor-Akzeptor-Komplex $(L'\cdot)SiCl_2$ (**2**), welcher einen N-heterozyklischen Carben Liganden (**1**) enthält, durch Austausch gegen einen cyclo-Alkylaminocarben Liganden (**3**) erhalten. In **4** bestehen kovalente C_c -Si-Elektronenpaar-Bindungen, bei denen je ein Elektron vom Kohlenstoff und eines von Silizium stammt. Die am Kohlenstoff verbleibenden Elektronen können parallel (Triplett) oder antiparallel (offenschaliges Singulett) ausgerichtet sein, und sind verantwortlich für den biradikalischen Charakter.

Unter reduktiven Bedingungen konnte aus **4** das Silylon $(L\cdot)_2Si$ (**6**) isoliert werden. Diese Verbindung ist das erste Beispiel eines mit Carben-Liganden stabilisierten Siliziums der formalen Oxidationsstufe null. Der Grundzustand dieser Verbindung ist ein geschlossenschaliges Singulett, welches sich durch einen sehr kleinen HOMO-LUMO-Abstand leicht zum Singulett-Biradikal anregen lässt. Die sehr hohen Protonenaffinitäten und auch die Form der höchstbesetzten Orbitale beweisen, dass **6** zweifelsfrei ein Silylon ist.

Auf ähnlichen synthetischen Routen kann die zweifach koordinierte Zink-Verbindung $(L\cdot)_2Zn$ (**8**), mit biradikaloidem Charakter dargestellt werden. Der Grundzustand ist eine Mischung aus geschlossen- und offenschaligem Singulett (CAS/SVP). Die C_c -Zn-Bindungen sind stark zum Kohlenstoff polarisierte, kovalente Bindungen. Der biradi-

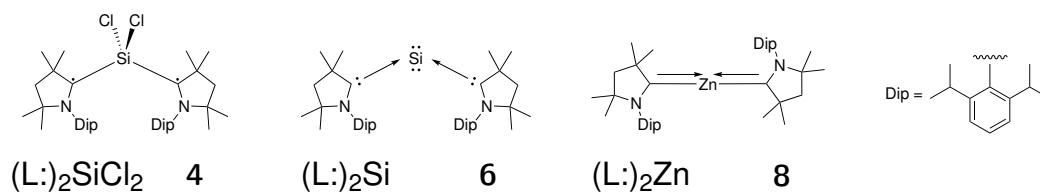


Abbildung 29. Schematische Darstellung der Strukturen der berechneten Silizium $(L\cdot)_2SiCl_2$, $(L\cdot)_2Si$ und Zink $(L\cdot)_2Zn$ Verbindungen.

kalische Charakter wird durch die am Kohlenstoff verbleibenden Elektronen, welche antiferromagnetisch koppeln, hervorgerufen.

Das zweite Schwerpunktthema dieser Dissertation sind Pincer-Komplexe mit elektroarmen Metallen als Zentralatom. Es sind Komplexe mit dem Liganden Bis-(imino-phosphorano)-methandiid (**17**), welcher als tridentater 8-Elektronen-Donor auftritt, untersucht worden. In den Komplexen mit Gruppe-4-Elementen (Ti **18**, Zr **19**, Hf **20**) lässt sich die zentrale C-M-Bindung in σ - und π -Charakter unterteilen. Diese Separierung ist bei den Komplexen der schweren Erdalkali-Elemente (Ca **21**, Sr **22**, Ba **23**), nicht mehr möglich. Die zwei freien Elektronenpaare am Kohlenstoff haben p- bzw. π -Charakter, stehen senkrecht zueinander, und sind zum zentralen Metallatom hin polarisiert. Auch in den dimeren Verbindungen der Gruppe-2-Elemente (Ca **24**, Sr **25**, Ba **26**) tritt der Ligand als 8-Elektronen-Donor auf, wobei sich weder zwischen den zentralen Metallen, noch zwischen den Kohlenstoffatomen Bindungen ausbilden.

Der durch Deprotonierung aus Bis-(iminophosphorano)-methan (**16**) gewonnene Ligand **17** gehört zur Verbindungsklasse der Carbene, wie die quantenchemischen Rechnungen auf dem DFT-Niveau BP86/TZVPP beweisen. Der Carbon-Kohlenstoff hat eine formale Oxidationsstufe null und wird durch zwei Donor-Akzeptor-Bindungen der Iminophosphorano-Gruppen stabilisiert.

Die quantenchemischen Berechnungen der Pincer-Komplexe **18**, **19** und **20** weisen sehr gute Übereinstimmung mit experimentell ermittelten Struktur-Parametern auf. In den Verbindungen der zweiten Gruppe (**21** - **26**) werden die M-C_c-Bindungen von dem Dichtefunktional BP86 überschätzt und sind daher verglichen mit dem Experiment zu kurz. Die qualitativen Aussagen die bezüglich der Bindungssituation in diesen Komplexen getroffen worden sind, müssen mit anderen DFT-Niveaus untermauert werden.

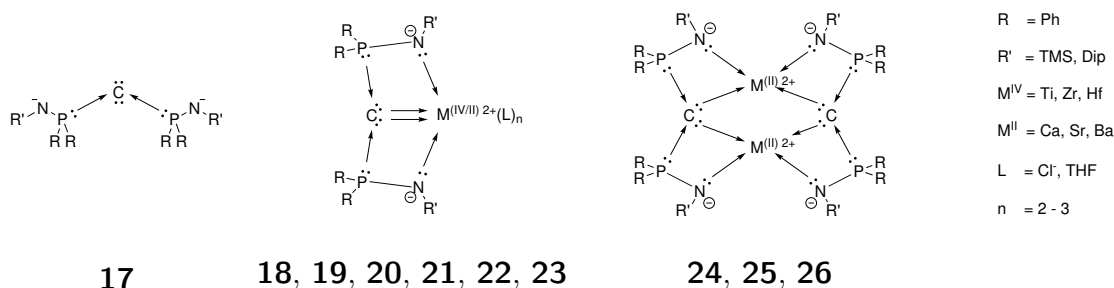
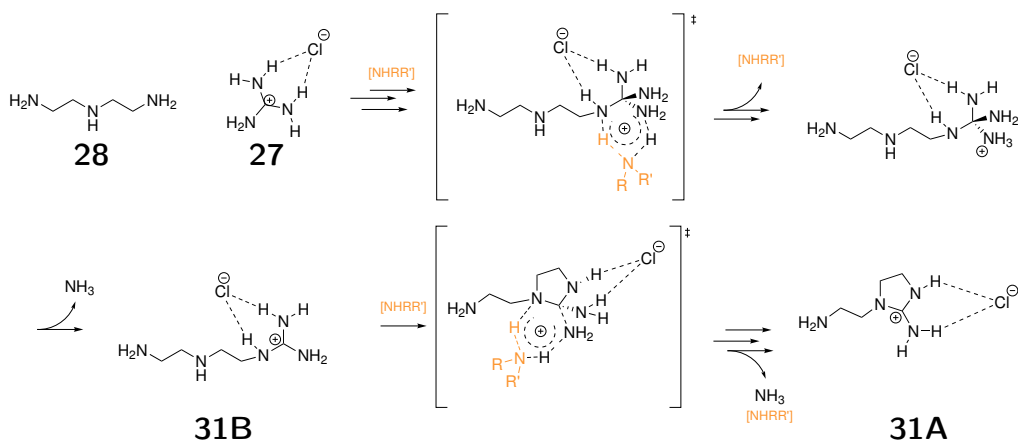


Abbildung 30. Schematische Darstellung der Bindungsverhältnisse in den Methandiid-Liganden, den Pincer-Komplexen und den dimeren Komplexen der 2. Gruppe.



Schema 17. Postulierter Reaktionsmechanismus der wichtigsten Übergangszustände auf Basis der berechneten Modellverbindungen (BP86+D/TZVPP//SVP). Als Katalysator (orange) denkbar sind Ammoniak ($R,R'=H$), primäre ($R=H$; $R'=-C_2H_4-NH-C_2H_4-NH_2$) und sekundäre ($R,R'=-C_2H_4-NH_2$) Amin-Gruppen von **28**.

Im dritten Themenbereich dieser Dissertation ist der Anfang der Polymerisation von Guanidiniumhydrochlorid (**27**) mit Diethylen-Triamin (**28**) untersucht worden. Bei dieser Reaktion entstehen Polymere mit einer zyklischen Wiederholeinheit (**31A**), während das erwartete lineare Produkt (**31B**) nicht nachgewiesen wird. Der gefundene Reaktionsmechanismus untermauert diese Ergebnisse. Die Aktivierungsenergie, die für einen Ringschluss notwendig ist, liegt deutlich niedriger als die Barriere für die Rückreaktion (ca. 10 kcal mol^{-1}). Dabei wird der Reaktionsverlauf von **28** oder dem entweichenden Ammoniak (NH_3) katalysiert. Dabei treten sie als Protonentransferreagenz auf und senken so alle Aktivierungsbarrieren der Reaktion. Auch die Konkurrenzreaktionen sind untersucht worden. Diese haben ebenfalls höhere Barrieren als der Ringschluss (ca. 4 bis 15 kcal mol^{-1}).

Die thermodynamischen Abschätzungen der Reaktionen von Guanidin (**27**) mit Di-propylen-Triamin (**29**) bzw. Ethyl-Propyl-Triamin (**30**) konnten die experimentell ermittelten Ergebnisse nicht bestätigen. Diese haben ergeben, dass die sechsgliedrigen Ringprodukte **32A** bzw. **33B** am stabilsten sind. Die Bildung dieser Polymere ist wahrscheinlich kinetisch stark gehemmt, so dass sich zuerst die beobachteten Produkte **32B** bzw. **33A** bilden. Um Gewissheit zu erlangen ist auch für diese Systeme die Untersuchung des Reaktionsmechanismus notwendig.

