

Institut für Physik der Universität Augsburg
Lehrstuhl für Chemische Physik und Materialwissenschaften

**Die Natur der agostischen Wechselwirkung
in Komplexen des Lithiums
und der frühen Übergangsmetalle**

Peter Sirsch

Vollständiger Abdruck der von der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Augsburg zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

genehmigten Dissertation.

Augsburg, 2003

Erstgutachter:

Univ.-Prof. Dr. W. Scherer

Universität Augsburg

Zweitgutachter:

Priv.-Doz. Dr. R. Anwander

Technische Universität München

Tag der mündlichen Prüfung:

8. Dezember 2003

The form assumed by the distribution of charge in a molecular system is the physical manifestation of the forces acting within the system.

R. F. W. Bader (1990)

Verwendete Abkürzungen

2e3c-Bindung	Zweielektronen-Dreizentrenbindung
4e3c-Bindung	Vierelektronen-Dreizentrenbindung
ADP	Atomarer Auslenkungsparameter (engl.: <i>anisotropic displacement parameter</i>)
AIM	„Atome in Molekülen“ (engl.: „ <i>Atoms in Molecules</i> “)
BCC	Bindende Ladungskonzentration (engl.: <i>bonding charge concentration</i>)
BCP	Bindungskritischer Punkt (engl.: <i>bond critical point</i>)
BP	Bindungspfad (engl.: <i>bond path</i>)
CC	Ladungskonzentration (engl.: <i>charge concentration</i>)
CCD	Charged Coupled Device
CCP	Käfigkritischer Punkt (engl.: <i>cage critical point</i>)
CD	Ladungsverarmung (engl.: <i>charge depletion</i>)
CP	Kritischer Punkt (engl.: <i>critical point</i>)
CSD	Cambridge-Strukturdatenbank (engl.: <i>Cambridge Structural Database</i>)
DFT	Dichtefunktional-Theorie
dmpe	1,2-Bis(dimethylphosphino)ethan ($\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2$)
dppe	1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan ($\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$)
EHT	Erweiterte Hückel-Theorie
GED	Gasphasen-Elektronenbeugung (engl.: <i>gas phase electron diffraction</i>)
GOF	Gütefaktor (engl.: <i>goodness of fit</i>)
HOMO	Höchstes besetztes Molekülorbital (engl.: <i>highest occupied molecular orbital</i>)
HSAB-Prinzip	Prinzip der harten und weichen Lewis-Säuren und -Basen (engl.: <i>principle of hard and soft acids and bases</i>)
IAM	Modell unabhängiger Atome (engl.: <i>Independent Atom Model</i>)
IPR	Isotope Störung der Resonanz (engl.: <i>isotopic perturbation of resonance</i>)
IR	Infrarot(-Spektroskopie)

LICC	Ligand-induzierte Ladungskonzentration (engl.: <i>ligand induced charge concentration</i>)
LOCC	Dem Liganden gegenüberliegende Ladungskonzentration (engl.: <i>ligand opposed charge concentration</i>)
LUMO	Niedrigstes unbesetztes Molekülorbital (engl.: <i>lowest unoccupied molecular orbital</i>)
NBCC	Nicht-bindende Ladungskonzentration (engl.: <i>non-bonding charge concentration</i>)
NLMO	<i>Natural Localized Molecular Orbital</i>
NMR	Kernmagnetische Resonanz(-Spektroskopie) (engl.: <i>nuclear magnetic resonance</i>)
pz	1-Pyrazolyl
RCP	Ringkritischer Punkt (engl.: <i>ring critical point</i>)
RESI	<i>Reciprocal Space Investigator</i>
VB-Theorie	Valenzbindungstheorie
VE	Valenzelektronen
VSCC	Ladungskonzentration der Valenzschale (engl.: <i>valence shell charge concentration</i>)
VSEPR-Modell	Modell der elektrostatischen Valenzelektronenpaar-Abstoßung (engl.: <i>Valence Shell Electron Pair Repulsion Model</i>)

Inhaltsverzeichnis

1	Motivation und Zielsetzung	1
2	Die agostische Wechselwirkung	7
2.1	Überblick über die historische Entwicklung	7
2.2	Charakterisierung der agostischen Wechselwirkung	15
2.2.1	Spektroskopische Methoden	15
2.2.1.1	NMR-Spektroskopie	15
	Statische Systeme	16
	Fluktuierende Systeme	16
2.2.1.2	IR-Spektroskopie	18
2.2.2	Beugungsmethoden	19
2.2.2.1	Röntgen- und Neutronenbeugung	19
2.2.2.2	Gasphasen-Elektronenbeugung	21
2.2.3	Analyse der Topologie der Elektronendichte	22
2.3	Bindungskonzepte	23
2.3.1	Frühe Theorien zur Natur verzerrter Alkylidene	23
2.3.2	Die Zweielektronen-Dreizentrenbindung	25
2.3.3	Die Reorganisierung der Ti-C-Bindung	27
2.3.4	Zwei- und Vierelektronen-Dreizentrenbindungen	31

3	Vom Röntgenbeugungsexperiment zur Topologie der Elektronendichte	33
3.1	Das „Modell unabhängiger Atome“ (IAM).....	33
3.1.1	Grundlagen der Röntgenstrukturanalyse.....	33
3.1.2	Strukturlösung und -verfeinerung.....	36
3.1.3	Grenzen des IAM-Ansatzes.....	38
3.2	Der Multipolansatz.....	40
3.3	Die Theorie der „Atome in Molekülen“.....	46
3.3.1	Gradientenvektorfeld und kritische Punkte.....	46
3.3.2	Zur Klassifizierung atomarer Wechselwirkungen.....	49
3.3.3	Der Laplace-Operator der Elektronendichte.....	50
4	Die Elektronendelokalisierung und die agostische Bindung in Alkyl-Lithium-Komplexen	53
4.1	Die Ladungsverteilung innerhalb des Ethylliganden.....	55
4.2	Die Stabilisierung des Ethyl-Liganden durch negative Hyperkonjugation.....	58
4.3	Die Koordination des Ethyl-Liganden an Lithium.....	62
4.4	Li···H–C-agostische Wechselwirkungen.....	67
5	Die β-agostische Bindung in d^0-Metallalkylkomplexen	77
5.1	Nicht-VSEPR-Geometrien von d^0 -Metallkomplexen.....	78
5.2	Schalenstruktur und Ladungskonzentrationen.....	79
5.3	Ladungskonzentrationen in $[\text{MeCa}]^+$ und $[\text{EtCa}]^+$: Elektronen-Delokalisierung und β -agostische Bindung.....	82
5.4	Die experimentelle Beobachtung Ligand-induzierter Ladungskonzentrationen.....	85
5.5	Elliptizitätsprofile agostischer Systeme.....	89
5.6	Die Natur der agostischen Wechselwirkung in d^0 -Metallkomplexen.....	96
5.7	Die Polarisierung am Metall und das Ausmaß der Delokalisierung.....	99

6	Experimenteller Teil	105
6.1	Alkyl lithium-Komplexe.....	105
6.1.1	Neutronenbeugungsstudien von $\{2-(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CLiC}_5\text{H}_4\text{N}\}_2$ (28).....	105
6.1.2	Röntgenbeugungsstudie von 28	106
6.1.3	IAM- und Multipolverfeinerung der Ladungsdichte von 28	108
6.1.4	Analyse der Topologie der Elektronendichte.....	112
6.1.5	Theoretische Rechnungen.....	113
6.2	d^0 -Metallalkylkomplexe.....	113
6.2.1	Röntgenbeugungsstudie von $\text{EtTiCl}_3(\text{dmpe})$ (7).....	113
6.2.2	IAM- und Multipolverfeinerung der Ladungsdichte von 7	116
6.2.3	Analyse der Topologie der Elektronendichte.....	119
6.2.4	Theoretische Rechnungen.....	119
7	Zusammenfassung	121
8	Tabellarischer Anhang	129
9	Literaturverzeichnis	147

1 Motivation und Zielsetzung

In ihrem im Jahre 1983 im *Journal of Organometallics* erschienenen Artikel „Carbon-Hydrogen-Transition Metal Bonds“ prägten Brookhart und Green (nach einem Vorschlag Griffins) für die dort beschriebene kovalente, intramolekulare Wechselwirkung von C–H-Bindungen mit Übergangsmetallen den Begriff „agostisch“.^[1] Dieser leitet sich vom griechischen Wort „ἀγαστός“ ab, das sich in der Homerischen Dichtung findet und als „einhaken“, „umranken“, „auf sich selbst beziehen“ übersetzt werden kann.

Damit wurde eine Bezeichnung für eine Wechselwirkung gefunden, die in der Chemie lange Zeit als nicht vorstellbar schien, da C–H-Bindungen, insbesondere solche mit gesättigtem, sp^3 -hybridisiertem Kohlenstoff, als chemisch inert galten. Beginnend mit dem Jahr 1965 konnten allerdings in einer Reihe von Übergangsmetall-Komplexen strukturelle wie auch spektroskopische Beobachtungen gemacht werden, die eine bisher unbekannte Art der Wechselwirkung von C–H-Bindungen – als Teil von Liganden – mit dem Übergangsmetallzentrum vermuten ließen. Brookhart und Green schlugen hierfür schließlich, in Anlehnung an Cotton et al.,^[2] eine Zweielektronen-Dreizentren ($2e3c$)-Bindung vor, die formal an die seit langem bekannten B–H–B-Einheiten der Borane erinnert. Dabei postulierten sie eine Donation des C–H-Bindungselektronenpaares in ein „geeignetes“, leeres Orbital am Metallzentrum und symbolisierten dies mit einem Halbpfeil (vgl. Abb. 1.1). Die Position der C–H-Bindung relativ zum Komplexzentrum wurde durch ein entsprechendes Präfix (α -, β -, γ -agostisch) angegeben.

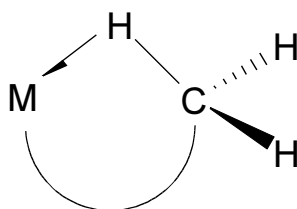


Abbildung 1.1: Schematische Darstellung der agostischen Wechselwirkung nach Brookhart und Green.^[1]

Damit war der Grundstein für eine bis zum heutigen Tage andauernde intensive Diskussion über die „wahre“ Natur dieser agostischen Wechselwirkung gelegt. Die Ausweitung der präparativen Forschung führte überdies zur Entdeckung zahlreicher weiterer agostischer

Übergangsmetall-Komplexe und schon bald wurde – nicht immer zu Recht, wie sich später herausstellen sollte – versucht, Analogien auch im Bereich der Hauptgruppenchemie herauszuarbeiten (vgl. Abschnitt 2).

Das große, auch ökonomische, Interesse an der agostischen Wechselwirkung erklärt sich vor allem damit, daß diese oft auch eine C–H-Aktivierung bedingt – eine wesentliche Voraussetzung für den katalysegestützten Aufbau organischer Moleküle sowie der Bildung von C–C-Bindungen.^[3]

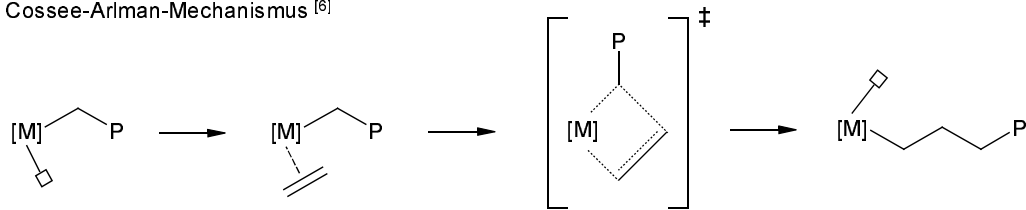
Insbesondere im Bereich der Polymerisationskatalyse wird vermutet, daß ein grundlegendes Verständnis dieser Wechselwirkung zu einer besseren Kontrolle der Katalysatoraktivität und der Molgewichte der entstehenden Polymere führen könnte.^[4] In Abbildung 1.2 sind in diesem Zusammenhang vier mögliche Mechanismen zur Ziegler-Natta-Olefin-Polymerisation^[5] dargestellt:

Neben den beiden „klassischen“ Modellen, dem Cossee-Arlman-Mechanismus (1)^[6] einer direkten Insertion des koordinierten Olefins in die wachsende Polymerkette sowie dem Mechanismus nach Green und Rooney (2)^[7] mit einer vorgeschalteten 1,2-Hydrid-Verschiebung, sind hier auch zwei spätere Modelle aufgeführt, in denen bereits agostische Zwischenstufen postuliert werden: Im modifizierten Green-Rooney-Mechanismus (3),^[1, 8] der eine Mittelstellung zwischen den beiden erstgenannten Modellen einnimmt, werden während des gesamten Zyklus α - bzw. γ -agostische Wechselwirkungen ausgebildet; der am Ende gezeigte Mechanismus (4)^[9] postuliert dagegen β -agostische Bindungsverhältnisse.

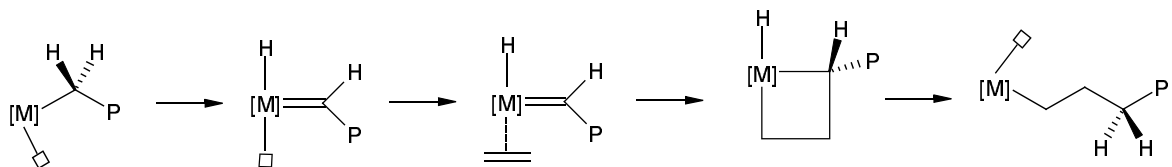
Ein möglicher agostischer Übergangszustand, der in einigen Isotopenmarkierungsstudien auch verifiziert werden konnte,^[4] sorgt einer Vielzahl von theoretischen Untersuchungen zufolge vor allem dafür, daß das Kohlenstoffgerüst während der Insertions- bzw. „Umbau“-Phase energetisch stabilisiert wird und die Aktivierungsenergie für die Olefininsertion deutlich absinkt;^[4, 9] daneben nimmt er auch Einfluß auf die Stereochemie bzw. die Taktizität der polymeren Produkte.^[4] In mehreren theoretischen Studien wurde zudem darauf hingewiesen, daß γ -agostische Wechselwirkungen nach erfolgter Olefin-Insertion und noch vor Anlagerung eines weiteren Monomers die katalytisch aktive Spezies sowohl strukturell, als auch elektronisch zu stabilisieren vermögen und ebenfalls die Stereochemie des Katalysezyklus beeinflussen.^[10] Nach Ziegler et al. gilt dies in noch höherem Maße für die (stärkeren) β -agostischen Interaktionen, die allerdings auch eine entscheidende Rolle beim

Kettenabbruch durch β -H-Eliminierung, also dem β -H-Transfer von der Polymerkette auf das koordinierte Olefin, spielen.^[9]

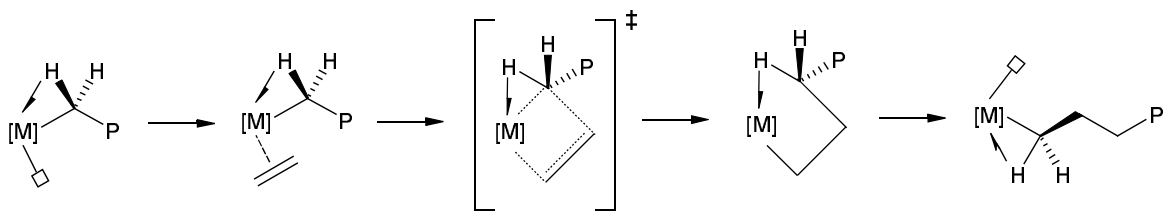
(1) Cossee-Arlman-Mechanismus^[6]



(2) Green-Rooney-Mechanismus^[7]



(3) Modifizierter Green-Rooney-Mechanismus^[1, 8]



(4) Mechanismus nach T. Ziegler bei Rückseiten-Angriff^[9]

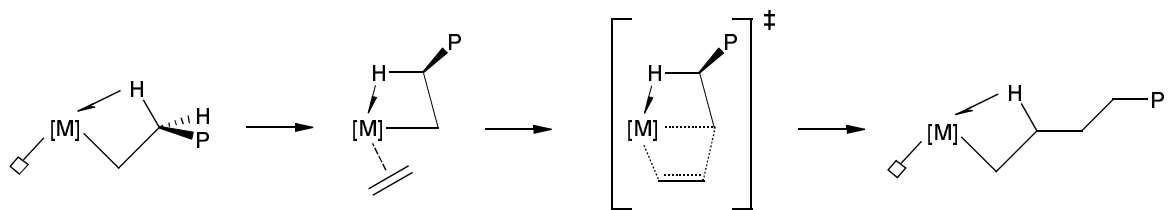


Abbildung 1.2: Mögliche Mechanismen der Ziegler-Natta-Olefin-Polymerisation; „P“ bezeichnet die wachsende Polymerkette, „□“ symbolisiert eine freie Koordinationsstelle am Zentralmetall.^[4, 9]

Eine genauere Kenntnis des Wesens der agostischen Wechselwirkung und der sie bestimmenden Faktoren bietet somit nicht „nur“ die Möglichkeit, das mechanistische Verständnis katalytischer Prozesse zu vertiefen, sondern eröffnet unter Umständen auch neue Perspektiven in der Optimierung und im Design von (neuen) Katalysatorsystemen. Als Untersuchungsobjekte bieten sich hierbei zunächst Verbindungen an, in denen agostische

Wechselwirkungen nicht nur temporär im Übergangs-, sondern bereits im Grundzustand auftreten und die somit in strukturellen wie in spektroskopischen Studien leichter zugänglich sind.

Als ein neues „Werkzeug“ zur unmittelbaren Untersuchung der elektronischen Struktur chemischer Verbindungen konnte sich in den letzten Jahren Baders Theorie der „*Atoms in Molecules*“ etablieren.^[1] Hierbei wird die Topologie der Gesamtelektronendichte $\rho(\mathbf{r})$ und des sogenannten Laplace-Operators der Elektronendichte $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ analysiert, um Aussagen über die Art und das quantitative Ausmaß interatomarer Wechselwirkungen, also von chemischen Bindungen wie auch von schwachen Wechselwirkungen, treffen zu können (vgl. Abschnitt 3). War diese Methode bis vor wenigen Jahren auf die Verwendung theoretisch abgeleiteter Elektronendichten mit all ihren möglichen Unzulänglichkeiten (lange Rechenzeiten, Modell- und Basissatzabhängigkeiten, fehlende Beschreibung der chemischen Umgebung, etc.) beschränkt, so ist es nun möglich, auch experimentell die Ladungsdichte in der notwendigen, sehr hohen Genauigkeit zu bestimmen.

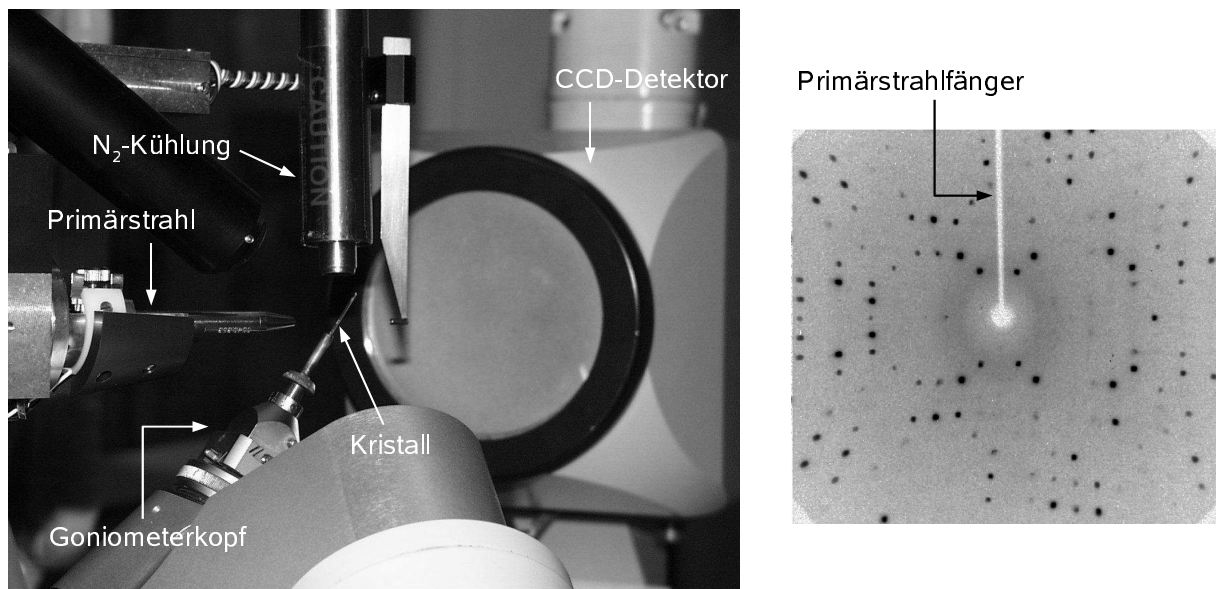


Abbildung 1.3: Typischer experimenteller Aufbau zur Messung hochauflösender Röntgenstrukturdaten mit einem CCD (engl.: *charged coupled device*)-Flächendetektor. Anhand des Beugungsbildes auf der rechten Seite wird deutlich, daß mit einer einzigen Aufnahme (Meßzeit: 10-200s) eine Vielzahl von Reflexen gemessen werden kann – dies stellt eine wesentliche Voraussetzung für die Durchführung von Elektronendichtebestimmungen dar, die eine hohe Meßredundanz erfordern.

Hierzu bedient man sich der Daten hochauflösender Röntgenbeugungsexperimente bei tiefer Temperatur, in denen durch die Verwendung moderner Flächenzähler, welche die frühere „serielle“ Datensammlung zunehmend ablösen, Meßdaten in hoher Redundanz und in vergleichsweise kurzer Zeitspanne (einige Tage bis zu einer Woche) erhalten werden können (vgl. Abb. 1.3). Diese werden im Idealfall mit den Daten aus Neutronenbeugungsstudien kombiniert, um die thermische Bewegung von anderen asphärischen Anteilen der Elektronendichte – z. B. aufgrund der Ausbildung von chemischen Bindungen – separieren zu können (vgl. Abschnitt 2.2.2.1), und schließlich einer sogenannten *Multipolverfeinerung* unterworfen.

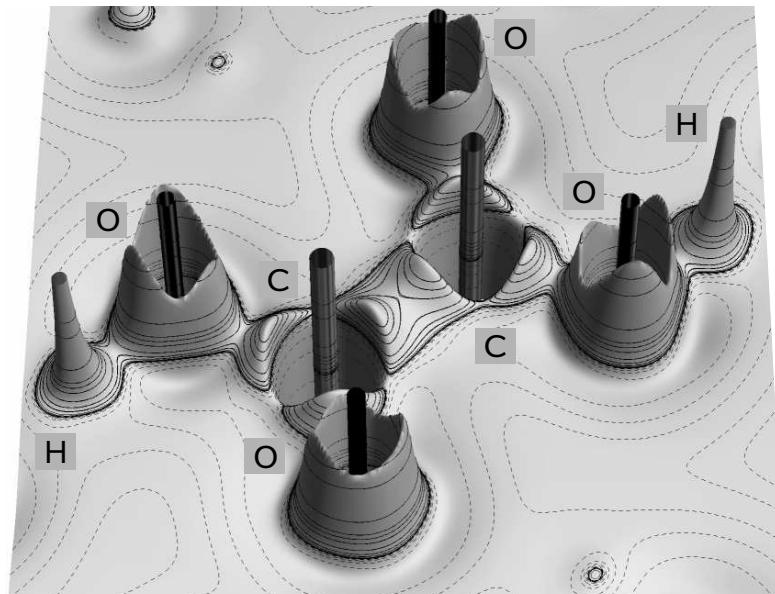


Abbildung 1.4: Reliefdarstellung des negativen Laplace-Operators der experimentellen Elektronendichte in der Molekülebene der Oxalsäure $C_2H_2O_4$; an den Orten chemischer Bindungen sowie freier Elektronenpaare sind Sattelpunkte bzw. Maxima von $-\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ zu erkennen (für Details siehe Abschnitt 3).

Bei diesem zunächst von Stewart,^[12] später von Hansen und Coppens^[13] weiterentwickelten Formalismus wird jedem Atom ein eigener Satz an Multipolen zugewiesen, der sphärische wie auch asphärische Anteile der Ladungsdichte in der unmittelbaren Umgebung dieses Atoms beschreiben soll und iterativ verfeinert werden kann (vgl. Abschnitt 3). Das Resultat ist

eine dreidimensionale, experimentelle Elektronendichtekarte der untersuchten Verbindung mit einer derzeit typischen Genauigkeit von bis zu $1/100 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$, die in Verbindung mit der zuvor erwähnten topologischen Analyse nach Bader eine mächtige Methode zur Analyse von Bindungsphänomenen, schwachen Wechselwirkungen sowie chemischen und physikalischen Moleküleigenschaften darstellt (vgl. Abbildung 1.4).

Basierend auf diesen Entwicklungen beschäftigt sich die vorliegende Dissertation mit der topologischen Analyse der experimentellen Ladungsdichte agostischer Verbindungen:

Die dimere Lithium-organische Verbindung $\{2-(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CLiC}_5\text{H}_4\text{N}\}_2$ in Abschnitt 4 steht hierbei exemplarisch für eine Vielzahl von Verbindungen, für die in der Vergangenheit – aufgrund kurzer $\text{Li}\cdots\text{H}$ -Abstände oder verzerrter Alkylgruppen-Geometrien – $\text{Li}\cdots\text{H}-\text{C}$ -agostische Wechselwirkungen postuliert wurden. Eine solche Interaktion würde allerdings der klassischen Bindungsvorstellung nach Brookhart und Green (vgl. Abb. 1.1) widersprechen, welche d-Akzeptororbitale am Metall fordert.^[1] Mit Hilfe einer kombinierten Neutronen- und Röntgenbeugungsstudie und unterstützt durch die Analyse der elektronischen Struktur zahlreicher Modellsysteme ist es allerdings möglich, ein neues Konzept für die agostische Bindung in diesen Systemen einzuführen, in dem die Elektronendelokalisierung eine wichtige Rolle spielt. Dabei wird insbesondere auch der Bedeutung sogenannter Bindungs-Elliptizitätsprofile bei der Charakterisierung solch schwacher Wechselwirkungen nachgegangen. Diese geben entlang des gesamten Bindungspfades Auskunft über die Abweichungen von der Rotationssymmetrie der entsprechenden Bindung und stellen somit äußerst sensitive Parameter auch für kleinste elektronische Einflüsse dar.

Im darauf folgenden Abschnitt 5 wird schließlich untersucht, ob sich die neuen Erkenntnisse auch auf einen „klassischen“, β -agostischen Übergangsmetall-Komplex, wie dem dmpe-Addukt des Ethyltitantrichlorid (dmpe = $\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2$), übertragen lassen. Darüber hinaus wird der Frage nachgegangen, welche Funktion die Ladungskonzentrationen in der Valenzschale des Zentralmetalls besitzen und wie sich diese gezielt modifizieren lassen, um lokale Lewis-acide oder -basische Zentren zu schaffen und damit womöglich die Chemie der Komplexe zu beeinflussen.

2 Die agostische Wechselwirkung

In diesem Kapitel wird zunächst in einem kurzen historischen Abriss die schrittweise Entdeckung der agostischen Wechselwirkung – von den ersten Beobachtungen Mitte der 1960er Jahre bis hin zur eigentlichen Begriffsdefinition im Jahre 1983 und darüber hinaus – geschildert. Dem schließt sich eine kritische Gegenüberstellung der unterschiedlichen analytischen Methoden an, die zu ihrer Charakterisierung benutzt werden; einen besonderen Schwerpunkt nehmen dabei NMR-Spektroskopie sowie Röntgen- und Neutronenbeugung ein. Im letzten Abschnitt wird schließlich erläutert, welche Bindungskonzepte bisher für die agostische Wechselwirkung vorgeschlagen wurden.

2.1 Überblick über die historische Entwicklung

Die ersten Hinweise auf eine – wenn auch schwache – Wechselwirkung zwischen einer C–H-Einheit und einem koordinativ ungesättigten Metallzentrum resultierten aus einer Röntgenstrukturuntersuchung von La Placa und Ibers an $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ (**1**) im Jahre 1965.^[14] Hier ergab sich unter der Annahme normaler Phenylgruppen-Geometrie ein kurzer Abstand von 2,59 Å zwischen Ruthenium und einem *ortho*-gebundenen Wasserstoffatom (vgl. Abb. 2.1).

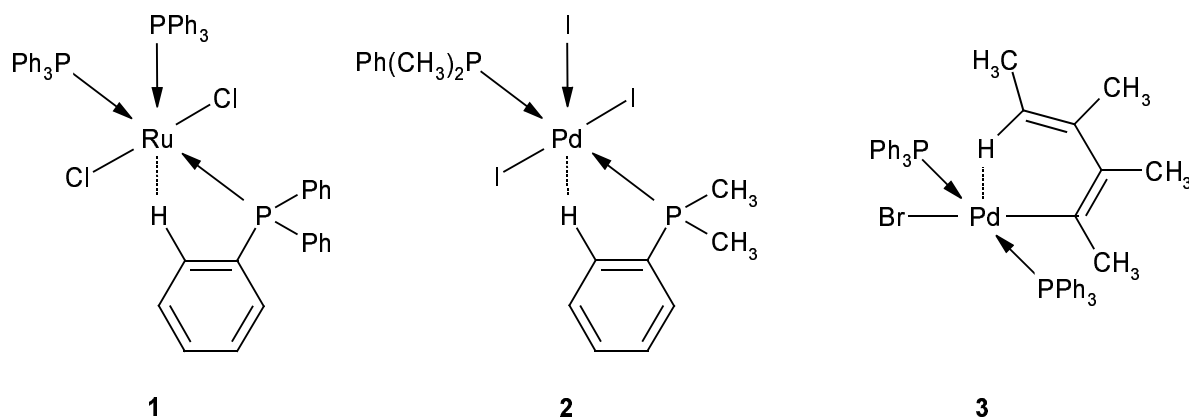


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der Röntgenstrukturmodelle einiger Komplexe, die bereits früh auf $\text{M}\cdots\text{H}-\text{C}$ -Wechselwirkungen hindeuteten.

Die beiden Autoren argumentierten jedoch vorsichtig, daß „dieser Abstand dem entspricht, was man aufgrund der van der Waals-Radien erwarten sollte“ und sahen darüber hinaus „keine geometrische Grundlage, um eine schwache Metall-Wasserstoff-Wechselwirkung zu postulieren.“ Die für einen d^6 -Komplex äußerst ungewöhnliche, lediglich fünffache Koordination führten sie dagegen auf ein Blockieren der freigebliebenen, oktaedrischen Koordinationsstelle durch den Phenyl-Liganden zurück, mahnten jedoch auch weitere Untersuchungen bezüglich der Rolle des *ortho*-Wasserstoffatoms an.

Zu einem vergleichbaren Röntgenstrukturmodell gelangte im selben Jahr auch die Gruppe um Mason bei der Untersuchung des Palladium-Komplexes *trans*-Pd(PPhMe₂)₂I₂ (**2**, vgl. Abbildung 2.1).^[15] Bei einem geschätzten Pd···H-Abstand von nur 2,8 Å vermuteten sie bereits, daß „solch kurze Metall-Wasserstoff-Abstände [...] womöglich notwendig für einen leichten, intramolekularen Wasserstoff-Transfer [...] und darüber hinaus ein wichtiger Faktor bei einigen Wasserstoff-Transfer-Reaktionen sind, die durch Metall-Komplexe katalysiert werden.“

Auch im Falle der Verbindungen RuClH(PPh₃)₃,^[16] Rh(SiCl₃)ClH(PPh₃)₂^[17] sowie Pd(PPh₃)₂(CMeCMeCMeCHMe)Br (**3**)^[18] konnten in den Folgejahren ähnliche Beobachtungen gemacht werden. Im letztgenannten Komplex schätzten Maitlis und Mitarbeiter den Abstand zwischen Palladium und dem terminalen Allyl-Wasserstoff sogar auf nur 2,3 Å, etwa 0,8 Å weniger, als die Summe der van der Waals-Radien (vgl. Abb. 2.1). Zudem fanden sie in NMR-Untersuchungen eine starke Tieffeldverschiebung des entsprechenden Wasserstoffatoms sowie eine Kopplung mit den Phosphoratomen der beiden Triphenylphosphinliganden über lediglich zwei Bindungen (H–Pd–P), statt über die sechs entlang der Butadienylkette. Die Autoren konstatierten schließlich, daß „eine solche [H···Pd] Wechselwirkung nie zuvor beobachtet worden war“ und „diese Tatsache auch von großem Interesse bezüglich der Problematik der Aktivierung von C–H-Bindungen durch Metalle“ sei.

Etwa zur gleichen Zeit geriet in diesem Zusammenhang eine andere Verbindungsklasse in das Blickfeld der Chemiker: die Pyrazolylboratkomplexe vor allem des Molybdäns. Trofimenko hatte bereits 1970 Verbindungen der Zusammensetzung R₂B(3,5-R'₂pz)₂Mo(CO)₂(η³-allyl) (pz = 1-Pyrazolyl) synthetisiert und mittels kernmagnetischer Resonanz (engl.: *nuclear magnetic resonance*, NMR)- bzw. Infrarot (IR)-Spektroskopie untersucht. Dabei hatte er zunächst sowohl für R = H und R' = CH₃ (**4**), als auch für R = C₂H₅ und R' = H (**5**) sogenannte

Nicht-Edelgas-Konfigurationen mit lediglich 16 Valenzelektronen (vgl. Abb. 2.2) postuliert.^[19] Ihm fiel allerdings auf, daß Komplex **4** trotz seines vermeintlich elektronendefizitären Charakters keine Reaktion mit Nucleophilen einging und sich auch gegenüber Luft, Wasser, Säuren und Basen als verhältnismäßig stabil erwies. Bei Komplex **5** konnte er zudem im NMR eine Hochfeldverschiebung der Methylen-Protonen sowie deutlich verminderte Frequenzen der entsprechenden C–H-Streckschwingungen (2704, 2664 cm⁻¹; üblich sind 2800 - 3000 cm⁻¹) im IR beobachten – Indizien für einen leicht hydridischen Charakter der entsprechenden Wasserstoffatome sowie eine signifikante Schwächung der C–H-Bindungen. Trofimenko folgerte, daß offenbar „die beiden Wasserstoffe in ein geeignetes leeres Metallorbital eindringen“ und „eine Art Wasserstoffbrücke zwischen dem pseudoaxialen Methylen und dem Übergangsmetall“ ausbilden.

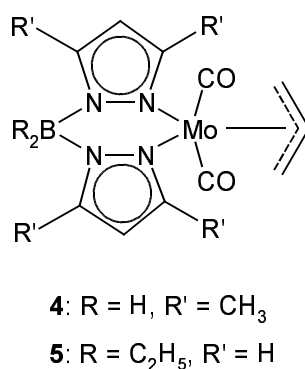


Abbildung 2.2: Strukturvorschlag Trofimenkos für die Pyrazolylboratkomplexe **4** und **5**, für die er Nicht-Edelgas-Konfigurationen postulierte.

Angeregt durch diese Beobachtungen begann nun Cotton, dem Trofimenko Proben einiger seiner Komplexe überlassen hatte, Röntgenstrukturuntersuchungen an diesen Verbindungen durchzuführen. Zunächst gelang es ihm, anhand der Verbindung H₂B{3,5-(CH₃)₂pz₂}–Mo(CO)₂C₇H₇ (**4a**) zu zeigen, daß Molybdän B–H–Mo-2e3c-Bindungen auszubilden vermag, um eine 18-Valenzelektronen-Konfiguration zu erreichen (vgl. Abb. 2.3).^[20] Dies erklärte auch die zuvor von Trofimenko beobachtete relative Stabilität von Komplex **4** und dessen Reaktionsträgheit gegenüber Nucleophilen. Energetisch war es darüber hinaus für Molybdän offensichtlich sogar günstiger, Wechselwirkungen mit B–H-Einheiten auszubilden, statt eine mögliche η³-Koordination des Siebenrings einzugehen.