6 Summary

Quantumchemical investigations employing several Density Functionals conclude that the compound $(L:)_2SiCl_2$ (**4**) has a biradical singlet ground state. This compound results from the reaction of the donor acceptor complex $(L':)SiCl_2$ (**2**), which is based on the N-heterocyclic carbene (**1**) with a cyclic alkyl amino carbene (**3**). The stability of **4** is determined through covalent electron-sharing C_c -Si-bonds, with one electron originating from carbon and silicon. The remaining electrons at the carbon atoms may couple parallel (triplet) or anti-parallel (open shell singlet) and result in the biradical nature of **4**.

Under reductive conditions the silylone $(L:)_2Si$ (**6**) has been derived from **4**. This compound is the first example for a carbene stabilized silicon in the oxidation state zero. Its ground state is a closed shell singlet which can, due to its very small HOMO LUMO gap, easily be excited to a biradical state. Very high first and second proton affinities, as well as the shape of the highest lying molecular orbitals characterize **6** as a genuine silylone.

With a similar synthetic strategy a two-coordinate zinc compound $(L:)_2Zn$ (**8**) may be obtained. The ground state is a mixture of open and closed shell singlet, hence it has some biradicaloid character. The C_c -Zn-bonds can be described as covalent, electron-sharing bonds which are strongly polarized towards the carbon. Its biradical nature originates from the remaining electrons at the carben carbon, which couple in an anti-forromagnetic manner.

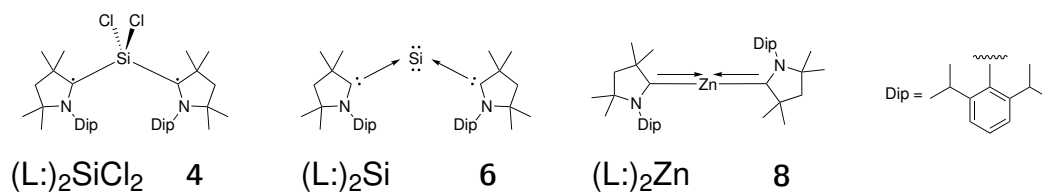


Figure S-1. Schematic representation of the structures of the calculated Silicon $(L:)_2SiCl_2$, $(L:)_2Si$ and Zinc $(L:)_2Zn$ compounds.

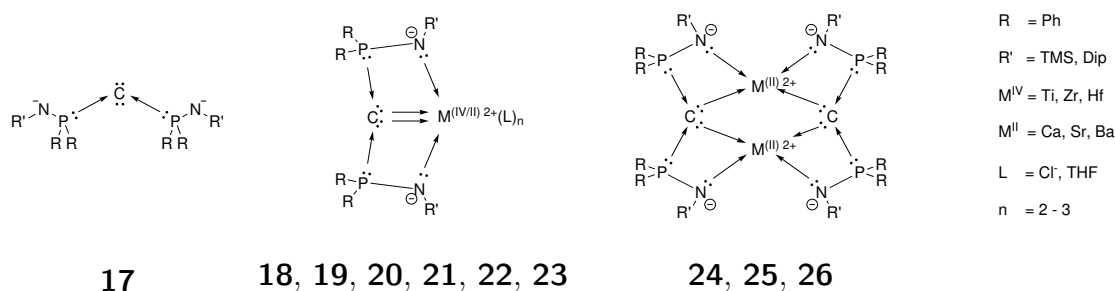


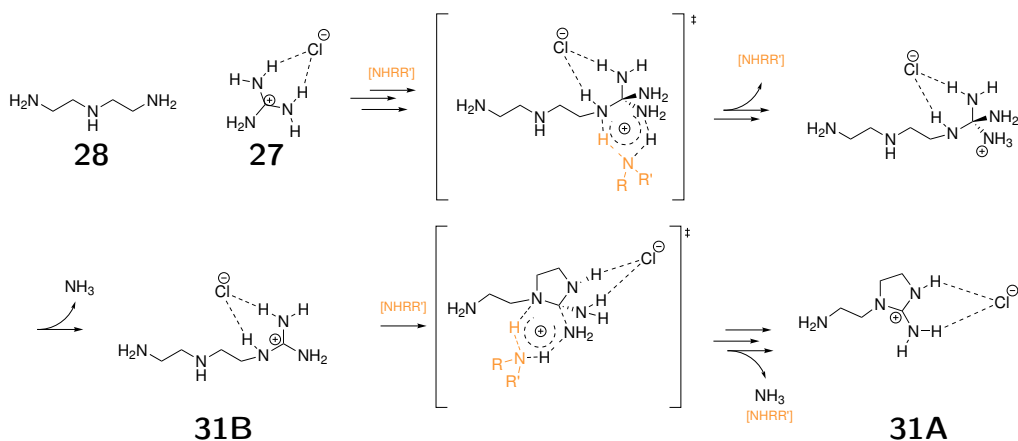
Figure S-2. Schematic representation of the bonding patterns of the methanediid ligands, pincer complexes and dimerized complexes of group 2 elements.

The second topic of this dissertation deals with pincer complexes of electron poor metals as central atom. The ligand of the investigated complexes, bis-(iminophosphorano)-methandiide (**17**), acts as a tridentate eight electron donor. The central C-M-bond of the complexes of group-4-elements (Ti **18**, Zr **19**, Hf **20**) may be separated into σ - and π -type interaction. This separation is no longer possible with the compounds of the alkaline earth metals (Ca **21**, Sr **22**, Ba **23**). The two lone pairs at the carbon atom are both of p- or π -type, perpendicular to each other, and rotated towards the metal center. In the dimerized compounds of group-2-elements (Ca **24**, Sr **25**, Ba **26**), the ligand again acts as an eight electron donor, but neither between the two metal atoms nor between the carbon atoms bonds are present.

The ligand **17** itself, which originated from deprotonation of bis-(iminophosphorano)-methane (**16**), has to be described as a carbene, as the quantumchemical investigations prove. The carbon has a formal oxidation state of zero and is stabilized through two donor acceptor interactions from the iminophosphorano groups.

The results of the calculations for the pincer complexes **18**, **19** und **20** are in good agreement with experimentally obtained structure parameters. The central M-C_c-bonds of compounds **21**, **22**, **23** are overestimated at the BP86 level of theory and hence are too short. The obtained qualitative statements about the bonding situation have to be supported by further application of different functionals.

In the third part of this dissertation the beginning of the polymerization reaction of guanidine hydrochloride (**27**) and diethylene triamine is investigated. In this reaction polymer compounds with a cyclic repeating unit (**31A**) is formed, while the expected linear product (**31B**) can not be found. The discovered reaction mechanism supports



Scheme S-1. Postulated reaction mechanism of the most important transition states based on the calculated model compounds (BP86+D/TZVPP//SVP). Possible catalysts (orange) are ammonia ($R, R' = H$), primary ($R = H$; $R' = -C_2H_4-NH-C_2H_4-NH_2$) and the secondary ($R, R' = -C_2H_4-NH_2$) amine group in **28**.

the experimentally obtained results. The activation barrier for the ring closure is in all cases lower in energy (ca. 10 kcal mol^{-1}) than the barrier for the back reaction. The process is catalyzed by the generated ammonia (NH_3) or the amine groups of **28**. These molecules act as a proton transfer agent. The competing reactions have also been investigated and yield higher barriers than for the ring closure (ca. 4 bis 15 kcal mol^{-1}). Hence the back reaction is more likely to occur.

The thermodynamical estimations of the reactions of guanidine (**27**) and dipropylene triamine (**29**) or ethylene propylene triamin (**30**) are not in agreement of the experimental results. The results of the calculations suggest that six membered ring structures **32A** or **33B** are thermodynamically most stable. The formation of these polymer products may strongly be kinetically hindered, so that the experimentally observed products **32B** or **33A** are formed first. A further investigation of the reaction mechanisms is necessary to obtain certainty.

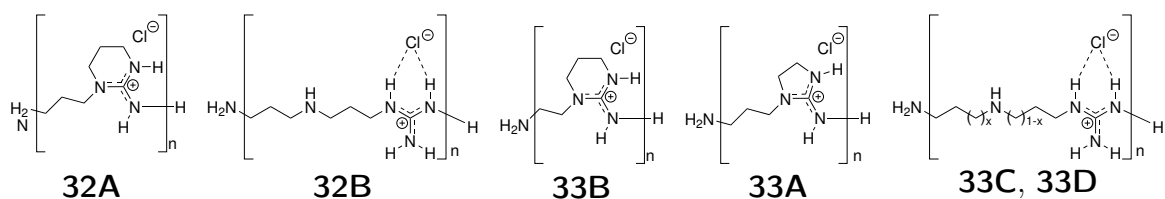


Figure S-3. Overview of compounds that may be formed in the reaction of guanidine (**27**) and dipropylene-triamine (**29**) or ethylene-propylene-triamine (**30**).

7 Anhang

7.1 Ergänzende Tabellen und Abbildungen zum Kapitel „Biradikalische Silizium- und Zink-Komplexe“

Tabelle 31: Singulett-Triplett-Abstände (ΔE_{s-t} , kcal mol⁻¹) der berechneten (M05-2X/TZVPP//SVP) Verbindungen und Fragmente.^a

Verbindung/ Fragment	Nummer	Singulett-Triplett-Energie
Si		-24.7
Zn		98.5
SiCl ₂		60.1 ^b
(L':) (NHC)	1	88.9
(L:) (cAAC)	3	49.9
(L':)SiCl ₂	2	43.2
(L:)SiCl ₂	12	25.2
(L':) ₂ SiCl ₂	11	41.1
(L:) ₂ SiCl ₂	4	-7.5
(L':) ₂ Si		20.0
(L:) ₂ Si	6	17.2
(L:) ₂ Zn	8	-7.2

^a $\Delta E_{s-t} = E(\text{Triplett}) - E(\text{Singulett})$ ^b Exp.: 52.8 kcal mol⁻¹ Ref. [133]

Tabelle 32: Bindungsdissoziationsenergien (ΔE_d , kcal mol⁻¹) der berechneten (M05-2X/TZVPP//SVP) Verbindungen.^a

N ^o	Verbindung ^b		Fragmente ^b	$\Delta E_d = -BDE$
2	(L':)SiCl ₂ [S]	→	(L':) [S] + SiCl ₂ [S]	-40.5
	(L':)SiCl ₂ [T]	→	(L':) [T] + SiCl ₂ [T]	-146.4
12	(L:)SiCl ₂ [S]	→	(L:) [S] + SiCl ₂ [S]	-42.5
	(L:)SiCl ₂ [T]	→	(L:) [T] + SiCl ₂ [T]	-127.3
11	(L':) ₂ SiCl ₂ [S]	→	2(L':) [S] + SiCl ₂ [S]	-48.2
	(L':) ₂ SiCl ₂ [T]	→	2(L':) [T] + SiCl ₂ [T]	-245.2
4	(L:) ₂ SiCl ₂ [S]	→	2(L:) [S] + SiCl ₂ [S]	-59.8
	(L:) ₂ SiCl ₂ [T]	→	2(L:) [T] + SiCl ₂ [T]	-227.2
	(L:) ₂ SiCl ₂ [OSB]	→	2(L:) [T] + SiCl ₂ [S]	-170.2
	(L:) ₂ SiCl ₂ [OSB]	→	2(L:) [S] + SiCl ₂ [S]	-70.4
6	(L:) ₂ Si [S]	→	2(L:) [S] + Si [S]	-139.8
	(L:) ₂ Si [T]	→	2(L:) [T] + Si [T]	-197.6
8	(L:) ₂ Zn [S]	→	2(L:) [S] + Zn [S]	-25.1
	(L:) ₂ Zn [T]	→	2(L:) [T] + Zn [T]	-230.6
	(L:) ₂ Zn [OSB]	→	2(L:) [S] + Zn [S]	-36.4
	(L:) ₂ Zn [OSB]	→	2(L:) [T] + Zn [S]	-136.2

^a $\Delta E_d = \sum E(\text{Verbindung}) - \sum E(\text{Fragmente}) = -BDE$ ^b [S]: Singulett, [T]: Triplett, [OSB]: offenschaliges Singulett Biradikal

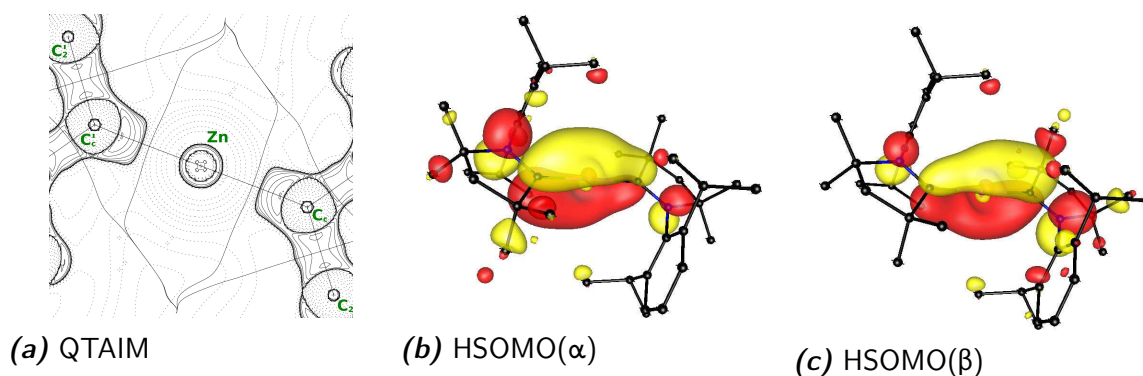


Abbildung 31. Molekularer Graph (QTAIM, BP86/SVP) in der C'-Zn-C-Bindungsebene und berechnete (BP86/TZVPP//SVP) degenerierte einfach besetzte Orbitale der Verbindung (L:)₂Zn (**8**).

7.2 Ergänzende Tabellen und Abbildungen zum Kapitel „Pincer-Komplexe von Elementen der 2. und 4. Gruppe“

Tabelle 33: Partialladungen (NBO) [e] der berechneten (BP86/SVP) Liganden **17A**, **17B**^a und Stammverbindungen **16A**, **16B**^a.

	17A	16A	17B	16B
q(C)	-1.5	-1.1	-1.4	-1.1
q(N)/q(N')	-1.5	-1.5	-1.0	-1.0
q(P)/q(P')	1.7	1.8	1.7	1.7
q(Ph) @ P/P'	-0.4	-0.3	-0.4	-0.3
q(R) @ N/N'	0.4	0.5	-0.2	0.0
q(H)	-	0.3	-	0.3

^a Der Dip-Rest wurde durch einen Phenyl-Ring ersetzt.

Tabelle 34: Partialladungen (NBO) [e] der berechneten (BP86) Pincer-Komplexe der 4. Gruppe (**18**, **19**, **20**).

	18C ^a	18D ^b	19C ^a	19D ^b	20C ^a	20D ^b
q(M)	0.90	1.16	1.63	1.41	1.74	1.59
q(C)	-1.35	-1.26	-1.51	-1.43	-1.54	-1.49
q(P)	1.36	1.76	1.36	1.77	1.36	1.77
q(N)	-1.35	-1.37	-1.47	-1.47	-1.50	-1.51
q(Si)	1.02	1.83	1.01	1.83	1.02	1.84

^a TZVPP ^b SVP

Tabelle 35: Partialladungen (NBO) [e] der berechneten (BP86) Pincer-Komplexe der 2. Gruppe (**21**, **22**, **23**).

	21C ^a	21D ^b	22C ^a	22D ^b	23C ^a	23D ^b
q(M)	1.71	1.71	1.73	1.75	1.75	1.76
q(C)	-1.56	-1.64	-1.57	-1.65	-1.60	-1.65
q(P)	1.26	1.74	1.27	1.75	1.29	1.77
q(N)	-1.66	-1.18	-1.67	-1.19	-1.66	-1.19

^a TZVPP ^b SVP

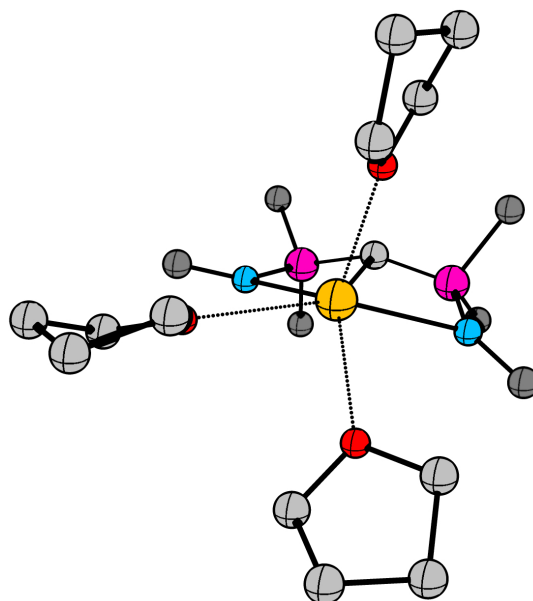


Abbildung 32. Struktur des berechneten (BP86+D/TZVPP) Barium-Pincer-Komplexes **23D** mit explizit betrachtetem Lösungsmittel. Atome dargestellt als M , C , C_{ipso} , N , P , O . Wasserstoffatome werden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

7.3 Ergänzende Tabellen und Abbildungen zum Kapitel „Oligoguanidine durch Ringschlusskondensationspolymerisation“

Tabelle 36: Berechnete relative Reaktionsenergien (kcal mol^{-1}) der Modellverbindungen; BP86/SVP; $p = 0.1013 \text{ MPa}$; $T = 298.15 \text{ K}$.^a

	n	ΔE	$\Delta E_{\text{o}}^{\text{b}}$	$\Delta H^{298 \text{ K}}$	$\Delta G^{298 \text{ K}}$
31A	1	-0.8	-3.9	-2.7	-10.8
	2	-4.9	-10.8	-7.7	-22.1
	3	-7.2	-16.4	-11.2	-32.0
31B	1	-2.0	-2.9	-2.2	-1.4
	2	-6.9	-9.6	-7.5	-4.5
	3	-24.1	-27.2	-22.9	-19.3

^a wie publiziert in Ref.[2], siehe Tab. 21. ^b ΔE mit ZPE-Korrektur

7.4 Absolute Energien und Geometrien der berechneten Verbindungen

Die Energien und Geometrien aller in dieser Arbeit berechneten Strukturen sind auf beiliegendem Datenträger (Printausgabe) enthalten. Die enthaltenen kartesischen Koordinaten sind in Å angegeben. Zu jeder Struktur ist die absolute Energie der Methode und des Basissatzes in Hartree angegeben, damit Ergebnisse reproduziert werden können.

Literaturverzeichnis

- [1] (a) A. D. McNaught, A. Wilkinson, *Compendium of chemical terminology*, Blackwell Scientific Publications, Oxford, **1997**; (b) M. Nic, J. Jiráť, B. Kosata, A. Jenkins, IUPAC compendium of chemical terminology, (the “Gold Book”). XML on-line corrected version: <http://goldbook.iupac.org>, Last update: 2012-08-19; version: 2.3.2., **2006** -, doi:10.1351/goldbook, siehe S. v, 61, 63, 86.
- [2] C. Mattheis, M. C. Schwarzer, G. Frenking, S. Agarwal, *Macromol. Rapid Commun.* **2011**, *32*, 994–999 (siehe S. vi, 77–79, 82, IV, XXXIII).
- [3] C. Mattheis, H. Wang, M. C. Schwarzer, G. Frenking, S. Agarwal, *Polym. Chem.* **2013**, *4*, 707–716 (siehe S. vi, 77–79, 96, XXXIV).
- [4] K. C. Mondal, H. W. Roesky, M. C. Schwarzer, G. Frenking, I. Tkach, H. Wolf, D. Kratzert, R. Herbst-Irmer, B. Niepötter, D. Stalke, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 1845–1850 (siehe S. vi, 42, 48, XXXIV); *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 1801–1805.
- [5] K. C. Mondal, H. W. Roesky, M. C. Schwarzer, G. Frenking, B. Niepötter, H. Wolf, R. Herbst-Irmer, D. Stalke, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 3036–3040 (siehe S. vi, 42, 50, 51, XXXIV); *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 2963–2967.
- [6] A. P. Singh, P. P. Samuel, H. W. Roesky, M. C. Schwarzer, G. Frenking, N. S. Sidhu, B. Dittrich, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 7324–7329 (siehe S. vi, 41, 42, 54, XXXIV).
- [7] A. Szabó, N. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, Dover Publ., **1989** (siehe S. 1).
- [8] F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*, Wiley, **2007** (siehe S. 1, 18).