Diese Erkenntnisse ließen sich nun auch auf die verwandten Verbindungen mit Bor-Ethyl-Einheiten übertragen. Abbildung 2.3 zeigt hierzu die Struktur von $\text{Et}_2\text{Bpz}_2\text{Mo}(\text{CO})_2(2\text{-C}_6\text{H}_5\text{allyl})$ (**5a**), in der ein $\text{H}\cdots\text{Mo}$ -Abstand zwischen 2,15 und 2,27 Å ermittelt wurde.^[2] Cotton sprach in diesem Zusammenhang erstmals von einer „Wechselwirkung einer aliphatischen C–H-Bindung mit einem Metallatom“ in Form einer „Zweielektronen-Dreizentrenbindung, welche die $\text{C}\cdots\text{H}\cdots\text{Mo}$ -Atome umfaßt.“ Mit Hilfe NMR-spektroskopischer Messungen bei verschiedenen Temperaturen^[21] schätzte er die Stärke dieser Wechselwirkung auf 17 – 20 kcal mol⁻¹. Zudem konnte er anhand der Röntgenstruktur von $\text{Et}_2\text{Bpz}_2\text{Mo}(\text{CO})_2\text{C}_7\text{H}_7$ (**5b**) zeigen, daß auch dort, wie zuvor schon bei **4a**, der Siebenring lediglich η^3 -koordiniert und damit einer C–H \cdots Mo-Wechselwirkung der Vorzug gegeben wird.^[22] Damit, so Cotton, werde deutlich, daß „solch eine Wechselwirkung strukturell wie thermodynamisch mit der Olefin-Metall-Bindung zu konkurrieren vermag.“

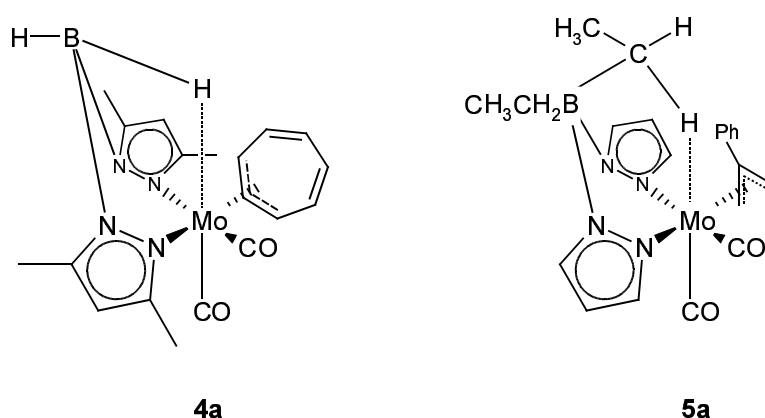


Abbildung 2.3: Strukturen der von Cotton untersuchten Komplexe **4a** und **5a**; in beiden Fällen wurde eine $\text{Mo}\cdots\text{H}$ -Wechselwirkung beobachtet.

Einige Jahre später erschien mit $\{\text{Fe}[\text{P}(\text{OMe})_3]_3(\eta^3\text{-C}_8\text{H}_{13})\}\text{BF}_4$ (**6**) die erste Neutronenstrukturbestimmung einer Verbindung mit C–H \cdots M-Wechselwirkungen, welche auch hier eine 18-Valenzelektronen-Konfiguration des Zentralmetalls ermöglichen (vgl. Abb. 2.4).^[23] Dabei gelang es zum ersten Mal, ein agostisches Wasserstoffatom exakt zu lokalisieren, da Neutronen unmittelbar am Kern und nicht, wie die Röntgenstrahlung, an der Elektronenhülle gebeugt werden. Gerade wenn sich Wasserstoffatome in unmittelbarer Nachbarschaft zu elektronenreichen Übergangsmetallen, also starken Streuern, befinden,

können deren Positionen und damit die $M\cdots H$ -Abstände in Röntgenexperimenten nur (grob) abgeschätzt werden (vgl. Abschnitt 2.2.2.1)

Mit einem $Fe\cdots H$ -Abstand von 1,874(3) Å, einer entsprechenden C–H-Bindungslänge von 1,164(3) Å sowie einer deutlich verzerrten Geometrie des Liganden zählt **6** auch heute noch zu den Verbindungen mit den stärksten, bisher beobachteten agostischen Wechselwirkungen.

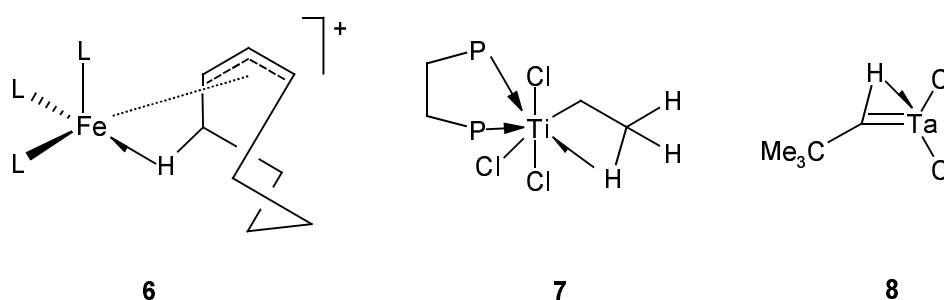


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung des ersten Neutronenstrukturmodells einer agostischen Verbindung (**6**) sowie der Alkyl- bzw. Alkylidenkomplexe **7** und **8** ($[Ta(CHCMe_3)(PMe_3)Cl_3]_2$; gezeigt ist das agostische Fragment).

Im Jahr 1982 konnte schließlich am Beispiel des dmpe-Addukts des Ethyltitantrichlorid, $EtTiCl_3(dmpe)$ (**7**), erstmals gezeigt werden, daß auch „gewöhnliche“ Alkyliganden in einer η^2 -Koordination $M\cdots H-C$ -Bindungen ausbilden können (vgl. Abb. 2.4).^[24] Nun war offensichtlich, daß derartige Wechselwirkungen keine „Kuriositäten“ in einigen wenigen Verbindungen waren, sondern vermutlich in der metallorganischen Chemie weitaus häufiger auftraten, als bislang vermutet. Brookhart und Green erkannten dies und darüber hinaus auch ihre womöglich fundamentale Bedeutung für die Katalyse und führten schließlich – wie bereits erwähnt – den Begriff „agostisch“ für derartige Bindungsphänomene ein.^[1, 25]

Die Zahl der in der chemischen Literatur als agostisch bezeichneten Verbindungen stieg nun kontinuierlich an und auch ihre Funktion in katalytischen Prozessen – wie etwa der Hydroformylierung oder der Ziegler-Natta-Olefin-Polymerisation (vgl. Abschnitt 1)^[26, 9, 27] – sowie bei der C–H-Aktivierung^[28] war Gegenstand zahlreicher Untersuchungen. In Abbildung 2.5 wird dies durch die Zahl der jährlichen Publikationen von 1983 bis 2000 verdeutlicht, in denen von den Autoren der Terminus „agostisch“ als ein Schlüsselbegriff angegeben wurde.

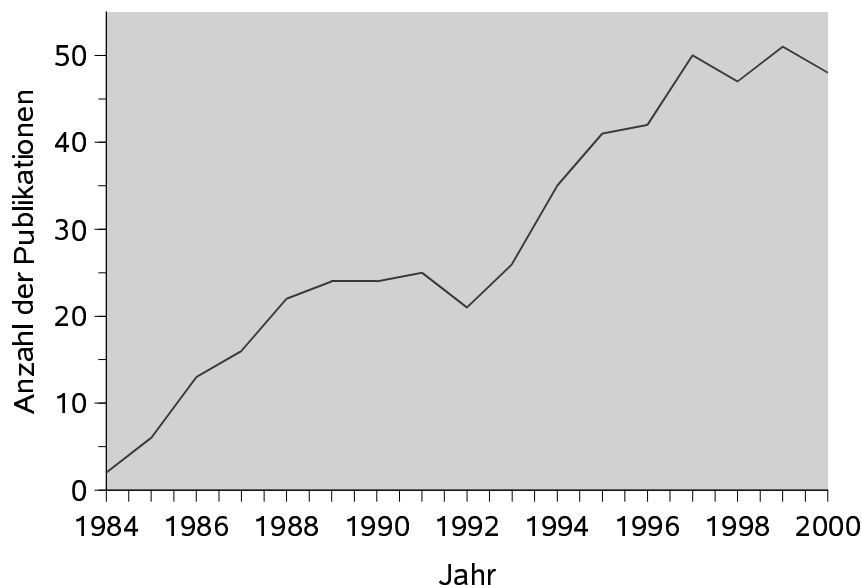


Abbildung 2.5: Publikationen mit dem Schlüsselbegriff „agostisch“, die zwischen 1983 und 2000 erschienen.^[29]

Schon bald wurde auch versucht, Parallelen sowohl zu anderen σ -X-H-Bindungen, wie z. B. Si-H (auch *intermolekular* als Hydrosilylierung), B-H oder H₂ (Wasserstoff-Aktivierung),^[30, 31, 32] als auch zu einigen verwandten M \cdots X-C-Einheiten zu ziehen, in denen X von Wasserstoff verschieden war. So wurden z. B. agostische Si-C- sowie C-C-Bindungen beschrieben, letztere allerdings in stark gespannten Systemen.^[33, 34, 35] Häufig lassen sich jedoch die in diesem Zusammenhang in der Literatur als agostisch bezeichneten Interaktionen auf andere Ursachen zurückführen. Zum Beispiel beruhen auffallend kurze N \cdots M- oder O \cdots M-Abstände eher auf Wechselwirkungen des Metalls mit einem freien Elektronenpaar an N bzw. O, als mit der σ -C-X-Bindung (X = N, O).^[35]

Darüber hinaus gab es das Bestreben, das Bindungskonzept von Brookhart und Green auch auf den Bereich der Hauptgruppenchemie auszuweiten. Hierbei wurde insbesondere vorgeschlagen, Li \cdots H-C-Wechselwirkungen als die „lithiumorganische Form der agostischen Wechselwirkung“ zu betrachten, denn theoretische Studien hatten ergeben, daß in einigen Verbindungen eine signifikante Überlappung zwischen Li- und σ -C-H-Orbitalen vorliegt und dabei häufig (bei kleinen Li \cdots H-C-Winkeln) auch eine Verlängerung der entsprechenden C-H-Bindungen auftritt,^[36] was an die „klassischen“ agostischen Komplexe der Übergangsmetalle erinnert. Allerdings würde eine solche Interaktion dem etablierten

Bindungskonzept für agostische Wechselwirkungen widersprechen, da d-Akzeptororbitale am Metall fehlen. In Abschnitt 4 wird mit $\{2-(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CLiC}_5\text{H}_4\text{N}\}_2$ ein typischer Vertreter einer solchen „Li-agostischen“ Wechselwirkung näher untersucht.

Zum Ende dieses knappen historischen Überblicks sei noch der Vollständigkeit halber auf eine Verbindungsklasse hingewiesen, die vor allem bei der Diskussion über die Natur der agostischen Wechselwirkung eine wichtige Rolle spielte (vgl. Abschnitt 2.3): die Alkylidenkomplexe, hauptsächlich des Tantal. Bei diesen von Schrock und Mitarbeitern synthetisierten, elektronendefizitären Systemen der allgemeinen Form $\text{L}_n\text{M}(\text{CHR})$ ($\text{M} = \text{Ta}, \text{Nb}, \text{W}$) werden – wie in Abbildung 2.4 angedeutet – zum Teil erhebliche geometrische Verzerrungen beobachtet: Eine „Verkippung“ des gesamten Carben-Liganden führt beispielsweise in den beiden bekannten Neutronenstrukturmodellen von $\{\text{Ta}(\text{CHCMe}_3)\text{Cl}_3(\text{PMe}_3)\}_2$ (**8**) und $\text{Ta}(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{CHCMe}_3)\text{C}_2\text{H}_4(\text{PMe}_3)$ (**9**) zu Ta···H-Abständen von 2,12 bzw. 2,04 Å und einem Ta-C-H-Winkel von 84,8° bzw. 78,1°. ^[37, 38] Die entsprechenden C–H-Bindungen sind zudem mit 1,131 bzw. 1,135 Å signifikant aufgeweitet und zeigen im IR und ¹³C-NMR deutlich verminderte Frequenzen der C–H-Streckschwingungen bzw. kleinere Kopplungskonstanten $J(^{13}\text{C}-^1\text{H})$. Diese zunächst typischen Hinweise auf eine agostische Ta···H–C-Wechselwirkung werden in Abschnitt 2.3 auf ihre möglichen Ursachen hin diskutiert.

In Abbildung 2.7 sind abschließend noch einmal die in diesem Abschnitt erwähnten Strukturtypen in einer schematischen Übersicht zusammengefaßt. Zuvor ist in Abbildung 2.6 gezeigt, daß agostische Interaktionen auch in mehrkernigen Systemen und Clustern beobachtet werden. Die beiden dargestellten Strukturen – $[\text{Os}_3\text{H}_2(\text{CO})_{10}(\mu\text{-CH}_2)]$ (**10**) sowie $[\text{Fe}_4(\mu\text{-H})(\mu^3\text{-CH})(\text{CO})_{12}]$ (**11**) – konnten dabei als erste Vertreter ihrer Art durch Neutronenbeugung bestimmt und mittels NMR-Untersuchungen weiter charakterisiert werden. ^[39, 40] Erwähnenswert ist hier vor allem die mit 1,191 Å überaus lange C–H-Bindung im Falle des Eisenclusters **11**.

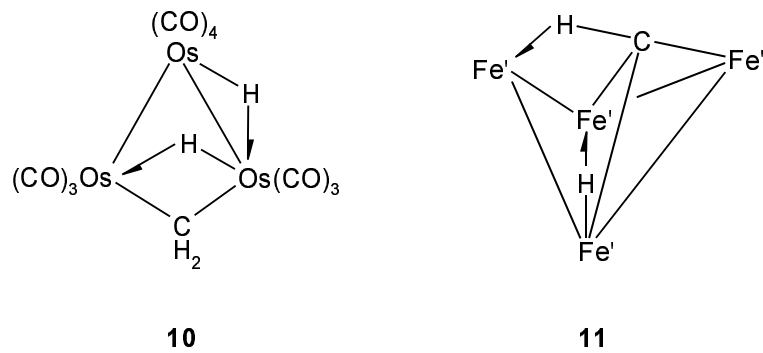


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung der Neutronenstrukturmodelle des mehrkernigen Komplexes **10** sowie des Clusters **11** [$\text{Fe}' = \text{Fe}(\text{CO})_3$].

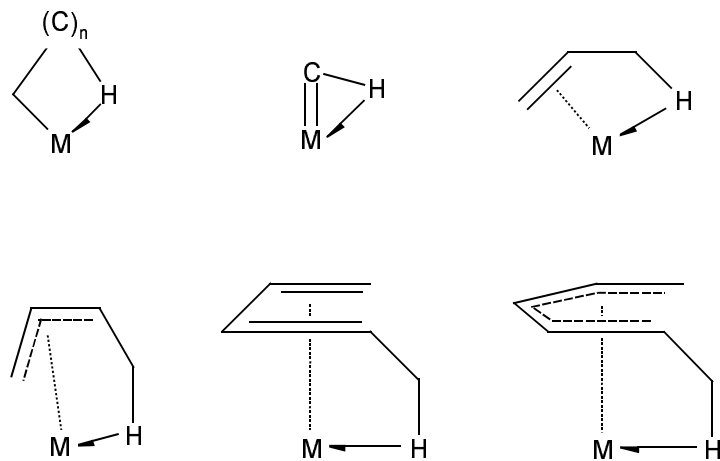


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung verschiedener Strukturtypen mit agostischen Wechselwirkungen.

2.2 Charakterisierung der agostischen Wechselwirkung

Die instrumentellen Techniken zur Charakterisierung der agostischen Wechselwirkung lassen sich im wesentlichen in die beiden großen Gruppen Spektroskopie und Beugung einordnen. Diese werden in den nachfolgenden Abschnitten 2.2.1 bzw. 2.2.2 behandelt.

Darüber hinaus gewannen in den letzten Jahren zunehmend theoretische, quantenchemische Methoden an Bedeutung, mit denen es zum einen möglich wurde, agostische Bindungskonzepte an einfachen Modellsystemen bzw. experimentell nicht zugänglichen Verbindungen zu überprüfen (vgl. Abschnitt 2.3). Zum anderen gelang es, in Verbindung mit der von Bader entwickelten „Atoms in Molecules“-Theorie^[11] tiefe Einblicke in die elektronische Struktur chemischer Verbindungen zu erhalten. Wie sich dies für die Untersuchung agostischer Systeme nutzen läßt, wird in Abschnitt 2.2.3 dargestellt.

2.2.1 Spektroskopische Methoden

2.2.1.1 NMR-Spektroskopie

Die Kernresonanzspektroskopie, die sich im Laufe der letzten Jahrzehnte zu einer der erfolgreichsten analytischen Methoden in der chemischen Forschung entwickeln konnte, stellt auch im Bereich agostischer Wechselwirkungen die meistgenutzte spektroskopische Technik dar. Dabei sind vor allem zwei Parameter von grundlegender Bedeutung: Die Kopplungskonstante zwischen Kohlenstoff und Wasserstoff, $J(^{13}\text{C}-^1\text{H})$, sowie die chemische Verschiebung des Wasserstoffs, $\delta(^1\text{H})$.

Im Falle agostischer Wechselwirkungen, die nach der klassischen Definition eine $\text{M}\cdots\text{H}-\text{C}-2e3c$ -Bindung zur Folge haben, sollte die Bindungsordnung der beteiligten C-H-Bindung ab-, die der $\text{M}\cdots\text{H}$ -Bindung dagegen zunehmen. Als Konsequenz müßte demnach in der NMR-Spektroskopie ein verminderter Wert für $J(^{13}\text{C}-^1\text{H})$ sowie – aufgrund des postulierten hybridischen Charakters – eine Hochfeldverschiebung des Wasserstoffs ($\delta(^1\text{H}) < 0$) beobachtet werden.

In der Praxis ist dies aber häufig nicht der Fall, da die geringe Stärke der agostischen Bindung zu fluktuierenden Systemen führen kann, in denen agostische und nicht-agostische Wasserstoffatome ihre Positionen tauschen und somit – aufgrund der NMR-Zeitskala – nur

gemittelte Werte für die beiden oben erwähnten Parameter resultieren. Im folgenden wird zunächst auf den einfacheren Fall einer statischen agostischen Verbindung eingegangen, im Anschluß daran werden die fluktuierenden Systeme untersucht.

Statische Systeme

Statische Systeme liegen meist bei mittleren bis starken agostischen Wechselwirkungen und/oder tiefen Temperaturen ($< -90^{\circ}\text{C}$) vor. Aufgrund der reduzierten Bindungsordnung sinkt hier die Kopplungskonstante $J(^{13}\text{C}-^1\text{H})$ – wie erwartet – auf Werte zwischen 75 und 100 Hz (normale $\text{sp}^3\text{-C-H}$ -Bindung: 120 - 130 Hz). Bei der chemischen Verschiebung muß allerdings zwischen d^n (mit $n > 0$)- und d^0 -Systemen unterschieden werden: Im erstgenannten Fall findet eine deutliche Hochfeldverschiebung statt, $\delta(^1\text{H})$ kann dabei bis zu -16 ppm betragen; im Gegensatz dazu wird bei d^0 -Verbindungen zum Teil eine leichte Tieffeldverschiebung, also eine partielle Entschirmung, beobachtet. Dies ist beispielsweise bei den in Abschnitt 2.1 vorgestellten Alkylidensystemen^[37, 38] der Fall sowie in den Alkylkomplexen $\text{TiRCl}_3(\text{dppe})$ ($\text{R} = \text{Me, Et}$; $\text{dppe} = \text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$).^[24a, 41]

Fluktuierende Systeme

Die Problematik bei fluktuierenden Systemen ist in Abbildung 2.8 verdeutlicht. Hier sind die gemittelten Werte für die Kopplungskonstante $J(^{13}\text{C}-^1\text{H})_{\text{gem}}$ der drei Bindungstypen nicht-agostisch (I), agostisch (II) sowie hydridisch (III) aufgeführt.

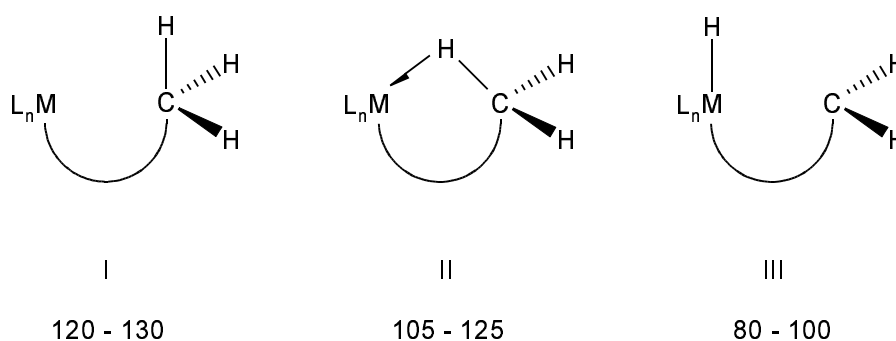


Abbildung 2.8: Gemittelte Kopplungskonstanten $J(^{13}\text{C}-^1\text{H})$ [Hz] der drei Bindungstypen nicht-agostisch (I), agostisch (II) und hydridisch (III).^[25]

Man erkennt, daß $J(^{13}\text{C}-^1\text{H})_{\text{gem.}}$ für I und II unter Umständen von ähnlichem Betrag sein kann (zwischen 120 und 125 Hz) und sich nur III mit 80 - 100 Hz etwas unterscheidet. Dies hängt damit zusammen, daß in agostischen Systemen die nicht-verbrückenden, terminalen Wasserstoffatome meist eine etwas höhere Kopplungskonstante als 120 Hz aufweisen (bis zu 140 Hz), da die entsprechenden C-H-Bindungen einen größeren s-Anteil besitzen.^[1] Insgesamt resultiert somit ein $J(^{13}\text{C}-^1\text{H})_{\text{gem.}}$ von $1/3 \cdot \{1 \cdot (\text{ca. } 75\text{-}100 \text{ Hz}) + 2 \cdot (\text{ca. } 120\text{-}140 \text{ Hz})\} = \text{ca. } 105\text{-}125 \text{ Hz}$, der damit auch im Bereich nicht-agostischer Verbindungen (I) liegen kann. Für eine $^{13}\text{C}-^1\text{H}$ -Kopplung über zwei Bindungen (H-M-C) im Falle eines Hydrids (III) beträgt dagegen $J(^{13}\text{C}-^1\text{H})$ nur etwa 0-10 Hz – damit ergibt sich hier ein $J(^{13}\text{C}-^1\text{H})_{\text{gem.}}$ von 80-100 Hz.

Noch komplizierter wird die Situation, wenn man die gemittelte chemische Verschiebung $\delta(^1\text{H})$ betrachtet. Für hydridische sowie agostische Verbindungen mit d^n ($n > 0$) sollte gegenüber System I eine leichte Hochfeldverschiebung ($\delta(^1\text{H}) \leq 0$) beobachtet werden. Aufgrund der strukturellen Fluktuationen fällt diese allerdings für II geringer aus, als im statischen Fall, so daß eine eindeutige Entscheidung zugunsten von einer der drei (Grenz-)Strukturen damit nicht getroffen werden kann.

Hier bietet sich die Methode der *partiellen Deuterierung* an, welche von Shapley und Mitarbeitern entwickelt und am mehrkernigen Osmiumkomplex $[\text{Os}_3\text{H}_2(\text{CO})_{10}(\mu\text{-CH}_2)]$ (10) (vgl. Abschnitt 2.1), der in Lösung ein Gleichgewicht mit seinem $\mu^2\text{-CH}_3$ -Isomeren beschreibt, erstmals erprobt wurde.^[39] Die Autoren beobachteten, daß mit zunehmender Deuterierung sowohl die Kopplungskonstante $J(^{13}\text{C}-^1\text{H})$ wie auch die chemische Verschiebung $\delta(^1\text{H})$ kontinuierlich zurückgingen. Als Ursache hierfür machten sie die geringere Differenz der Nullpunktenergien zwischen C-D- und C-H-Bindungen in der verbrückenden gegenüber der terminalen Position aus, die auf dem flacheren Potential der „weicheren“ Brückenbindung beruht. Demzufolge werden die terminalen Positionen bevorzugt von Deuterium und damit die verbrückenden von Wasserstoff besetzt, was mit zunehmender Deuterierung zu den beobachteten Resultaten, dem sogenannten IPR-Effekt (von engl.: *isotopic perturbation of resonance*), führt.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß in fluktuierenden Systemen ein $J(^{13}\text{C}-^1\text{H})_{\text{gem.}} > 100 \text{ Hz}$ in Verbindung mit abnehmenden Werten für $J(^{13}\text{C}-^1\text{H})_{\text{gem.}}$ sowie $\delta(^1\text{H})_{\text{gem.}}$ bei zunehmender Deuterierung für agostische Systeme spricht. Probleme treten

allerdings dann auf, wenn d^0 -Verbindungen vorliegen, da diese – wie erwähnt – meist nicht die typische Hochfeldverschiebung des agostischen Wasserstoffs zeigen.

Zudem ist auch denkbar, daß nicht nur Fluktuationen innerhalb der Systeme I, II oder III, sondern auch Gleichgewichte *zwischen* diesen Bindungstypen in Lösung bestehen; eine eindeutige Aussage ist dann mittels NMR-Spektroskopie nicht mehr möglich. Und schließlich existieren auch agostische Systeme (vgl. Abschnitt 2.2.2.1), in denen keine signifikante C–H-Aktivierung vorliegt und demnach keiner der hier erwähnten Effekte im NMR beobachtet werden kann.

2.2.1.2 IR-Spektroskopie

Agostische C–H-Bindungen, die an ein Metallzentrum koordinieren, zeigen in der IR-Spektroskopie aufgrund ihrer verringerten Bindungsordnung eine Valenzschwingung bei niedrigerer Frequenz; $\nu(\text{C–H})$ beträgt hier meist zwischen 2250 und 2800 cm^{-1} .^[25] So wurden beispielsweise im Schwingungsspektrum der Verbindung Cp_2^*ScEt (**12**) C–H-Banden von 2440–2593 cm^{-1} beobachtet, die eine β -agostische Struktur vermuten ließen – ganz im Gegensatz zur analogen Propylverbindung.^[42] Und auch im Falle des Zirkonium-Komplexes $[\text{Cp}'\text{ZrEt}(\text{PMe}_3)]^+$ (**13**) ($\text{Cp}' = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me}$) konnten mit C–H-Valenzschwingungen zwischen 2312 und 2395 cm^{-1} Zr \cdots H–C $_{\beta}$ -Wechselwirkungen nachgewiesen werden.^[43]

Als vorteilhaft erweist sich dabei generell die kurze Zeitskala der IR-Spektroskopie, die – ganz im Gegensatz zur NMR-Analytik – auch den Nachweis einzelner Alkylgruppen-Konformere (bei einer Rotationsbarriere ≥ 4 kJ mol^{-1}) möglich macht und damit nicht zu den zuvor erwähnten Problemen bei fluktuierenden Strukturen führt. Allerdings muß beachtet werden, daß die einzelnen C–H-Schwingungsmoden unter Umständen miteinander koppeln bzw. kombinieren können oder von den Oberschwingungen verschiedener C–H-Deformationsmoden so überlagert werden, daß sie nicht mehr als einzelne Banden erkennbar sind.^[44] Ähnlich wie in der NMR-Spektroskopie versucht man deshalb auch hier, mit der Methode der partiellen Deuterierung Abhilfe zu schaffen.^[45] Dabei führt der sukzessive Austausch aller Wasserstoffatome gegen Deuterium – mit Ausnahme einer C–H-Bindung – letzten Endes dazu, daß eine Entkopplung der (nun isolierten) C–H-Valenzschwingung, $\nu^{\text{is}}(\text{C–H})$, von allen anderen Schwingungsmoden, an denen jetzt Deuterium beteiligt ist, erreicht wird und diese damit eindeutig im Schwingungsspektrum identifiziert werden kann.

Die Frequenz von $\nu^{\text{is}}(\text{C-H})$ korreliert nun in sensitiver Weise mit der C-H-Bindungslänge sowie – empirisch – auch mit deren Dissoziationsenergie, so daß durch dieses Vorgehen verlässliche Aussagen über Geometrie, Stärke und Stabilität der beteiligten C-H-Bindungen getroffen werden können.^[45]

Als Beispiele für eine erfolgreiche Anwendung dieser Methode können die von McKean et al. untersuchten Ti-Verbindungen CpTiMe_3 (**14**), CpTiMeCl_2 (**15**) sowie CpTiEtCl_2 (**16**) angeführt werden, die ebenso wie der katalytisch wirksame Metallocen-Komplex $[\text{Cp}_2\text{TiMe}]^+[\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ (**17**) α -agostische Wechselwirkungen zeigen.^[46] Bei dem in Abschnitt 5 behandelten dmpe-Addukt des Ethyltitantrichlorid wurde die β -agostische $\text{Ti}\cdots\text{H-C}$ -Bindung durch ein $\nu(\text{C-H})$ von 2585 cm^{-1} angezeigt.^[47]

2.2.2 Beugungsmethoden

2.2.2.1 Röntgen- und Neutronenbeugung

Die Röntgenstrukturbestimmung an Einkristallen stellt immer noch die am häufigsten verwendete Methode bei der Identifizierung agostischer Wechselwirkungen dar. Doch wie bereits in Abschnitt 2.1 erwähnt, ergeben sich hier vor allem daraus Probleme, daß die Beugung der Röntgenstrahlung an den Elektronen der Atome erfolgt und damit ganz wesentlich von der jeweiligen Ordnungszahl abhängt: Ist diese klein, ist auch das entsprechende Streuvermögen gering. Daher ist es auch mit der heutigen modernsten Meßtechnik unmöglich, die präzisen Lagen von Wasserstoffatomen, insbesondere in unmittelbarer Nähe zu elektronenreichen Übergangsmetallen, zu bestimmen. Denn erschwerend kommt hinzu, daß der Streufaktor für Wasserstoff mit zunehmendem Beugungswinkel – also auch mit zunehmender Auflösung – vergleichsweise schnell abnimmt und das einzig vorhandene Elektron aufgrund der polaren Bindung sehr stark in Richtung elektronegativerer Bindungspartner verschoben ist. Mit Hilfe radialer κ -Parameter, also modifizierter kugelsymmetrischer Streufaktoren,^[48] kann dem zwar Rechnung getragen werden, in der Praxis scheitert dieses Vorgehen aber letztlich daran, daß die dafür als „Anker“ notwendigen Rumpfelektronen fehlen.^[49]

Agostische Interaktionen lassen sich daher meist nur indirekt über die Ligandgeometrie (kleine Bindungswinkel, Verzerrungen im Bindungsgerüst, etc.) sowie über die Positionen der

an der $M\cdots H-C$ -Wechselwirkung beteiligten Kohlenstoffatome ermitteln. Die entsprechenden Wasserstoffatome werden dann in „idealer Geometrie“ an ihre Bindungspartner gerechnet oder so in ihrer Lage optimiert, daß die entsprechende $C-H$ -Bindung in Richtung der maximalen, im Experiment beobachteten Elektronendichte weist. Resultieren nun daraus kurze $M\cdots H$ -Abstände – also Abstände, die deutlich kleiner, als die Summe der jeweiligen van der Waals-Radien sind – so deutet dies nach allgemeiner Auffassung auf agostische Wechselwirkungen hin.

Naturgemäß lassen sich damit zwar β -, γ - oder höher-agostische Systeme identifizieren, α -agostische Wechselwirkungen, insbesondere von Methyl-Liganden, bleiben jedoch unentdeckt.

Hier, wie auch in allen anderen Fällen, ist die Neutronenbeugung die Methode der Wahl. Sie bietet gegenüber der Röntgenstrukturbestimmung klare Vorteile:^[44]

- Die Beugung der Neutronenstrahlung erfolgt direkt am Kern, d. h. im Strukturmodell werden die exakten Lageparameter der Atome erhalten.
- Die elementspezifischen Streufaktoren sind unabhängig vom Beugungswinkel θ , nehmen also nicht wie in der Röntgenbeugung mit zunehmendem θ ab.
- Die Intensitäten der atomaren Beugungsreflexe sind kernspezifisch und damit unabhängig von der Anzahl der Elektronen. Für Deuterium ist z. B. der Streufaktor vergleichsweise groß (größer als für Kohlenstoff).
- Bei nahezu allen Elementen sind die Streufaktoren unabhängig von der Wellenlänge.

Diesen Vorteilen stehen als Nachteile die erheblich längeren – und teureren – Meßzeiten sowie die höheren Anforderungen an den Kristall (Kantenlängen im Millimeter-Bereich) gegenüber, die bisher eine häufigere Verwendung dieser Technik verhinderten. Doch durch den vermehrten Einsatz von (größeren) Flächendetektoren, der in der Neutronenbeugung erst in jüngerer Zeit begonnen hat und z. B. momentan am neuen Forschungsreaktor FRM-II (Garching b. München) mit dem thermischen Neutronen-Einkristalldiffraktometer RESI (von engl.: *Reciprocal Space Investigator*) verwirklicht wird, sollte es in der nahen Zukunft möglich sein, zumindest die Dauer und damit auch die Kosten der Experimente deutlich zu senken.

Bisher sind nur wenige Neutronenstudien an agostischen Verbindungen veröffentlicht worden, ihre Ergebnisse weichen aber zum Teil deutlich von dem ab, was man – auch aufgrund von Röntgenstrukturanalysen – erwartet hatte. So wurde z. B. bei einem „klassischen“ Vertreter der α -agostischen Wechselwirkung, $[\text{Ti}(\text{dmpe})(\text{Cl})_3(\eta^2\text{-CH}_3)]$ (**18**), beobachtet, daß zwar einer der drei Ti-C-H-Winkel lediglich $93.5(2)^\circ$ beträgt, alle drei C-H-Bindungen aber nicht signifikant von der Standardlänge für C-H-Bindungen von $1,10 \text{ \AA}$ abweichen (vgl. Abb. 2.9).^[24b] In der verwandten dmpe-freien, dimeren Verbindung $[\text{Ti}(\text{CD}_3)(\text{Cl})_2(\mu^2\text{-Cl})]_2$ wurde dagegen in einer Neutronen-Pulvermessung keine signifikante Verzerrung der TiCD_3 -Einheit beobachtet,^[50] im Gegensatz zu einer früheren Röntgenbeugungsstudie an MeTiCl_3 .^[51]

Generell sollten jedoch nach Brookhart und Green in agostischen Systemen die beteiligten C-H-Bindungen zwischen 5 und 10% aufgeweitet ($1,13 - 1,19 \text{ \AA}$) und auch die resultierenden $\text{M}\cdots\text{H}$ -Abstände etwa 10 - 20% länger sein, als in terminalen M-H-Bindungen.^[25]

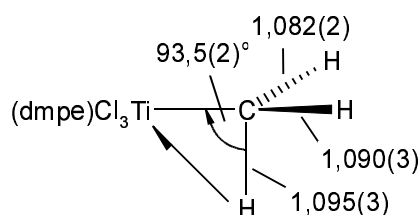


Abbildung 2.9: Neutronengeometrie der agostischen TiCH_3 -Einheit in **18** (Abstände in Å).

2.2.2.2 Gasphasen-Elektronenbeugung

Der Vollständigkeit halber muß bei den Beugungsmethoden auch die Gasphasen-Elektronenbeugung (engl.: *gas electron diffraction*, GED) genannt werden.

Hierbei wird die zu untersuchende Verbindung in den Gasraum sublimiert bzw. verdampft und kann nun, unbeeinflusst durch intermolekulare Kräfte wie im Kristall oder in der Flüssigkeit, durch Elektronenbeugung charakterisiert werden. Die Voraussetzungen zu ihrer Verwendung schließen allerdings die Untersuchung vieler Verbindungen von vornherein aus. Denn die Substanzen müssen thermisch stabil und flüchtig sein, zudem darf auch die Komplexität der Strukturen nicht zu hoch ausfallen, damit eine spätere Auswertung der eindimensionalen Beugungsmuster nicht durch zu viele Parameter erschwert bzw. unmöglich wird. Hierbei ist es darüber hinaus nur schwer möglich, zwischen interatomaren Abständen zu

unterscheiden, die nur wenig voneinander abweichen. Und, wie in der Röntgenbeugung, besteht bei Wasserstoffatomen das Problem eines vergleichsweise geringen Streuvermögens im Vergleich zu Schweratomen.

Die Anwendung dieser an sich eleganten Technik ist somit in Bezug auf agostische Wechselwirkungen sehr limitiert und bisher gelang es auch noch nicht, derartige Interaktionen damit zweifelsfrei nachzuweisen.^[44]

2.2.3 Analyse der Topologie der Elektronendichte

Im Jahre 1998 schlugen Popelier und Logothesis – in Ergänzung zu den bisher diskutierten, „klassischen“ Methoden – die Analyse der Topologie der Elektronendichte nach Bader^[11] zum Nachweis agostischer Wechselwirkungen vor.^[52]

In einer theoretischen Studie an den TiCl_2 -Alkylkomplexen $[\text{RTiCl}_2]^+$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{}^n\text{Pr}$) hatten sie zeigen können, daß sich im Falle von $\text{M}\cdots\text{H}-\text{C}$ -Bindungen sogenannte *Bindungspfade* sowie *bindungskritische Punkte* zwischen dem Zentralmetall und dem agostischen Wasserstoff finden lassen und bezeichneten dies als „notwendiges und hinreichendes Kriterium“ für eine Bindung zwischen zwei Atomen.

In den Abschnitten 4 und 5 wird gezeigt werden, daß eine solche Definition zwar zu kurz greift, die Untersuchung der Elektronendichte aber in der Tat ein mächtiges Werkzeug zur präzisen Analyse solcher schwachen Bindungsphänomene darstellt. Insbesondere auch deswegen, da sich nun auch experimentell die notwendigen Elektronendichten mit hoher Genauigkeit durch hochauflösende Röntgen- bzw. kombinierte Röntgen-/Neutronenbeugungsexperimente erhalten lassen und sich damit die Einwände, die gegen die generelle Beschränktheit theoretischer Rechnungen vorgebracht werden können, relativieren.

In Kapitel 3 wird zum besseren Verständnis der Methodik dargestellt, wie sich aus der Kenntnis der Elektronendichte schrittweise die topologischen Parameter ableiten lassen und wie diese zur genauen Charakterisierung atomarer – starker wie schwacher – Wechselwirkungen genutzt werden können.