- [9] C. Cramer, *Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models*, John Wiley & Sons, **2002** (siehe S. 1).
- [10] W. Koch, M. Holthausen, *A chemist's guide to density functional theory*, Wiley-VCH, **2000** (siehe S. 1).
- [11] W. Kutzelnigg, *Einführung in die Theoretische Chemie*, Wiley, **2011** (siehe S. 1).
- [12] E. Schrödinger, *Ann. Phys.* **1926**, *384*, 361–376 (siehe S. 1).
- [13] M. Born, R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* **1927**, *389*, 457–484 (siehe S. 2).
- [14] W. Pauli, German, *Z. Phys.* **1925**, *31*, 765–783 (siehe S. 3).
- [15] D. R. Hartree, *Mat. Proc. Cambridge* **1928**, *24*, 111–132 (siehe S. 4).
- [16] D. R. Hartree, *Mat. Proc. Cambridge* **1928**, *24*, 89–110 (siehe S. 4).
- [17] V. Fock, German, *Z. Phys.* **1930**, *61*, 126–148 (siehe S. 4).
- [18] J. C. Slater, *Phys. Rev.* **Nov. 1929**, *34*, 1293–1322 (siehe S. 4).
- [19] C. C. J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.* **Apr. 1951**, *23*, 69–89 (siehe S. 8).
- [20] G. G. Hall, *P. Roy. Soc. Lond. A Mat.* **1951**, *205*, 541–552 (siehe S. 8).
- [21] C. D. Sherrill, H. F. S. III in *Advances in Quantum Chemistry*, (Hrsg.: M. C. Z. Per-Olov Löwdin, John R. Sabin, E. Brändas), *Advances in Quantum Chemistry*, Academic Press, **1999**, S. 143–269 (siehe S. 10).
- [22] E. Schrödinger, *Ann. Phys.* **1926**, *385*, 437–490 (siehe S. 12).
- [23] C. Møller, M. S. Plesset, *Phys. Rev.* **Okt. 1934**, *46*, 618–622 (siehe S. 14).
- [24] L. Brillouin, *Actualités Sci. Ind* **1934**, *71*, 159 (siehe S. 15).
- [25] J. Čížek, *J. Chem. Phys.* **1966**, *45*, 4256–4266 (siehe S. 16).
- [26] R. J. Bartlett, *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 1697–1708 (siehe S. 16).
- [27] J. A. Pople, M. Head-Gordon, K. Raghavachari, *J. Chem. Phys.* **1987**, *87*, 5968–5975 (siehe S. 18).
- [28] M. Head-Gordon, R. J. Rico, M. Oumi, T. J. Lee, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *219*, 21–29 (siehe S. 18).

-
- [29] K. Raghavachari, G. W. Trucks, J. A. Pople, M. Head-Gordon, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *157*, 479–483 (siehe S. 18).
- [30] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* **Nov. 1964**, *136*, B864–B871 (siehe S. 20).
- [31] M. Levy, *P. Natl. Acad. Sci. USA* **1979**, *76*, 6062–6065 (siehe S. 23).
- [32] L. H. Thomas, *Mat. Proc. Cambridge* **1927**, *23*, 542–548 (siehe S. 23).
- [33] E. Fermi, *Rend. Accad. Naz. Lincei* **1927**, *6*, 602 (siehe S. 23); zitiert in W. Koch, M. Holthausen, *A chemist's guide to density functional theory*, Wiley-VCH, **2000**.
- [34] F. Bloch, German, *Z. Phys.* **1929**, *57*, 545–555 (siehe S. 23, 25).
- [35] P. A. M. Dirac, *Mat. Proc. Cambridge* **Juni 1930**, *26*, 376–385 (siehe S. 23, 25).
- [36] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev.* **Nov. 1965**, *140*, A1133–A1138 (siehe S. 23).
- [37] F. Bloch, German, *Z. Phys.* **1929**, *52*, 555–600 (siehe S. 25).
- [38] J. C. Slater, *Phys. Rev.* **Feb. 1951**, *81*, 385–390 (siehe S. 25).
- [39] S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* **1980**, *58*, 1200–1211 (siehe S. 25, 44).
- [40] J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* **Juni 1992**, *45*, 13244–13249 (siehe S. 25).
- [41] J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* **Juni 1986**, *33*, 8800–8802 (siehe S. 26).
- [42] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **Sep. 1988**, *38*, 3098–3100 (siehe S. 26, 44, 65, 79).
- [43] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **Juni 1986**, *33*, 8822–8824 (siehe S. 26, 44, 65, 79).
- [44] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **Jan. 1988**, *37*, 785–789 (siehe S. 26, 44).
- [45] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **Okt. 1996**, *77*, 3865–3868 (siehe S. 26).
- [46] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652 (siehe S. 27, 44).
- [47] P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 11623–11627 (siehe S. 27, 44).

- [48] K. Burke, M. Ernzerhof, J. P. Perdew, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *265*, 115–120 (siehe S. 27, 44).
- [49] Y. Zhao, N. E. Schultz, D. G. Truhlar, *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 161103 (siehe S. 27).
- [50] Y. Zhao, N. E. Schultz, D. G. Truhlar, *J. Chem. Theory Comput.* **2006**, *2*, 364–382 (siehe S. 27, 44).
- [51] A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571 (siehe S. 28, 44, 65, 79).
- [52] A. Schäfer, C. Huber, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 5829–5835 (siehe S. 28, 44, 65, 80).
- [53] F. Weigend, M. Häser, H. Patzelt, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *294*, 143–152 (siehe S. 28, 44, 65, 80).
- [54] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297 (siehe S. 28, 44, 65, 79, 80).
- [55] R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6*, 5119 (siehe S. 29, 44, 65, 79).
- [56] K. Eichkorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *242*, 652 (siehe S. 29, 44, 65, 79).
- [57] K. Fukui, *Acc. Chem. Res.* **1981**, *14*, 363–368 (siehe S. 32, 80).
- [58] H. P. Hratchian, H. B. Schlegel in *Theory and Applications of Computational Chemistry: The First 40 Years*. (Hrsg.: C. E. Dykstra, G. Frenking, K. S. Kim, G. Scuseria), Elsevier, Amsterdam, **2005**, Kap. 10, S. 195–249 (siehe S. 32, 80).
- [59] A. Klamt, G. Schüürmann, *Perkin Trans. 2* **1993**, *5*, 799 (siehe S. 32, 80).
- [60] A. E. Reed, R. B. Weinstock, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 735–746 (siehe S. 34).
- [61] A. E. Reed, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 1736–1740 (siehe S. 34).
- [62] A. E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899–926 (siehe S. 34).

-
- [63] (a) R. F. W. Bader, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 893–928; (b) R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules - A Quantum Theory*, Oxford University Press, Oxford, **1990**; (c) R. F. W. Bader, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 10391–10396; (d) R. F. W. Bader, AIMPAC, <http://www.chemistry.mcmaster.ca/aimpac/>, siehe S. 34, 65.
- [64] H. Eyring, *J. Chem. Phys.* **1935**, *3*, 107–115 (siehe S. 35).
- [65] L. Boltzmann, F. Hasenöhl, *Wissenschaftliche Abhandlungen: im Auftrage und mit Unterstützung der Akademien der Wissenschaften zu Berlin, Göttingen, Leipzig, München, Wien*, J.A. Barth, **1909** (siehe S. 35).
- [66] (a) M. Smith, J. March, *March's Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms, and Structure*, Wiley, **2007**; (b) F. Carey, R. Sundberg, *Advanced Organic Chemistry: Part A: Structure and Mechanisms*, Springer, **2007**; (c) F. Carey, R. Sundberg, *Advanced Organic Chemistry: Part B: Reaction and Synthesis*, Springer, **2007**; (d) W. Carruthers, I. Coldham, *Modern Methods of Organic Synthesis*, Cambridge University Press, **2004**; (e) und darin enthaltene Referenzen., siehe S. 39.
- [67] R. G. Hicks, *Org. Biomol. Chem.* **2007**, *5*, 1321–1338 (siehe S. 39).
- [68] P. P. Power, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 789–810 (siehe S. 39).
- [69] M. Gomberg, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1900**, *33*, 3150–3163 (siehe S. 39).
- [70] M. Gomberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1900**, *22*, 757–771 (siehe S. 39).
- [71] (a) X. Pan, Y. Su, X. Chen, Y. Zhao, Y. Li, J. Zuo, X. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 5561–5564; (b) X. Pan, X. Chen, T. Li, Y. Li, X. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 3414–3417; (c) S. Ishida, F. Hirakawa, T. Iwamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 12968–12971; (d) O. Back, B. Donnadieu, M. von Hopffgarten, S. Klein, R. Tonner, G. Frenking, G. Bertrand, *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 858–861; (e) S. Marque, P. Tordo in *New Aspects in Phosphorus Chemistry V*, (Hrsg.: J.-P. Majoral), Topics in Current Chemistry, Springer Berlin Heidelberg, **2005**, S. 43–76; (f) S. L. Hinchley, C. A. Morrison, D. W. H. Rankin, C. L. B. Macdonald, R. J. Wiacek, A. H. Cowley, M. F. Lappert, G. Gundersen, J. A. C. Clyburne, P. P. Power, *Chem. Commun.* **2000**, 2045–2046, siehe S. 39.