2.3 Bindungskonzepte

2.3.1 Frühe Theorien zur Natur verzerter Alkyldene

Noch bevor Brookhart und Green ihr Konzept einer $2e3c$ -Bindung für die agostische Wechselwirkung vorstellten, versuchten Hoffmann und Mitarbeiter die ungewöhnlichen geometrischen Verzerrungen zu verstehen, die für die Alkyldenkomplexe von Ta, Nb und W von Schrock gefunden worden waren (z. B. in **8** und **9**; vgl. Abb. 2.4).^[53]

Wie in Abschnitt 2.1 erwähnt, werden bei dieser Verbindungsklasse äußerst kleine M-C-H-Winkel von bis zu 78° und geschwächte C-H-Bindungen beobachtet. Darüber hinaus weisen die koordinierten Carbene – ganz im Gegensatz zu den Fischer-Carbenen – einen eher nucleophilen Charakter auf, obwohl sie an ein elektronenarmes Zentralatom gebunden sind.

Zur Aufklärung dieses Sachverhalts vereinfachten Hoffmann et al. zunächst die experimentell bekannte Verbindung $\text{Ta}(\text{CHCMe}_3)_2(\text{Mesityl})(\text{PMe}_3)_2$ (**19**) schrittweise bis zu dem theoretisch einfacher handhabbaren Modellsystem $[\text{Ta}(\text{CH}_2)\text{H}_4]^{3-}$ (**20**), in dem nun unter anderem einer der beiden Carbenliganden durch H^- ersetzt war (vgl. Abb. 2.10a). Mit den Methoden der Erweiterten Hückel-Theorie (EHT) konnten sie zeigen, daß die geometrische Verzerrung in **20** weiterhin Bestand hatte, so daß mit der Untersuchung der Bindungssituation in diesem System fortgeföhren werden konnte:

Hierzu wurde **20** in die gedachten Fragmente $[\text{H}_4\text{Ta}]^{3-}$ sowie CH_2 zerlegt und analysiert, wie sich die Molekülorbitale von **20** aus den Grenzorbitalen dieser beiden „Bruchstücke“ zusammensetzen. Es zeigte sich, daß die Bindung zwischen Ligand und Metall bei einer fiktiven linearen Geometrie ($\theta = 120^\circ$ in Abb. 2.10a) im wesentlichen auf einer σ -Hinbindung des Carben-Donor-Orbitals (σ) in das freie Metallorbital $1a_1$ (mit $d_{x^2-y^2}$ -Charakter) (vgl. Abb. 2.10b) sowie einer π -Rückbindung in das freie Carben-p-Orbital beruht. Die mit dieser Rückbindung verbundene signifikante Besetzung des p-Orbitals (0,82) am C-Atom scheint auch der Grund für dessen zuvor erwähnten nucleophilen Charakter zu sein.

Wird nun θ schrittweise von 120° auf 180° erhöht, nimmt die bindende Überlappung zwischen den Orbitalen σ und $1a_1$ kontinuierlich ab (von 0,23 auf 0,15). Dies wird jedoch von der nun möglichen Wechselwirkung von σ mit dem Hybridorbital b_1 am Tantal (d_{xy} -Charakter, vgl. Abb. 2.10c) mehr als kompensiert – der überlappende Bereich wächst von 0 auf 0,30 – und für die Gesamtenergie von **20** wird ein Minimum erreicht.

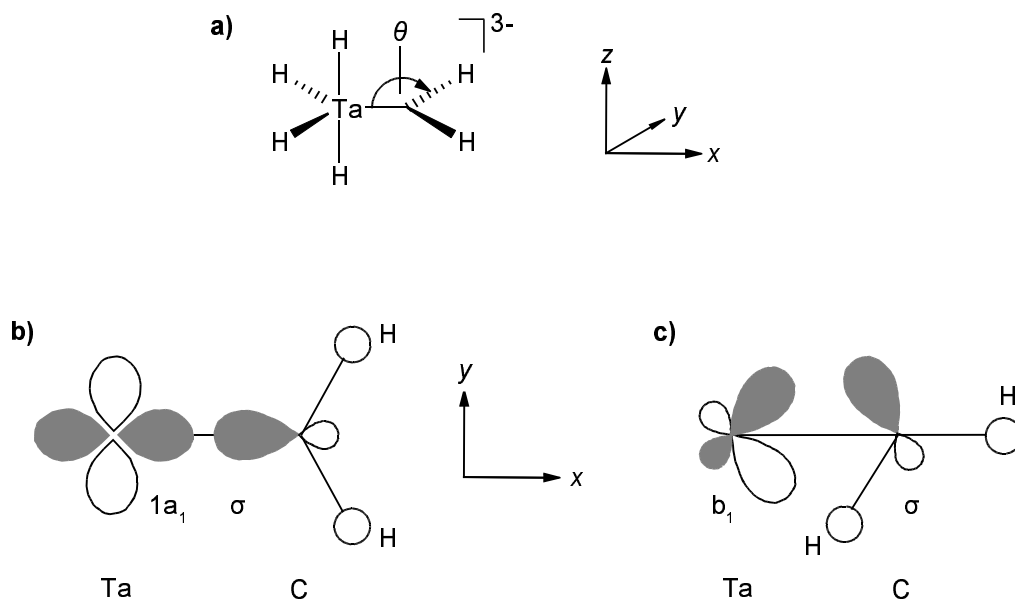


Abbildung 2.10: a) Schematische Darstellung des von Hoffmann et al. verwendeten Modellsystems **20**; b, c) Kombinationen der an der Ta–C-Bindung hauptsächlich beteiligten Grenzorbitale der beiden Fragmente $[H_4Ta]^{3-}$ und CH_2 [b) $1a_1$ - σ , $\theta = 120^\circ$; c) b_1 - σ , $\theta = 180^\circ$].^[53]

Die Autoren folgerten daraus, daß die „hauptsächliche Wechselwirkung [...] diejenige zwischen dem freien Elektronenpaar des Carbens und dem Metall-Akzeptor-Orbital“ ist und daher die beobachtete Geometrie eher auf einer „Ligand-Rotation“ als auf einem „intramolekularen elektrophilen Angriff [des Lewis-aciden Metalls] auf eine C–H-Bindung oder ein Wasserstoffatom“ beruht.

Die Wechselwirkung zwischen σ und b_1 beinhaltet zwar auch bindende $Ta \cdots H$ -Anteile, diese tragen aber nach Meinung der Autoren keinen entscheidenden Anteil an der energetischen Stabilisierung des Gesamtmoleküls. Denn zum einen sei „die $M \cdots H$ -Wechselwirkung [...] über viele Orbitale verteilt“, zum anderen verhindere ein symmetrieverbotener Übergang die „Vollendung der $M \cdots H$ -Wechselwirkung, nämlich einen vollständigen H-Transfer auf das Metall.“

2.3.2 Die Zweielektronen-Dreizentrenbindung

Brookhart und Green vermuteten dagegen für diese wie für alle anderen in Abschnitt 2.1 erwähnten Verbindungstypen (vgl. Abb. 2.7) eine $M\cdots H-C$ -Zweielektronen-Dreizentrenbindung, also eine (partielle) Donation der σ -C-H-Bindung in ein freies, als Elektronenakzeptor fungierendes Orbital des ungesättigten Metallzentrums.^[1, 25] Zur Begründung verwiesen sie vor allem auf die an zahlreichen agostischen Verbindungen durchgeführten spektroskopischen Untersuchungen und Beugungsstudien (vgl. Abschnitt 2.2), in denen kurze $M\cdots H$ -Abstände in Verbindung mit verlängerten bzw. geschwächten C-H-Bindungen ermittelt worden waren.

Gilt dieses Modell uneingeschränkt, können bestimmte Voraussetzungen für ein Zustandekommen agostischer Wechselwirkungen formuliert werden:

- ➔ Die Zahl der Valenzelektronen am Zentralmetall muß 16 oder weniger betragen – die Verbindung muß also elektronendefizitär sein.
- ➔ Die Koordinationssphäre des Zentralatoms darf die Ausbildung einer $2e3c$ -Bindung nicht verhindern, z. B. durch eine zu hohe Koordinationszahl.
- ➔ Es muß ein leeres Metallorbital mit geeigneter Energie und Symmetrie zur Verfügung stehen.
- ➔ Mit zunehmender Lewis-Acidität bzw. einer positiven Ladung sollte die agostische Wechselwirkung verstärkt werden.

In der Folgezeit stellte sich allerdings heraus, daß alle diese Punkte zwar notwendig, aber keineswegs hinreichend für die Ausbildung agostischer Bindungen sind.

So kann z. B. die Struktur des 8-Valenzelektronen (VE)-Komplexes Cl_3TiCH_3 (**21**) als völlig „normal“ bezeichnet werden: die Methylgruppe zeigt C_{3v} -Symmetrie und der Ti-C-H-Winkel beträgt $109,0(17)^\circ$; es existieren also keinerlei Hinweise auf eine mögliche $Ti\cdots H-C$ -Wechselwirkung (vgl. Abb. 2.11).^[54] Im Gegensatz dazu weist das *dmpe*-Addukt von **21**, $(dmpe)Cl_3TiCH_3$ (**18**), gemäß einer Neutronenmessung einen Ti-C-H-Winkel von $93,5(2)^\circ$ bei einer allerdings nicht signifikant aufgeweiteten C-H-Bindung von $1,095(3)$ Å auf.^[41, 24b] In diesem System wird also, trotz einer höheren Koordinationszahl sowie einer um 4 Elektronen größeren Zahl an Valenzelektronen als in **21**, eine starke agostische $Ti\cdots H-C$ -Bindung

(erkennbar am kleinen Ti-C-H-Winkel) ausgebildet. Gleichzeitig tritt jedoch keine deutliche Verlängerung der C–H-Bindung auf, wie sie bei einer ausgeprägten Donation der C–H- σ -Bindung in ein freies Metallorbital eigentlich erwartet würde.

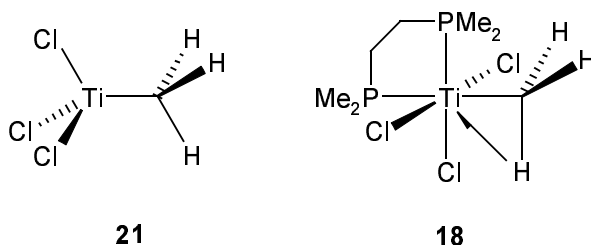


Abbildung 2.11: Strukturen des nicht-agostischen 8-VE-Komplexes **21** und des agostischen 12-VE-Komplexes **18**.

Auch unter den 16-Valenzelektronen-Komplexen finden sich sowohl Verbindungen mit, als auch solche ohne agostische Wechselwirkungen. Als Beispiele seien hier der in Abbildung 2.12 aufgeführte kationische Co-Komplex $[\text{Cp}^*\text{Co}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{P}(\text{Ph})_3]^+$ (**22**)^[55] mit einem agostischem Co-C-C-Winkel von lediglich 74° sowie der nicht-agostische Ti-Komplex $[\text{C}_7\text{H}_7\text{Ti}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{dmpe})]$ (**23**)^[1] genannt, in dem der Winkel Ti-C-C 115° beträgt.

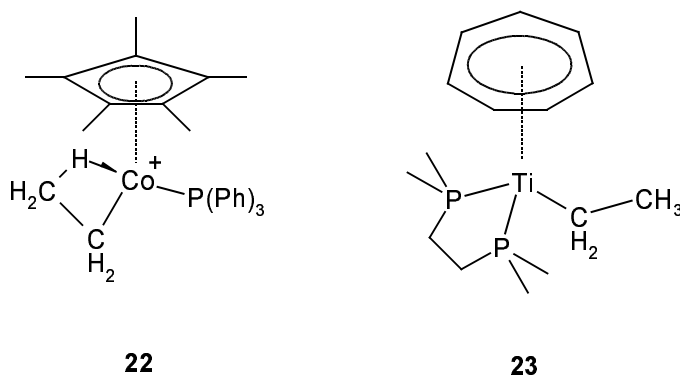


Abbildung 2.12: Schematische Darstellung der 16-VE-Komplexe **22** (agostisch) und **23** (nicht-agostisch).

Zusammenfassend lässt sich somit feststellen, daß mit einer 2e3c-Bindung zwar die agostische Wechselwirkung in vielen experimentell gefundenen Strukturen plausibel erklärt werden kann, eine Vorhersage, ob eine bestimmte Verbindung tatsächlich agostisch ist oder nicht, lässt sich auf ihrer Grundlage jedoch nicht treffen – selbst dann nicht, wenn alle der zuvor

erwähnten Voraussetzungen erfüllt sind. Diese Tatsache und auch die beeindruckende Fülle an beobachteten Strukturtypen – mit verzerrter oder normaler Ligandgeometrie, signifikanter oder vernachlässigbar kleiner C–H-Aktivierung, gewinkelter oder beinahe linearer M···H–C-Geometrie – machen eine Erweiterung bzw. Verbesserung des Konzeptes nach Brookhart und Green wünschenswert. Von einigen Überlegungen in diese Richtung soll in den nächsten beiden Abschnitten die Rede sein.

2.3.3 Die Reorganisierung der Ti–C-Bindung

Zunächst wurde in der Gruppe um Eisenstein der Frage nachgegangen, wie sich die unterschiedlichen Strukturen der beiden verwandten Verbindungen **21** und **18** (vgl. Abb. 2.11) erklären ließen.^[56] Denn nach dem klassischen Bindungskonzept war nicht einsehbar, weshalb gerade bei der elektronenreicheren und höherkoordinierten Verbindung **18** agostische Wechselwirkungen beobachtet wurden, bei **21** aber nicht.

Nach dem Vorbild Hoffmanns (vgl. Abschnitt 2.3.1) reduzierten die Autoren als erstes die Komplexität der experimentellen Strukturen und gelangten zu den einfacheren, aber dennoch für die jeweiligen Geometrien repräsentativen Modellsystemen H_3TiCH_3 (**24**) und $[\text{H}_5\text{TiCH}_3]^{2-}$ (**25**). Nun folgte – ebenfalls unter Verwendung von EHT-Rechnungen – eine Analyse der Molekülorbitale, die sich aus der Kombination der jeweils spezifischen Molekülfragmente ergab; außerdem wurde untersucht, wie diese auf Änderungen des „agostischen“ Winkels Ti–C–H reagierten.

Zunächst zeigte sich im oktaedrischen – also agostischen – Fall (Verbindung **25**), daß sich das Verhalten der Gesamtenergie in gleicher Weise auch im Verlauf der Energie des höchstbesetzten Molekülorbitals (engl.: *Highest Occupied Molecular Orbital*, HOMO) widerspiegelt. Dieses wird für $\alpha = 109,47^\circ$ durch Überlappung des nichtbindenden Elektronenpaares des $[\text{CH}_3]^-$ -Fragments, $n(\text{CH}_3^-)$, mit dem freien σ -Orbital von $[\text{H}_5\text{Ti}]^-$ gebildet, welches hauptsächlich d_{z^2} -, aber auch s- und p_z -Anteile aufweist (vgl. Abb. 2.13a, b).

Weicht nun α vom idealen Tetraederwinkel ab, wird auch die bindende Wechselwirkung zwischen $n(\text{CH}_3^-)$ und $\sigma(\text{H}_5\text{Ti}^-)$ geringer und das HOMO würde dementsprechend destabilisiert. Doch analog zu den von Hoffmann et al. untersuchten Alkyliidenkomplexen wird durch die Verkippung der Methylgruppe eine zusätzliche Wechselwirkung ermöglicht, die letztlich in der Bilanz zu einem energetisch bevorzugten Bindungsmodell führt: die

Überlappung von $n(\text{CH}_3^-)$ mit dem xz -Orbital am Titan (vgl. Abb. 2.13c). Durch Analyse der Überlappungspopulationen nach Mulliken konnten Eisenstein und Mitarbeiter zeigen, daß die Ti–C-Bindung bei Verkippung der Methylgruppe in der Tat leicht verstärkt wird ($109,47^\circ$: 0,330; 50° : 0,390) und überdies auch eine partielle Ti–H-Bindung ausgebildet wird (vgl. Abb. 2.13d). Mit 0,098 (bei $109,47^\circ$: -0,015) ist hier die Überlappung nach Mulliken allerdings – verglichen mit einer terminalen Ti–H-Bindung (0,47) – relativ gering.^[56]

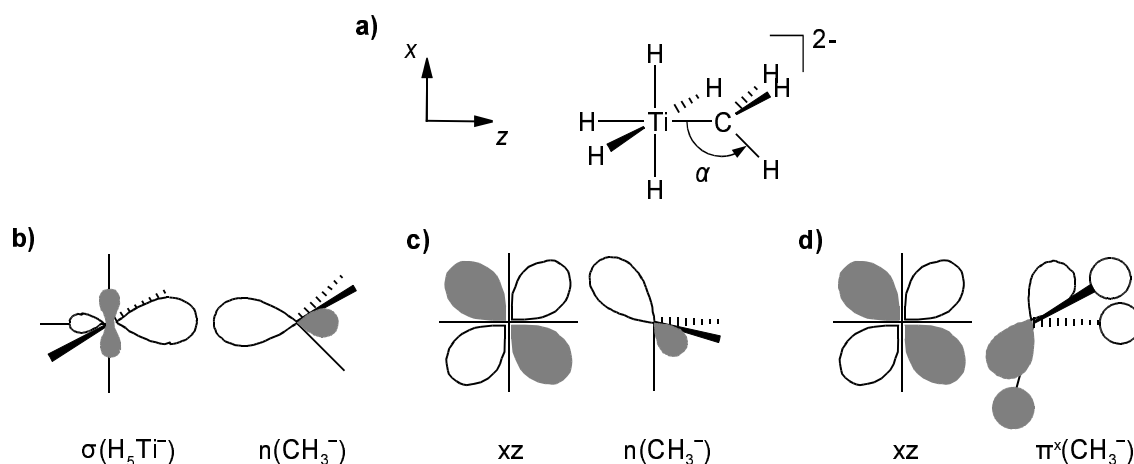


Abbildung 2.13: Schematische Darstellung des oktaedrischen Modellsystems **25** (a) bzw. der bei verschiedenen Geometrien beteiligten Fragmentorbitale von $[\text{H}_5\text{Ti}]^-$ und $[\text{CH}_3]^-$ (b - d); Details dazu im Text.

Im tetraedrischen Komplex **24** sieht die Situation auf den ersten Blick ähnlich wie bei **25** aus: durch Verkleinerung des Winkels α wird die ursprüngliche Überlappung im HOMO zwischen $n(\text{CH}_3^-)$ und $1a_1(\text{H}_3\text{Ti}^+)$ geringer, dafür steht nun zur energetischen Kompensation das $1e_s$ -Orbital des $[\text{H}_3\text{Ti}]^+$ -Fragments zur Verfügung (vgl. Abb. 2.14).

Doch verglichen mit **25** liegt das HOMO im tetraedrischen Fall deutlich niedriger, da aufgrund des geringeren energetischen Unterschieds zwischen $n(\text{CH}_3^-)$ und $1a_1$ eine weitaus größere Aufspaltung zu den Molekülorbitalen erfolgt. Demzufolge kann die Destabilisierung des HOMO mit abnehmendem α durch die erwähnte zusätzliche Wechselwirkung nicht aufgefangen werden; die Mulliken-Population der Ti–C-Bindung geht von 0,483 bei tetraedrischer Geometrie auf 0,471 für $\alpha = 50^\circ$ zurück, d. h. die agostische Struktur ist nicht länger energetisch bevorzugt.

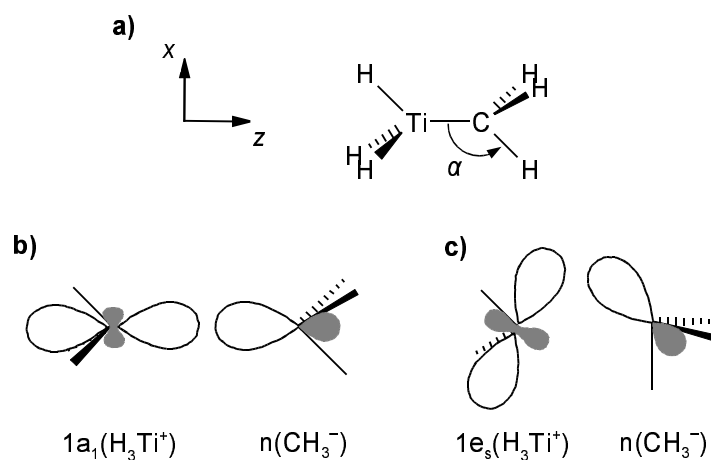


Abbildung 2.14: Schematische Darstellung des tetraedrischen Modellsystems **24** (a) und der bei verschiedenen Geometrien beteiligten Fragmentorbitale von $[H_3Ti]^+$ und $[CH_3]^-$ (b, c); Details dazu im Text.

Da allerdings – genauso, wie im agostischen Fall – bei kleinem α Ti \cdots H-Wechselwirkungen ausgebildet werden könnten, die mit 0,116 (bei 50°) sogar etwas stärker ausfielen, als bei **25**, folgerten die Autoren, daß die „Elektronendonation von der C–H-Bindung zum Metall die beiden Komplexe nicht voneinander differenziert“. Vielmehr sei hier die „Reorganisierung der Bindung vom Metall zum Kohlenstoff“ entscheidend, die nur im oktaedrischen Fall zu einer gesamtenergetischen Stabilisierung und damit zu einer agostischen Struktur führe.

In einer nachfolgenden Untersuchung an β -agostischen Ethylkomplexen, u. a. an $EtTiCl_3(dmpe)$ (**7**), vermuteten Eisenstein et al. jedoch, daß in diesen Systemen – anders, als bei α -agostischen Verbindungen – der Wechselwirkung zwischen Metall (M) und C–H-Bindung eine größere Bedeutung zukomme und dementsprechend die C–H-Bindungen auch signifikant aufgeweitet würden.^[57] Außerdem beobachteten sie neben einer Verstärkung der M–C $_{\alpha}$ - auch eine Verkürzung der C $_{\alpha}$ –C $_{\beta}$ -Bindung, die sie auf einen Elektronentransfer von einem C–C-antibindenden Orbital in ein freies Metallorbital zurückführten.

Mit Hilfe von DFT-Rechnungen konnte schließlich einige Jahre später in der Gruppe um Scherer und McGrady gezeigt werden, daß dies eine Folge der Beteiligung des in Bezug auf C $_{\alpha}$ –C $_{\beta}$ -antibindenden π_z^* -Orbitals am HOMO der entsprechenden Ethylkomplexe ist (vgl. Abb. 2.15).^[58]

Darüber hinaus gelang es den Autoren herauszuarbeiten, daß auch in den β -agostischen Ethylkomplexen – zumindest der frühen Übergangsmetalle – die hauptsächliche Triebkraft

nicht eine $M\cdots H$ -Wechselwirkung, sondern stattdessen eine *Delokalisierung* der $M-C_\alpha$ -Bindungselektronen über die gesamte Ethylgruppe ist. Denn durch die Verringerung des $M-C_\alpha-C_\beta$ -Winkels wird in diesen Systemen eine zusätzliche kovalente, bindende Wechselwirkung zwischen dem Zentralmetall und der $C_\beta-H$ -Einheit ermöglicht, welche zusammen mit der $M-C_\alpha$ -, der $C_\beta-H$ - sowie der zuvor erwähnten antibindenden $C_\alpha-C_\beta$ -Bindung auch das HOMO der entsprechenden Verbindungen bildet (vgl. Abb. 2.15). Der Hauptanteil der energetischen Stabilisierung beruht dabei jedoch weniger auf der $M\cdots H$ -, sondern vielmehr auf der $M\cdots C_\beta$ -Wechselwirkung; für Komplex **7** konnte beispielsweise ein lokales energetisches Minimum für eine gestaffelte Konformation der Ethylgruppe gefunden werden, deren Energie nur $0,18 \text{ kcal mol}^{-1}$ über der des Grundzustands liegt und die mit $93,1^\circ$ (im Grundzustand: $85,5^\circ$) einen ebenfalls signifikant kleinen $Ti-C_\alpha-C_\beta$ -Winkel aufweist. Dies deutet nach Meinung der Autoren darauf hin, daß in β -agostischen Systemen nicht notwendigerweise eine $C_\beta-H$ -Bindung in Richtung des Metalls weisen muß, sondern andere Faktoren, wie beispielsweise die „Flexibilität“ der Koordinationssphäre des Zentralmetalls – die dmpe-freie Verbindung EtTiCl_3 (**26**) ist im Gegensatz zu **7** nicht-agostisch – entscheidender sind.

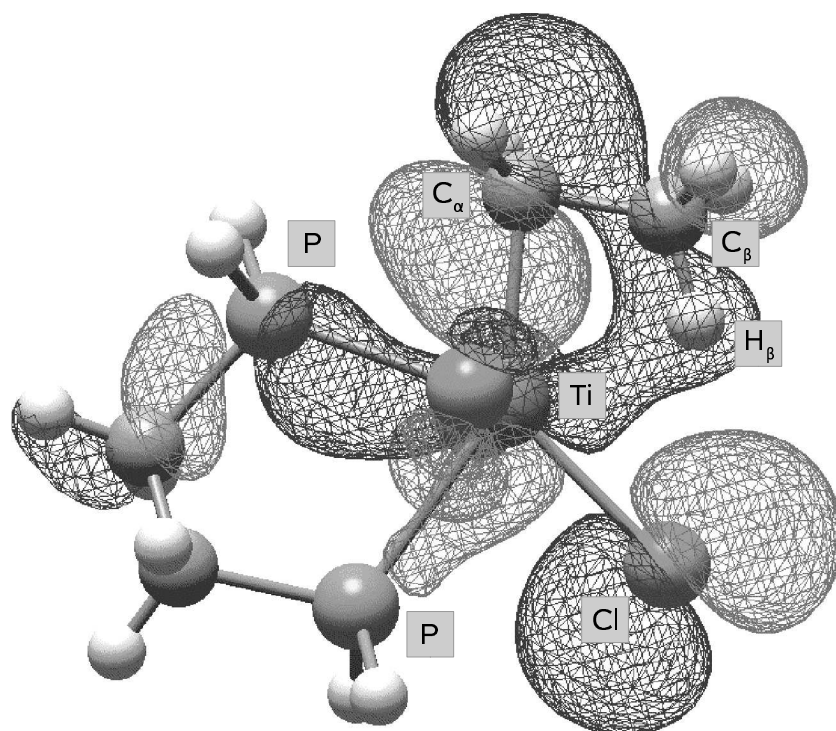


Abbildung 2.15: Darstellung des HOMO von $\text{EtTiCl}_3(\text{dmpe})$ (**7**).^[58, 44]

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß α - und β -agostische Wechselwirkungen in den untersuchten Alkylkomplexen auf Bindungsphänomenen beruhen, die in beiden Fällen deutlich von dem „klassischen Bild“ einer $M\cdots H-C-2e3c$ -Bindung abweichen, wie sie von Brookhart und Green ursprünglich vorgeschlagen wurde. Während in α -agostischen Systemen das entscheidende Kriterium eine „Reorganisierung“ der Metall-Kohlenstoff-Bindung zu sein scheint, ist dies in β -agostischen Verbindungen eine Delokalisierung der $M-C_{\alpha}$ -Bindungselektronen über die gesamte „agostische“ Ethyl-Einheit. Beide Konzepte haben letztlich gemein, daß sie den stabilisierenden Beitrag einer (partiellen) Donation der C-H-Bindung in ein freies Metallorbital als vernachlässigbar gering einschätzen und somit eine entsprechende Neudefinition der agostischen Wechselwirkung notwendig erscheinen lassen.

2.3.4 Zwei- und Vierelektronen-Dreizentrenbindungen

In der Gruppe um Brammer wurde schließlich versucht, die agostischen $2e3c-X-H\cdots M$ -Wechselwirkungen (mit $X = B, C, Si, P, S$) von den sogenannten $4e3c-X-H\cdots M$ -Bindungen ($X = C, N, O, S$) abzugrenzen, in denen ein elektronenreiches Übergangsmetall-Zentrum als Akzeptor einer Wasserstoffbrückenbindung fungiert.^[59]

Bei einer Tieftemperatur-Neutronenbeugungsstudie des Diplatin-Salzes $[N^7Pr_4]_2[PtCl_4]\cdot cis-[PtCl_2(NH_2Me)_2]$ (**27**) war ihnen zuvor aufgefallen, daß mit $167,1(9)^\circ$ eine beinahe lineare $N-H\cdots Pt$ -Einheit vorlag, in der zudem ein gefülltes $Pt-d_{z^2}$ -Orbital in Richtung des verbrückenden Wasserstoffatoms wies. Damit, so die Autoren, sei klar, „daß eine $4e3c$ -Beschreibung angemessener ist, als eine $2e3c$ -Beschreibung.“ In der Literatur konnten sie in der Folge zahlreiche Hinweise auf analoge Bindungsverhältnisse wie in **27** finden, bemängelten aber, daß „oft die Natur der $[M\cdots H-C]$ Wechselwirkung [...] in diesen Publikationen entweder nicht diskutiert oder in manchen Fällen fälschlicherweise als $2e3c$ -agostische Wechselwirkung beschrieben [wird].“†

Als Charakteristika für eine $4e3c-X-H\cdots M$ -Bindung definierten sie die folgenden Punkte:

- ➔ Das verbrückende Wasserstoffatom sollte Protonen-Charakter besitzen, um eine elektrostatische Wechselwirkung mit dem Metallzentrum ausbilden zu können.

† So muß beispielsweise auch die $C-H\cdots Pd$ -Wechselwirkung in Verbindung **3** aus Abschnitt 2.1 einer $4e3c$ -Bindung zugeschrieben werden (Ref. [44]).

- ➔ Das zentrale Metallatom muß elektronenreich sein, d. h. über gefüllte d-Orbitale verfügen, die an der 4e3c-Bindung partizipieren können.
- ➔ Im $^1\text{H-NMR}$ sollte aufgrund der Entschirmung des Wasserstoffatoms eine Tieffeldverschiebung beobachtet werden.
- ➔ Die Geometrie der $\text{X-H}\cdots\text{M}$ -Einheit sollte näherungsweise linear sein.
- ➔ Im Gegensatz zu agostischen Wechselwirkungen sind auch in 18-Valenzelektronen-Komplexen 4e3c-Bindungen möglich.

Eine schematische Gegenüberstellung der Bindungsverhältnisse in agostischen Systemen und in 4e3c-Bindungen nach Brammer et al. ist abschließend in Abbildung 2.16 gezeigt. Die agostische 2e3c-Bindung wird hierbei – nach klassischer Sichtweise – durch eine partielle Donation der C–H- σ -Bindung in ein leeres Metallorbital und – optional – eine gleichzeitige π -Rückbindung von Metall-d-Elektronen in das leere, antibindende C–H- σ^* -Orbital gebildet. Die 4e3c-Bindung ist dagegen charakterisiert durch die Donation von d-Elektronen des Metalls in das X–H- σ^* -Orbital (hier: X = N) und eine zusätzliche elektrostatische Wechselwirkung zwischen dem elektronenreichen Metallzentrum und dem positiv polarisierten Wasserstoffatom.

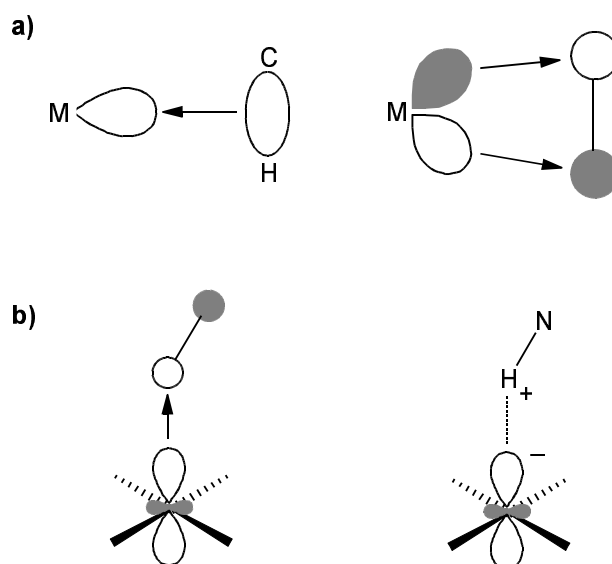


Abbildung 2.16: Schematische Darstellung der Bindungsverhältnisse nach Brammer et al. in agostischen 2e3c- (a) und 4e3c-Bindungen (b).^[59]

3 Vom Röntgenbeugungsexperiment zur Topologie der Elektronendichte

In diesem Kapitel soll skizziert werden, wie sich aus den Reflexintensitäten von Röntgenbeugungsexperimenten die topologischen Charakteristika der Elektronendichte und damit die chemischen und physikalischen Moleküleigenschaften der untersuchten Verbindungen ableiten lassen.

Hierzu werden zunächst einige grundlegende Begriffe und Definitionen der Röntgenbeugung eingeführt und das sogenannte „Modell unabhängiger Atome“ (engl.: *Independent Atom Model*, IAM) vorgestellt (Abschnitt 3.1). Dieses war zwar von Beginn an die Grundlage für erfolgreiche Röntgenstrukturbestimmungen, also für die Lokalisierung der Atompositionen in chemischen Verbindungen. Mittlerweile, da – begleitet durch modernste Meß- und Computertechnik – die elektronische Struktur und dabei insbesondere chemische Bindungen und schwache Wechselwirkungen in das Zentrum des Interesses gerückt sind, stößt es jedoch an seine Grenzen (Abschnitt 3.1.3). Abhilfe schafft hier eine *Multipolbeschreibung* der experimentellen Ladungsdichte (vgl. Abschnitt 3.2), durch die ein dreidimensionales Abbild der Elektronendichte im Molekül erzeugt werden kann und die damit die Basis für die Analyse der Topologie nach Bader darstellt, von der im abschließenden Abschnitt 3.3 die Rede ist.

3.1 Das „Modell unabhängiger Atome“ (IAM)

3.1.1 Grundlagen der Röntgenstrukturanalyse

Bei der Röntgenstrukturanalyse, die im Jahre 1912 mit Beugungsexperimenten Max von Laues an einem Kupfersulfatkristall ihren Anfang nahm,^[60] macht man sich Interferenzerscheinungen zunutze, die aus der Wechselwirkung von Röntgenstrahlung mit Kristallgittern resultieren. Denn Kristalle können als dreidimensional periodisch aufgebaute Gitter aufgefaßt werden, deren interatomare Abstände – in der Regel zwischen 100 und 300 pm – in den Größenbereich der Wellenlänge von Röntgenstrahlung (typischerweise

50-230 pm) fallen. Betrachtet man nun die einzelnen Atome des Gitters als Ausgangspunkte kugelförmiger, elastischer Streuwellen, so wird bei Bestrahlung unter bestimmten geometrischen Bedingungen *konstruktive Interferenz* beobachtet und damit in verschiedenen Raumrichtungen detektierbare *Beugungsreflexe*.

In Abbildung 3.1 ist dies zunächst am Beispiel einer Punktreihe mit dem Punkteabstand a gezeigt. Hier tritt, abhängig vom Einfallswinkel der Strahlung μ und dem Ausfallswinkel ν , ein Gangunterschied $\Delta = \Delta_1 + \Delta_2$ zwischen zwei benachbarten Streuwellen auf. Entspricht nun Δ einem ganzzahligen Vielfachen von λ ($n\lambda$; n : *Beugungsordnung*), schwingen alle Wellen in Phase und werden demnach an der Punktreihe – in alle drei Raumrichtungen – gebeugt; es resultiert ein sogenannter *Lauekegel* mit dem halben Öffnungswinkel ν , dessen Mantel von der gestreuten Strahlung gebildet wird.

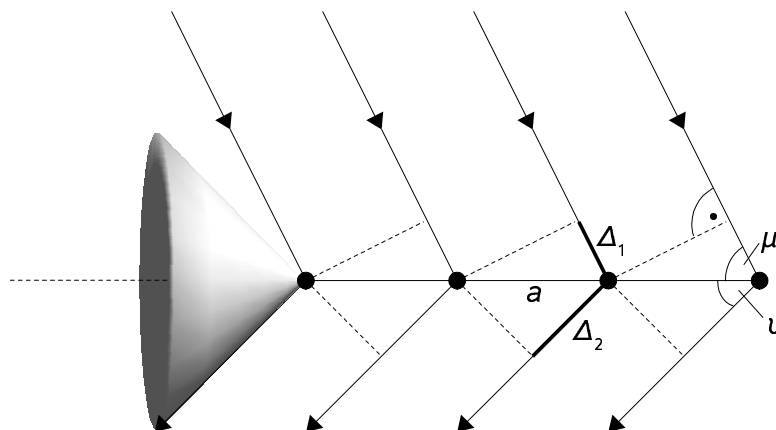


Abbildung 3.1: Streuung an einer Punktreihe mit resultierendem Lauekegel bei positiver Interferenz.^[61]

Die *Beugungsbedingung* für den obengenannten Fall lautet somit:

$$\Delta = \Delta_1 + \Delta_2 = a \cos \mu + a \cos \nu = n \lambda \quad (1)$$

Erweitert man die Betrachtung auf den allgemeinen dreidimensionalen Fall, also auf zwei weitere, nicht-parallele Punktreihen, beispielsweise entlang der b - und der c -Achse im Kristall, so ergeben sich nun insgesamt drei sogenannte *Laue-Gleichungen*, die *gleichzeitig* erfüllt sein müssen, d. h. jeweils drei Lauekegel müssen sich in einer gemeinsamen Linie schneiden:

$$\begin{aligned}
 a \cos \mu_a + a \cos \nu_a &= n_1 \lambda \\
 b \cos \mu_b + b \cos \nu_b &= n_2 \lambda \\
 c \cos \mu_c + c \cos \nu_c &= n_3 \lambda
 \end{aligned}
 \tag{2}$$

Vereinfachend lassen sich solche Beugungsvorgänge an einem dreidimensionalen Gitter auch als *Reflexionen* (Einfallswinkel = Ausfallswinkel) an bestimmten, wohldefinierten Ebenen beschreiben. Diese Ebenen werden in der Kristallographie als *Netzebenen* bezeichnet und durch die *Millerschen Indizes* (h,k,l) spezifiziert, die die Reziproken der Achsenabschnitte der Elementarzelle angeben, welche die Ebenen schneiden. Aufgrund des regelmäßigen Aufbaus kristalliner Gitter aus der translatorischen Grundeinheit, der *Elementarzelle*, existiert zu jeder Netzebene eine Schar paralleler Ebenen, deren Abstand (d) durch Kenntnis der Zellkonstanten berechnet werden kann. Mit Hilfe der *Braggschen Gleichung* (Gl. 3) ist es nun möglich – bei bekanntem d und λ – die Winkel (θ) zu bestimmen, unter denen Beugungsreflexe beobachtet werden können. Denn nur wenn der Gangunterschied (Δ) zwischen zwei benachbarten Ebenen einer Netzebenenschar einem ganzen Vielfachen von λ entspricht, findet konstruktive Interferenz statt (vgl. Abb. 3.2).

$$2 d \sin \theta = n \lambda \quad (n = 1, 2, 3, \dots) \tag{3}$$

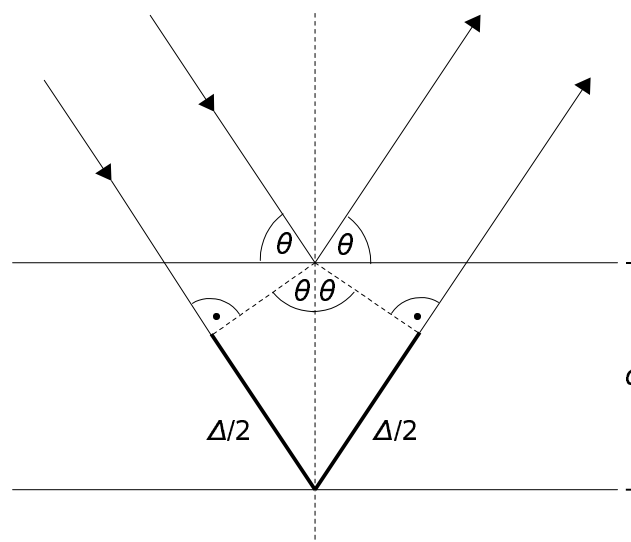


Abbildung 3.2: Zur Ableitung der Braggschen Gleichung.^[62]

Für die Beschreibung der Reflexe mit höheren Beugungsordnungen n werden dabei vereinfachend Scharen *fiktiver* Netzebenen mit dem Abstand d/n und den Indizes nh , nk , nl gebildet. Dadurch kann der Beugungsvorgang allein durch die Angabe der Netzebene spezifiziert werden, ohne einen weiteren Parameter für die Beugungsordnung mitführen zu müssen.

3.1.2 Strukturlösung und -verfeinerung

Zu jedem Reflex tragen jeweils *alle* Atome in der Elementarzelle mit ihrem elementspezifischen Streuvermögen und gemäß ihrer relativen Lage zur entsprechenden Netzebene bei.

Für die Streuwelle der Netzebene (hkl), den sogenannten *Strukturfaktor* F_{hkl} , gilt allgemein:

$$F_{hkl} = \sum_i f_i \cdot e^{i\phi_i} = \sum_i f_i \{ \cos 2\pi (hx_i + ky_i + lz_i) + i \sin 2\pi (hx_i + ky_i + lz_i) \} \quad (4)$$

Mit f_i werden dabei die sogenannten *Atomformfaktoren* bezeichnet, welche die Streuamplituden der Atome darstellen und nur im – idealen – Grenzfall $\theta \rightarrow 0$ der jeweiligen Elektronen- bzw. Ordnungszahl entsprechen. Mit zunehmendem Beugungswinkel bzw. abnehmendem Netzebenenabstand (vgl. Gl. 3) fällt jedoch die Abweichung der tatsächlichen radialen Elektronendichteverteilung um den Atomkern vom Ideal eines *punktförmigen* Streuzentrums immer mehr ins Gewicht, so daß durch die zunehmende Phasenverschiebung das Streuvermögen entsprechend abnimmt. Mittels quantenmechanischer Verfahren ist es möglich, die tatsächlichen Werte für f_i bei bestimmten Winkeln θ annähernd zu bestimmen; sie liegen für alle Atome und Ionen in tabellierter Form vor.

Darüber hinaus wird mit einem zusätzlichen exponentiellen – hier nicht gezeigten – Term der Tatsache Rechnung getragen, daß die Atome auch temperaturabhängige Schwingungen um ihre Nullpunktlagen ausführen und damit ebenso die reflektierte Strahlung schwächen. Man unterscheidet dabei die *isotrope* von der *anisotropen* Schwingung, bei der im Gegensatz zur erstgenannten Form in verschiedenen Raumrichtungen unterschiedlich starke Schwingungsamplituden auftreten. Bei der Strukturlösung wird dies in der Regel durch die Verfeinerung von *Schwingungsellipsoiden* berücksichtigt, die durch jeweils sechs Parameter,

die sogenannten *Atomaren Auslenkungsparameter* (engl.: *atomic displacement parameters*, ADPs), beschrieben werden.

Schließlich resultieren aus den Positionen der einzelnen Atome relativ zur betrachteten Netzebene auch Phasenverschiebungen, da von einer Ebene der Schar zur nächsten ein Gangunterschied von 0 bis 2π durchlaufen wird. Der Strukturfaktor F_{hkl} , der sich additiv aus den Streubeiträgen der einzelnen „Atomsorten“ zusammensetzt, wird damit zur komplexen Größe (vgl. Gl. 4), deren Phasenwinkel im Experiment nicht zugänglich ist, sondern nur deren Betrag (F_{hkl}^2). Zur Lösung dieses fundamentalen *Phasenproblems der Röntgenstrukturanalyse* kommen – neben der *Patterson-* oder *Schweratommethode* – meist die auf statistischen Verfahren beruhenden *Direkten Methoden* zur Anwendung, die zunächst zu einem vorläufigen Strukturmodell führen, in dem bereits für wichtige Teile der Struktur konkrete Atompositionen x, y, z vorliegen. Mit ihnen ist es nun möglich, theoretische Strukturformeln (F_c) nach Gl. 4 zu berechnen und die resultierenden Phasenwinkel mit den im Experiment beobachteten Amplituden zu kombinieren ($\rightarrow F_o$). Durch Fouriersynthese erhält man daraus für jeden einzelnen Punkt X, Y, Z der Elementarzelle die entsprechende Elektronendichte ρ_{XYZ} :

$$\rho_{XYZ} = \frac{1}{V} \sum_{hkl} F_{hkl} \cdot e^{-i2\pi(hX+kY+lZ)} \quad (5)$$

Maxima der Elektronendichte deuten nun auf weitere, im Modell bislang nicht berücksichtigte Atome hin bzw. machen es möglich, die ursprünglichen Atompositionen, falls nötig, entsprechend zu korrigieren. Mit Hilfe von Differenz-Fouriersynthesen, also der Bildung der Differenz der Fouriersumationen über F_o und F_c an jedem Ort X, Y, Z , ist es darüber hinaus oft möglich, in der Struktur vorhandene schwächere Streuer, wie z. B. Wasserstoffatome, zu lokalisieren. Denn nach Abzug der berechneten von der tatsächlich „beobachteten“ Elektronendichte treten nur noch an den Stellen Maxima in ρ hervor, die durch das bisherige Modell nicht hinreichend beschrieben wurden. Die Struktur kann somit schrittweise vervollständigt und durch Minimierung der Fehlerquadrate zwischen F_o und F_c bzw. F_o^2 und F_c^2 („*least squares*“-Verfahren) zum endgültigen Strukturmodell optimiert werden.

Die Güte eines solchen Modells wird durch die sogenannten *Zuverlässigkeitsfaktoren* oder *R-Werte* angegeben, deren Definitionen im nachfolgenden aufgeführt sind (Gl. 6-8). R_1 gibt dabei – mit 100 multipliziert – die mittlere prozentuale Abweichung zwischen den

Amplituden der beobachteten und der berechneten Strukturfaktoren an; im gewogenen R -Wert, wR_2 , gehen dagegen neben den Fehlerquadratsummen auch die bei der Strukturverfeinerung verwendeten Gewichte (w) mit ein. Im zuletzt genannten Parameter, dem „*Goodness of Fit*“ (GOF), wird schließlich mit der Differenz zwischen der Zahl der Reflexe, m , und der Zahl der Parameter, n , auch der Umfang der Datensammlung berücksichtigt. Im Normalfall, also bei einem ausreichend guten Datensatz, einer kristallographisch „unkomplizierten“ Struktur sowie sinnvollen Gewichten, sollte R_1 weniger als 0,05, wR_2 weniger als 0,15 und der GOF etwa 1 betragen.

$$R_1 = \frac{\sum_{hkl} ||F_o| - |F_c||}{\sum_{hkl} |F_o|} \quad (6)$$

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w(F_o^2 - F_c^2)}{\sum_{hkl} w(F_o^2)^2}} \quad (7)$$

$$GOF = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w(F_o^2 - F_c^2)}{m - n}} \quad (8)$$

3.1.3 Grenzen des IAM-Ansatzes

Nach dem im vorangegangenen Abschnitt beschriebenen Vorgehen wird auch heute noch mit großem Erfolg Strukturaufklärung in kristallinen Systemen betrieben. Dabei werden allerdings zwei vereinfachende Annahmen gemacht: Zum einen, daß sich atomare Elektronendichten kugelsymmetrisch mitteln lassen – in den winkelabhängigen, atomaren Streufaktoren wird deshalb nur eine Art räumliche Ausdehnung des (idealerweise) punktförmigen Streuzentrums berücksichtigt. Zum anderen, daß in Verbindungen kein Ladungstransfer zwischen den einzelnen Atomen erfolgt. Man spricht daher auch vom sogenannten „Modell unabhängiger Atome“ (*Independent Atom Model*, IAM), also einem Modell, in dem die einzelnen Atome keine (nennenswerten) Wechselwirkungen mit ihrer Umgebung ausbilden und chemische

Bindungen nur durch entsprechend kurze Abstände zwischen zwei benachbarten Atomen angezeigt werden.

Tatsächlich ist dies jedoch nur für schwere Atome eine gute Näherung, denn hier ist der Anteil der Valenz- an den Gesamtelektronen vergleichsweise gering; bei leichteren Atomen sind jedoch unter Umständen fehlerhafte Beschreibungen die Folge. So ist z. B. in kovalenten X–H-Bindungen (X = C, N, O) ein Großteil der atomaren Elektronendichte des Wasserstoffatoms in Richtung des elektronegativeren Bindungspartners verschoben und demzufolge auch nicht mehr sphärisch. Bei Verwendung von IAM-Streufaktoren resultieren deshalb die für Röntgenstrukturanalysen typischen, verkürzten X–H-Bindungen. Doch auch bei schwereren Atomen, beispielsweise im kubischen Diamant- oder Siliciumgitter, können Unzulänglichkeiten auftreten. In den genannten Fällen wurden für die Netzebene (222) Reflexintensitäten beobachtet, die unter der Annahme kugelsymmetrischer Atome eigentlich verboten wären und sich nur durch deren Vierbindigkeit und den damit verbundenen *gerichteten* Wechselwirkungen mit benachbarten Bindungspartnern erklären ließen.^[63]

Schließlich findet auch in zum Teil erheblichem Umfang ein interatomarer Ladungstransfer zwischen zwei Bindungspartnern unterschiedlicher Elektronegativität statt, worauf größtenteils die experimentell beobachtbaren, molekularen Dipolmomente beruhen. Unter Umständen werden dabei auch bestimmte, asphärische Atomorbitale bevorzugt besetzt, wie z. B. im Bereich der freien Elektronenpaare an den Sauerstoffatomen bei den in Abbildung 3.3 gezeigten Verbindungen. Dies führt dazu, daß in Röntgenstrukturanalysen mit IAM-Ansatz – verglichen mit Neutronenbeugungsstudien, bei denen die Streuung am Kern erfolgt – signifikant abweichende Sauerstoffpositionen gefunden werden; in Abb. 3.3 sind diese sogenannten „*asphericity shifts*“ durch die eingezeichneten Pfeile angedeutet.

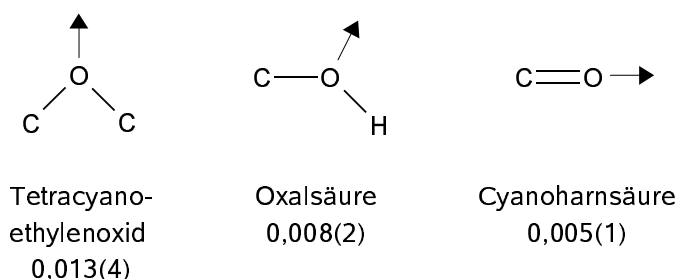


Abbildung 3.3: Unterschiede in den Sauerstofflagen in Röntgen- und Neutronenbeugungsexperimenten (in Ångstrom); die eingezeichneten Pfeile deuten in Richtung der Röntgenpositionen.^[64]

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß für die Aufklärung von Strukturen, also im wesentlichen der Verknüpfung von Atomen in kristallinen Phasen, der IAM-Ansatz eine erwiesenermaßen gute Arbeitsgrundlage darstellt. Ist man jedoch daran interessiert, mit den heutigen meßtechnischen Möglichkeiten die Realität exakter nachzubilden oder Details insbesondere im Bereich interatomarer Wechselwirkungen zu erforschen, kann dieses Modell aufgrund seiner vereinfachenden Annahmen nicht mehr verwendet werden. Vor allem für den letztgenannten Punkt bedarf es stattdessen eines Ansatzes, mit dem vor allem auch die (asphärische) Elektronendichte zwischen den Atomen, also z. B. im Bereich kovalenter Bindungen, ausreichend beschrieben werden kann. Von einem dieser Modelle, dem sogenannten *Multipolmodell*, ist im nächsten Abschnitt die Rede.

3.2 Der Multipolansatz

Bei der *Multipolbeschreibung der Ladungsdichte sphärischer Atome* wird zunächst in einem ersten Schritt die Beugung an Rumpf- und Valenzelektronen getrennt voneinander behandelt. Durch dieses, auch als κ -Formalismus bekannte, Vorgehen wird es möglich, die radiale Abhängigkeit sowie die elektronische Besetzung der Valenzschale individuell, also letztlich mit einem eigenen Atomformfaktor, zu beschreiben:

$$\rho_{\text{atom}} = \rho'_{\text{core}} + \rho'_{\text{valence}} = P_c \rho_c(r) + P_v \kappa^3 \rho_v(\kappa r) \quad (9)$$

Dabei bezeichnen P_c und P_v die Populationen des Rumpf- bzw. Valenzelektronenbereichs; der Parameter κ (aus Normalisierungsgründen in der dritten Potenz) ermöglicht eine zusätzliche Expansion ($\kappa < 1$) oder Kontraktion ($\kappa > 1$) der Valenzschale.

Die entsprechenden Streufaktoren f'_i können nun durch Fouriertransformation von ρ oder, einfacher, unter Verwendung tabellierter IAM-Streufaktoren f_i ermittelt werden, wie in Gl. 10 exemplarisch für die Valenzschale gezeigt ist (\mathbf{S} : Beugungsvektor):

$$f'_{\text{v}}(\mathbf{S}) = \int P_v \kappa^3 \rho_v(\kappa r) e^{2\pi \mathbf{S} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r} = P_v f_{\text{v}}(\mathbf{S}/\kappa) \quad (10)$$

Für den Strukturfaktor F_{hkl} (mit dem Temperaturterm T_i) ergibt sich somit allgemein:

$$F_{hkl} = \sum_i (f'_{i,c} + f'_{i,v}) \cdot e^{i\Phi_i} \cdot T_i = \sum_i \{P_{i,c} f_{i,c}(\mathbf{S}) + P_{i,v} f_{i,v}(\mathbf{S}/\kappa)\} \cdot e^{i\Phi_i} \cdot T_i \quad (11)$$

In einem weiteren Schritt wird nun für jedes Atom ein Satz atomzentrierter Multipolfunktionen eingeführt. Dieses Verfahren, das erstmals von Stewart im Jahr 1969 systematisch angewandt wurde,^[12] ermöglicht es, nun auch asphärische Ladungsdichteanteile im Valenzbereich der Atome, also die Valenzdeformationsdichte, zu beschreiben.

Gemäß dem von Hansen und Coppens entwickelten *Multipol-Formalismus* gilt:^[13]

$$\rho_{atom}(\mathbf{r}) = \underbrace{P_c \rho_c(r) + P_v \kappa^3 \rho_v(\kappa r)}_{\kappa\text{-Formalismus}} + \underbrace{\sum_{l=0}^{l_{\max}} \kappa'^3 R_l(\kappa' r) \sum_{m=0}^l P_{l,\pm m} d_{l,\pm m}(\theta, \phi)}_{\text{Valenzdeformationsdichte}} \quad (12)$$

Die ersten beiden Summanden stellen hierbei den bereits erwähnten κ -Formalismus dar (vgl. Gl. 9); mit dem letztgenannten Term werden die sogenannten *Multipole* gebildet, von denen einige exemplarisch in Abbildung 3.4 gezeigt sind und die, entsprechend des Parameters l , als Monopole ($l=0$), Dipole ($l=1$), Quadrupole ($l=2$), Oktapole ($l=3$), Hexadecapole ($l=4$), u. s. w. bezeichnet werden.

Sie setzen sich aus den Produkten r -abhängiger Radial- sowie θ - und ϕ -abhängiger Kugelflächenfunktionen zusammen. Bei den verwendeten Radialfunktionen handelt es sich um normalisierte, knotenfreie Dichtefunktionen des Slater-Typs, die auf den Einelektronen-Wellenfunktionen des Wasserstoffatoms beruhen und Maxima an den Punkten $n_l/(\kappa'\zeta_l)$ aufweisen:

$$R_l(r) = \kappa'^3 \frac{\zeta_l^{n_l+3}}{(n_l+2)!} (\kappa' r)^{n_l} \exp(-\kappa' \zeta_l r) \quad (13)$$

Der Expansions-/Kontraktionsparameter κ' ist hierbei verschieden vom κ der kugelsymmetrischen Valenzdichte und kann zudem zwischen den einzelnen Multipolen mit verschiedenem l variiert werden. Mit den zusätzlichen Parametern ζ_l und n_l ist es möglich, die Radialfunktionen weiter individuell anzupassen, um damit insbesondere auch die Elektronendichte im vom Atomzentrum relativ weit entfernten Bindungsbereich adäquat beschreiben zu können.

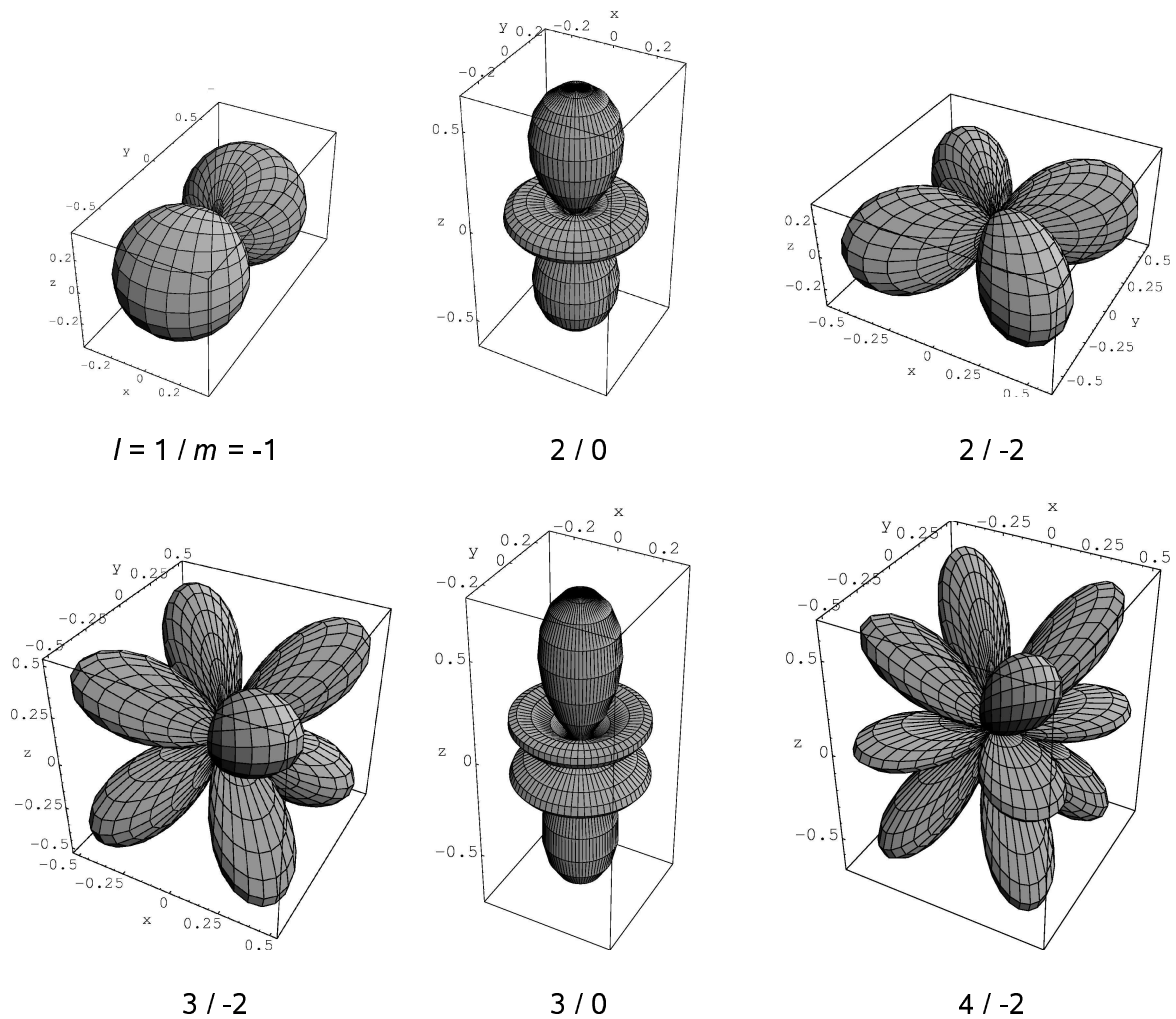


Abbildung 3.4: Graphische Darstellung einiger Multipole mit $l \leq 4$.^[65]

Als brauchbar haben sich hier z. B. die von Clementi und Roetti im Jahre 1974 veröffentlichten, energieoptimierten Werte für ζ_l erwiesen.^[66] Für den Parameter n_l werden dagegen meist von der Periode und von l abhängige, aber von der Atomsorte unabhängige Werte verwendet, die dabei auch Poissons elektrostatischer Beziehung ($n_l \geq l$) genügen müssen (vgl. Tab. 1).

Tabelle 1: Von Hansen und Coppens empfohlene Werte für n_i .^[13]

	Dipole	Quadrupole	Oktapole	Hexadecapole
l	1	2	3	4
Atome der 2. Periode	2	2	3	4
Atome der 3. Periode	4	4	6	8

Die in Gl. 12 aufgeführten Winkelfunktionen $d_{l,m}$ lehnen sich an die aus der Quantenmechanik bekannten Kugelflächenfunktionen $y_{l,m}$ an, die dort die Winkelabhängigkeit der Atomorbitale des Wasserstoffatoms beschreiben (s-, p-, d-, f- und höhere Orbitale):

$$d_{l,m}(\theta, \phi) = N'_{l,m} P_l^{|m|} \cos \theta \begin{cases} \cos(m\phi) & \text{für } m \geq 0 \\ \sin(m\phi) & \text{für } m < 0 \end{cases} \quad (14)$$

Der Ausdruck $P_l^{|m|} \cos \theta$ bezeichnet dabei die assoziierten Legendre-Polynome; mit dem modifizierten Faktor $N'_{l,m}$ wird eine Normalisierung durchgeführt, die eine Beschreibung von Dichten ermöglicht. Demnach gilt bei Integration über das Volumenelement $d\Omega$ im θ - ϕ -Raum:

$$\int |d_{l,m}| d\Omega = \begin{cases} 1 & \text{für } l=0 \\ 2 & \text{für } l>0 \end{cases} \quad (15)$$

Für die asphärischen Funktionen (mit $l > 0$) wird somit sichergestellt, daß der entsprechende Besetzungsfaktor $P_{l,m}$ in Gl. 12 der Zahl an Elektronen entspricht, die von Bereichen mit negativem zu Bereichen mit positivem Vorzeichen verschoben sind. Im Falle des zusätzlichen Monopols d_{00} , der vor allem für die Beschreibung der diffusen, äußeren s-Elektronen in Übergangsmetallen notwendig werden kann, entspricht eine Population von 1 auch einer Besetzung mit einem Elektron.

Insgesamt ergibt sich damit – analog zu Gl. 11 – für den Strukturfaktor F_{hkl} im Multipolmodell:

$$F_{hkl} = \sum_i \{ P_{i,c} f_{i,c}(\mathbf{S}) + P_{i,v} f_{i,v}(\mathbf{S}/\kappa) + \sum_{l=0}^{l_{\max}} \sum_{m=0}^l P_{l,\pm m} f_{l,\pm m}(\mathbf{S}/\kappa') \} \cdot e^{i\Phi_i} \cdot T_i \quad (16)$$

Bereits durch Anwendung des zu Beginn erwähnten κ -Formalismus werden atomare Nettoladungen erhalten, die sich in guter Übereinstimmung mit den etablierten Konzepten für die Elektronegativität befinden, und auch die resultierenden molekularen Dipolmomente liegen nahe an den experimentell bestimmten Werten.^[67]

Wie gut sich schließlich die asphärische Elektronendichte mit Hilfe des Multipolmodells beschreiben läßt, ist in Abbildung 3.5 am Beispiel der Oxalsäure gezeigt. Dargestellt ist dort die sogenannte *Modell-Deformationsdichte*, die sich nach Abzug der Elektronendichte nach dem IAM-Ansatz, dem *Promolekül*, von der Dichte des Multipolmodells ergibt:

$$\Delta\rho_{\text{Modell}}(\mathbf{r}) = \rho_{\text{Multipole}}(\mathbf{r}) - \rho_{\text{Promolekül}}(\mathbf{r}) \quad (17)$$

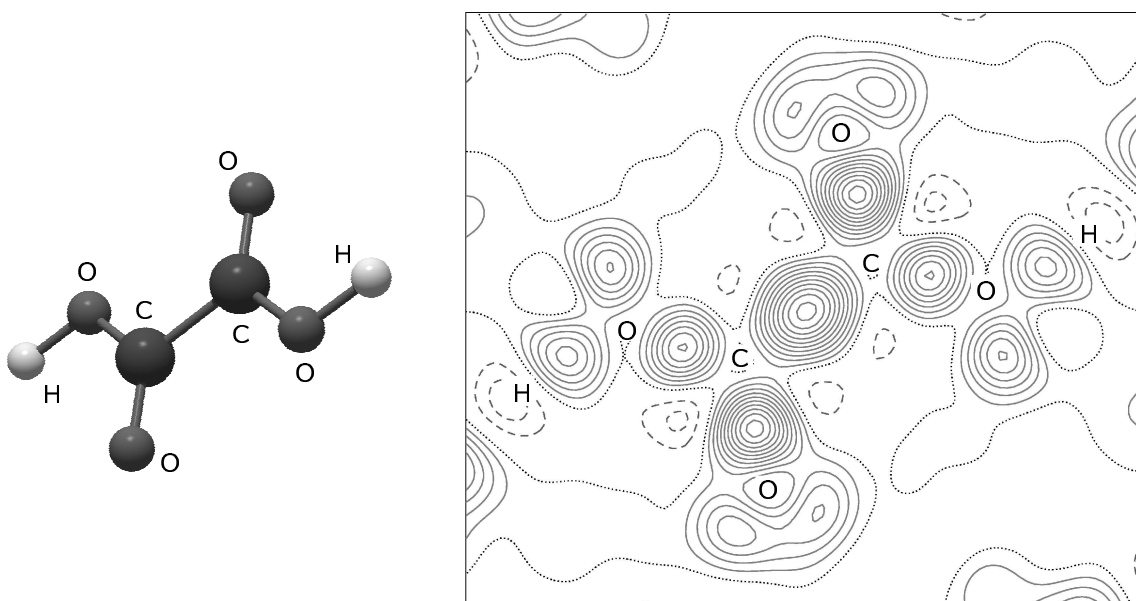


Abbildung 3.5: Modell-Deformationsdichte in der Molekülebene der Oxalsäure (links als Kugel-Stäbchen-Modell dargestellt); eine durchgezogene/gestrichelte Konturlinie entspricht einer positiven/negativen Elektronendichte von $0,05 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$.^[68]

Wie erwartet, sind an den Stellen Maxima in der Differenzdichte zu finden, an denen Bindungen zwischen den Atomen und freie Elektronenpaare am Sauerstoff vermutet werden. Die Darstellung in Abb. 3.5 erscheint dabei etwas prägnanter und glatter, als im Fall der *experimentellen Deformationsdichte*, bei der die IAM- von der tatsächlich beobachteten

Elektronendichte abgezogen wird (vgl. Abb. 3.6). Dies läßt sich darauf zurückführen, daß im Multipolmodell das experimentelle Rauschen – idealerweise – nicht mitverfeinert wird.

Umso wichtiger ist es allerdings, mit Hilfe der Analyse der sogenannten *Restelektronendichte*, der Differenz zwischen beobachteter Dichte und Multipoldichte, sicherzustellen, daß tatsächlich alle wesentlichen Merkmale der Elektronendichte in die Verfeinerung miteinbezogen wurden und keine signifikanten Restelektronendichten unberücksichtigt blieben (vgl. Abb. 3.6).

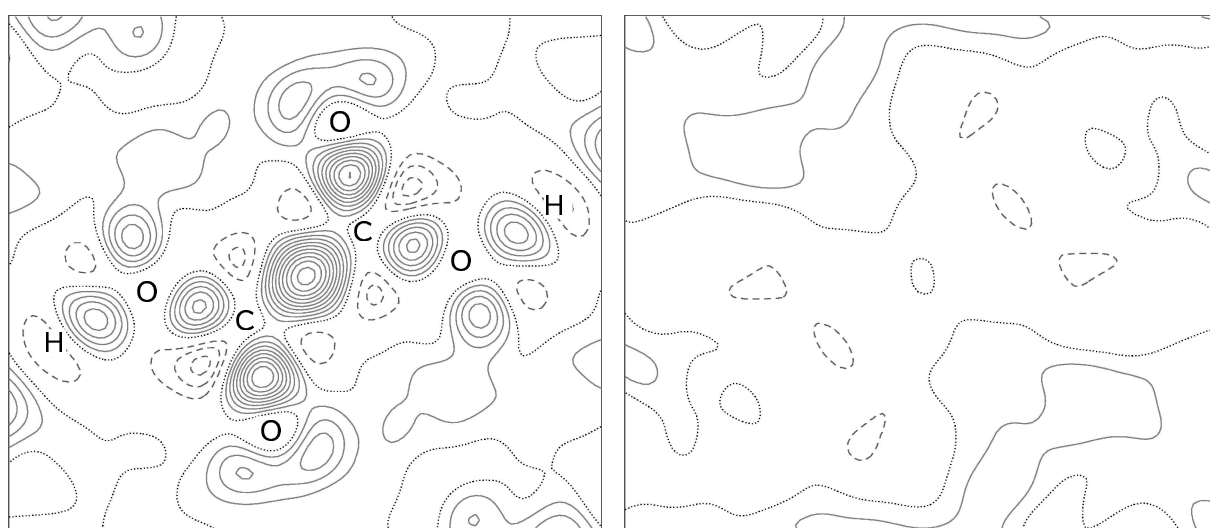


Abbildung 3.6: links: Experimentelle Deformationsdichte in der Molekülebene der Oxalsäure; rechts: Restelektronendichte in der gleichen Ebene nach erfolgter Multipolverfeinerung; die durchgezogenen und gestrichelten Konturlinien entsprechen dabei einer positiven bzw. negativen Elektronendichte von $0,05 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$.^[68]

Im nächsten Abschnitt soll nun gezeigt werden, wie mit Hilfe einer Analyse der Topologie der durch das Multipolmodell beschriebenen Elektronendichte Aussagen über Art und Stärke interatomarer Wechselwirkungen getroffen werden können. Die wichtigste Grundlage hierfür stellt die von Bader entwickelte Theorie der „Atoms in Molecules“ dar.^[11]

3.3 Die Theorie der „Atome in Molekülen“

Seit der Geburtsstunde der Chemie als eigenständige Wissenschaft, die durch Daltons Atomhypothese initiiert wurde, werden Atome als spezifische „Bausteine“ begriffen, aus denen sich höhere Systeme, wie z. B. Moleküle, zusammensetzen. Dabei werden die Eigenschaften des Gesamtsystems ganz wesentlich von den charakteristischen Beiträgen der beteiligten Atome oder Atomgruppierungen geprägt (vgl. z. B. das Prinzip der funktionellen Gruppen in der Organischen Chemie).

Bader und Mitarbeiter konnten nun auf der strikten Grundlage der Quantenmechanik zeigen, daß sich Vielelektronensysteme in offene Quantensubsysteme partitionieren lassen, die über ihre Oberflächen Ladung und Impuls miteinander austauschen können und deren Observablen dabei dem Virialtheorem genügen.^[11, 69] Diese offenen Systeme, die sie als „Atome in Molekülen“ (engl.: *Atoms In Molecules*, AIM) bezeichneten, lassen sich, wie im nächsten Abschnitt gezeigt, vergleichsweise einfach aus der Morphologie der elektronischen Ladungsdichte ableiten und sind damit sowohl theoretisch wie auch experimentell zugänglich. Durch dieses neue Atomverständnis wird es möglich, nun auch andere Konzepte, wie das der chemischen Bindung oder der molekularen Struktur, Stabilität und Reaktivität, aus der Topologie der Elektronendichte abzuleiten. Denn nach Bader stellt „die Form, welche die Verteilung der Ladung in einem molekularen System einnimmt, [...] die physikalische Manifestation der Kräfte [dar], die innerhalb des Systems wirken.“^[70]

3.3.1 Gradientenvektorfeld und kritische Punkte

Die Topologie eines skalaren Feldes, wie das der Elektronendichte ρ , erschließt sich am besten aus der Analyse seines Gradientenvektorfeldes $\nabla\rho$ (im kartesischen Koordinatensystem $\mathbf{i}, \mathbf{j}, \mathbf{k}$):

$$\nabla \rho(\mathbf{r}) = \mathbf{i} \frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial x} + \mathbf{j} \frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial y} + \mathbf{k} \frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial z} \quad (18)$$

Man erhält dadurch Trajektorien (vgl. Abb. 3.7), die immer in Richtung der stärksten Zunahme von ρ weisen und an Extremstellen der Elektronendichte ($\nabla\rho = 0$), den sogenannten *kritischen Punkten* (engl.: *critical points*, CPs), beginnen bzw. enden. Zu ihrer Klassifizierung

bedient man sich der Hesse-Matrix $\mathbf{H}(\mathbf{r})$, die als die symmetrische 3×3 -Matrix der neun zweiten Ableitungen $\partial^2 \rho / \partial x_i \partial x_j$ definiert ist und deren Diagonalisierung die drei Eigenwerte λ_1 , λ_2 und λ_3 (mit $\lambda_1 \leq \lambda_2 \leq \lambda_3$), die Krümmungen entlang der Hauptachsen am Punkt \mathbf{r} , ergibt. Ein kritischer Punkt läßt sich nun durch die Angabe des Ranges (ω) der Hesse-Matrix (hier: $\omega = 3$) und der algebraischen Summe (σ) der Vorzeichen ihrer Eigenwerte λ_i spezifizieren.