- [72] (a) V. Y. Lee, A. Sekiguchi, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 410–419; (b) V. Y. Lee, A. Sekiguchi, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, *2005*, 1209–1222; (c) A. Sekiguchi, T. Fukawa, M. Nakamoto, V. Y. Lee, M. Ichinohe, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, PMID: 12175246, 9865–9869, siehe S. 39.
- [73] (a) K. V. Shuvaev, J. Passmore, *Coordin. Chem. Rev.* **2013**, *257*, 1067–1091; (b) R. S. Glass, G. L. Hug, C. Schöneich, G. S. Wilson, L. Kuznetsova, T.-m. Lee, M. Ammam, E. Lorance, T. Nauser, G. S. Nichol, T. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, PMID: 19772365, 13791–13805; (c) R. Glass, English in *Organosulfur Chemistry II*, (Hrsg.: P. Page), Topics in Current Chemistry, Springer Berlin Heidelberg, **1999**, S. 1–87, siehe S. 39.
- [74] (a) W. E. Garner, J. E. Lennard-Jones, *Trans. Faraday Soc.* **1929**, *25*, 611–627; (b) W. Heitler, G. Pöschl, *Nature Juni 1934*, *133*, 833–834; (c) G. Nordheim-Pöschl, *Ann. Phys.* **1936**, *418*, 258–280; (d) G. Nordheim-Pöschl, *Ann. Phys.* **1936**, *418*, 281–307; (e) G. W. Wheland, J. E. Lennard-Jones, *Trans. Faraday Soc.* **1937**, *33*, 1499–1502; (f) L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond and the Structure of Molecules and Crystals: An Introduction to Modern Structural Chemistry*, CORNELL University Press, **1960**; (g) D. R. Kearns, *Chem. Rev.* **1971**, *71*, 395–427, siehe S. 40.
- [75] (a) R. C. Fischer, P. P. Power, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 3877–3923; (b) J. Moilanen, P. P. Power, H. M. Tuononen, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 10992–11000; (c) E. Rivard, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, PMID: 17975890, 10047–10064; (d) L. Pu, A. D. Phillips, A. F. Richards, M. Stender, R. S. Simons, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11626–11636, siehe S. 40.
- [76] (a) E. Niecke, A. Fuchs, F. Baumeister, M. Nieger, W. W. Schoeller, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 640–642; (b) C. Cui, M. Brynda, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, PMID: 15161252, 6510–6511; (c) H. Cox, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, L. J.-M. Pierssens, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4500–4504; (d) J.-B. Bourg, A. Rodriguez, D. Scheschkewitz, H. Gornitzka, D. Bourissou, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5741–5745; (e) K. Takeuchi, M. Ichinohe, A. Sekiguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 12478–

-
- 12481; (f) T. Nozawa, M. Nagata, M. Ichinohe, A. Sekiguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 5773–5775, siehe S. 40.
- [77] (a) R. S. Ghadwal, H. W. Roesky, S. Merkel, J. Henn, D. Stalke, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 5793–5796; (b) R. S. Ghadwal, H. W. Roesky, S. Merkel, J. Henn, D. Stalke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5683–5686; (c) S. S. Sen, S. Khan, P. P. Samuel, H. W. Roesky, *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 659–682; (d) J. Li, S. Merkel, J. Henn, K. Meindl, A. Döring, H. W. Roesky, R. S. Ghadwal, D. Stalke, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, PMID: 20028104, 775–777; (e) H. W. Roesky, *J. Organomet. Chem.* **2013**, *730*, 57–62; (f) K. C. Mondal, P. P. Samuel, M. Tretiakov, A. P. Singh, H. W. Roesky, A. C. Stückl, B. Niepötter, E. Carl, H. Wolf, R. Herbst-Irmer, D. Stalke, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 4736–4743, siehe S. 40, 41, 45.
- [78] (a) M. Kira, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 2893–2903; (b) Y. Wang, Y. Xie, P. Wei, R. B. King, H. F. Schaefer, P. von R. Schleyer, G. H. Robinson, *Science* **2008**, *321*, 1069–1071; (c) S. Ishida, T. Iwamoto, C. Kabuto, M. Kira, *Nature* **2003**, *421*, 725–727, siehe S. 40.
- [79] (a) R. Tonner, G. Frenking, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 8850–8853; (b) R. Tonner, G. Frenking, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8695–8698; (c) R. Tonner, G. Frenking, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 3260–3272; (d) R. Tonner, G. Frenking, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 3273–3289; (e) C. A. Dyker, V. Lavallo, B. Donnadiou, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3250–3253; (f) C. A. Dyker, V. Lavallo, B. Donnadiou, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3206–3209; (g) R. Tonner, G. Frenking, *Pure Appl. Chem.* **2009**, *81*, 597–614; (h) N. Takagi, T. Shimizu, G. Frenking, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 3448–3456; (i) N. Takagi, T. Shimizu, G. Frenking, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 8593–8604; (j) N. Takagi, R. Tonner, G. Frenking, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 1772–1780; (k) W. Petz, G. Frenking, English in *Transition Metal Complexes of Neutral eta1-Carbon Ligands*, (Hrsg.: R. Chauvin, Y. Canac), Topics in Organometallic Chemistry, Springer Berlin Heidelberg, **2010**, S. 49–92, siehe S. 40, 49, 51, 63, 65.
- [80] C. Elschenbroich, *Organometallchemie*, Teubner, **2005** (siehe S. 40).
- [81] P. P. Power, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 3482–3507 (siehe S. 40).

- [82] (a) M. Gavrilescu, Y. Chisti, *Biotechnol. Adv.* **2005**, *23*, 471–499; (b) M. Valko, C. Rhodes, J. Moncol, M. Izakovic, M. Mazur, *Chem. Biol. Interact.* **2006**, *160*, 1–40; (c) C. Andreini, I. Bertini, G. Cavallaro, G. Holliday, J. Thornton, English, *J. Biol. Chem.* **2008**, *13*, 1205–1218; (d) C. J. Hayes, J. K. Merle, C. M. Hadad in *Advances in Physical Organic Chemistry*, (Hrsg.: J. Richard), *Advances in Physical Organic Chemistry*, Academic Press, **2009**, S. 79–134; (e) D. R. Glowacki, M. J. Pilling, *ChemPhysChem* **2010**, *11*, 3836–3843, siehe S. 41.
- [83] A. F. Holleman, N. Wiberg, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, De Gruyter, 102. Aufl., **2008** (siehe S. 41).
- [84] H. Vahrenkamp, *Chem. unserer Zeit* **1988**, *22*, 73–84 (siehe S. 41).
- [85] (a) V. Lavallo, Y. Canac, C. Präsang, B. Donnadiou, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5705–5709; (b) V. Lavallo, Y. Canac, C. Präsang, B. Donnadiou, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5851–5855, siehe S. 41, 52.
- [86] (a) R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *162*, 165; (b) TURBOMOLE, a development of University of Karlsruhe and Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 1989-2007, TURBOMOLE GmbH, since 2007; (c) TURBOMOLE V5.8, **2005**; (d) TURBOMOLE V5.9.1, **2008**; (e) TURBOMOLE V5.10, **2008**; (f) TURBOMOLE V6.1, **2009**; (g) TURBOMOLE V6.3, **2011**; (h) TURBOMOLE V6.4, **2012**, siehe S. 44, 64, 79.
- [87] O. Treutler, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 346 (siehe S. 44, 64, 79).
- [88] M. v. Arnim, R. Ahlrichs, *J. Comput. Chem.* **1998**, *19*, 1746 (siehe S. 44, 64, 79).
- [89] F. Weigend, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 4285 (siehe S. 44, 64, 79).
- [90] M. Sierka, A. Hogekamp, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 9136 (siehe S. 44, 64, 79).
- [91] M. v. Arnim, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 9183 (siehe S. 44, 64, 79).
- [92] K. Eichkorn, F. Weigend, o. Treutler, R. Ahlrichs, *Theor. Chem. Acc.* **1997**, *97*, 119 (siehe S. 44, 65, 79).

-
- [93] F. Weigend, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 1057 (siehe S. 44, 65, 79).
- [94] (a) M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian 03 Revision D.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004. Gaussian Inc., Wallingford CT, **2004**; (b) M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, Gaussian 09 Revision C.01, Gaussian Inc., Wallingford CT, **2009**.
-

- [95] P. Deglmann, F. Furche, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *362*, 511 (siehe S. 44, 65, 80).
- [96] P. Deglmann, F. Furche, *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 9535 (siehe S. 44, 65, 80).
- [97] P. Deglmann, K. May, F. Furche, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *384*, 103 (siehe S. 44, 65, 80).
- [98] Y. Xiong, S. Yao, G. Tan, S. Inoue, M. Driess, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 5004–5007 (siehe S. 57).
- [99] C. J. Moulton, B. L. Shaw, *Dalton Trans.* **1976**, 1020–1024 (siehe S. 61, XVI).
- [100] D. Morales-Morales, C. Jensen, *The Chemistry of Pincer Compounds*, Elsevier Science B.V., Amsterdam, **2007** (siehe S. 61).
- [101] R. Barrios-Francisco, E. Balaraman, Y. Diskin-Posner, G. Leituss, L. J. W. Shimon, D. Milstein, *Organometallics* **2013**, *32*, 2973–2982 (siehe S. 61).
- [102] M. Gargir, Y. Ben-David, G. Leituss, Y. Diskin-Posner, L. J. W. Shimon, D. Milstein, *Organometallics* **2012**, *31*, 6207–6214 (siehe S. 61).
- [103] A. Scharf, I. Goldberg, A. Vigalok, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 967–970 (siehe S. 61, 62).
- [104] (a) R. G. Cavell, R. P. Kamalesh Babu, A. Kasani, R. McDonald, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5805–5806; (b) R. P. Kamalesh Babu, R. McDonald, S. A. Decker, M. Klobukowski, R. G. Cavell, *Organometallics* **1999**, *18*, 4226–4229; (c) R. P. Kamalesh Babu, R. McDonald, R. G. Cavell, *Chem. Commun.* **2000**, 481–482; (d) R. G. Cavell, R. P. K. Babu, K. Aparna, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *617–618*, 158–169, siehe S. 62, 64.
- [105] T. Cantat, M. Demange, N. Mézailles, L. Ricard, Y. Jean, P. Le Floch, *Organometallics* **2005**, *24*, 4838–4841 (siehe S. 62).
- [106] (a) R. G. Cavell in *The Chemistry of Pincer Compounds*, und darin enthaltene Referenzen., Elsevier Science B.V., Amsterdam, **2007**, S. 311–346; (b) Weitere illustrative Publikationen: (c) [99]; (d) M. Albrecht, G. van Koten, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3750–3781; (e) M. Albrecht, G. van Koten, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 3866–3898; (f) M. E. van der Boom, D. Milstein, *Chem. Rev.*

-
- 2003**, *103*, 1759–1792; (g) M. Q. Slagt, D. A. van Zwieten, A. J. Moerkerk, R. J. K. Gebbink, G. van Koten, *Coordin. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 2275–2282; (h) T. Arai, I. Oka, T. Morihata, A. Awata, H. Masu, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 1554–1557; (i) [112]; (j) A. Bockholt, P. Jutzi, A. Mix, B. Neumann, A. Stamm-ler, H.-G. Stammler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, *635*, 1326–1334 (siehe S. 62).
- [107] (a) E. Peris, J. A. Loch, J. Mata, R. H. Crabtree, *Chem. Commun.* **2001**, 201–202; (b) S. Gründemann, M. Albrecht, J. A. Loch, J. W. Faller, R. H. Crabtree, *Organometallics* **2001**, *20*, 5485–5488; (c) J. A. Loch, M. Albrecht, E. Peris, J. Mata, J. W. Faller, R. H. Crabtree, *Organometallics* **2002**, *21*, 700–706; (d) R. Crabtree, *Pure Appl. Chem.* **Apr. 2003**, *75*, 20th International Conference on Organometallic Chemistry (ICOMC), CORFU, GREECE, JUL 07-12, 2002, 435–443; (e) A. A. D. Tulloch, A. A. Danopoulos, G. J. Tizzard, S. J. Coles, M. B. Hursthouse, R. S. Hay-Motherwell, W. B. Motherwell, *Chem. Commun.* **2001**, 1270–1271; (f) A. A. Danopoulos, S. Winston, W. B. Motherwell, *Chem. Commun.* **2002**, 1376–1377; (g) A. A. Danopoulos, A. A. D. Tulloch, S. Winston, G. Eastham, M. B. Hursthouse, *Dalton Trans.* **2003**, 1009–1015; (h) A. A. Danopoulos, J. A. Wright, W. B. Motherwell, S. Ellwood, *Organometallics* **2004**, *23*, 4807–4810, siehe S. 62.
- [108] G. T. Morgan, F. H. Burstall, *J. Chem. Soc.* **1932**, 20–30 (siehe S. 62).
- [109] (a) G. J. P. Britovsek, V. C. Gibson, D. F. Wass, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, und darin enthaltene Referenzen, 428–447; (b) G. J. P. Britovsek, V. C. Gibson, S. J. McTavish, G. A. Solan, A. J. P. White, D. J. Williams, G. J. P. Britovsek, B. S. Kimberley, P. J. Maddox, *Chem. Commun.* **1998**, 849–850; (c) D. Benito-Garagorri, E. Becker, J. Wiedermann, W. Lackner, M. Pollak, K. Mereiter, J. Kisala, K. Kirchner, *Organometallics* **2006**, *25*, 1900–1913; (d) D. Benito-Garagorri, J. Wiedermann, M. Pollak, K. Mereiter, K. Kirchner, *Organometallics* **2007**, *26*, 217–222; (e) D. Benito-Garagorri, L. G. Alves, M. Puchberger, K. Mereiter, L. F. Veiros, M. J. Calhorda, M. D. Carvalho, L. P. Ferreira, M. Godinho, K. Kirchner, *Organometallics* **2009**, *28*, 6902–6914, siehe S. 62.

- [110] H.-W. Suh, T. J. Schmeier, N. Hazari, R. A. Kemp, M. K. Takase, *Organometallics* **2012**, *31*, 8225–8236 (siehe S. 62).
- [111] S. Musa, S. Fronton, L. Vaccaro, D. Gelman, *Organometallics* **2013**, *32*, 3069–3073 (siehe S. 62).
- [112] J. Koller, R. G. Bergman, *Organometallics* **2010**, *29*, 3350–3356 (siehe S. 62, XVII).
- [113] A. Vigalok, Y. Ben-David, D. Milstein, *Organometallics* **1996**, *15*, 1839–1844 (siehe S. 62).
- [114] L. Orzechowski, G. Jansen, S. Harder, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, PMID: 17090054, 14676–14684 (siehe S. 72, XVIII).
- [115] L. Orzechowski, S. Harder, *Organometallics* **2007**, *26*, 2144–2148 (siehe S. 70, XVIII).
- [116] L. Orzechowski, S. Harder, *Organometallics* **2007**, *26*, 5501–5506 (siehe S. 70, 71, 73, XVIII).
- [117] (a) [114]; (b) [115]; (c) [116]; (d) L. Orzechowski, G. Jansen, M. Lutz, S. Harder, *Dalton Trans.* **2009**, 2958–2964 (siehe S. 63).
- [118] (a) T. Cantat, L. Ricard, P. Le Floch, N. Mézailles, *Organometallics* **2006**, *25*, 4965–4976; (b) [114]; (c) M. Klobukowski, S. Decker, C. Lovallo, R. Cavell, *J. Mol. Struct. Theochem* **2001**, *536*, 189–194; (d) S. T. Liddle, J. McMaster, J. C. Green, P. L. Arnold, *Chem. Commun.* **2008**, 1747–1749 (siehe S. 64).
- [119] H. B. Schlegel, *J. Comput. Chem.* **1982**, *3*, 214 (siehe S. 64, 79).
- [120] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104 (siehe S. 65, 80).
- [121] A. D. Becke, E. R. Johnson, *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 154104 (siehe S. 65, 80).
- [122] E. R. Johnson, A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 024101 (siehe S. 65, 80).
- [123] E. R. Johnson, A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 174104 (siehe S. 65, 80).

-
- [124] S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk, *J. Comput. Chem.* **2011**, *32*, 1456–1465 (siehe S. 65, 80).
- [125] E. A. V. Ebsworth, T. E. Fraser, D. W. H. Rankin, O. Gasser, H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 3508–3516 (siehe S. 66).
- [126] K. Nagasawa, Y. Hashimoto, *Chem. Rec.* **2003**, *3*, 201–211 (siehe S. 77).
- [127] E. J. Corey, M. J. Grogan, *Org. Lett.* **1999**, *1*, PMID: 10822552, 157–160 (siehe S. 77).
- [128] S. Li, Y. Lin, H. Xie, S. Zhang, J. Xu, *Org. Lett.* **2006**, *8*, PMID: 16435842, 391–394 (siehe S. 77).
- [129] M. T. Allingham, A. Howard-Jones, P. J. Murphy, D. A. Thomas, P. W. Caulkett, *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 8677–8680 (siehe S. 77).
- [130] H. Sorek, A. Rudi, S. Gueta, F. Reyes, M. J. Martin, M. Akin, E. Gaydou, J. Vacelet, Y. Kashman, *Tetrahedron* **2006**, *62*, 8838–8843 (siehe S. 77).
- [131] L. Qian, Y. Guan, B. He, H. Xiao, *Polymer* **2008**, *49*, 2471–2475 (siehe S. 77).
- [132] C. Mattheis, Diss., Philipps-Universität Marburg, **2012** (siehe S. 77).
- [133] H. Sekiya, Y. Nishimura, M. Tsuji, *Chem. Phys. Lett.* **1991**, *176*, 477–481 (siehe S. I).
- [134] M. C. Schwarzer, G. Frenking in Book of Abstracts, Symposium für Theoretische Chemie, Neuss, **2009** (siehe S. XXXIII).
- [135] M. C. Schwarzer, G. Frenking in Book of Abstracts, Symposium für Theoretische Chemie, Münster, **2010** (siehe S. XXXIII).
- [136] P. M. Kraus, M. C. Schwarzer, N. Schirmel, G. Urbasch, G. Frenking, K.-M. Weitzel, *J. Chem. Phys.* **2011**, *134*, 114302 (siehe S. XXXIII).
- [137] C. Sinkel, M. C. Schwarzer, G. Frenking, A. Greiner, S. Agarwal, *Magn. Reson. Chem.* **2011**, *49*, 70–75 (siehe S. XXXIII).
- [138] M. C. Schwarzer, G. Frenking in Book of Abstracts, WATOC, Santiago de Compostella, **2011** (siehe S. XXXIII).

- [139] M. C. Schwarzer, G. Frenking in Book of Abstracts, 14th JCF Frühjahrssymposium, Rostock, **2012** (siehe S. XXXIII).
- [140] M. C. Schwarzer, G. Frenking in Book of Abstracts, Symposium für Theoretische Chemie, Karlsruhe, **2012** (siehe S. XXXIV).
- [141] G. Thiele, S. Peter, M. Schwarzer, E. Ruzin, R. Clérac, H. Staesche, C. Röfer, B. Roling, S. Dehnen, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 3349–3351 (siehe S. XXXIV).
- [142] L. Fiebig, J. Kuttner, G. Hilt, M. Schwarzer, G. Frenking, H.-G. Schmalz, M. Schäfer, „Cobalt Catalysis in the Gas Phase: Experimental Characterization of Cobalt(I) Complexes as Intermediates in Regioselective Diels-Alder Reactions.“, submitted to J. Am. Chem. Soc., **Mai 2013** (siehe S. XXXIV).