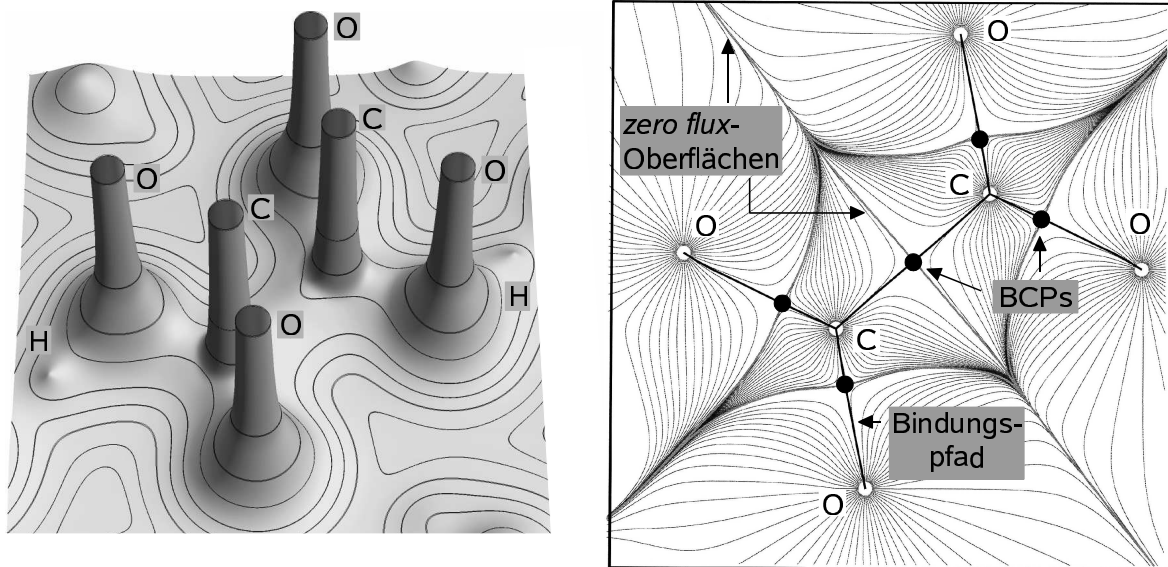


Abbildung 3.7: links: Reliefdarstellung der Elektronendichte in der Molekülebene der Oxalsäure; Konturlinien wurden für die Werte 2, 4 und $8 \cdot 10^n$ (mit $n = -2, -1, 0$) sowie für $20 \text{ e}/\text{\AA}^3$ eingezeichnet; rechts: Gradientenvektorfeld in der Molekülebene der Oxalsäure, Details dazu im Text.^[68]

In Abbildung 3.7 erkennt man, daß die Elektronendichte von den lokalen Maxima dominiert wird, die sich an den Positionen der Atomkerne befinden. Da die Krümmung dort in allen drei Raumrichtungen negativ ist ($\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3 < 0$), spricht man auch von $(3, -3)$ -kritischen Punkten ($\omega = 3, \sigma = (-1) + (-1) + (-1) = -3$). Alle Trajektorien in der unmittelbaren Umgebung, die am $(3, -3)$ -CP enden, sind Bestandteil eines „Bassins“, dessen Oberfläche (S), die sogenannte „zero flux“-Oberfläche, von keinem Gradienten gekreuzt wird; mit der Flächennormale $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ gilt somit:

$$\nabla \rho(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{n}(\mathbf{r}) = 0, \quad \forall \mathbf{r} \in S(\Omega, \mathbf{r}), \quad \mathbf{n}(\mathbf{r}) \perp S(\Omega, \mathbf{r}) \quad (19)$$

Die auf diese Weise definierten atomaren Bassins, die jeweils einen Kern als Attraktor enthalten, stellen die zu Beginn des Kapitels erwähnten offenen Quantensubsysteme oder „Atoms in Molecules“ dar.

Die Wechselwirkung zweier solcher „topologischer Atome“ führt zur Bildung von Sattelpunkten bzw. (3, -1)-CPs zwischen den beiden Atomen (gefüllte Kreise in Abb. 3.7). Diese Punkte werden als *bindungskritische Punkte* (BCPs) bezeichnet; die beiden Trajektorien, die, von diesen ausgehend, zu den jeweiligen Atomkernen verlaufen und damit der maximalen Dichte zwischen ihnen folgen, bilden die sogenannten „atomaren Wechselwirkungspfade“ (engl.: atomic interaction lines) bzw. – bei einer Struktur im thermodynamischen Gleichgewicht – die *Bindungspfade* (engl.: bond paths, BPs), die in ihrer Gesamtheit wiederum den *molekularen Graphen* darstellen.

Unter bestimmten geometrischen Voraussetzungen können zwei weitere Arten kritischer Punkte auftreten: Der (3, +1)- oder *ringkritische Punkt* (engl.: ring critical point, RCP) sowie der (3, +3)- oder *käfigkritische Punkt* (engl.: cage critical point, CCP). Ein RCP wird beobachtet, wenn durch die Verknüpfung von Bindungspfaden ein Ring gebildet werden kann. Alle Trajektorien des RCP, der sich innerhalb dieses Rings befindet, enden dann an einem der Kerne, mit Ausnahme der einzelnen Gradientenpfade, die den RCP mit jeweils einem der beteiligten BCPs verbinden. Ein CCP, oder ein lokales Minimum von ρ , findet sich schließlich in den Bereichen von Molekülen, die komplett von Ringen umschlossen sind; alle Trajektorien enden dann an den Kernen, den BCPs oder den RCPs.

Für die Gesamtheit aller in einem isolierten Molekül oder in einem Atomcluster vorhandenen kritischen Punkte gilt die Poincaré-Hopf-Beziehung:

$$n(\text{Atomkerne}) - n(\text{BCPs}) + n(\text{RCPs}) - n(\text{CCPs}) = 1 \quad (20)$$

In einem Ensemble von Molekülen, wie z. B. in Molekülkristallen, müssen dagegen auch die Lücken zwischen den Molekülen berücksichtigt werden; hier gilt die Morse-Gleichung:^[71]

$$n(\text{Atomkerne}) - n(\text{BCPs}) + n(\text{RCPs}) - n(\text{CCPs}) = 0 \quad (21)$$

3.3.2 Zur Klassifizierung atomarer Wechselwirkungen

An den BCPs ist die Krümmung entlang der beiden Trajektorien, die den Bindungspfad bilden, stets positiv ($\lambda_3 > 0$), d. h. die Ladung ist in dieser Richtung am BCP lokal „verarmt“. Dagegen liegen alle die Trajektorien, die am BCP enden, auf der interatomaren Oberfläche S , die am BCP durch die beiden zum BP orthogonalen Eigenvektoren mit den Eigenwerten λ_1 und λ_2 definiert ist. Da λ_1 und λ_2 negativ sind, ist die Ladung am BCP somit, verglichen mit der an anderen Punkten auf S , lokal konzentriert.

Je nachdem, welche der beiden Krümmungen dominiert, läßt sich nun auf die Art der interatomaren Wechselwirkung schließen. Im Falle kovalenter Bindungen, man spricht hier auch von „*shared interactions*“, überwiegen die negativen Krümmungen λ_1 und λ_2 gegenüber λ_3 , d. h. die Ladung ist zum Bindungspfad hin (stark) konzentriert. Als Folge davon ist die Elektronendichte am BCP, $\rho(\mathbf{r}_{\text{BCP}})$, vergleichsweise groß und der Wert des Laplace-Operators, $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_{\text{BCP}})$, welcher der Summe der Eigenwerte λ_i entspricht, negativ. Der Wert von $\rho(\mathbf{r}_{\text{BCP}})$ ist dabei auch ein Maß für die Bindungsordnung und steht in einer direkten Beziehung zur Bindungslänge.^[72] Denn bei kürzeren atomaren Abständen müssen die repulsiven Kräfte zwischen den Kernen durch eine Erhöhung der elektronischen Ladungsdichte im Bindungsbereich kompensiert werden.

Liegen dagegen ionische Bindungen vor („*closed-shell interactions*“), dominiert die positive Krümmung entlang des BP und die Ladung ist in hohem Maße zu den beiden Atomkernen hin verschoben; $\rho(\mathbf{r}_{\text{BCP}})$ ist demzufolge vergleichsweise klein und $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_{\text{BCP}})$ leicht positiv.

Einen weiteren wichtigen Parameter stellt die *Bindungselliptizität* ϵ dar, die sich aus den beiden negativen Krümmungen λ_1 und λ_2 wie folgt ergibt:

$$\epsilon = \lambda_1/\lambda_2 - 1 \quad (22)$$

Sie ist ein Gradmesser für die Asymmetrie einer chemischen Bindung, bezogen auf ihren Querschnitt, und damit für ihren π -Charakter bzw. das Ausmaß der elektronischen Konjugation. Im Falle zylindersymmetrischer (z. B. σ -)Bindungen ist ϵ gleich Null ($\lambda_1 = \lambda_2$), mit zunehmendem π -Anteil ($|\lambda_1| > |\lambda_2|$) jedoch deutlich von Null verschieden. So nimmt zum

Beispiel in der Reihe Ethan, Benzol, Ethen der Wert von ε am BCP von 0,0 über 0,23 auf 0,45 zu.^[72a]

In den Abschnitten 4 und 5 wird gezeigt, daß es Sinn macht, die Bindungselliptizität nicht nur ausschließlich am BCP, sondern stattdessen entlang des gesamten Bindungspfades zu bestimmen. Denn dadurch wird es möglich, auch schwache elektronische Einflüsse in unmittelbarer Umgebung der Atome auszumachen sowie Delokalisierungsphänomene zu analysieren.

Schließlich lassen sich auch aus der Form des Bindungspfades wichtige Rückschlüsse, z. B. auf die Stärke der Bindung, ziehen. Denn der BP entspricht keineswegs immer einer direkten Verbindungslinie zwischen zwei Atomen, sondern ist oftmals (leicht) gekrümmt. Dies kann als Indikator für das Vorliegen von Spannung innerhalb der Bindung aufgefaßt werden, in der die repulsiven Kräfte zwischen den Kernen der Bindungspartner durch die Verteilung der elektronischen Ladung nicht vollständig kompensiert werden können.^[73, 72b]

3.3.3 Der Laplace-Operator der Elektronendichte

Eine wichtige Funktion innerhalb der AIM-Theorie nimmt der Laplace-Operator der Elektronendichte, $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$, ein, der am Ort \mathbf{r} der Spur der Hesse-Matrix entspricht:

$$\nabla^2 \rho(\mathbf{r}) = \frac{\partial^2}{\partial x^2} \rho(\mathbf{r}) + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \rho(\mathbf{r}) + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \rho(\mathbf{r}) \quad (23)$$

Über das lokale Virial-Theorem besteht zudem folgender Zusammenhang mit der elektronischen kinetischen Energiedichte, $G(\mathbf{r})$, und der potentiellen Energiedichte des Elektrons, $V(\mathbf{r})$ (mit der Elektronenmasse m):^[74]

$$2 G(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r}) = \frac{1}{m} \left(\frac{\hbar}{4\pi} \right)^2 \nabla^2 \rho(\mathbf{r}) \quad (24)$$

An Stellen, an denen die potentielle oder die kinetische Energie die Gesamtelektronendichte, $H(\mathbf{r})$, dominiert, wird also eine lokale Konzentrierung ($\nabla^2\rho(\mathbf{r}) < 0$) bzw. „Verarmung“ ($\nabla^2\rho(\mathbf{r}) > 0$) der Elektronendichte beobachtet. Wie in Abschnitt 3.3.2 erwähnt, lassen sich damit – durch Analyse von $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ am BCP – die kovalenten von den eher

ionischen Wechselwirkungen abgrenzen, wobei im letztgenannten Fall auch nicht-kovalente dative Bindungen oder van der Waals-Wechselwirkungen in Frage kommen.^[72b]

Für eine sichere Unterscheidung ist nach Cremer und Kraka aber auch eine Betrachtung der energetischen Größen am BCP erforderlich. Für eine kovalente Bindung sollte demnach $H(\mathbf{r})$ kleiner als Null und zugleich der Quotient $G(\mathbf{r}) / \rho(\mathbf{r})$ kleiner als eins sein.^[75]

Die graphische Darstellung des Laplace-Operators der Elektronendichte läßt darüber hinaus die Schalenstruktur der Atome hervortreten, da die einzelnen Schalen durch Bereiche mit $\nabla^2\rho(\mathbf{r}) > 0$ voneinander abgegrenzt sind (vgl. Abb. 3.8).^[72a, 73, 76] In der Valenzschale werden dabei durch die Ausbildung von Bindungen, bindende wie nicht-bindende Maxima geformt, die in Anzahl, Position und Größe den lokalisierten Elektronenpaaren des VSEPR (engl.: valence shell electron pair repulsion)-Modells entsprechen.^[77]

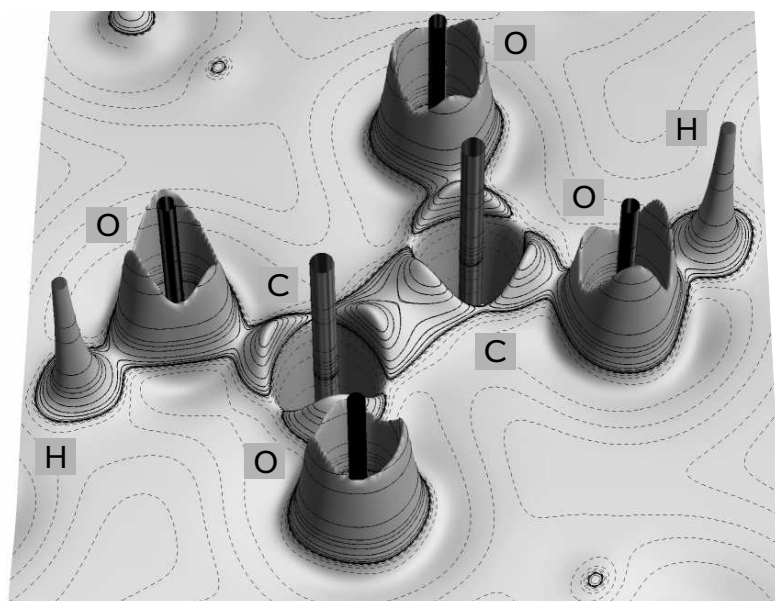


Abbildung 3.8: Reliefdarstellung des negativen Laplace-Operators der Elektronendichte in der Molekülebene der Oxalsäure, in der die Schalenstruktur der Atome und die Polarisierung der Valenzelektronendichte deutlich wird.^[68]

Diese können außerdem dazu benutzt werden, die gegenseitige Orientierung zweier Reaktanden in einer Lewis-Säure-Base-Reaktion vorherzusagen, denn hier fungieren Ladungskonzentrationen und -verarmungen offenbar als Komplementäre, die sich – analog zu

dem aus der Enzymchemie bekannten „Schlüssel-Schloß-Prinzip – in entsprechender Orientierung zueinander anordnen.^[72b] Eine ähnliche Beobachtung konnte kürzlich auch in der Kristallstruktur des Tetraschwefeltetranitrids für die gegenseitige Anordnung zweier S_4N_4 -Moleküle in den dimeren Einheiten – den Hauptbestandteilen der kristallinen Packung – gemacht werden.^[78] Da derartige intermolekulare Wechselwirkungen die dominierenden Kräfte für die molekulare Erkennung in Festkörpern darstellen, bietet eine Analyse des Laplace-Operators der Elektronendichte somit eventuell auch eine neue Grundlage für die interdisziplinäre Forschung im Bereich des „Crystal Engineering“ oder des „Cooperative Selfassembly“.

4 Die Elektronendelokalisierung und die agostische Bindung in Alkylolithium-Komplexen

Die Delokalisierung von Elektronen und die damit einhergehende energetische Stabilisierung ist ein wesentliches Merkmal des Molekülorbital-Ansatzes.^[79] Im Jahre 1932 führte Pauling erstmals das Resonanzkonzept in der Valenzbindungs-(VB-)Theorie ein, um damit die Stabilisierung in π -konjugierten, organischen Systemen zu erklären^[80, 81] – ein Ansatz, der von Wheland und anderen später weiterentwickelt wurde.^[82] Etwa um die gleiche Zeit stellte Mulliken sein Konzept der *Hyperkonjugation* vor, bei der eine Stabilisierung durch eine $\sigma \rightarrow \pi^*$ -Delokalisierung erreicht wird.^[83] Roberts schlug einige Jahre später die Einbeziehung auch der $\pi \rightarrow \sigma^*$ -Delokalisierung in einer *negativen* (anionischen) *Hyperkonjugation* vor,^[84] die in der Folge auch als „anomerer Effekt“ bekannt wurde.^[85]

Trotz langanhaltender Kontroversen über seine wahre Natur ist inzwischen unbestritten, daß dieser Effekt wichtige energetische und geometrische Konsequenzen impliziert.^[86] Vor allem in der Organischen Chemie wird das Prinzip der Hyperkonjugation häufig angeführt, um verschiedene stereoelektronische Effekte in der Struktur und in der Reaktivität organischer Verbindungen zu erklären.^[87] So konnte erst kürzlich gezeigt werden, daß es weitestgehend die Hyperkonjugation und nicht die Repulsion aus sterischen Gründen ist, welche die Konformation in einfachen organischen Molekülen, wie z. B. Ethan, bestimmt.^[88]

Trotz der relativen Einfachheit des Konzepts hat es sich jedoch als außerordentlich schwer erwiesen, das Ausmaß einer hyperkonjugativen Delokalisierung auf der Grundlage experimenteller Observablen quantitativ zu bestimmen. Denn obgleich ihre geometrischen Auswirkungen in präzisen Strukturstudien beobachtet werden können, ist es ungleich schwerer, auch die begleitenden Änderungen in der elektronischen Struktur im Experiment zu verfolgen.

Hierzu bietet sich nun die im vorangegangenen Abschnitt vorgestellte AIM-Theorie an. Denn nach Bader und Cremer besteht ein direkter Zusammenhang zwischen konjugativer Wechselwirkung und Elliptizität (ϵ) einer Bindung;^[72b, 73] außerdem sollte sich die Hyperkonjugation auch auf die Bindungsordnung (n) auswirken, die aus der Elektronendichte am bindungskritischen Punkt (BCP) ermittelt werden kann (vgl. Abschnitt 3.3.2):^[73] C–C-Bindungen mit $n > 1$ sowie $\epsilon > 0$ könnten demnach einen Hinweis auf hyperkonjugative

Wechselwirkungen geben. Doch für einen tatsächlichen, experimentellen Nachweis des Ladungstransfers eines carbanionischen, freien Elektronenpaares auf eine elektronegative Gruppe bzw. die Ladungsdelokalisierung aufgrund von negativer Hyperkonjugation reicht dies noch nicht aus. Hierzu sollten ergänzend auch die atomaren Ladungen,^[11] etwaige Ladungskonzentrationen in der Valenzschale^[89] oder atomare Dipol- oder Quadrupol-Polarisierungen^[90] analysiert werden, die ebenfalls im Experiment zugänglich sind und Kriterien darstellen, die auf der Verteilung der Ladungsdichte, also einer beobachtbaren Eigenschaft, beruhen.

Im ersten Teil dieses Kapitels wird zunächst die theoretische Ladungsdichteverteilung im Ethyl-Liganden und in einigen verwandten, einfachen Modellsystemen untersucht, die mit Hilfe der Methoden der Dichtefunktional-Theorie (engl.: *density functional theory*, DFT) bestimmt wurde. Ein besonderes Augenmerk wird dabei auf die Ladungskonzentrationen in der Valenzschale der α - und β -ständigen Atome des Alkylfragments gelegt und hier vor allem darauf, wie sich diese mit dem Grad der Delokalisierung vom α - zum β -Atom ändern. Gleichzeitig wird die Analyse des Elliptizitätsprofils, also des Verlaufs von ε über den *gesamten* Bindungspfad, als eine neue Methode zur Charakterisierung der Art und des Ausmaßes der Delokalisierung durch Hyperkonjugation eingeführt.

Im Anschluß daran wird untersucht, ob sich die erarbeiteten Konzepte auch auf den Bereich der Alkylolithium-Verbindungen ausweiten lassen bzw. wie sich die Koordination von Lithium auf die elektronische Struktur dieser Systeme auswirkt.

Lithiumorganische Verbindungen stellen seit ihrer Entdeckung eine besondere Herausforderung für chemische Struktur- und Bindungstheorien dar^[91] und weisen zudem einige Ähnlichkeiten – chemischer und struktureller Art – mit ihren Übergangsmetall-Analoga auf. So wurde bereits im Jahr 1950 die β -H-Eliminierung in Alkylolithium-Komplexen in der Gruppe um Ziegler^[92] untersucht und 1974 – ein Jahrzehnt vor der Einführung des Konzepts der agostischen Bindung (vgl. Abschnitt 2.1) – von Stucky et al. über kurze Li \cdots H-C-Kontakte in kristallinem Cyclohexyllithium berichtet.^[93] Kaufmann et al.^[94] führten dafür schließlich einige Jahre später die Bezeichnung der Li \cdots H-agostischen Wechselwirkung ein und wie Braga kürzlich mittels einer Recherche in der Cambridge-Strukturdatenbank (engl.: *Cambridge Structural Database*, CSD) zeigen konnte, sind inzwischen mehr als hundert

Verbindungen bekannt, in denen Li...H-Abstände beobachtet werden, die kleiner als 2,20 Å sind.^[95]

Mit dem dimeren Lithium-Komplex $\{2-(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CLiC}_5\text{H}_4\text{N}\}_2$ (**28**) wird im abschließenden Teil dieses Kapitels ein typischer Vertreter eines solchen Strukturtyps, für den Li...H-agostische Wechselwirkungen vermutet werden, auf der Basis des AIM-Ansatzes untersucht. Dabei wird sowohl die theoretische wie auch die experimentelle Ladungsdichte analysiert, welche mittels einer kombinierten Röntgen- und Neutronenbeugungsstudie und anschließender Multipolverfeinerung erhalten werden konnte. Derartige Systeme sind vor allem deshalb interessant, weil sie dem klassischen Modell der agostischen Bindung von Brookhart und Green widersprechen (vgl. Abschnitt 2.3.2), welches d-Akzeptororbitale am Metall fordert, und damit gegebenenfalls eine Neudefinition dieses Bindungskonzepts erforderlich machen. Im folgenden wird gezeigt, daß dabei die Delokalisierung von Elektronen eine entscheidende Rolle spielt.

4.1 Die Ladungsverteilung innerhalb des Ethylliganden

Vor der Analyse der Bindungssituation in Alkyl-Lithium-Komplexen soll hier zunächst die Ladungsdichteverteilung innerhalb des Ethyl-Liganden und verwandter organischer Struktureinheiten untersucht werden. In Abbildung 4.1a ist hierzu zunächst eine Reliefdarstellung der Laplace-Funktion $L(\mathbf{r})$, der Funktion der negativen Werte des Laplace-Operators ($L(\mathbf{r}) = -\nabla^2\rho(\mathbf{r})$), für die theoretische Ladungsdichte in einer der drei symmetrieäquivalenten H-C-C-H-Ebenen von Ethan, C_2H_6 (**29**), gezeigt. Positive Werte von $L(\mathbf{r})$ kennzeichnen Bereiche, in denen die Ladungsdichte von **29** lokal konzentriert ist, negative Werte weisen auf lokale „Verarmungen“ von $\rho(\mathbf{r})$ hin (vgl. Abschnitt 3.3.3).

Man erkennt, daß die L -Schale der beiden Kohlenstoffatome, die sogenannte „*valence shell charge concentration*“ (valence shell CC, VSCC), erheblich verformt ist und lokale Maxima und Minima aufweist. Die beiden Maxima oder (3, -3)-kritischen Punkte (vgl. Abschnitt 3.3.1) liegen dabei auf den Bindungspfaden der C–H- bzw. der C–C-Bindung und werden deshalb im weiteren Verlauf als *bindende Ladungskonzentrationen* oder bindende CCs (engl. für: *charge concentrations*) bezeichnet. Insgesamt existieren für jedes Kohlenstoffatom vier derartige CCs – drei entlang der drei C–H-Bindungen und eine in

Richtung der C–C-Bindung; ihre relativen Positionen sind in Abbildung 4.1b dargestellt. Der Wert von $L(\mathbf{r})$ für CC(2), $20,0 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$, stellt im folgenden die Richtgröße für die bindende CC einer symmetrischen C–C-Einfachbindung dar.

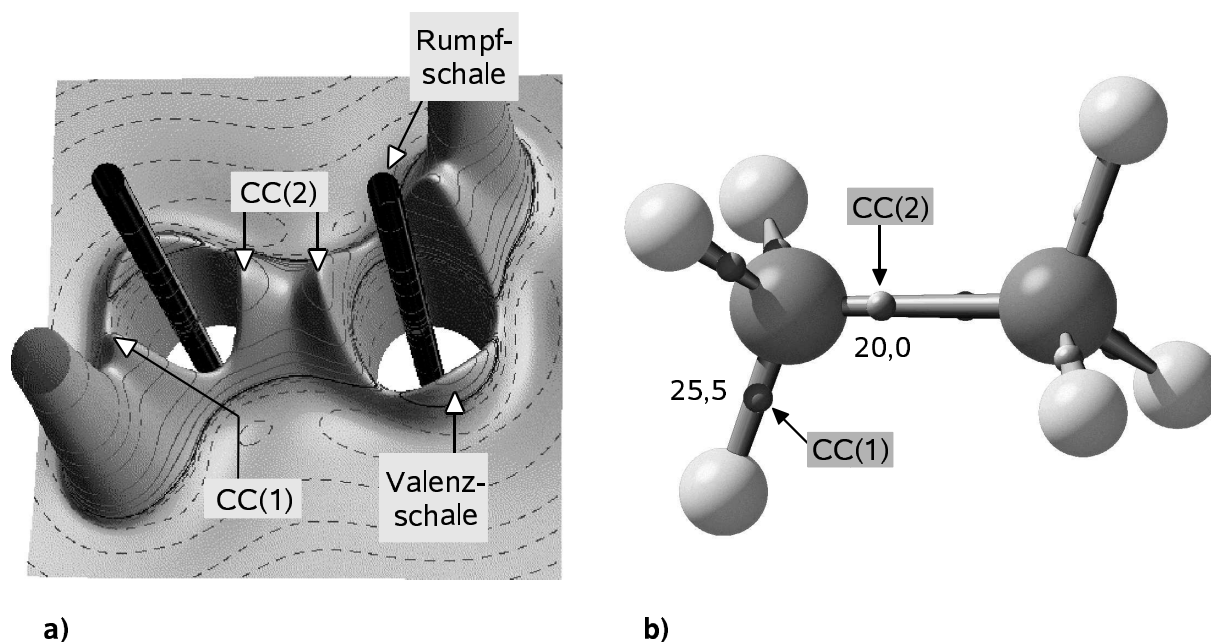


Abbildung 4.1: **a)** Reliefdarstellung der theoretischen Laplace-Funktion $L(\mathbf{r})$ in der H-C-C-H-Ebene von Ethan (**29**); Konturlinien wurden standardmäßig für die Werte $\pm 2,0 \cdot 10^n$, $\pm 4,0 \cdot 10^n$, $\pm 8,0 \cdot 10^n$ mit $n = 0, 3, \pm 2, \pm 1$ sowie für 15, 25, 84, 105, 240, 280 und $350 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$ eingezeichnet; die Konturlinien für 80, 200 und $400 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$ wurden aus Übersichtsgründen weggelassen; positive und negative Werte sind mittels durchgezogener bzw. gestrichelter Linien dargestellt; **b)** Moleküldarstellung von **29**, aus der die räumliche Anordnung der CCs hervorgeht (Werte von $L(\mathbf{r})$ in $\text{e}\text{\AA}^{-5}$).

Betrachtet man nun das carbanionische System $[\text{C}_2\text{H}_5]^-$ (**30**), so wird in der Ladungsdichte eine deutliche Asymmetrie entlang der C–C-Bindung sichtbar, die sich in der unterschiedlichen Größe von CC(2) und CC(2') ($14,0$ bzw. $23,0 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$, vgl. Abb. 4.2a, b) widerspiegelt. CC(1), welche im Fall von **29** eine C–H-Bindung charakterisierte, stellt nun eine nicht-bindende CC mit einem Wert von $L(\mathbf{r}) = 22,0 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$ dar. Dieser dient im folgenden als Orientierungswert für die Ladungskonzentration des freien Elektronenpaares eines nicht-koordinierten Carbanions.

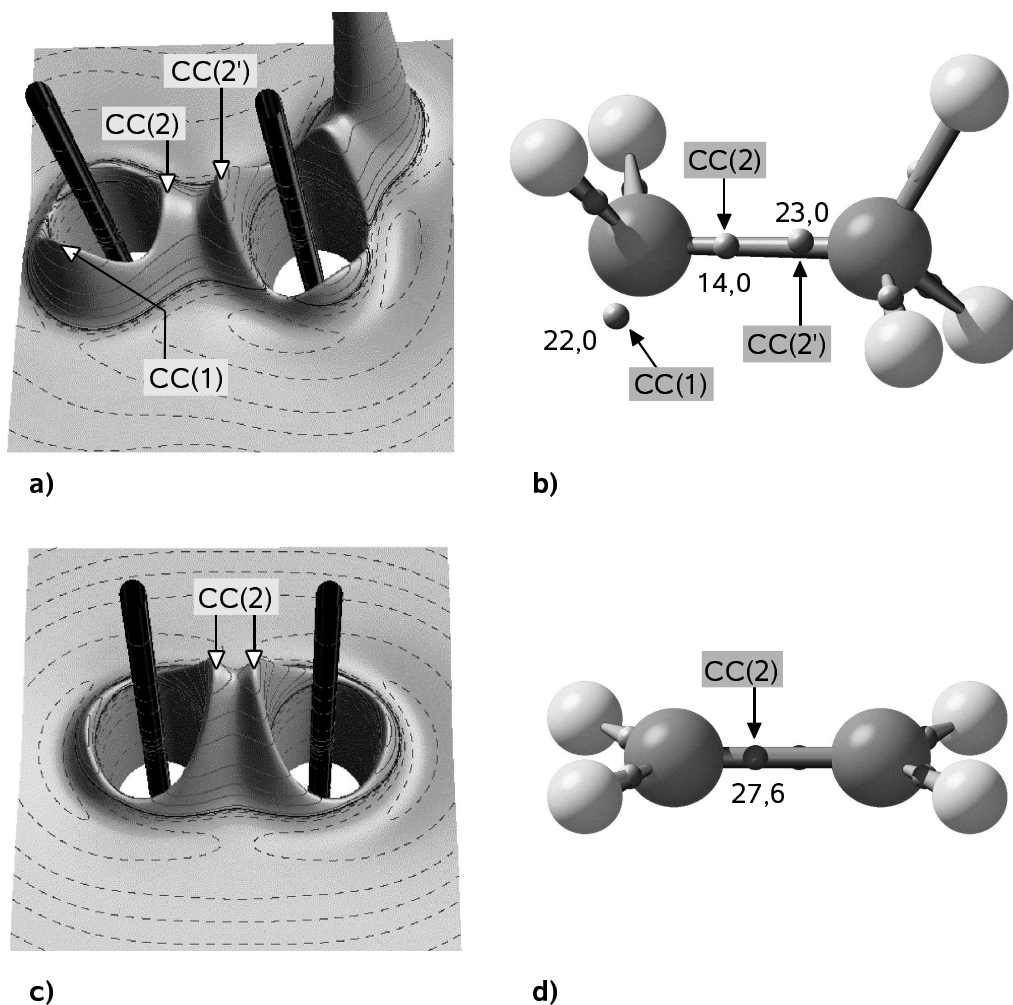


Abbildung 4.2: a), c) Reliefdarstellung der theoretischen Laplace-Funktion $L(\mathbf{r})$ in der $C_\alpha-C_\beta-H$ -Ebene des Ethyl-Anions (30) bzw. der σ_v -Ebene des Ethens (31); für die Konturlinien gilt das in Abb. 4.1 gesagte; b), d) Moleküldarstellung von 30 bzw. 31, aus der die räumliche Anordnung der CCs hervorgeht (Werte von $L(\mathbf{r})$ in $e\text{\AA}^{-5}$).

Als Prototyp einer symmetrischen C=C-Doppelbindung ist in Abbildung 4.2c schließlich noch die Ladungsdichte des Ethens, C_2H_4 (31), gezeigt, bei der an jedem Kohlenstoffatom nur jeweils drei CCs in der Molekülebene ausgebildet werden (vgl. Abb. 4.2d). Die beiden verschiedenen Arten von Kohlenstoffatomen in 29 (sp^3 -hybridisiert) und 31 (sp^2 -hybridisiert) können also mit Hilfe der Topologie von $\rho(\mathbf{r})$ deutlich voneinander unterschieden werden.

Auf der Grundlage der hier beschriebenen charakteristischen Merkmale wird nun im folgenden die elektronische Natur einer Reihe von Systemen genauer analysiert; den Anfang macht im nächsten Abschnitt der β -substituierte Alkyl-Ligand $[CH_2SiH_3]^-$ (32).

4.2 Die Stabilisierung des Ethyl-Liganden durch negative Hyperkonjugation

In Abbildung 4.3a-c sind die HOMOs von C_2H_6 (**29**), $[C_2H_5]^-$ (**30**) sowie $[CH_2SiH_3]^-$ (**32**) dargestellt.

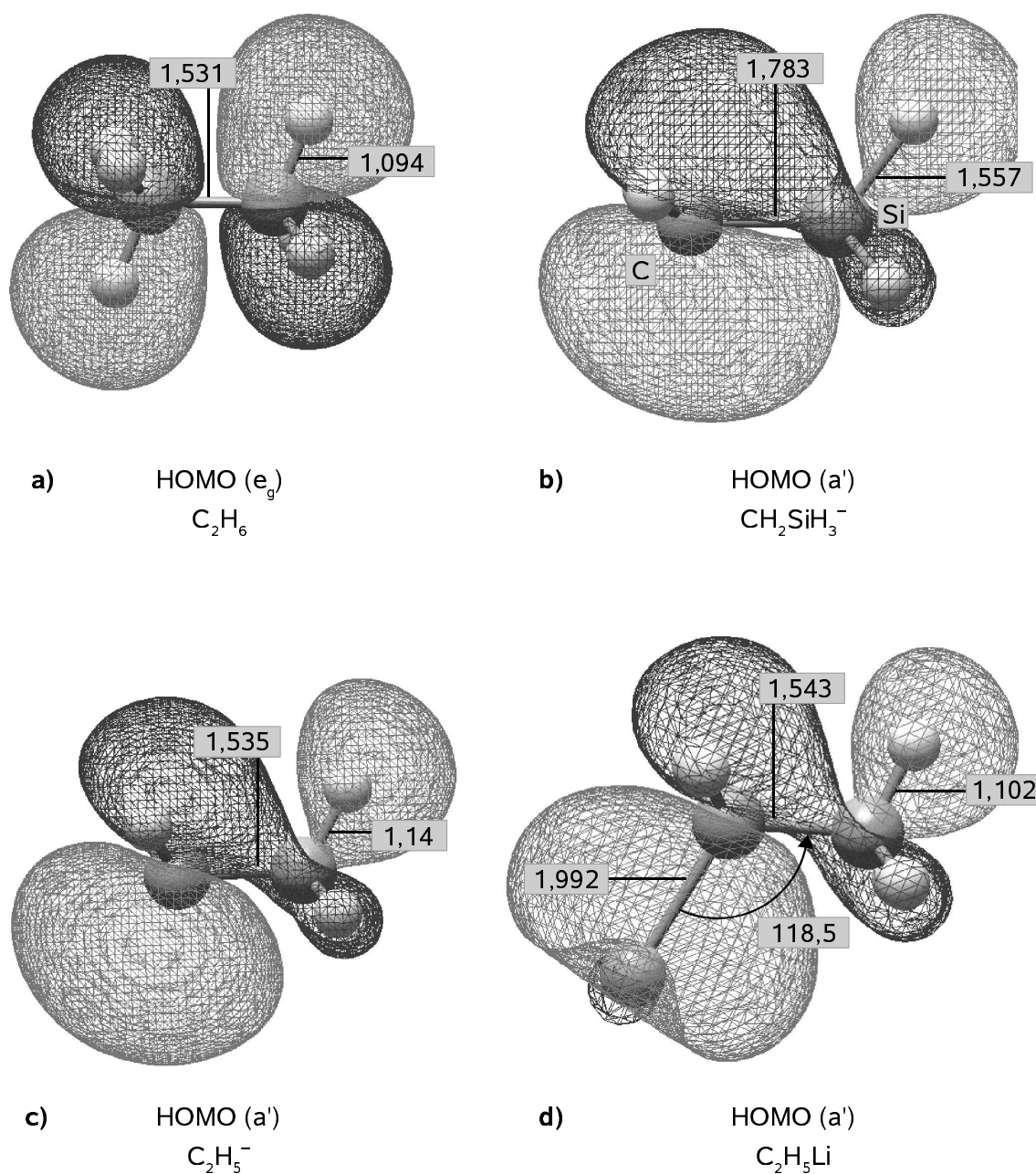


Abbildung 4.3: Darstellung der HOMOs von a) C_2H_6 (**29**), b) $[CH_2SiH_3]^-$ (**32**), c) $[CH_2CH_3]^-$ (**30**) sowie d) $LiCH_2CH_3$ (**33**); die genannten Abstände sind in Å, Winkel in ° angegeben.

Das HOMO von **29** erweist sich dabei als C–H-bindend, aber C–C-antibindend und wird deshalb auch als das π_z^* -Orbital des Ethans (oder auch des Ethylliganden) bezeichnet. Dieser im Ethan noch klar antibindende Charakter des HOMO ist bereits im Ethyl-Anion deutlich weniger ausgeprägt und zeigt im Falle des Modellsystems $[\text{CH}_2\text{SiH}_3]^-$ erste Anzeichen für einen π -Charakter der C–Si-Bindung. Dies kann auf eine Stabilisierung des $[\text{CH}_2\text{SiH}_3]^-$ -Anions aufgrund von negativer Hyperkonjugation zurückgeführt werden.^[86, 96]

Nach der MO-Formulierung von Schleyer et al. umfaßt die negative Hyperkonjugation die Wechselwirkung desjenigen Orbitals des Anions, welches das freie Elektronenpaar enthält (p), mit dem besetzten π_{XY} - sowie dem freien π_{XY}^* -Orbital (vgl. Abb. 4.4).^[86]

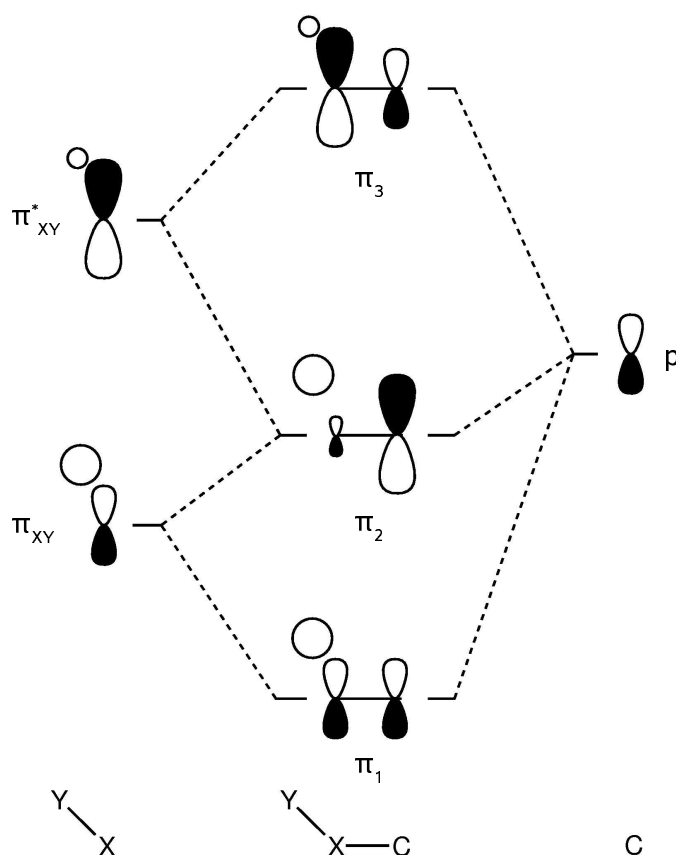


Abbildung 4.4: MO-Schema der negativen Hyperkonjugation nach Schleyer et al.^[86]

Für das Ethyl-Anion **30** wird angenommen, daß die Wechselwirkung $\pi_{\text{CH}}^*-\text{p}(\text{C}_\alpha)$ vergleichsweise schwach ist und stattdessen die destabilisierende Vierelektronen- $\pi_{\text{CH}}-\text{p}(\text{C}_\alpha)$ -Wechselwirkung dominiert: aus diesem Grunde wird das Ethyl-Anion auch als weniger stabil,

als das Methyl-Anion, angesehen.^[86] Die Situation kehrt sich jedoch um, wenn Y ein elektronegatives Element ist. In diesem Fall ist die Wechselwirkung $\pi_{XY}^* - p(C_\alpha)$ groß und im Extremfall, für Y = F, wird durch die negative Hyperkonjugation ein vollständiger Ladungstransfer auf den Fluorid-Liganden und damit ein Bruch der Bindung vollzogen. Erfolgreiche Strategien zur Stabilisierung von Carbanionen basieren deshalb auf der Einführung von Substituenten der dritten Periode in α -Position, die Carbanionen effektiver, als ihre Homologen der zweiten Periode, zu stabilisieren vermögen. Hierzu werden oft Silylgruppen eingesetzt, da diese, ausgestattet mit dem polarisierbaren und elektropositiven Siliciumatom, niedrig-liegende σ^* -Orbitale bereitstellen, welche die negative Hyperkonjugation fördern können.^[97]

Daß sich das Ausmaß der negativen Hyperkonjugation quantitativ aus dem Laplace-Operator der Ladungsdichte eines Moleküls ableiten läßt, zeigt in Abbildung 4.5a die Konturliniendarstellung von $L(\mathbf{r})$ in der C_α -Si-H'-Ebene von $[CH_2SiH_3]^-$ (**32**); mit „'“ wird dabei spezifiziert, daß das entsprechende Atom in der molekularen Spiegelebene liegt („''“ kennzeichnet dagegen im folgenden Atome, die außerhalb der Symmetrieebene liegen). Die Ladungskonzentration $CC(1)$ am α -Kohlenstoffatom ist dort mit $15,5 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$, verglichen mit der CC des Ethyl-Anions ($22,0 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$, vgl. Abb. 4.2a, b), deutlich vermindert. Eine solche Ladungsverarmung im Bereich des freien Elektronenpaares des Carbanions weist auf eine Ladungsumverteilung in der Valenzschale von C_α und damit auf eine mögliche Delokalisierung von Elektronen über die in der negativen Hyperkonjugation involvierte C_α -Si-H'-Einheit hin. Denn obwohl die negative Hyperkonjugation als eine Wechselwirkung zwischen Orbitalen definiert ist, können Ladungstransfer und atomare Polarisierungen als Konsequenz der Delokalisierung betrachtet werden.^[86]

Eine solche Interpretation wird auch durch die strukturellen Parameter von **32** gestützt: Denn die Si-H'-Bindung in *anti*-Stellung zum freien Elektronenpaar ist deutlich aufgeweitet ($1,557 \text{ \AA}$) und die C-Si-Bindung signifikant kürzer ($1,783 \text{ \AA}$), verglichen mit den entsprechenden Werten in CH_3SiH_3 (**34**, $1,488$ bzw. $1,885 \text{ \AA}$).[†]

† Vergleichbare Werte konnten bereits früher (vgl. Ref. [96]) erhalten werden. Aus Konsistenzgründen werden die hier beschriebenen anionischen Modellsysteme allerdings auf der Grundlage des Basissatzes 6-311G(d,p) diskutiert, wenngleich diffuse Funktionen zur adäquaten Beschreibung carbanionischer Systeme verwendet werden sollten. Allerdings ändern sich weder

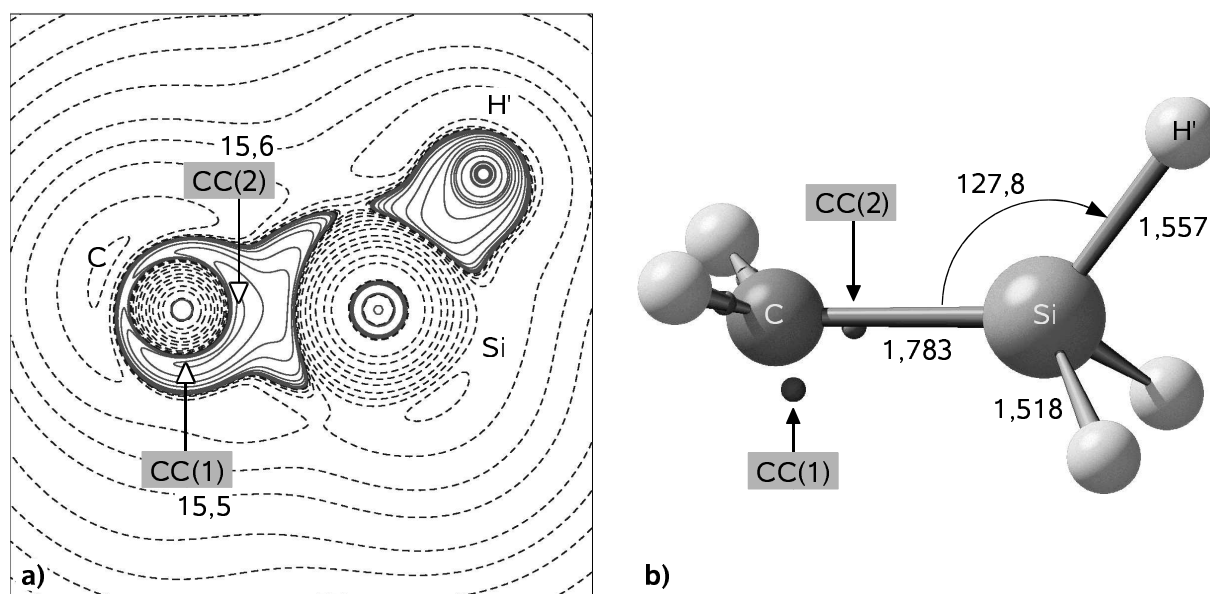


Abbildung 4.5: a) Konturliniendarstellung des negativen, theoretischen Laplace-Operators der Ladungsdichte, $L(\mathbf{r})$, in der C_α -Si-H'-Ebene von $[CH_2SiH_3]^-$ (32); für die Werte der Konturlinien gilt das in Abb. 4.1 gesagte; durchgezogene/gestrichelte Linien entsprechen positiven/negativen Werten von $L(\mathbf{r})$; b) Moleküldarstellung von 32, welche ausgewählte geometrische Parameter (Abstände in Å, Winkel in °) sowie die räumliche Anordnung der CCs zeigt (Werte von $L(\mathbf{r})$ sind dabei in $e\text{Å}^{-5}$ angegeben).

Die beiden Si-H'-Bindungen (1,518 Å) werden dagegen weniger stark beeinflusst, was auf die Abhängigkeit der Wechselwirkung zwischen π_{XY}^* - und carbanionischem p-Orbital von dem Torsionswinkel (τ) hinweist: Für $\tau = 0$ und 180° ist der Effekt der Hyperkonjugation maximal, während er bei $\tau = 90^\circ$ bis auf Null zurückgeht.^[86, 98]

Im Ethyl-Anion (30) ist die entsprechende C-H'-Bindung, verglichen mit der Standard-C-H-Bindung in Ethan (29), nur leicht, um 0,04 Å, aufgeweitet, was eine Folge der nur schwachen π_{CH}^* -p(C_α)-Wechselwirkung ist und darauf hindeutet, daß eine negative Hyperkonjugation in diesem Fall nicht strukturbestimmend ist. Allerdings stellt 30 das einzige der hier beschriebenen Systeme dar, für das eine starke Abhängigkeit der geometrischen und der Ladungsdichteparameter von der Wahl des Basissatzes existiert. So wird auf dem theoretischen Niveau B3LYP/6-311++G(3df,3pd) eine leicht kürzere C-C-Bindung als in 29

die topologischen noch die geometrischen Merkmale signifikant, wenn diffuse Funktionen bzw. flexiblere Basissätze zur Anwendung kommen (vgl. Experimenteller Teil, in dem die Resultate mit verschiedenen Basissatz-Kombinationen aufgeführt sind).

(1,525 gegenüber 1,531 Å) und ein deutlich reduzierter Wert für CC(1) ($17,0 \text{ eÅ}^{-5}$) beobachtet. Dies zeigt, daß auch in **30** eine negative Hyperkonjugation vorherrscht, diese aber nur durch die Verwendung äußerst diffuser und flexibler Basissätze sichtbar gemacht werden kann.

4.3 Die Koordination des Ethyl-Liganden an Lithium

In diesem Abschnitt wird nun anhand des einfachen Modellsystems LiCH_2CH_3 (**33**) untersucht, wie sich die Ladungsverteilung des Anions durch Koordination an ein Li-Kation ändert.

Die für das Ethyl-Anion (**30**) beobachtete, signifikante Asymmetrie in der C–C-Bindung zeigt sich auch bei **33** mit Werten von $16,3 \text{ eÅ}^{-5}$ für CC(2) sowie $20,4 \text{ eÅ}^{-5}$ für CC(2') (vgl. Abb. 4.6a, b). Darüber hinaus ist CC(1) ($L(\mathbf{r}) = 18,9 \text{ eÅ}^{-5}$), welche im Fall von **30** das anionische freie Elektronenpaar charakterisiert, durch die Ausbildung einer Li–C-Bindung in **33** signifikant reduziert und zudem deutlich in Richtung des Lithiumatoms deformiert, was mit einer Polarisierung von CC(1) durch das stark Lewis-acide Metallzentrum erklärt werden kann.

Die berechnete Li–C-Bindungslänge von $1,992 \text{ Å}$ stimmt sehr gut mit dem kürzlich in der Gasphase für LiCH_3 bestimmten Wert ($1,959 \text{ Å}$) überein;^[99] der Li-C-C-Winkel von $118,5^\circ$ weist auf eine Verzerrung am α -Kohlenstoffatom hin. Größere C-C-X-Winkel werden generell immer dann beobachtet, wenn X einen elektropositiven Substituenten darstellt, der – aufgrund des dann größeren carbanionischen Charakters – eine eher pyramidale Struktur an C_α induziert.^[100] Ähnlich große M-C-C-Winkel konnten z. B. auch in Komplexen der frühen Übergangsmetalle, wie in EtTiCl_3 ($\angle(\text{Ti-C-C}) = 116,6(11)^\circ$) (**26**), gefunden werden.^[101]

Die topologischen Merkmale von $\rho(\mathbf{r})$ zeigen, daß die Li–C-Bindung in **33** als überwiegend ionisch betrachtet werden kann – die Ladungsdichte am BCP ist vergleichsweise gering ($\rho(\mathbf{r}_{\text{BCP}}) = 0,150(2) \text{ eÅ}^{-3}$), der Wert der Laplace-Funktion mit $L(\mathbf{r}_{\text{BCP}}) = -4,90 \text{ eÅ}^{-5}$ eindeutig negativ und auch die energetischen Kriterien ($H(\mathbf{r}_{\text{BCP}}) = G(\mathbf{r}_{\text{BCP}}) + V(\mathbf{r}_{\text{BCP}}) = 0,007$; $G(\mathbf{r}_{\text{BCP}}) / \rho(\mathbf{r}_{\text{BCP}}) = 1,17$) sprechen für eine solche Interpretation (vgl. Abschnitt 3.3.2).[‡] Der

[‡]Die wahre Natur der Li–C-Bindung wird in der Literatur immer noch kontrovers diskutiert. So wurde z. B. auf der Basis von Populationsanalysen in monomerem LiCH_3 ein zu 88% ionischer Charakter postuliert (vgl. Ref. [94]), wohingegen eine spätere Berücksichtigung von Hirshfeld-

reduzierte Wert von CC(1) und die damit verbundene lokale Abnahme der Elektronendichte steht im Einklang mit einer Polarisierung des freien Elektronenpaares in Richtung des koordinierten Metalls.

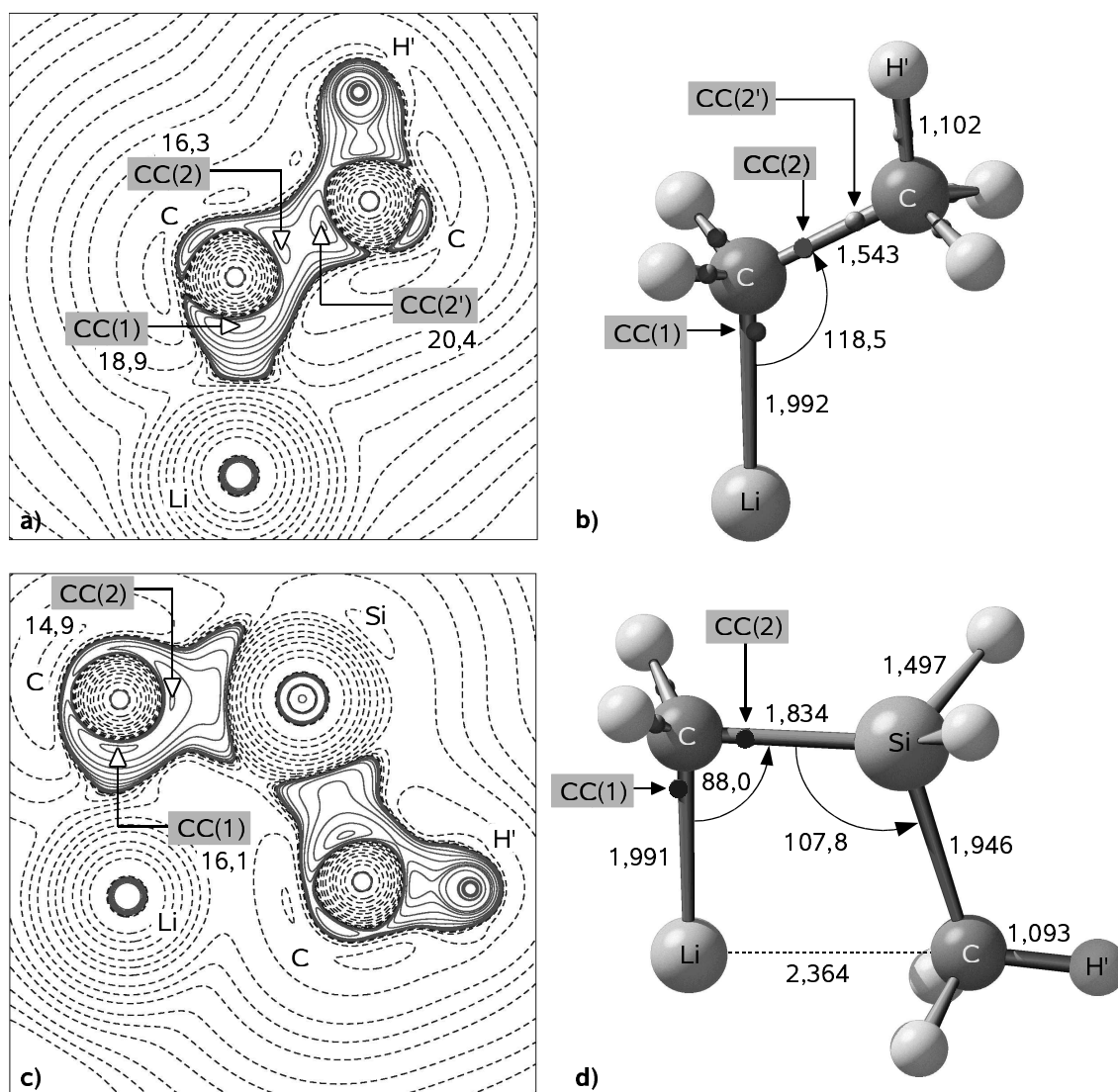


Abbildung 4.6: Konturliniendarstellung des negativen, theoretischen Laplace-Operators der Ladungsdichte, $L(\mathbf{r})$, in der C_α - X_β - H' -Ebene ($X = C, Si$) von **a)** $LiCH_2CH_3$ (**33**) sowie **c)** $LiCH_2SiH_2CH_3$ (**35**); für die Konturlinien gilt das in Abb. 4.1 gesagte; durchgezogene/gestrichelte Linien entsprechen positiven/negativen Werten von $L(\mathbf{r})$; **b), d)** Moleküldarstellung von **33** bzw. **35**, welche ausgewählte geometrische Parameter (Abstände in Å, Winkel in °) sowie die räumliche Anordnung der CCs zeigt (Werte von $L(\mathbf{r})$ sind dabei in $e\text{Å}^{-5}$ angegeben).

Ladungen eine Ionizität von lediglich 50% ergab (F. M. Bickelhaupt, N. J. R. van Eikema Hommes, C. F. Guerra, E. J. Baerends, *Organometallics* **1996**, *15*, 2923-2931).

Darüber hinaus besteht jedoch noch ein weiterer Unterschied zwischen dem Ethyl-Anion **30** und dem Lithium-Komplex **33**. So wurde für **30** gezeigt, daß die C_β - $H_{\beta'}$ -Bindung dort um etwa $0,04 \text{ \AA}$ aufgeweitet ist und damit auf eine schwache Stabilisierung durch Hyperkonjugation hindeutet. Im Falle von **33** wird jedoch mit $1,10 \text{ \AA}$ eine normale C_β - $H_{\beta'}$ - sowie eine leicht verlängerte C-C-Bindung ($1,543 \text{ \AA}$) beobachtet – beides Indizien für einen typischen carbanionischen Komplex *ohne* signifikante Hyperkonjugation. Hier ist demnach ein neues, ebenfalls auf der Ladungsdichte basierendes Kriterium nötig, mit dem eindeutig zwischen der Ladungspolarisierung auf der einen und einer hyperkonjugativen Wechselwirkung auf der anderen Seite unterschieden werden kann.

Hierzu bietet sich die Bindungselliptizität ε an (vgl. Abschnitt 3.3.2), und zwar insbesondere dann, wenn sie entlang des *gesamten* C_α - X_β ($X = C, Si$)-Bindungspfades (BPs) verfolgt wird und damit als sensibler Gradmesser für Verzerrungen der Elektronendichte dienen kann. Gemäß ihrer mathematischen Definition (vgl. Abschnitt 3.3.2 sowie Abb. 4.7) weisen Werte für ε , die größer sind, als Null, auf einen partiellen π -Charakter der entsprechenden Bindung bzw. eine elektronische Verzerrung hin, mit der die σ -Symmetrie entlang des Bindungspfades gebrochen wird. In Abbildung 4.7 ist hierfür als klassisches Beispiel das Elliptizitätsprofil der C-C-Bindung in Ethen (**31**) gezeigt, das – im Gegensatz zu einer typischen σ -Bindung (wie in C_2H_6), für die ε entlang des gesamten BP Null ist – im Bereich um den BCP einen glockenförmigen Verlauf aufweist.

Komplizierter wird die Situation, wenn man zu den carbanionischen Systemen $[CH_2CH_3]^-$ (**30**) sowie $LiCH_2CH_3$ (**33**) übergeht. Trotz verschiedener Größenordnungen von $\varepsilon(\mathbf{r})$ zeigen hier *beide* ein Profil, daß typisch für carbanionische C-C-Bindungen ist: mit einem ausgeprägten Maximum von ε nahe C_α sowie einem Wert von ε am BCP, der ungleich Null ist. Eine Analyse der Ladungsdichte in den Ebenen, die senkrecht zum BP durch den Punkt der maximalen Elliptizität, ε_{max} , bzw. durch den BCP verlaufen, offenbart die unterschiedliche elektronische Natur an diesen beiden Stellen.

So wird in der Konturliniendarstellung in Abb. 4.8a deutlich, daß $\rho(\mathbf{r})$ am Punkt ε_{max} eine deutliche Asymmetrie entlang des Eigenvektors \mathbf{v}_2 , der Hauptachse der Krümmung, aufweist. In positiver Richtung, also in Richtung der C_α -H-Bindungen, erscheint die Ladungsverteilung weitaus diffuser und deformierter – eine Beobachtung, die sich auch im entsprechenden Laplace-Operator (vgl. Abb. 4.8b) widerspiegelt: Hier werden zwei CCs unterschiedlicher Größe beobachtet, wobei CC' deutlich ausgeprägter und nahe an CC(1) lokalisiert ist, der

Ladungskonzentration im Bereich des freien Elektronenpaares. In der Nähe des carbanionischen Kohlenstoffatoms C_α ist deren Einfluß entlang des Bindungspfades also immer noch nachweisbar; erst wenn der BCP erreicht wird, kann keine Asymmetrie mehr festgestellt werden und sowohl $\rho(\mathbf{r})$ als auch $L(\mathbf{r})$ deuten nun auf eine elliptische Ladungsverteilung um den BP und somit einen partiellen π -Charakter hin (vgl. 4.8c, d).

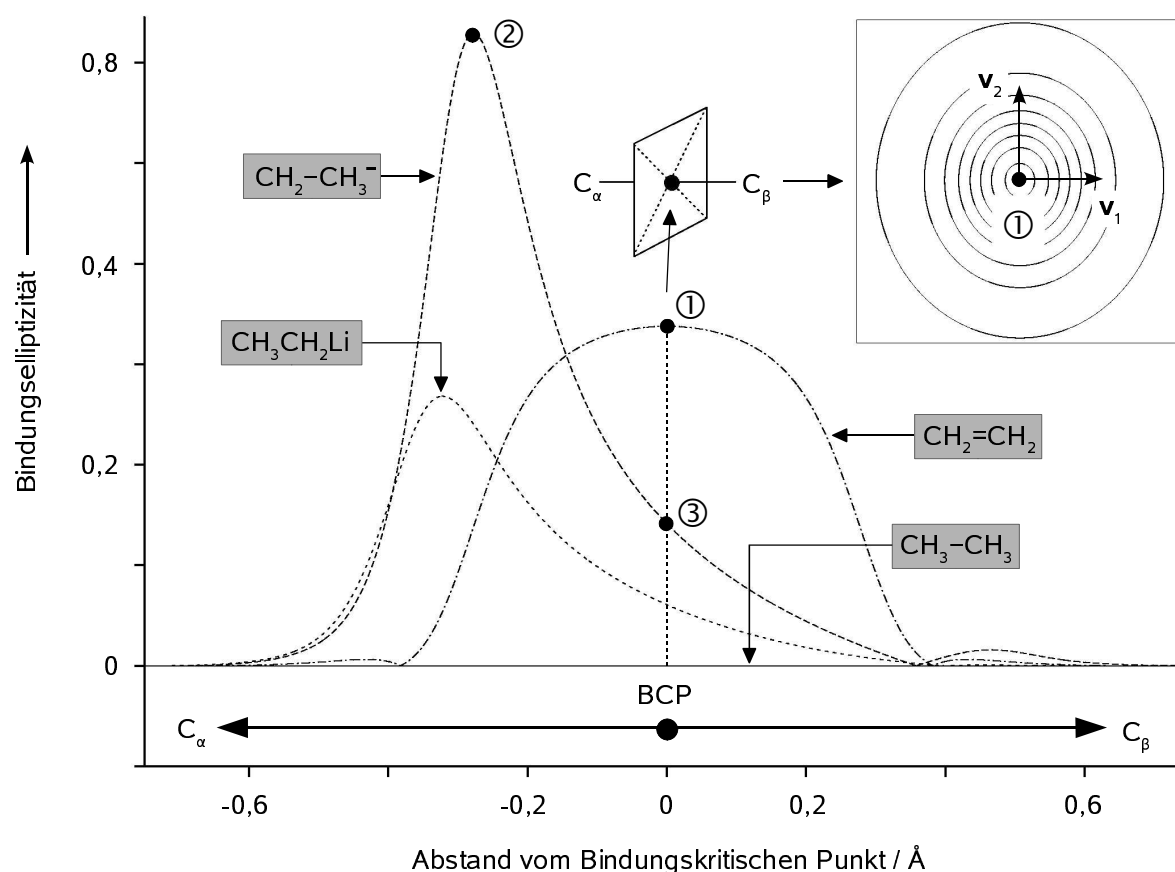


Abbildung 4.7: Theoretische Elliptizitätsprofile entlang des $C_\alpha-C_\beta$ -Bindungspfades in $[CH_2CH_3]^-$ (30) und $LiCH_2CH_3$ (33) im Vergleich zu C_2H_6 (29) sowie C_2H_4 (31). Die Definition von ε ist in der rechten oberen Ecke durch die Konturliniendarstellung von $\rho(\mathbf{r})$ in der Ebene gezeigt, die senkrecht zum BP durch den BCP der C–C-Bindung von 31 verläuft (Punkt ①). Demnach stellt ε ein Maß für die asphärische Ladungsdichteverteilung entlang des BP dar: $\varepsilon = \lambda_1 / \lambda_2 - 1$; λ_i bezeichnet dabei den Eigenwert des entsprechenden Eigenvektors \mathbf{v}_1 bzw. \mathbf{v}_2 der Hesse-Matrix von $\rho(\mathbf{r})$ (vgl. Abschnitt 3.3.2).

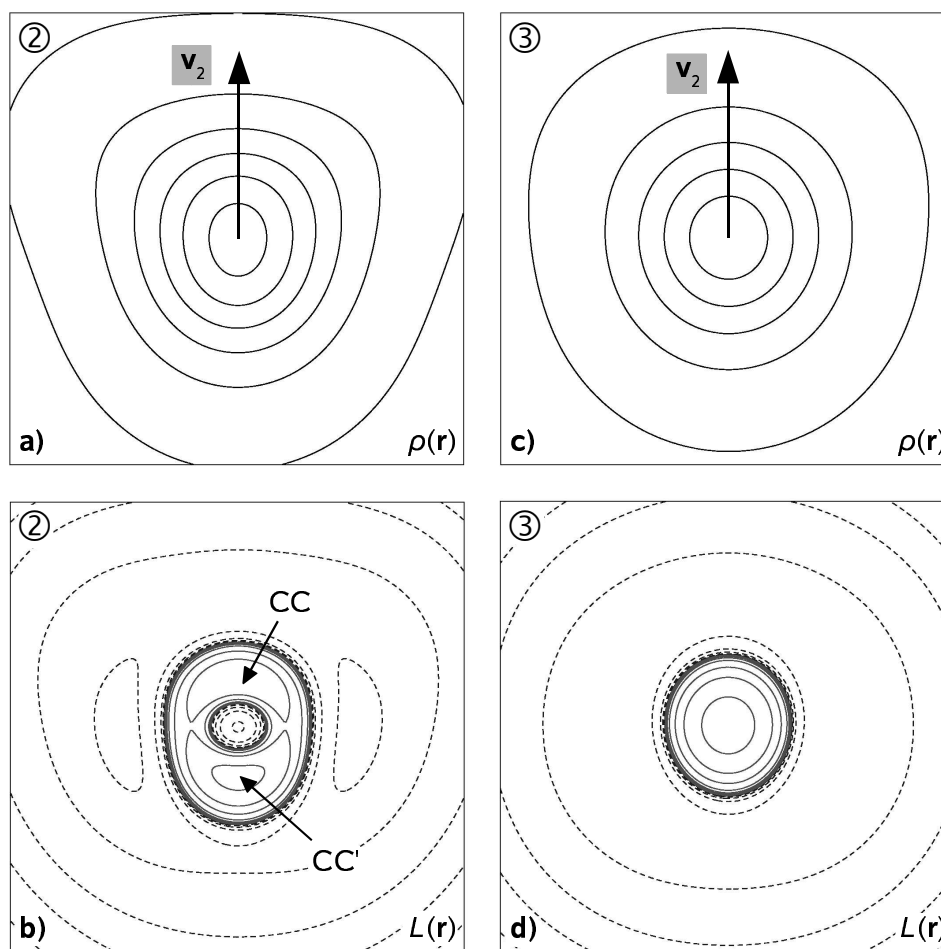


Abbildung 4.8: Konturliniendarstellung der theoretischen Ladungsdichte, $\rho(\mathbf{r})$, und des negativen Laplace-Operators, $L(\mathbf{r})$, in der Ebene, die senkrecht zum BP durch ε_{\max} . (Punkt ② in Abb. 4.7) bzw. durch den BCP der C–C-Bindung (Punkt ③ in Abb. 4.7) von **30** verläuft. Die Ebenen sind dabei jeweils so orientiert, daß das freie Elektronenpaar nach unten und die C–H'-Bindung nach oben weist. Die Orientierung der Hauptachse der Krümmung, \mathbf{v}_2 , ist in a) und c) durch einen Pfeil angedeutet; für die Konturlinien gilt das in Abb. 4.1 gesagte.

Die Natur der Ladungsverteilung und die Gründe für ihre Deformierung können somit durch die Untersuchung der Elliptizitätsprofile, dem Verlauf von ε entlang des gesamten Bindungspfades, wirkungsvoll analysiert werden. Demnach findet sowohl in **33** wie auch in **30** eine energetische Stabilisierung aufgrund von negativer Hyperkonjugation statt, wie aus der Form von $\varepsilon(\mathbf{r})$ klar hervorgeht. Ihr geringeres Ausmaß in **33**, verglichen mit **30**, macht sich dabei auch in einem merklich kleineren C=C-Doppelbindungsanteil am BCP bemerkbar.

4.4 Li⋯H–C-agostische Wechselwirkungen

In den beiden vorangegangenen Abschnitten wurde beschrieben, wie Carbanionen durch negative Hyperkonjugation und/oder Koordination an Li^+ stabilisiert werden können und wie sich dies in der Verteilung der Ladungsdichte niederschlägt. In diesem Abschnitt werden die sogenannten Li⋯H–C-agostischen Wechselwirkungen und ihr Einfluß auf die Ladungsverteilung in carbanionischen Systemen untersucht. Wie bereits erwähnt, schlugen Kaufmann et al. für diese Interaktion – in Analogie zum klassischen Bindungskonzept der agostischen Wechselwirkung in Übergangsmetallalkylen (vgl. Abschnitt 2.3.2) – eine Elektronendonation $\sigma_{\text{CH}} \rightarrow \text{Li}$ vor.^[94]

In Abb. 4.6c, d ist in diesem Zusammenhang das Modellsystem $\text{LiCH}_2\text{SiH}_2\text{CH}_3$ (**35**) dargestellt. In Übereinstimmung mit den experimentell ermittelten Strukturen für $\text{Li}[\text{HC}(\text{SiHMe}_2)_2]$ (**36**)^[102], † sowie $\{2-(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CLiC}_5\text{H}_4\text{N}\}_2$ (**28**)^[103] werden auch hier kurze Li⋯H-Kontakte von 2,258 Å und mit 88,0° ein spitzer Li-C-Si-Winkel beobachtet. Li⋯H-Kontakte im Bereich von 1,8-2,2 Å gelten als typisch für das Vorliegen agostischer Wechselwirkungen.^[95] Demzufolge liegen in LiCH_2CH_3 (**33**) eindeutig keine derartigen Interaktionen vor, möglicherweise aber in **35**, welches in diesem Sinne als das vermutlich einfachste Modellsystem für Komplexe mit intramolekularen, agostischen Li⋯H-Kontakten gelten kann.

† Im Gegensatz zur polymeren Festkörperstruktur ($\angle(\text{Li-C-Si}) = 87,7-103,1^\circ$) wurde in der Gasphase mittels Gasphasen-Elektronenbeugung (vgl. Ref. [102b]) ein nicht-spitzer Winkel von $115(2)^\circ$ ermittelt. Theoretische Rechnungen auf dem Niveau B3LYP/6-311G(d,p), die von dieser experimentellen Geometrie ausgehen, konvergieren jedoch zu einer C_s -symmetrischen Struktur mit zwei Li-C-Si-Winkeln von $87,4^\circ$, die sich somit in guter Übereinstimmung mit der Festkörperstruktur befindet. Frequenzrechnungen bestätigen, daß diese Geometrie ein Minimum auf der Potentialhyperfläche darstellt ($\text{Li-C} = 1,998$, $\text{C}_\alpha\text{-Si} = 1,829$, $\text{Si-C}_\gamma = 1,950$, $\text{Li}\cdots\text{H}_{1\gamma} = 2,170$, $\text{Li}\cdots\text{H}_{2\gamma} = 2,348$, $\text{Li}\cdots\text{H}_{3\gamma} = 3,428$, $\text{C}_\gamma\text{-H}_{1\gamma} = 1,104$, $\text{C}_\gamma\text{-H}_{3\gamma} = 1,094$ Å; $\tau(\text{Li-C}_\alpha\text{-Si-C}_\gamma) = -7,2^\circ$). Die Unterschiede zwischen der berechneten und der Festkörperstruktur auf der einen, sowie der Gasphasenstruktur auf der anderen Seite lassen sich daher womöglich auf experimentelle Schwierigkeiten bezüglich der Lokalisierung des „leichten“ Lithiumatoms in Gegenwart des sperrigen Liganden mit zwei vergleichsweise schweren Siliciumatomen zurückführen.

Abbildung 4.6c zeigt eine Konturliniendarstellung von $L(\mathbf{r})$ in der Li-C $_{\alpha}$ -Si-Ebene von **35**. Verglichen mit **33** (vgl. Abb. 4.6a) sind die Ladungskonzentrationen im Bereich des freien Elektronenpaars des Carbanions, CC(1), sowie CC(2) mit 16,1 eÅ⁻⁵ bzw. 14,9 eÅ⁻⁵ weiter reduziert, was auf eine stärkere Umverteilung der Ladungsdichte aufgrund von Elektronendelokalisierung hindeutet. In der Tat weist die Struktur zwei verschiedene C-Si-Bindungslängen auf (C $_{\alpha}$ -Si = 1,834, Si-C $_{\gamma}$ = 1,946 Å) und auch im entsprechenden Carbanion [CH₂SiH₂Me]⁻ (**35a**) liegen analoge Verhältnisse vor (C $_{\alpha}$ -Si = 1,773, Si-C $_{\gamma}$ = 1,953 Å).

Die Konformation des Alkyl-Liganden in **35** ist allerdings radikal verschieden von **35a**. Im letztgenannten Fall ist eine Stellung der Methylgruppe *anti* zu CC(1) energetisch bevorzugt und der C-Si-C-Winkel mit 125,4° um mehr als 17° gegenüber **35** aufgeweitet. Selbst unter der Vorgabe von C_s-Symmetrie ist ein hypothetisches *cis*-Konformer von **35a** instabil, bezüglich einer Rotation um C $_{\alpha}$ -Si, und demzufolge energetisch benachteiligt, während das 180°-Konformer, in dem Si-CH₃-Bindung und freies Elektronenpaar über Hyperkonjugation miteinander wechselwirken können, energetisch begünstigt ist. Die energetische Bevorzugung der 180°- gegenüber der 0°-Form wurde in der Vergangenheit bereits für einige andere Systeme diskutiert.^[86, 96]

Die Ursache für die Umorientierung der terminalen Methylgruppe und das Auftreten eines spitzen Li-C-Si-Winkels im Lithium-Komplex **35** sowie in den experimentellen Strukturen von **36** und **28** kann somit nicht allein in einer negativen Hyperkonjugation gesucht werden. Im folgenden wird untersucht, ob stattdessen Li⋯H-C-agostische Wechselwirkungen als die treibende Kraft für die geometrische Verzerrung innerhalb des Alkyl-Liganden in Frage kommen.