Abbildungsverzeichnis

1	Berechnete Molekülstruktur von $(L')SiCl_2$	45
2	Berechnete Molekülstruktur und Spindichteverteilung von $(L)_2SiCl_2$. . .	46
3	Schematische Darstellung der Bindungen in $(L)_2SiCl_2$	47
4	Berechnete Struktur von $(L)_2Si$	49
5	Schematische Darstellung der Struktur eines Carbons bzw. Silylons. . .	49
6	Darstellung des HOMO-1, HOMO und LUMO der Verbindung $(L)_2Si$. . .	51
7	Schematische Darstellung der Bindungsverhältnisse in $(L)_2Si$	52
8	Berechnete Molekülstruktur und Spindichteverteilung von $(L)_2Zn$	53
9	Darstellungen des HOMO und des LUMO der Verbindung $(L)_2Zn$. . .	54
10	Schematische Darstellung der Bindungsverhältnisse in $(L)_2Zn$	55
11	Schematische Darstellung	61
12	Schematische Darstellung der Pincer-Liganden und Komplexe.	64
13	Lewis-Formeln, HOMO und HOMO-1 für Bis-(iminophosphorano)- methandiid mit Dip-Rest.	66
14	Die freien Elektronenpaare am Stickstoff in den Ligandensystemen Bisi- minophosphoranomethandiid ($R = TMS, Ph$)	66
15	Struktur der berechneten Modellverbindungen der Pincer-Komplexe von Ti, Zr und Hf.	67
16	Die beiden höchstbesetzten Orbitale der Pincer-Komplexe der 4. Gruppe. . .	69
17	Molekulare Graphen der M-C-P- und M-C-Cl-Cl'-Bindungsebene für die Pincer-Komplexe der 4. Gruppe.	69
18	Struktur der berechneten Verbindungen der Pincer-Komplexe von Ca, Sr und Ba.	70
19	Die beiden höchstbesetzten Orbitale der Modellverbindungen der Pincer- Komplexe der 2. Gruppe.	71

20	Die beiden höchstbesetzten Orbitale der berechneten Pincer-Komplexe der 2. Gruppe.	71
21	Struktur der berechneten Modellverbindungen der dimeren Pincer-Komplexe der 2. Gruppe.	73
22	Molekularer Graph der berechneten Modellverbindung des dimeren Pincer-Komplexes von Calcium.	73
23	Schematische Darstellung der Bindungsverhältnisse in den Liganden, den Pincer-Komplexen und den dimeren Komplexen der 2. Gruppe. . .	74
24	Strukturen der berechneten Modellverbindungen Guanidin, Diethylen-Triamin, Haupt- und Nebenprodukt	81
25	Strukturen der berechneten Übergangszustände im unkatalysierten Reaktionspfad von Guanidin und Diethylen-Triamin.	85
26	Strukturen der berechneten Übergangszustände im Ammoniak-katalysierten Reaktionspfad von Guanidin und Diethylen-Triamin.	86
27	Strukturen der berechneten Zwischenprodukte im Ammoniak-katalysierten Reaktionspfad der Nebenreaktion.	90
28	Die Profile der berechneten Reaktionsmechanismen von Guanidin und Diethylen-Triamin.	92
29	Strukturen der berechneten Silizium (L:) ₂ SiCl ₂ , (L:) ₂ Si und Zink (L:) ₂ Zn Verbindungen.	101
30	Schematische Darstellung der Bindungsverhältnisse in den Methandiid-Liganden, den Pincer-Komplexen und den dimeren Komplexen der 2. Gruppe.	102
S-1	Structures of the calculated Silicon (L:) ₂ SiCl ₂ , (L:) ₂ Si and Zinc (L:) ₂ Zn compounds.	A
S-2	Schematic representation of the bonding patterns of the methanediid ligands, pincer complexes and dimerized complexes of group 2 elements.	B
S-3	Overview of compounds that may be formed in the reaction of guanidin and dipropylene-triamine or ethylene-propylene-triamine.	C

31	Molekularer Graph und degenerierte einfach besetzte Orbitale der Verbindung $(L:)_2Zn$	II
32	Struktur des berechneten Barium-Pincer-Komplexes mit explizit betrachtetem Lösungsmittel.	IV

Schemataverzeichnis

1	Synthese von $(L:)_2SiCl_2$ aus dem Vorläufer $(L':)SiCl_2$ und dem cAAC-Liganden.	42
2	Die Reduktion des Silylen-Komplexes $(L:)_2SiCl_2$ zum Siladicarbon $(L:)_2Si$.	42
3	Syntheserouten der Verbindungen $(L:)ZnCl_2$, $(L:)_2ZnCl_2$, $(H-L)_2Zn$, $L-CO_2$	43
4	Reaktionen von $(L:)_2Zn$ mit Protonen.	56
5	Mögliche Produkte der Kondensation von Guanidin mit verschiedenen Triaminen.	78
6	Die Endgruppenverteilung bei der Ringschlusskondensation von Guanidin und Diethylen-Triamin.	79
7	Berechnetes Modellsystem der Reaktion von Guanidin und Diethylen-Triamin.	81
8	Die Konkurrenzreaktionen im Überblick.	83
9	Der Reaktionsmechanismus der unkatalysierten Reaktion von Guanidin und Diethylen-Triamin	84
10	Der Reaktionsmechanismus des Protonentransfers bei der Ammoniak-katalysierten Reaktion von Guanidin und Diethylen-Triamin.	86
11	Der Reaktionsmechanismus des Ringschlusses bei der Ammoniak-katalysierten Reaktion von Guanidin und Diethylen-Triamin.	87
12	Der Reaktionsmechanismus der Ammoniak-katalysierten Nebenreaktion bei Ankondensation eines weiteren Guanidins.	91
13	Der Reaktionsmechanismus der Ammoniak-katalysierten Nebenreaktion bei Ankondensation eines weiteren Diethylen-Triamins.	91
14	Postulierter Reaktionsmechanismus auf Basis der berechneten Modellverbindungen.	93

15	Postulierter Mechanismus der Abspaltung von Ammoniak zur Umgehung einer hohen Barriere.	95
16	Die mögliche Zyklisierung bei der Reaktion von Dipropyl-Triamin mit Guanidin; Die Reaktion von Guanidin mit Ethyl-Propyl-Triamin zum fünfgliedrigen Ringprodukt mit sehr kurzen Polymersträngen.	96
17	Postulierter Reaktionsmechanismus der wichtigsten Übergangszustände auf Basis der berechneten Modellverbindungen.	103
S-1	Postulated reaction mechanism of the most important transition states based on the calculated model compounds.	C

Tabellenverzeichnis

1	Ausgewählte Bindungslängen und Winkel von (L':)SiCl ₂	46
2	Ausgewählte Bindungslängen und Winkel von (L:) ₂ SiCl ₂	48
3	Berechnete relative Energien von (L:) ₂ SiCl ₂	48
4	Ausgewählte Bindungslängen und Winkel von (L:) ₂ Si	50
5	Berechnete relative Energien von (L:) ₂ Si.	50
6	NBO-Analyse der Carben-Kohlenstoffe und des Siliziums in (L:) ₂ Si. . .	52
7	Ausgewählte Bindungslängen und Winkel von (L:) ₂ Zn	54
8	Berechnete relative Energien von (L:) ₂ Zn.	54
9	NBO-Analyse der Carben-Kohlenstoffe und des Zinks in (L:) ₂ Zn.	55
10	Ausgewählte Bindungslängen, Winkel und Partialladungen der Liganden und der protonierten Stammverbindungen.	67
11	Ausgewählte Bindungslängen und Winkel der Titan-Pincer-Komplexe. .	67
12	Ausgewählte Bindungslängen und Winkel der Zirkon-Pincer-Komplexe. .	68
13	Ausgewählte Bindungslängen und Winkel der Hafnium-Pincer-Komplexe. .	68
14	Ausgewählte Bindungslängen und Winkel der Calcium-Pincer-Komplexe. .	70
15	Ausgewählte Bindungslängen und Winkel der Strontium-Pincer-Komplexe. .	70
16	Ausgewählte Bindungslängen und Winkel der Barium-Pincer-Komplexe. .	70
17	Ausgewählte Bindungslängen und Winkel der Barium-Pincer-Komplexe mit explizit betrachtetem Lösungsmittel.	71
18	Ausgewählte Bindungslängen und Winkel der dimeren Calcium-Komplexe. .	72
19	Ausgewählte Bindungslängen und Winkel der dimeren Strontium- Komplexe.	72
20	Ausgewählte Bindungslängen und Winkel der dimeren Barium-Komplexe. .	73
21	Berechnete relative Reaktionsenergien der Modellverbindungen	82

22	Berechnete relative Energien der Modellverbindungen des unkatalysierten Reaktionspfades.	84
23	Berechnete relative Energien der Modellverbindungen des Ammoniak-katalysierten Reaktionspfades.	87
24	Berechnete Protonenaffinitäten von Diethylen-Triamin und Ammoniak.	88
25	Berechnete relative Energien der Modellverbindungen des Triamin-katalysierten Reaktionspfades.	89
26	Berechnete relative Energien der Modellverbindungen des Ammoniak-katalysierten Reaktionspfades der Nebenreaktion.	91
27	Berechnete Gleichgewichtskonstanten für die erste Bindungsbildung, den Ringschluss und die Konkurrenzreaktionen.	93
28	Berechnete relative Energien der Modellverbindungen des Ammoniak-katalysierten Reaktionspfades mit Lösungsmittelleffekten.	95
29	Berechnete relative Reaktionsenergien der Modellverbindungen für die Reaktion von Guanidin mit Dipropyl-Triamin.	97
30	Berechnete relative Reaktionsenergien der Modellverbindungen für die Reaktion von Guanidin mit Ethyl-Propyl-Triamin.	97
31	Singulett-Triplett-Abstände der berechneten Verbindungen und Fragmente.	I
32	Bindungsdissoziationsenergien der berechneten Verbindungen.	II
33	Partiellladungen der Mathandiid-Liganden und deren protonierten Stammverbindungen.	III
34	Partiellladungen der Pincer-Komplexe der vierten Gruppe.	III
35	Partiellladungen der Pincer-Komplexe der zweiten Gruppe.	III
36	Berechnete relative Reaktionsenergien der Modellverbindungen.	IV

Nachwort

Einige Jahre sind seit den ersten Rechnungen für diese Dissertation nun vergangen. Ich habe die Zeit sehr genossen, auch wenn es sicherlich nicht immer leicht war. Mit viel Freude und ein bisschen Wehmut blicke ich auf diese Zeit zurück, ein Lebensabschnitt, der mit diesem Dokument zu einem erfolgreichen Abschluss geführt wurde.