Zu diesem Zweck wurde eine kombinierte, hochauflösende Röntgen- und Neutronenbeugungsstudie an {2-(Me₃Si)₂CLiC₅H₄N}₂ (**28**) bei 115 K und eine weitere Tieftemperatur-Neutronenbeugungsstudie bei 20 K durchgeführt (vgl. Abb. 4.9; Details dazu im Experimentellen Teil). Zunächst soll an dieser Stelle die Geometrie von **28** auf der Basis der Neutronenmessung diskutiert werden und im nächsten Schritt seine elektronische Struktur, wie sie sich aus der kombinierten Ladungsdichtestudie ergibt.

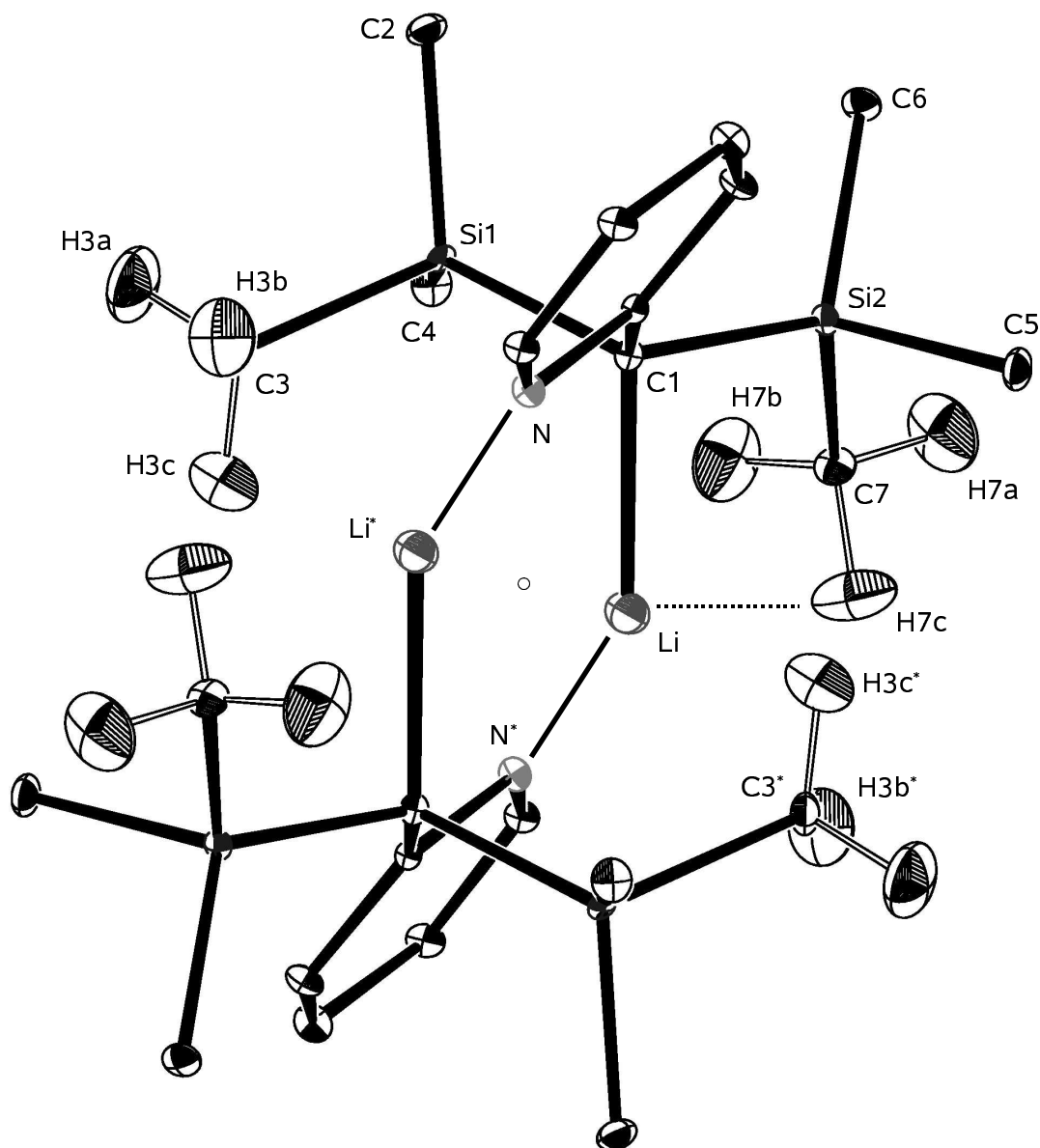


Abbildung 4.9: Molekülstruktur von $\{2-(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CLiC}_5\text{H}_4\text{N}\}_2$ (**28**), basierend auf einer Neutronenbeugungsstudie bei 20 K; die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %; gezeigt sind nur die relevanten H-Atome. Atome mit bzw. ohne „*“ stehen über ein kristallographisches Inversionszentrum (\circ) in der Mitte der Li-Li*-Verbindungsline miteinander in Beziehung.

In Abbildung 4.10 ist das relevante Molekülfragment von **28** dargestellt, wie es sich aus der Neutronenstrukturbestimmung bei 20 K ergibt. Ein spitzer Li-C1-Si2-Winkel von $88,8(2)^\circ$ führt dabei zu kurzen Li \cdots Si2-, Li \cdots C7- und Li \cdots H7c-Kontakten von 2,850(5), 2,658(5) bzw. 2,320(6) Å; darüber hinaus werden zwei weitere kurze, *intermolekulare* Li \cdots H-Abstände

($\text{Li}\cdots\text{H3b}^* = 2,329(5)$, $\text{Li}\cdots\text{H3c}^* = 2,245(5)$ Å) sowie ein kurzer $\text{Li}\cdots\text{C3}^*$ -Kontakt ($2,496(4)$ Å) beobachtet.

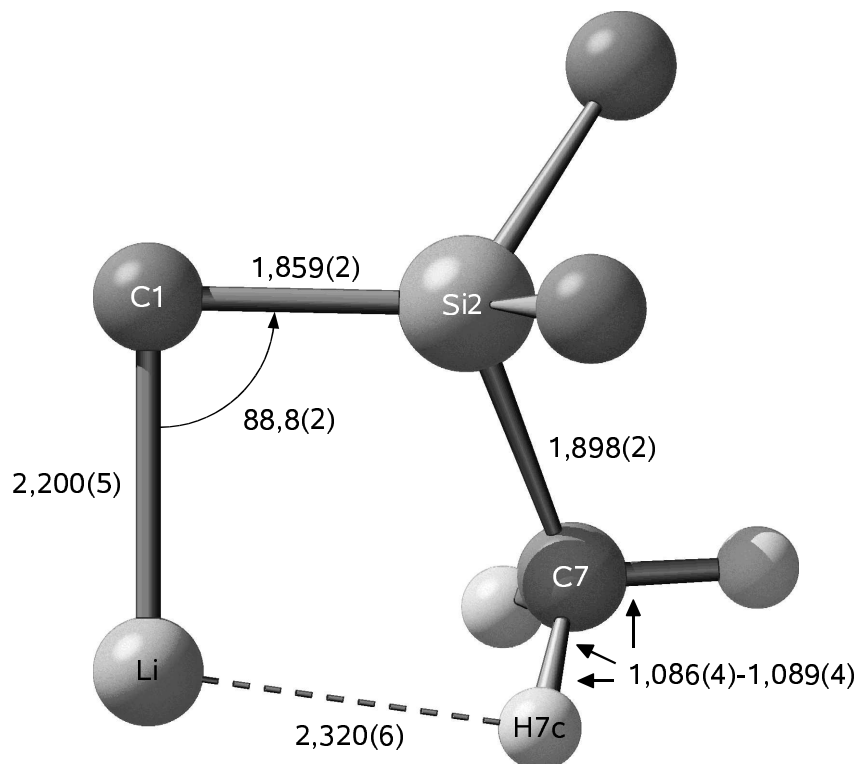


Abbildung 4.10: Darstellung der agostischen Li-Alkyl-Einheit des Neutronenstrukturmodells von **28**; Abstände sind in Å, Winkel in ° angegeben.

Alle genannten $\text{Li}\cdots\text{H}$ -Abstände sind bemerkenswert kurz – sie betragen etwa $0,7$ Å weniger, als die Summe der van der Waals-Radien (zum Vergleich: in kristallinem LiH beträgt der Abstand $\text{Li}-\text{H}$ $2,043(1)$ Å) und deuten damit auf $\text{Li}\cdots\text{H}$ -Wechselwirkungen hin. Allerdings lässt sich aus den Daten der Neutronenbeugung keine signifikante Verlängerung der entsprechenden C-H-Bindungen ableiten ($\text{C7}-\text{H7a} = 1,089(4)$, $\text{C7}-\text{H7b} = 1,086(4)$, $\text{C7}-\text{H7c} = 1,087(4)$, $\text{C3}-\text{H3b} = 1,085(3)$, $\text{C3}-\text{H3c} = 1,097(4)$ Å). Dasselbe gilt im übrigen auch für die geometrieoptimierte Struktur von **28** auf dem Niveau B3LYP/6-31G(d) sowie für die berechneten Modellsysteme **35**, **36** und $\text{LiCMe}_2\text{SiMe}_3$ (**37**): Trotz kurzer $\text{Li}\cdots\text{H}-\text{C}$ -Kontakte (**35**: $2,258$ Å; **36**: $2,170$ - $2,348$ Å; **37**: $2,106$ - $2,308$ Å) wird in keiner dieser Verbindungen eine verlängerte C-H-Bindung, die nach klassischem Verständnis (vgl. Abschnitt 2.3.2) eine agostische Wechselwirkung charakterisieren sollte, beobachtet

(35: 1,104 Å; 36: 1,100-1,104 Å; 37: 1,101-1,105 Å; zum Vergleich: 33: 1,097-1,102 Å).[†], [104, 58, 47b, 105]

Aus diesem Grund scheinen Li···H–C-Wechselwirkungen nicht die treibende Kraft für die ungewöhnliche Geometrie von **28** zu sein. Und in der Tat findet sich in der Ebene Li–C1–Si2 keine nennenswerte Ladungsakkumulation zwischen H7c und Li in der experimentellen, totalen Elektronendichte (vgl. Abb. 4.11) und – im Gegensatz zur Li–C1-Bindung – auch kein BCP.

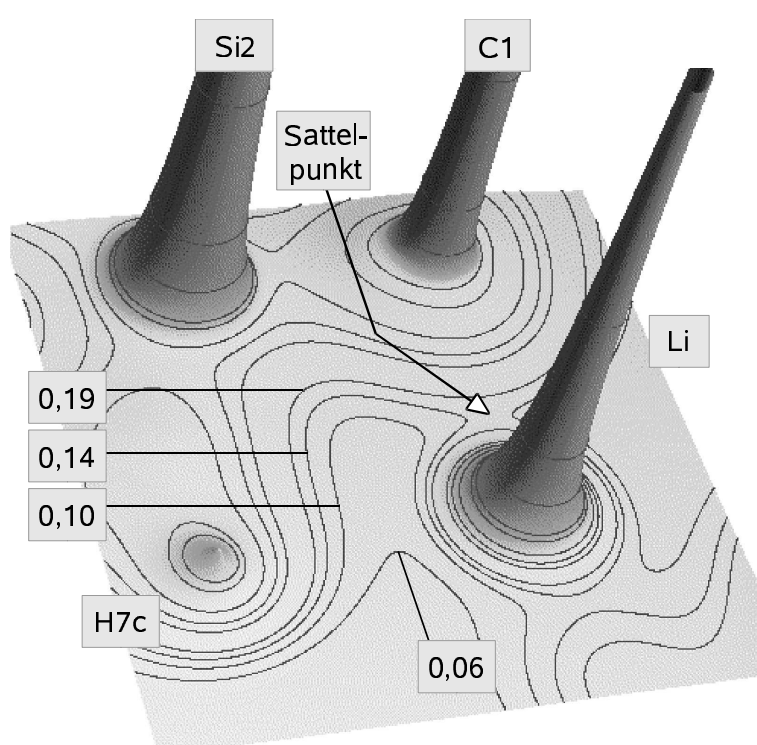


Abbildung 4.11: Reliefdarstellung der experimentellen totalen Ladungsdichte in der Li–C1–Si2-Ebene von **28**; Konturlinien wurden für die Werte 0,06, 0,1, 0,14, 0,19, 0,4, 0,54, 0,8, 1,45, 1,85, 4, 8, und 20 eÅ⁻³ eingezeichnet. Die Position des Sattelpunktes bzw. BCPs zwischen Li und C1 ist durch einen Pfeil markiert.

[†] Bisher konnten starke agostische Li···H–C-Wechselwirkungen nur für CD₂Li₂ (Ref. [104]) beobachtet und experimentell durch Neutronenbeugung verifiziert werden. In diesem Fall wurden kurze Li···D(2)–C-Abstände von 2,06(2) Å und mit 1,18(2) Å stark aufgeweitete C–D(2)-Bindungen beschrieben; diese Verbindung weist außerdem den kürzesten, bisher bekannten Li···H-Abstand von 1,72(3) Å auf. Für typische, agostische C–H-Bindungslängen in Komplexen der frühen Übergangsmetalle siehe z. B. Ref. [105].

Wie in einer vorangegangenen kombinierten, experimentellen und theoretischen Ladungsdichtestudie gezeigt werden konnte, ist die Existenz eines $M\cdots H-C$ -bindungskritischen Punktes zwar keine zwingende Voraussetzung für das Vorhandensein einer agostischen Wechselwirkung;^[105] die Abwesenheit jeglicher Ladungsakkumulation zwischen Li und H_γ schließt jedoch eine kovalente Wechselwirkung aus.[‡] Dasselbe gilt auch im Fall des *intermolekularen* $Li\cdots H_3C$ -Kontakts, für den allerdings in der experimentellen wie in der theoretischen Ladungsdichte ein schwach ausgeprägter BCP gefunden werden konnte ($\rho(\mathbf{r}_{BCP}) = 0,082(1) [0,06] \text{ e}\text{\AA}^{-3}$; $L(\mathbf{r}_{BCP}) = -0,828(1) [1,30] \text{ e}\text{\AA}^{-5}$; $\varepsilon = 0,69 [0,98]$; berechnete Werte in eckigen Klammern).

Nach dem bisher gesagten sind also keine nennenswerten $Li\cdots H-C$ -Wechselwirkungen in **35** und **28** vorhanden; wie im folgenden gezeigt wird, resultiert die Deformierung des Alkyl-Liganden stattdessen primär aus einer Delokalisierung der $Li-C_\alpha$ -Bindungselektronen über die gesamte Alkylgruppe, die letztlich zu einem verminderten $Li-C_\alpha-Si_\beta$ -Winkel, einem deutlichen $C_\alpha-Si_\beta$ -Doppelbindungscharakter sowie kurzen $Li\cdots Si_\beta$ -, $Li\cdots C_\gamma$ - und $Li\cdots H_\gamma$ -Abständen führt und damit zu einem effizienteren Ladungsausgleich zwischen dem elektronendefizitären Metallzentrum und der „agostischen“ Einheit $C_\alpha-Si_\beta-C_\gamma-H_\gamma$.

Gestützt wird diese Interpretation zunächst durch die Ladungskonzentrationen an C_α . Sowohl in **35** als auch in **28** ist der berechnete Wert von $L(\mathbf{r})$ für CC(1) (16,1 bzw. 13,5 $\text{e}\text{\AA}^{-5}$) und CC(2) (14,9 bzw. 15,0 $\text{e}\text{\AA}^{-5}$) deutlich reduziert. Abbildung 4.12a zeigt eine Konturliniendarstellung des entsprechenden experimentellen negativen Laplace-Operators der Elektronendichte von **28**, in dem ebenfalls ein Größenunterschied zwischen CC(1) und CC(2) (18,0 bzw. 24,6 $\text{e}\text{\AA}^{-5}$) sichtbar wird. Die experimentellen Werte für $L(\mathbf{r})$ liegen dabei generell etwas höher, als die theoretisch bestimmten, was jedoch dennoch – berücksichtigt man die Tatsache, daß $L(\mathbf{r})$ äußerst sensibel selbst auf kleinste Änderungen in der Ladungsdichteverteilung reagiert – für eine überraschend gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment spricht und in beiden Fällen den generellen Trend einer Delokalisierung des carbanionischen freien Elektronenpaares widerspiegelt. Aus der Darstellung in Abbildung 4.12b, dem dreidimensionalen Abbild der Bereiche mit

‡ Im Falle starker agostischer Wechselwirkungen werden zumeist $M\cdots H$ -BCPs mit Werten für $\rho(\mathbf{r}_{BCP})$ beobachtet, die denen in hydrischen $M-H$ -Bindungen nahekommen ($> 0,5 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$).

$L(\mathbf{r}) = 17 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$ um C_α , wird schließlich deutlich sichtbar, daß CC(1) und CC(2) beinahe zusammenfallen und damit eine Delokalisierung der Li– C_α -Bindungselektronen anzeigen.

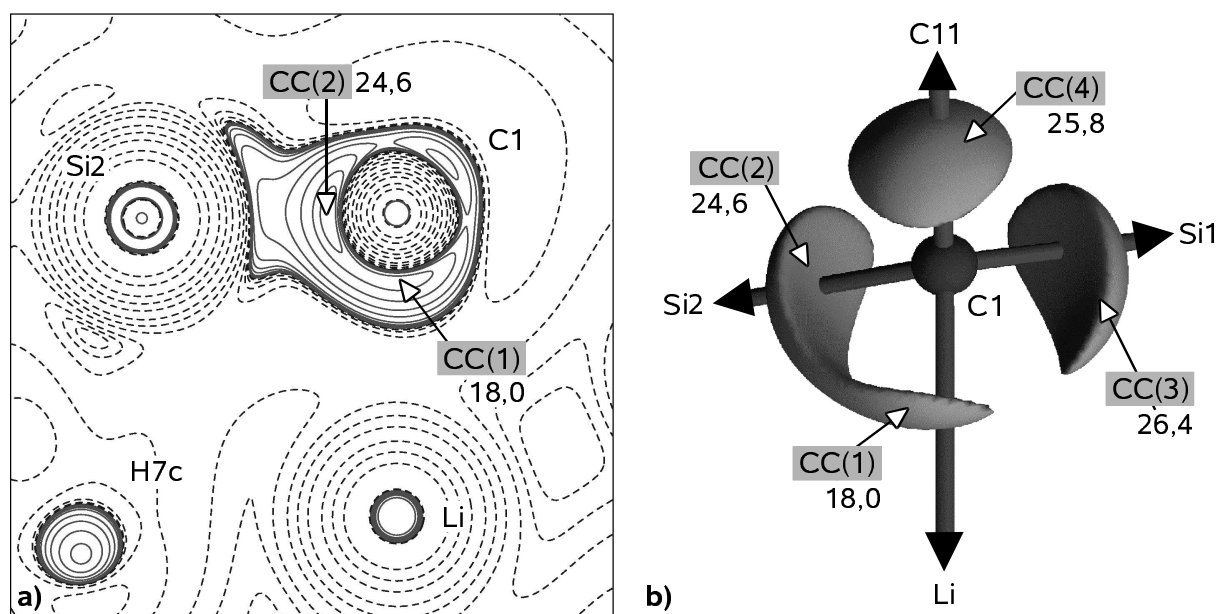


Abbildung 4.12: a) Konturliniendarstellung des experimentellen, negativen Laplace-Operators in der Li-C1-Si2-Ebene von **28**; für die Werte der Konturlinien gilt dabei das in Abb. 4.1 gesagte; durchgezogene/gestrichelte Linien entsprechen positiven/negativen Werten von $L(\mathbf{r})$; b) Dreidimensionale Darstellung der Bereiche mit $L(\mathbf{r}) = 17 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$ um C1, durch die das beinahe Verschmelzen der beiden Ladungskonzentrationen CC(1) und CC(2) und damit die Elektronendelokalisierung deutlich wird.

Eine weitere Bestätigung dieser These liefern die Elliptizitätsprofile der C_α – Si_β -Bindung in **28** im Vergleich zu den Modellsystemen $[\text{CH}_2\text{SiH}_3]^-$ (**32**) und $\text{CH}_2=\text{SiH}_2$ (**38**) (vgl. Abb. 4.13); **28** stellt dabei das erste System dar, für das der theoretische und der experimentelle Verlauf von $\epsilon(\mathbf{r})$ miteinander verglichen wurden. Beide Profile – **28**(Exp) und **28**(Theo) – zeigen eine bemerkenswert gute Übereinstimmung, und erinnern – mit einem ausgeprägten Maximum von $\epsilon(\mathbf{r})$ nahe C_α – an die in Abschnitt 4.2 und 4.3 behandelten carbanionischen Systeme, bei denen damit der Einfluß des freien Elektronenpaares angezeigt wurde. Dabei ist der carbanionische Charakter von **28** im Vergleich zu **32** deutlich reduziert. Die zusätzliche Schulter im Bereich des BCP kann auf den partiellen $C_\alpha=Si_\beta$ -Doppelbindungscharakter zurückgeführt werden, wie er sich z. B. im Modellsystem **38** darstellt.

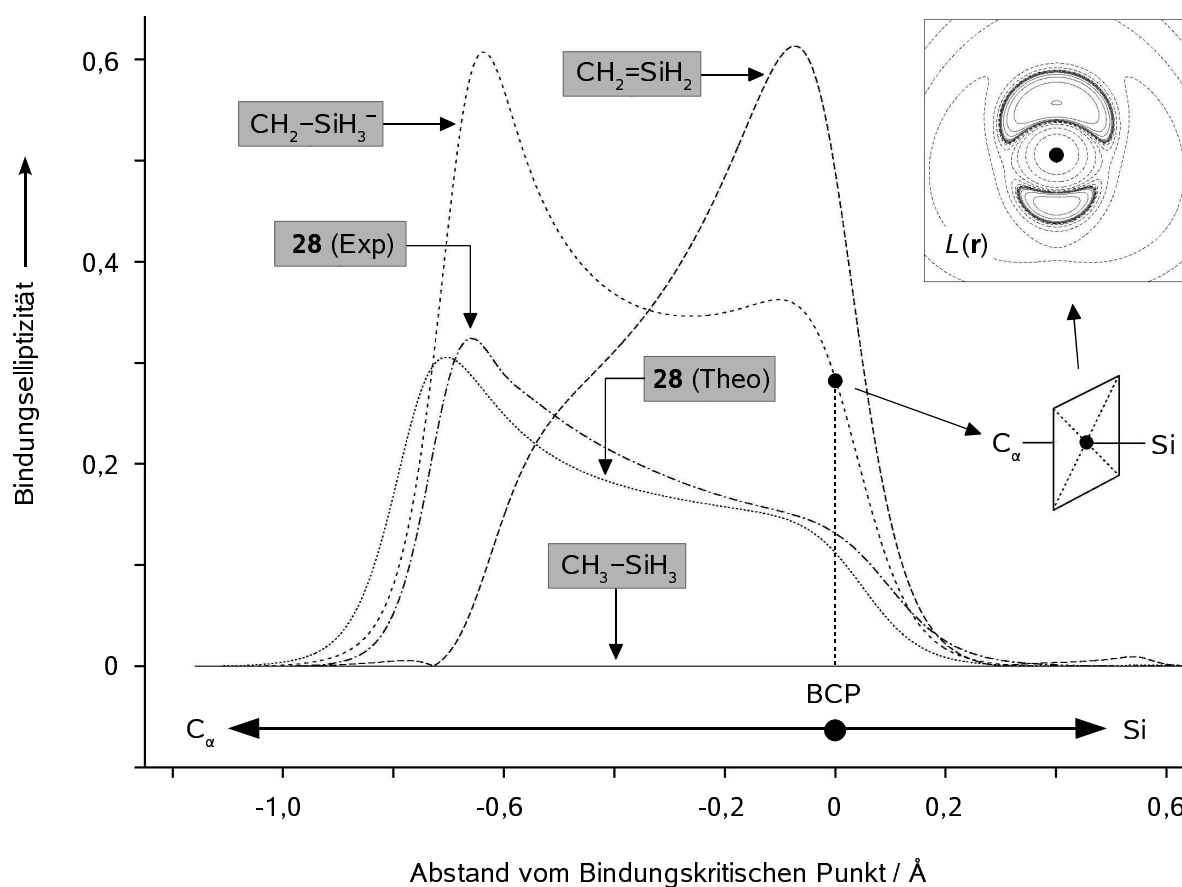


Abbildung 4.13: Experimentelles und theoretisches Elliptizitätsprofil entlang des C_α-Si_β-Bindungspfad in **28** (C_α und Si_β entsprechen hierbei C1 bzw. Si2) im Vergleich zu [CH₂SiH₃]⁻ (**32**), CH₂=SiH₂ (**38**) sowie CH₃SiH₃ (**39**). In der rechten oberen Ecke ist L(**r**) in der Ebene dargestellt, die senkrecht zum Bindungspfad von **32** verläuft und dabei den BCP enthält. Die Ladungsdichte ist demnach ober- und unterhalb der Molekülebene von **32** lokal konzentriert, was auf das Vorhandensein von π-Elektronendichte hinweist.

Dies wird auch durch die strukturellen Merkmale von **28** und die topologischen Eigenschaften am BCP gestützt, die sich aus der Analyse der experimentellen Ladungsdichte ergeben. Demnach weist die agostische Struktureinheit Li-C_α-Si_β-C_γ-H_γ zwei signifikant verschiedene C-Si-Bindungen auf: C_α-Si_β auf der einen (C1-Si2 = 1,8592(4) Å) und C_γ-Si_β auf der anderen Seite (Si2-C7 = 1,8947(7) Å). Während C_γ-Si_β im Vergleich zu einer gewöhnlichen C-Si-Einfachbindung, wie beispielsweise Si2-C5(6) oder Si1-C2(4) (Si-C = 1,8781(7)-1,8888(6) Å), leicht aufgeweitet ist, ist die Bindung C_α-Si_β deutlich verkürzt. Der Unterschied in den Si-C-Bindungslängen spiegelt sich darüber hinaus auch in

verschiedenen Bindungsverhältnissen wider. So ist der Wert von $\rho(\mathbf{r})$ am bindungskritischen Punkt, $\rho(\mathbf{r}_{\text{BCP}})$, im Falle der $\text{C}_\alpha\text{-Si}_\beta$ -Bindung ($\rho(\mathbf{r}_{\text{BCP}}) = 0,86(2) \text{ e}\text{\AA}^{-3}$) um einiges größer, als für die Bindung $\text{C}_\gamma\text{-Si}_\beta$ ($\rho(\mathbf{r}_{\text{BCP}}) = 0,72(2) \text{ e}\text{\AA}^{-3}$), was ebenfalls auf eine höhere Bindungsordnung von $\text{C}_\alpha\text{-Si}_\beta$ hinweist.

Zusammenfassend läßt sich somit feststellen, daß die ungewöhnliche Geometrie von **28** wohl im wesentlichen auf zwei Faktoren beruht: Zum einen wird durch die Delokalisierung der Li-C_α -Bindungselektronen über den gesamten Alkyl-Liganden eine beträchtliche energetische Stabilisierung erreicht; als vorteilhaft für die Ausbildung dieser negativen Hyperkonjugation erweist sich dabei auch die Beteiligung des vergleichsweise leicht polarisierbaren und elektropositiven Siliciumatoms (vgl. Abschnitt 4.2). Zum anderen führen zusätzliche, sekundäre (elektrostatische) Wechselwirkungen zwischen dem $\text{C}_\alpha\text{-Si}_\beta\text{-C}_\gamma\text{-H}_\gamma$ -Gerüst und dem stark Lewis-aciden Metallzentrum dazu, daß – analog zu $\text{LiCH}_2\text{SiH}_2\text{CH}_3$ (**35**) und im Gegensatz zum carbanionischen Modellsystem $[\text{CH}_2\text{SiH}_2\text{Me}]^-$ (**35a**) – eine *cis*-Orientierung einer terminalen Methylgruppe energetisch vorteilhaft ist. Denn nur dadurch und durch einen gleichzeitig möglichst kleinen $\text{Li-C}_\alpha\text{-Si}_\beta$ -Winkel – also einem „Wandern“ des Lithium-Kations in Richtung der $\text{C}_\alpha\text{-Si}_\beta\text{-C}_\gamma\text{-H}_\gamma$ -Einheit – sind kurze Kontakte von Lithium sowohl zu Si_β , als auch zu C_γ und H_γ und damit zur delokalisierten Ladungsdichte innerhalb dieses Fragments möglich. $\text{Li}\cdots\text{H-C}$ -agostische Wechselwirkungen nach klassischer Vorstellung spielen dagegen keine nennenswerte Rolle.

In den vorangegangenen Abschnitten konnte darüber hinaus gezeigt werden, daß es durch die Analyse der Elliptizitätsprofile von Bindungen möglich ist, die Art und das Ausmaß der elektronischen Delokalisierung – bei einer guten Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment – zu ermitteln. Die Größe von ε entlang des Bindungspfades ist dabei ein sensibler Gradmesser für den π -Charakter (bzw. die Abweichung von der σ -Symmetrie) der entsprechenden Bindung, die Position und Größe von ε_{max} ist charakteristisch für das Ausmaß der Delokalisierung eines freien Elektronenpaares in einem Carbanion. Als ein weiteres verlässliches und ebenfalls sensitives Kriterium wurden schließlich auch die Ladungskonzentrationen in der Valenzschale der beteiligten Atome eingeführt, welche ebenfalls aus der Ladungsdichte, einer physikalischen Observable, ermittelt werden können und damit theoretisch wie experimentell zugänglich sind.

Die Anwendung dieser neuen Konzepte ist jedoch nicht nur auf einfache (Lithium-)organische Verbindungen beschränkt, sondern läßt sich auch auf einen weiten Bereich chemischer Fragestellungen, insbesondere was Bindungsverhältnisse betrifft, ausweiten. In diesem Zusammenhang wird im nachfolgenden Abschnitt die agostische Wechselwirkung in Komplexen der frühen Übergangsmetalle untersucht.

5 Die β -agostische Bindung in d^0 -Metallalkylkomplexen

Alkylkomplexe von Übergangsmetallen mit einer d^0 -Elektronenkonfiguration weisen häufig Strukturen auf, die den Erwartungen nach dem VSEPR-Modell^[106] widersprechen. Dabei können im wesentlichen zwei Fälle unterschieden werden:^[107] Zum einen Systeme wie WMe_6 ^[108] oder Me_2TiCl_2 ,^[109] in denen die Metall-Alkyl-Geometrie zwar als mehr oder weniger normal bezeichnet werden kann, die Geometrie des Molekülgerüsts insgesamt allerdings von den VSEPR-Vorhersagen abweicht. Und zum anderen Komplexe wie $RTiCl_3(dmpe)$ ($R = Me, Et$; $dmpe = Me_2PCH_2CH_2PMe_2$),^[24, 41] bei denen die gesamte Metall-Alkyl-Einheit stark verzerrt ist und zu einer agostischen Struktur mit kurzen $M\cdots H-C$ -Kontakten führt (vgl. Abschnitt 2.3.2).

In diesem Kapitel wird die Topologie der experimentellen und der theoretischen Ladungsdichteverteilung in einer Reihe von d^0 -Metall-Ethyl-Komplexen und verwandter Systeme untersucht. Dabei wird gezeigt, daß – wie auch im vorangegangenen Kapitel – die Ladungskonzentrationen in den Valenzschalen von α - und β -ständigem Kohlenstoffatom das Ausmaß einer Elektronendelokalisierung über den Alkyl-Liganden quantitativ anzeigen und darüber hinaus als Ursache für beide Arten der oben erwähnten Abweichungen von der VSEPR-Geometrie gelten können. Desweiteren wird – unter Verwendung der im letzten Kapitel erarbeiteten Konzepte, wie z. B. der Elliptizitätsprofile – die agostische Wechselwirkung in diesen Systemen untersucht und der Bindungssituation in $Li\cdots H-C$ -agostischen Verbindungen (vgl. Abschnitt 4.4) gegenübergestellt. Schließlich wird im abschließenden Abschnitt ein Konzept vorgestellt, das die Perspektive eröffnet, die Stärke der C-H-Aktivierung in potentiell agostischen Systemen manipulieren zu können, und zwar durch die Kontrolle bzw. Beeinflussung der Ligand-induzierten Ladungspolarisierung am Übergangsmetall.

5.1 Nicht-VSEPR-Geometrien von d^0 -Metallkomplexen

Im Jahr 1995 wurden in der Gruppe um Gillespie mit den Methoden der AIM-Theorie von Bader (vgl. Abschnitt 3.3) die monomeren Dihalogenide der Erdalkalimetalle untersucht.^[110] Die entsprechenden Verbindungen der schwereren Homologen (Ca-Ba) weisen erstaunlicherweise gewinkelte Geometrien auf, während für Beryllium und Magnesium lineare Strukturen beobachtet werden. Die ungewöhnlichen Geometrien der Dihalogenide von Calcium, Strontium und Barium – ursprünglich im Experiment entdeckt^[111, 112] – waren deshalb Gegenstand zahlreicher theoretischer Studien,^[108f, 112c, d, 113] die zunächst zeigten, daß, mit Ausnahme von BaF_2 , die energetische Barriere zur Linearität in keinem Fall größer ist, als 2 kcal mol^{-1} ; demnach sollten diese Systeme treffender als quasilinear bezeichnet werden.

Während weder ein einfaches ionisches Bindungsmodell noch das VSEPR-Konzept die Abweichungen von einer linearen Molekülstruktur zu erklären vermag, gelingt dies mit dem weiter entwickelten „Modell polarisierter Ionen“ (engl.: Polarized Ion Model), in dem die Polarisierbarkeit des Metalls als der entscheidende Faktor angesehen wird.^[114] Schleyer et al. stellten jedoch systematische Unterschiede in den Kraftkonstanten der Biegeschwingung fest, wenn diese nach dem letztgenannten Modell bzw. mit den von ihnen verwendeten *ab initio*-Methoden berechnet werden, denn hierbei führt die Beteiligung der d-Orbitale des Metalls zu einer Verminderung der Kraftkonstanten für die schwereren Dihalogenide (Ca-Ba).^[113b] Für Beryllium und Magnesium sollten demnach die d-Orbitale vergleichsweise unwichtig sein, aber von Calcium zu Barium an Bedeutung gewinnen – eine Vermutung, die bereits früher von Hayes geäußert worden war.^[115]

Das Potential der Biegeschwingung in diesen Molekülen wird also zum einen von der Polarisierung des Metalls (ein *ionischer* Effekt) und zum anderen von der Beteiligung der d-Orbitale (ein *kovalenter* Beitrag) beeinflusst. Nach von Szentpály und Schwerdtfeger sind diese beiden Faktoren allerdings keine verschiedenen Dinge, sondern stellen lediglich „zwei Seiten der selben Medaille“ dar, da es die subvalenten $(n-1)d$ -Orbitale sind, die für die Polarisierung der Rumpfelektronen am Metall verantwortlich sind.^[116]

Alternativ zu dem Modell polarisierter Ionen, bei dem die geometrischen Verzerrungen im wesentlichen auf elektrostatische Wechselwirkungen zurückgeführt werden, schlugen Gillespie et al. die Analyse der Topologie der Ladungsdichte als eine nicht-empirische

Methode vor, um die Polarisierung am Metall zu untersuchen.^[110] Dabei entdeckten sie Ladungskonzentrationen in *trans*-Position zu den M–X-Bindungen in den nicht-linearen Erdalkalidihalogeniden, die sie als „*ligand opposed charge concentrations*“ (LOCCs) bezeichneten.

Bader et al. hatten bereits in einer früheren Untersuchung gezeigt, daß durch die Gegenwart kovalent oder ionisch gebundener Liganden lokale Ladungskonzentrationen in den Valenzschalen der Atome induziert werden, die sich als (3, -3)-kritische Punkte in der Laplace-Funktion $L(\mathbf{r}) = -\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ erweisen.^[77b, 117] Die Zahl und die relativen Positionen dieser Maxima der sogenannten „*valence shell charge concentration*“ (VSCC) entsprechen dabei den bindenden und nicht-bindenden Elektronenpaaren des VSEPR-Modells, welches damit auf eine tatsächliche physikalische Basis gestellt werden kann.^[77b]

Die Nicht-VSEPR-Geometrien, die für die schwereren Erdalkali- und auch für Übergangsmetallverbindungen beobachtet werden, ergeben sich nun beinahe zwangsläufig aus der Existenz der LOCCs. Denn neben den Domänen der bindenden Elektronenpaare beanspruchen auch diese einen bestimmten Raum um das Zentralatom, so daß letztlich eine solche geometrische Anordnung bevorzugt wird, in der ihre gegenseitige Abstoßung und damit die molekulare Gesamtenergie minimiert ist. Je stärker kovalent dabei die M–L-Bindung ist, umso größer ist auch die entsprechende induzierte LOCC, womit sich wiederum erklären läßt, weshalb Alkyl-Liganden einer gegenseitigen *trans*-Anordnung in d^0 -Komplexen ausweichen.^[108, 118]

In den nächsten beiden Abschnitten wird das Konzept der Ladungskonzentrationen in d^0 -Metall-Alkyl-Komplexen untersucht und dabei zunächst auf eine mögliche Unklarheit in der Terminologie der VSCCs hingewiesen. Im Anschluß daran werden erstmalig Ursprung und Natur der LOCCs analysiert.

5.2 Schalenstruktur und Ladungskonzentrationen

Die erfolgreiche Anwendung des VSEPR-Modells ist bis auf wenige Ausnahmen auf die leichteren Hauptgruppenelemente beschränkt. Komplizierter wird die Situation, wenn die Polarisierung von Übergangsmetallen oder der schwereren Erdalkalielemente (Ca, Sr, Ba) berücksichtigt werden muß; dies wird im folgenden am Beispiel der einfachen kationischen Alkylsysteme $[\text{MeCa}]^+$ (**40**) und $[\text{EtCa}]^+$ (**41**) verdeutlicht.