Im Grunde genommen ist dieses Nachwort eine Danksagung, und damit die Zusammenfassung aller der Beiträge, ohne welche diese Arbeit niemals hätte entstehen können. Viele Menschen haben mich auf meinem Weg begleitet und damit bewusst und unbewusst, mittelbar und unmittelbar beeinflusst. Dies prägte nicht nur die Arbeit selbst, sondern auch deren Ablauf. Nur einigen wenigen werde ich an dieser Stelle danken können.

In erster Linie danke ich meinem Betreuer Prof. Dr. Gernot Frenking für die Möglichkeit, dass ich diese Arbeit anfertigen durfte und die interessanten Fragestellungen. Zahlreiche Diskussionen und Anregungen, aufgeworfene Fragen, entgegengebrachtes Vertrauen und die damit verbundene Unterstützung haben mich stets den Fokus auf die vorliegenden Aufgaben bewahren lassen. Im besonderen bin ich für den notwendigen Freiraum, eigene Ideen zu entwickeln und verfolgen zu können, dankbar.

Ich danke Prof. Dr. Gerhard Hilt für die Übernahme des Zweitgutachtens. Auch wenn die vielen chemischen Probleme, die wir im Laufe der letzten Jahre zusammen bearbeitet haben, keinen Einzug in diese Arbeit gefunden haben, so bin ich sehr dankbar für konstruktive Gespräche und hilfreiche Anregungen. Ich freue mich für die verbleibende Zeit auf eine erfolgreiche Zusammenarbeit.

Prof. Dr. Seema Agarwal danke ich für die Kooperation und die Einführung in ein kleines Gebiet der makromolekularen Chemie. Ich habe die Arbeit an den Reaktionsmechanismen sehr genossen. Claudia danke ich, dass sie mit Geduld alle Fragen rund um ihr Themengebiet beantwortet hat, damit ich ein Verständniss für die experimentellen Arbeiten entwickeln konnte.

Ich danke allen Mitgliedern der Arbeitskreise der Theoretischen Chemie für eine angenehme Arbeitsatmosphäre, und dass ihr jederzeit mir als Ansprechpartner mit Rat und Tat zur Seite standet. Besonderer Dank geht an Reuti, dafür das du alles Strombetriebene am Leben erhalten hast, sämtliche `if-then-else` und `for` Schleifen und natürlich die konstante Versorgung mit Kaffee, Keksen und Schokolade. Ich danke Goedi fürs Korrekturlesen und viele N3rd-Gespräche abseits der Chemie; Moritz, Nicole und Markus für die kollegiale Büroatmosphäre; Paul, Marc, Phil, Stegi, Christoph und Ralf für tolle Tagungserlebnisse. Ohne Euch als kompetentes und kritisches Team, wären wohl einige Fragen offen geblieben.

Ein herzlicher Dank geht auch an die Mitglieder der Fachschaft ProChem und der Fachschaft Chemie. Hochschulpolitik hat mich seit Beginn meines Studiums begleitet, es war immer eine Freude mit Euch zusammen zu arbeiten. Nachdem ich auch an einigen Projekten mitgearbeitet habe, wünsche ich euch vor allem häufigen und zahlreichen Nachwuchs.

Im besonderen Maße möchte ich Günther danken: Aus mancher kreativer Pöbelei lassen sich doch tatsächlich noch zählbare Ergebnisse gewinnen.

Ein sehr großer Teil dieser Dissertation entstand durch passive Arbeit – jenseits der Lahnberge. Oftmals ist es die Ablenkung, die Raum schafft für neue Ideen, Gedanken schweifen lässt und Probleme anders beleuchtet. Ich danke meinem gesamten Freundeskreis, für viele schöne Stunden, die nichts (oder nur ganz wenig) mit Chemie zu tun hatten. Entschuldigen möchte ich mich bei allen, die passiv Chemikerinnen und Chemiker werden mussten. Euch gebührt der Dank, dass ihr es trotzdem ertragen habt. Natürlich ist es mir nicht möglich hier alle dieser Menschen aufzuzählen, einen Anfang möchte ich dennoch wagen. Sanne, Andi, Noa, Teresa, Hendrikje, Steffi, Wolf, Rike, Katha, Ela, Adam, Chrissi, Anke und Stephan – Ihr wart großartig! Ich danke Ramona, für die Zeit im CWH und später in der eigenen Bude.

Ganz besonders danke ich Christian. Ein wunder, dass die langen Nächte in der Kneipe uns nicht völlig aus dem Leben katapultiert haben.

Vielen Dank für die vielen, vielen Stunden in meiner Ersatz-WG, wahrscheinlich weit mehr, als in meiner eigenen Wohnung. Nach manch durchzechter Nacht, war es wohl tatsächlich notwendig, dem Betriebssystem einen notwendigen Neustart zu geben,

Felix, Teresa, Christoph, Marie und sicher noch einige andere wissen genau worum es geht. Danke, dass ich stets bei euch willkommen war.

Felix, ich danke dir im Speziellen für die diversen Abfahrten, die wir gemeistert haben. Ob als erste auf dem Berg oder durch heftiges Schneetreiben, es hat viel Spaß gemacht und ich bin froh, dass wir am Stück wieder herunter gekommen sind.

Christoph, ob nun während des einen oder anderen geflossenen Früh, oder wenn die Playstation unter Höchstbelastung irgendwann doch noch den Geist aufgegeben hat, oder beim Magic spielen, am meisten wird mir wohl der Kaffee nach dem Mittag fehlen. Die kleine und notwendige Zäsur, die einem mal kurz auf andere Gedanken bringt – Die Konstante im Arbeitsalltag. Vielen Dank.

Und auch wenn es nur ein paar Gelegenheiten im Jahr waren, an denen wir uns gesehen oder nur mal miteinander telefoniert oder geschrieben haben. Egal wie viel Zeit dazwischen vergangen ist, war es doch wie vor Jahren schon, als wäre kein Tag vergangen. Flex ich danke dir für alles: Die Erlebnisse der letzten zwanzig Jahre sind Gold wert. Auf dass noch einiges dazu kommt.

Es gibt nur wenige Menschen, die mich länger kennen: Meine Familie. In den vergangenen Jahren gab es Höhen und Tiefen, manchmal war es einfacher, manchmal nicht so ganz, dafür dass ihr alle da wart vielen Dank. Ihr habt mir Rückhalt, Zuflucht und Unterstützung gegeben. Aber im ganz besonderen Maße danke ich euch für den Glauben an mich.

In den letzten Jahren aber musste ein Mensch mich in ganz besonderem Maße, oftmals ungefiltert, ertragen. Marie, vielen Dank für die wundervolle Zeit an deiner Seite. Du hast mir die Kraft gegeben, mich aufgebaut und aufgemuntert, dafür bin ich dir sehr dankbar und liebe dich.

Marburg, August 2013

Martin

Curriculum Vitae

Die Seiten XXXIII und XXXIV enthalten persönliche Daten. Sie sind deshalb nur teilweise Bestandteil der Online-Veröffentlichung.

Persönliche Informationen

Name Martin Christoph Schwarzer

Wissenschaftlicher Werdegang

05. 09. 2013 Disputation, *Philipps-Universität*, Marburg, Deutschland.

Publikationen und Beiträge zu Konferenzen

1. M. C. Schwarzer, G. Frenking in Book of Abstracts, Symposium für Theoretische Chemie, Neuss, **2009**
2. M. C. Schwarzer, G. Frenking in Book of Abstracts, Symposium für Theoretische Chemie, Münster, **2010**
3. P. M. Kraus, M. C. Schwarzer, N. Schirmel, G. Urbasch et al., *J. Chem. Phys.* **2011**, *134*, 114302
4. C. Sinkel, M. C. Schwarzer, G. Frenking, A. Greiner, S. Agarwal, *Magn. Reson. Chem.* **2011**, *49*, 70–75
5. M. C. Schwarzer, G. Frenking in Book of Abstracts, WATOC, Santiago de Compostella, **2011**
6. C. Mattheis, M. C. Schwarzer, G. Frenking, S. Agarwal, *Macromol. Rapid Commun.* **2011**, *32*, 994–999
7. M. C. Schwarzer, G. Frenking in Book of Abstracts, 14th JCF Frühjahrssymposium, Rostock, **2012**

8. M. C. Schwarzer, G. Frenking in Book of Abstracts, Symposium für Theoretische Chemie, Karlsruhe, **2012**
9. G. Thiele, S. Peter, M. Schwarzer, E. Ruzin et al., *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 3349–3351
10. C. Mattheis, H. Wang, M. C. Schwarzer, G. Frenking, S. Agarwal, *Polym. Chem.* **2013**, *4*, 707–716
11. K. C. Mondal, H. W. Roesky, M. C. Schwarzer, G. Frenking et al., *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 1845–1850; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 1801–1805
12. K. C. Mondal, H. W. Roesky, M. C. Schwarzer, G. Frenking et al., *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 3036–3040; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 2963–2967
13. A. P. Singh, P. P. Samuel, H. W. Roesky, M. C. Schwarzer et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 7324–7329
14. L. Fiebig, J. Kuttner, G. Hilt, M. Schwarzer et al., „Cobalt Catalysis in the Gas Phase: Experimental Characterization of Cobalt(I) Complexes as Intermediates in Regioselective Diels-Alder Reactions.“, submitted to *J. Am. Chem. Soc.*, **Mai 2013**