Wie erwähnt (vgl. Abschnitt 3.3.3), spiegelt sich nach Bader et al. die Schalenstruktur der Atome im Laplace-Operator der Elektronendichte wider, denn durch die Radien, für die $L(\mathbf{r})$ ein Maximum erreicht, werden Kugelschalen definiert, in denen die elektronische Ladung konzentriert ist. Für Elemente mit einer Ordnungszahl $Z \leq 18$ wird für jede Quantenschale genau eine dieser Schalen beobachtet, wobei deren Radien dabei charakteristisch für die einzelnen Atome sind und damit eine zweifelsfreie Identifikation der entsprechenden Quantenschale ermöglichen. Geht man jedoch zu Elementen ab der 4. Periode ($Z > 18$) über, wird die Schalenstruktur nicht mehr vollständig im Laplace-Operator abgebildet: So ergeben sich z. B. für das Calciumatom mit der Elektronenkonfiguration $[\text{Ar}]4s^2$ nur drei anstelle von vier Kugelschalen – eine Beobachtung, die auch für **40** und **41** gemacht wird. Allgemein gilt, daß sich die vierte, fünfte oder sechste Schale der Elemente der Perioden 4 bis 6 nicht im Laplace-Operator der Elektronendichte zeigt.

In den Konturliniendarstellungen von $L(\mathbf{r})$ für **40** und **41** (vgl. Abb. 5.1a, b) erkennt man deutlich das Vorhandensein von Ladungskonzentrationen in der äußeren (dritten) Rumpfschale des Calciumatoms. Demnach ist es die Ladungsverteilung in der $(n-1)$ -ten Quantenschale, die durch die Gegenwart von Liganden verzerrt wird, und nicht – wie in Elementen mit $Z \leq 18$ – die n -te Schale.^[119] In einer quantenchemischen Studie konnte kürzlich gezeigt werden, daß die CCs in der äußeren, $(n-1)$ -ten Rumpfschale in d-Block-Elementen auf der Polarisierung der $(n-1)$ -d- und der ns -Valenzelektronendichten beruhen.^[120] Nach Bader et al. läßt dies darauf schließen, daß die äußere $(n-1)$ -te Rumpfschale, wie sie durch $L(\mathbf{r})$ definiert wird, bei Übergangsmetallatomen im Grunde der Valenzschale entspricht – eine Deutung, die auch im Einklang mit der allgegenwärtig zu beobachtenden Beteiligung der $(n-1)$ -d-Orbitale in der Chemie der Übergangsmetalle steht.

Daher ist es wenig sinnvoll, zwischen lokalen Maxima in der VSCC für Elemente mit $Z \leq 18$ auf der einen und lokalen Maxima in der äußeren Rumpfschale bei Elementen mit $Z > 18$ auf der anderen Seite zu unterscheiden; in beiden Fällen beruhen die Ladungskonzentrationen auf einer Verzerrung der Valenzelektronendichte. Im folgenden wird daher stattdessen die allgemeine Bezeichnung „Ladungskonzentration“ (CC) benutzt, um die Polarisierung bzw. die Verzerrung der Elektronendichte, unabhängig von der tatsächlichen Quantenschale, für die sie beobachtet wird, zu beschreiben.

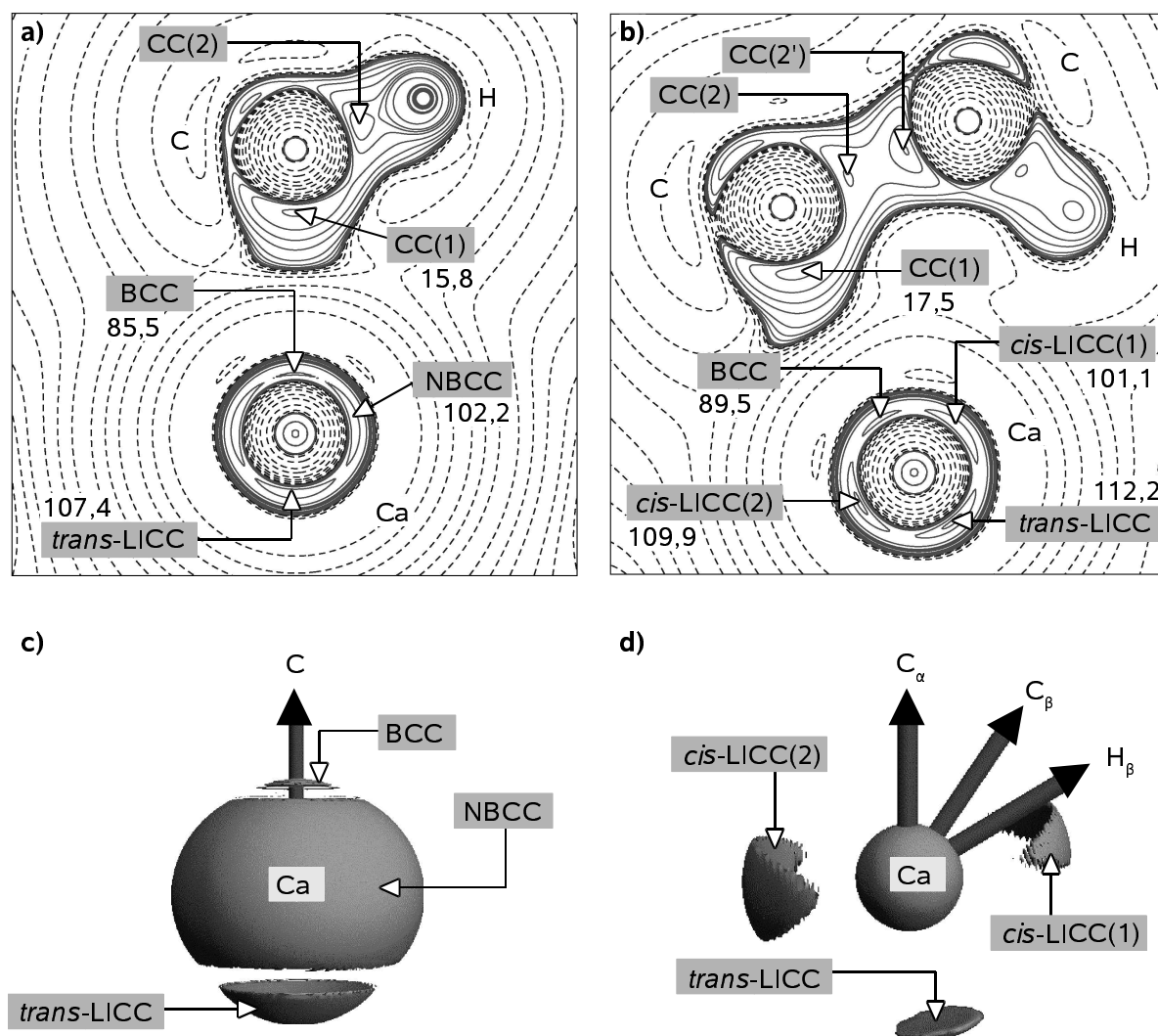


Abbildung 5.1: a), b): Konturliniendarstellung des negativen Laplace-Operators, $L(\mathbf{r})$, in der Ebene Ca-C-H von **40** bzw. Ca-C-C von **41**. Die Konturlinien wurden standardmäßig für Werte von $+0,001$, $\pm 2,0 \cdot 10^n$, $\pm 4,0 \cdot 10^n$ und $\pm 8,0 \cdot 10^n \text{ e}\text{\AA}^{-5}$ (mit $n = 0, \pm 3, \pm 2, \pm 1$) eingezeichnet; durchgezogene/gestrichelte Linien entsprechen dabei positiven/negativen Werten. Um die relativen Positionen der CCs sichtbar zu machen, wurden zusätzliche Konturlinien für 15, 25, 84, 105, 240, 280 und $350 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$ eingezeichnet und für Werte von 80, 200 und $400 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$ weggelassen. c), d): Darstellung der Iso-Oberflächen mit $L(\mathbf{r}) = 84$ und $101 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$ um das Calciumatom in **40** bzw. **41**. Die relativen Positionen der bindenden Ladungskonzentration (BCC), der Ligand-induzierten Ladungskonzentration (LICC) sowie der diffuseren, nicht-bindenden Ladungskonzentration (NBCC) in **40** sind durch Pfeile angedeutet; in **41** ist die NBCC durch den agostischen Ethyl-Liganden in zwei cis-ständige CCs polarisiert.

5.3 Ladungskonzentrationen in $[\text{MeCa}]^+$ und $[\text{EtCa}]^+$:

Elektronen-Delokalisierung und β -agostische Bindung

In Abb. 5.1a, b ist der negative Laplace-Operator der theoretischen Elektronendichte in der Symmetrieebene von $[\text{MeCa}]^+$ (**40**) bzw. in der Ebene Ca-C-C von $[\text{EtCa}]^+$ (**41**) dargestellt. Man erkennt, daß die L -Schale der Kohlenstoffatome erheblich verformt ist und lokale Maxima und Minima aufweist. Jeweils zwei Maxima an C_α (CC(1) und CC(2)) befinden sich in den Symmetrieebenen von **40** und **41** und sind dabei auf den Ca-C- sowie den C-H- bzw. den C-C-Bindungspfaden lokalisiert; sie werden daher im weiteren Verlauf als *bindende Ladungskonzentrationen* (engl.: *bonding charge concentrations*, BCCs) bezeichnet. Insgesamt sind für jedes Kohlenstoffatom vier Maxima vorhanden: in Richtung der drei bzw. zwei C-H-Bindungen in **40** und **41**, der C-C-Bindung (in **41**) und der Ca-C-Bindung. Zusätzlich zu ihren Positionen, können die einzelnen CCs auch aufgrund ihres relativen Betrages klassifiziert werden. So lassen sich z. B. die $17,5 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$ von CC(1) in **41** als Richtgröße für eine carbanionische CC betrachten, die dem Metallatom Ca gegenüberliegt.

Auf die gleiche systematische Weise können nun auch die CCs des Calciumatoms in **40** und **41** charakterisiert und auf ihre Induzierung durch Liganden zurückgeführt werden: Zunächst erkennt man, daß die CC, welche dem α -Kohlenstoffatom gegenüberliegt, ebenfalls eine bindende Ladungskonzentration (BCC) darstellt (vgl. Abb. 5.1a, b). Eine Anordnung zweier, sich gegenüberliegender CCs ist typisch für den Fall kovalenter Bindungen, in denen zwei Bindungspartner mit vergleichbarer Elektronegativität eine zwischenatomare Region mit erhöhter Ladungsdichte und zwei Maxima oder (3, -3)-kritischen Punkten in Richtung der Kerne ausbilden.^[121] Im Falle der Ca-C-Bindung in **41** wird allerdings am bindungskritischen Punkt (BCP, vgl. Abschnitt 3.3.1) ein vergleichsweise geringer Wert für $\rho(\mathbf{r})$ ($0,52 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$) in Verbindung mit einem negativen Wert für $L(\mathbf{r})$ ($-3,6 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$) beobachtet, was für eine ausgeprägte Polarität dieser Bindung spricht. Die energetischen Kriterien weisen jedoch auf einen partiell kovalenten Charakter hin, denn das Verhältnis $G(\mathbf{r}_{\text{BCP}})/\rho(\mathbf{r}_{\text{BCP}})$ beträgt $0,70$ Hartree/e (ist also kleiner, als $1,0$) und mit $-0,11$ Hartree/ \AA^3 ist die lokale Energiedichte $H(\mathbf{r}_{\text{BCP}}) < 0$ (vgl. Abschnitt 3.3.2). Auch die Analyse der Wellenfunktion ergibt, daß die Ca-C-Bindung deutlich kovalent ist, und – wie im Fall der schweren Erdalkalidihalogenide – Metall-d-Orbital-Charakter aufweist;^[112d] denn wie aus Abb. 5.2 hervorgeht, stellen die

HOMOs von **40** und **41** im wesentlichen Ca–C- σ -Bindungen dar, die aus der Kombination des d_{z^2} -Orbitals am Calcium- mit dem p_z -Orbital am Kohlenstoffatom resultieren.

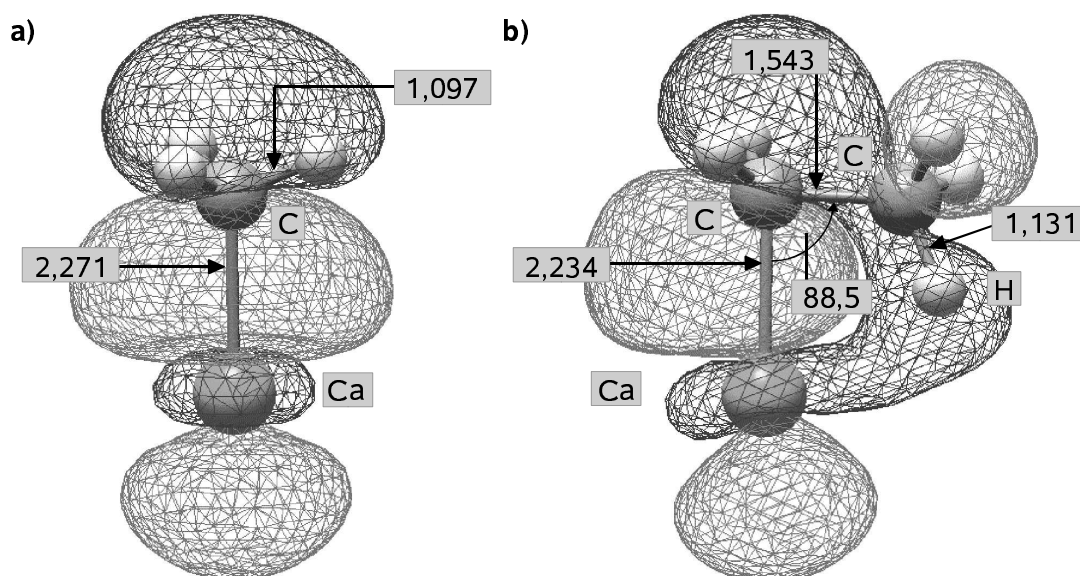


Abbildung 5.2: Darstellung der HOMOs von a) [MeCa]⁺ (**40**) sowie b) [EtCa]⁺ (**41**); Abstände in Å, Winkel in °.

Die Hybridisierung am Metall weist dabei – genauso wie bei den frühen Übergangsmetallsystemen $\text{Me}_n\text{TiCl}_{4-n}$ ($n = 1-4$) – eher sd - als sp -Charakter auf, wie sich aus einer NLMO-Analyse (von engl.: *natural localized molecular orbital*) ergibt (vgl. Tab. 2).^[122] In diesem Sinne können **40** und **41** als die wohl einfachsten Modellsysteme für d^0 -Methyl- und Ethylkomplexe der Übergangsmetalle betrachtet werden.

Tabelle 2: Hybridisierung am Ca für die Ca–C-Bindung in **40** und **41**, basierend auf einer NLMO-Analyse.

Verbindung:	%s (Ca):	%p (Ca):	%d (Ca):	%f (Ca):
[MeCa] ⁺ (40)	60,0	0,3	39,7	0,0
[EtCa] ⁺ (41)	38,6	1,0	60,4	0,0

Eine zweite Art von Ladungskonzentration in [MeCa]⁺ (**40**) ist schließlich in Abb. 5.1a, c in *trans*-Position zur Ca–C-Bindung zu erkennen; diese ist mit einem Betrag von $L(\mathbf{r}) = 107,4 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$ deutlich größer, als die bereits beschriebene BCC ($L(\mathbf{r}) = 85,5 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$), und scheint ebenfalls Ligand-induziert zu sein. Damit entspricht sie den von Gillespie et al. für die

schweren Erdalkalidihalogenide vorgeschlagenen LOCCs (vgl. Abschnitt 5.1).^[110] Aus Gründen, die später deutlich werden, soll sie von nun an als *trans*-LICC (von engl.: *ligand induced charge concentration*) bezeichnet werden.

Aus Abb. 5.1a, c läßt sich darüber hinaus auch noch ein dritter, diffuser Typus einer CC mit beinahe zylindrischer Symmetrie erkennen, der am besten als nicht-bindende Ladungskonzentration, NBCC (von engl.: *non-bonding charge concentration*), klassifiziert wird.

Aus dem bisher gesagten folgt, daß die Elektronendichte am Metall – trotz der Gegenwart nur *eines einzigen* Liganden – bereits in erheblichem Maße polarisiert ist.

Im Falle des Ethyl-substituierten Calciums, **41**, treten BCC und *trans*-LICC erneut auf (vgl. Abb. 5.1b, d); verglichen mit **40** sind ihre Werte dabei aber signifikant größer: $L(\mathbf{r}) = 89,5 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$ (BCC) sowie $112,2 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$ (*trans*-LICC). Darüber hinaus können zwei CCs beobachtet werden, die orthogonal zum Vektor BCC \rightarrow *trans*-LICC lokalisiert sind und im weiteren Verlauf als *cis*-LICC bezeichnet werden sollen. In der Literatur sind bisher nur *trans*-LICC (oder LOCCs) bekannt,^[110] so daß dies die ersten Vertreter einer *cis* zu einer M–C-Bindung induzierten Ladungskonzentration sind.

Ein weiterer Unterschied zwischen **40** und **41** findet sich schließlich in der Geometrie des Metall-Alkyl-Fragments (vgl. Abb. 5.2): In Komplex **41** wird durch eine Verkippung der β -CH₃-Einheit des Ethyl-Liganden in Richtung des Calciumatoms das C _{β} -H _{β} -Fragment in die Nähe des Metalls gebracht (Ca \cdots C _{β} = 2,682, Ca \cdots H _{β} = 2,331 Å) – mit anderen Worten: es wird eine agostische Wechselwirkung ausgebildet. Dies hat nun auch Konsequenzen für die Polarisierung des Metallatoms: In Abb. 5.1b wird deutlich, daß die beiden *cis*-LICC eine merkliche Asymmetrie aufweisen, wobei die nahegelegene C _{β} -H _{β} -Einheit einen geringeren Wert von *cis*-LICC(1) im Vergleich zu *cis*-LICC(2) zur Folge hat ($L(\mathbf{r}) = 101,1$ gegenüber $109,9 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$).

Damit wird auch zum ersten Mal ein Zusammenhang hergestellt zwischen der Ladungsdichte auf der einen und Modellen, die auf der Wellenfunktion beruhen, auf der anderen Seite: Denn im Falle von [MeCa]⁺ (**40**) setzt sich das HOMO im wesentlichen aus einer Kombination des d_{z²}-Orbitals am Metall und des p_z-Orbitals am Kohlenstoffatom zusammen. Da dies die einzig bindende Wechselwirkung zwischen Metall und Ligand ist, müssen sich die LICCs auch aus den Dichtekonturen dieses MOs ableiten lassen. Die

Dominanz des d_{z^2} -Orbitals auf Seiten des Metalls führt deshalb zu einer Ladungsverteilung, in der die Form und die Symmetrie einer d_{z^2} -Funktion widergespiegelt wird: mit zwei ausgeprägten CCs entlang der molekularen z -Achse und einem diffusen Ring in der äquatorialen xy -Ebene (vgl. Abb. 5.1a, c). Dieser wird durch die β -agostische Wechselwirkung in $[\text{EtCa}]^+$ (**41**) in zwei voneinander separierte *cis*-LICCs polarisiert, wobei *cis*-LICC(1) aufgrund der bindenden Wechselwirkung zwischen Metallatom und β -CH-Fragment in ihrem Wert vermindert wird und dabei an die zyklische Delokalisierung der Metall-Ligand-Bindungselektronen in den agostischen frühen Übergangsmetallalkyl-Komplexen (vgl. Abschnitt 2.3.3) und auch an den im letzten Kapitel untersuchten lithiumorganischen Komplex $\{2-(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CLiC}_5\text{H}_4\text{N}\}_2$ (**28**) erinnert. Das HOMO von **41** umfaßt demzufolge die gesamte η^2 -Metall-Ethyl-Bindung in nur *einem* Orbital.

An dieser Stelle sei außerdem noch darauf hingewiesen, daß in **41** – genauso wie auch in **28** – die carbanionische Ladungskonzentration im Vergleich zu EtLi (**33**, vgl. Abschnitt 4.3) deutlich reduziert ist (CC(1) = 17,5 gegenüber 18,9 $\text{e}\text{\AA}^{-5}$) und entlang der C_α - C_β -Bindung ebenfalls eine deutliche Asymmetrie besteht (CC(2) = 15,5, CC(2') = 20,2 $\text{e}\text{\AA}^{-5}$; vgl. Abb. 5.1b).

5.4 Die experimentelle Beobachtung

Ligand-induzierter Ladungskonzentrationen

In diesem Abschnitt wird gezeigt, daß das Polarisationsmuster, welches durch die agostische Ethylgruppe im Modellsystem **41** induziert wird, auch für realistischere und komplexe β -agostische Systeme charakteristisch ist. Ein klassisches Lehrbuchbeispiel stellt in dieser Hinsicht $[\text{EtTiCl}_3(\text{dmpe})]$ (**7**) dar, der als erster Komplex seiner Art entdeckt wurde und in der Folge Gegenstand zahlreicher experimenteller und theoretischer Untersuchungen war (vgl. Abschnitt 2.3.3).^[58, 101, 105] Aus diesem Grund wird im folgenden die experimentelle Ladungsdichte von **7** exemplarisch untersucht (vgl. Abb. 5.3, 5.4 und 5.5).

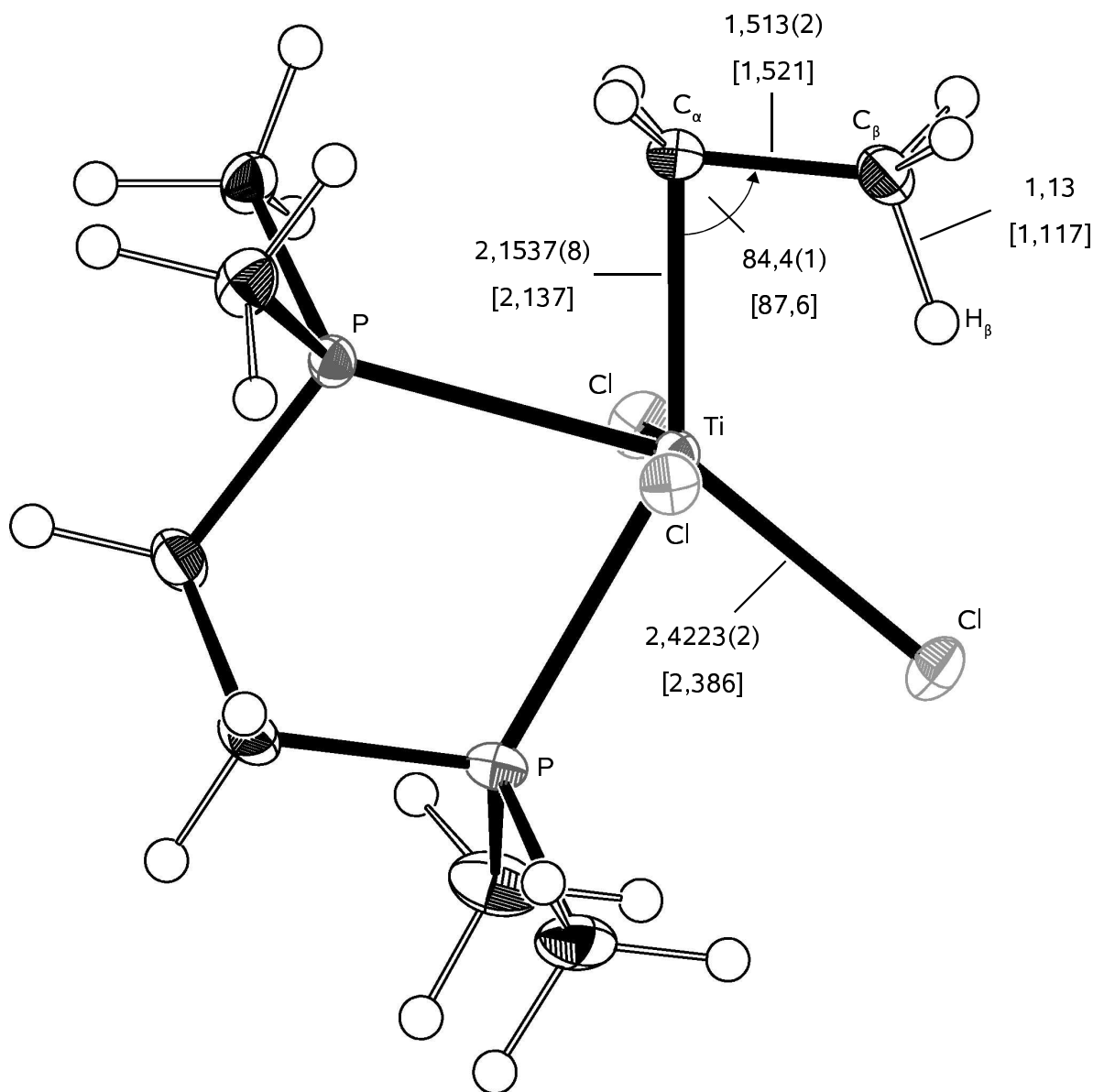


Abbildung 5.3: Molekulare Struktur von [EtTiCl₃(dmpe)] (7) im Festkörper bei 105 K nach einer Multipolverfeinerung (Details dazu im Experimentellen Teil); die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %; wichtige Abstände (in Å) und Winkel (in °) sind zusammen mit den entsprechenden theoretischen Werten (in eckigen Klammern) aufgeführt.

In Abbildung 5.4c ist $L(\mathbf{r})$ in der Ti-C-C-Ebene von 7 gezeigt, nachdem für alle Atome, mit Ausnahme von Titan, eine Multipolverfeinerung durchgeführt wurde. Für Ti wurden lediglich der κ -Parameter, der eine Expansion ($\kappa < 1$) bzw. Kontraktion ($\kappa > 1$) der Valenzschale ermöglicht (vgl. Abschnitt 3.2), und der Besetzungsfaktor P_v verfeinert, um den

Ladungstransfer zwischen Metallzentrum und Liganden adäquat beschreiben zu können. Die Valenzschale des Ti ist daher gänzlich unpolarisiert.

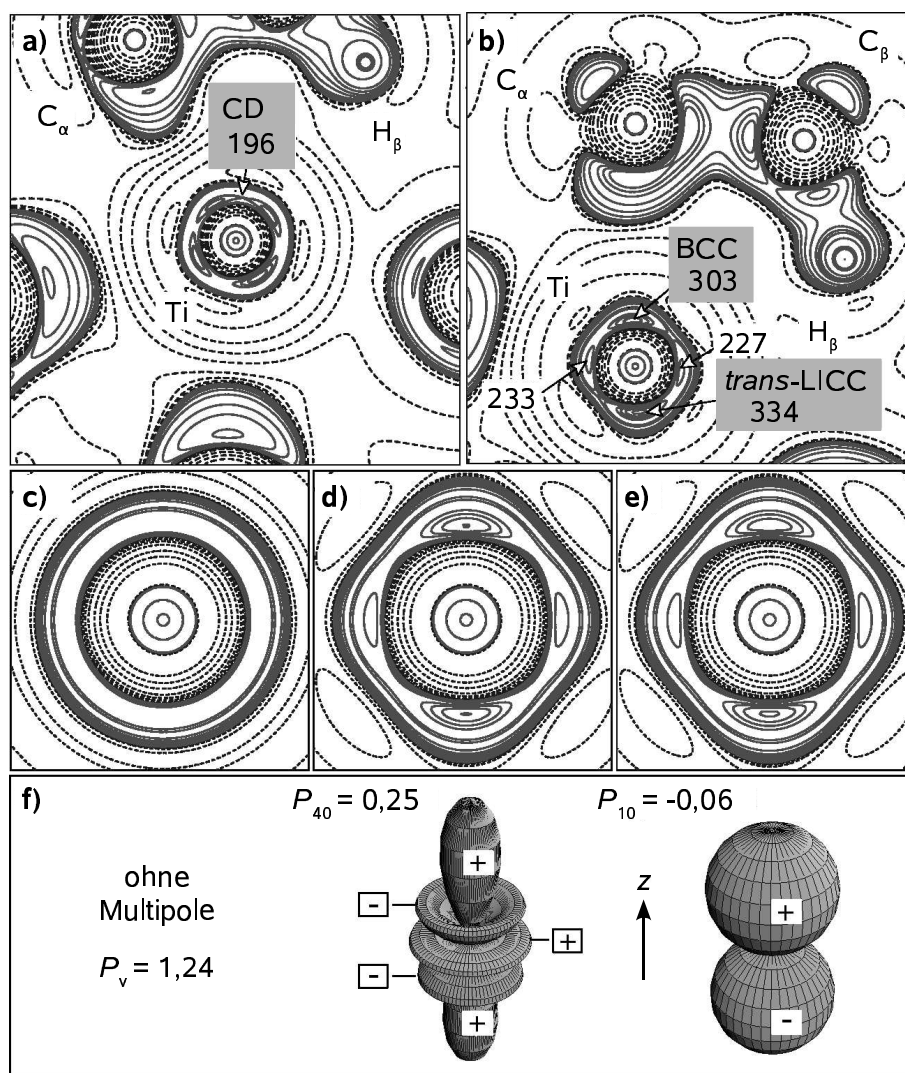


Abbildung 5.4: a), b) Konturliniendarstellung des negativen Laplace-Operators der theoretischen bzw. experimentellen Ladungsdichte in der Ti-C_α-C_β-Ebene von [EtTiCl₃(dmpe)] (7); zusätzlich zu den in Abb. 5.1 erwähnten Werten wurden Konturlinien für $L(\mathbf{r}) = 196$ sowie $320 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$ eingezeichnet, bei Abb. 5.4a wurden die Konturlinien bei 20, 25, 84 und $105 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$ weggelassen. c) – e) Darstellungen von $L(\mathbf{r})$ in der Ti-C_α-C_β-Ebene von 7 (Größe des Ausschnitts um Titan: $2,5 \times 2,5 \text{ \AA}^2$; Konturlinien wie oben), die zeigen, daß die Polarisierung der Ladungsdichte am Metall durch zwei Multipole beschrieben werden kann: den Hexadecapol P_{40} (d) sowie den Dipol P_{10} (e); in c) ist $L(\mathbf{r})$ ohne Multipolverfeinerung an Ti gezeigt. f) Graphische Darstellung der für d) und e) verwendeten Multipole.

Für die Abbildungen 5.4d, e wurden nun sukzessive zwei Multipole (vgl. Abb. 5.4 f) eingeführt: ein Hexadecapol ($l = 4, m = 0$) sowie ein Dipol ($l = 1, m = 0$), mit denen schließlich alle wesentlichen Merkmale der Polarisierung in **41** (vgl. Abb. 5.1b) auch in **7** reproduziert werden können.

Da die Multipole normalisierte Ladungsdichtefunktionen darstellen, die auf den Kugelflächenfunktionen der Wasserstoff-Atomorbitale beruhen (vgl. Abschnitt 3.2), führt die Besetzung des erstgenannten Multipols (P_{40}) zu einer Ladungsdichteverteilung am Metall, die annähernd der Iso-Oberfläche eines d_{z^2} -Orbitals entspricht[†] und damit die axiale (entlang des Ti-C-Vektors) und die äquatoriale Polarisierung der Elektronendichte des Metallatoms berücksichtigt. Dies allein führt zur Ausbildung einer BCC und einer *trans*-LICC von gleichem Betrag sowie einer diffusen, zylindersymmetrischen NBCC (vgl. Abb. 5.4d). Ein zweiter Multipol wird nun benötigt, um der unterschiedlichen Größe von BCC und *trans*-LICC (im finalen Modell 303 bzw. $334 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$, vgl. Abb. 5.4b) gerecht zu werden; hierzu kommt der in Abb. 5.4e verwendete Dipol P_{10} in Frage, der in Richtung der Ti-C-Bindung weist.

Eine dreidimensionale Darstellung der Iso-Oberfläche an Ti mit $L(\mathbf{r}) = 160 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$, aus der die Ligand-induzierte Polarisierung deutlich hervorgeht, ist in Abbildung 5.5 dargestellt. Die finalen theoretischen und experimentellen negativen Laplace-Operatoren der Elektronendichte in der Ebene Ti-C-C zeigen die Abbildungen 5.4a bzw. 5.4b, zwischen denen eine gute Übereinstimmung besteht.

Mit einem vergleichsweise simplen Multipolmodell ist es also möglich, die Polarisierung des Metallatoms durch die agostische Ethylgruppe in **7** – in Analogie zur Interpretation der Wellenfunktion für **41** (vgl. Abschnitt 5.3) – adäquat zu beschreiben. Darüber hinaus

[†] Coppens et al. (A. Holliday, P. Leung, P. Coppens, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1983**, *39*, 377-387) konnten zeigen, daß der exakte Zusammenhang zwischen der Besetzung eines d_{z^2} -Orbitals und den Multipol-Parametern der folgende ist: $P(d_{z^2}) = 0,2 \cdot P_v + 1,04 \cdot P_{20} + 1,40 \cdot P_{40}$. Die Verfeinerung aller Multipole an Ti (die einer C_s -Symmetrie genügen) ergibt folgende Werte: $P_{20} = -0,047$, $P_{21+} = -0,085$, $P_{22+} = 0,035$, $P_{40} = 0,246$, $P_{41+} = -0,029$, $P_{42+} = 0,034$, $P_{43+} = -0,093$, $P_{44+} = -0,027$, womit der dominierende Beitrag von P_{40} für die Dichte des d_{z^2} -Orbital deutlich wird. Eine detaillierte Beschreibung des verwendeten Multipolmodells findet sich im Experimentellen Teil.

demonstrieren diese Ergebnisse, daß *cis*-LICCs nicht nur in der Theorie, sondern auch im Experiment zweifelsfrei beobachtet werden können.

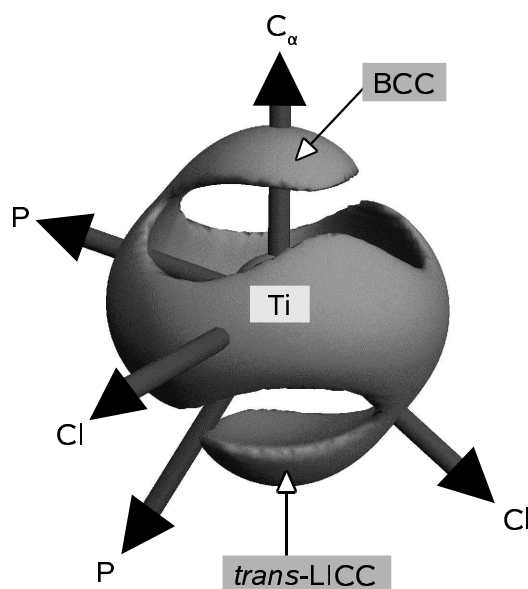


Abbildung 5.5: Experimentelle Iso-Oberfläche des Titanatoms in **7** für $L = 160 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$, welche die Ligand-induzierte Polarisierung verdeutlicht.

5.5 Elliptizitätsprofile agostischer Systeme

Aus Abb. 5.1b wird deutlich, daß der Ethyl-Ligand in $[\text{EtCa}]^+$ (**41**) so polarisiert ist, daß die Ladung auf der Seite, die dem Lewis-aciden Metallzentrum gegenüberliegt, lokal konzentriert ist ($L(\mathbf{r}) > 0$). Eine andere Situation wurde dagegen im Falle des nicht-agostischen EtLi (**33**) beobachtet: Hier fand sich am β -Kohlenstoffatom eine ausgeprägte Ladungsverarmung in Richtung des Lithiumatoms (vgl. Abschnitt 4.3 und Abb. 4.6). Wie kürzlich gezeigt werden konnte, wird auch bei dem Übergang vom nicht-agostischen EtTiCl_3 zum β -agostischen dmpe-Addukt $[\text{EtTiCl}_3(\text{dmpe})]$ (**7**) eine globale Bindungsumverteilung innerhalb der $\text{Ti-CH}_2\text{-CH}_3$ -Einheit beobachtet.^[47b]

Im folgenden wird demonstriert, daß diese globale Umverteilung eine Folge der Delokalisierung der M-C -Bindungselektronen ist. Dies wird deutlich, wenn – wie bei den lithiumorganischen Verbindungen des letzten Kapitels (vgl. Abschnitt 4.3 und 4.4) – die Elliptizität ε der $\text{C}_\alpha\text{-C}_\beta$ -Bindung (für eine Definition von ε vgl. Abschnitt 3.3.2) entlang des

gesamten Bindungspfad analysiert wird. Um dies zu illustrieren, soll an dieser Stelle zunächst das β -agostische Modellsystem $[\text{EtTiCl}_2]^+$ (**42**) betrachtet werden, das – bei einer stärkeren agostischen Wechselwirkung, als in **7**^[58, 105] – ebenfalls alle wesentlichen elektronischen Merkmale der Metall-Ethyl-Bindung von **7** aufweist, durch das jedoch mögliche Komplikationen aufgrund von sterischen Faktoren vermieden werden.^[123, 124, 52] Wegen dieser Vorteile wurde **42** auch als Modellsystem für die Untersuchung der kationischen, Metallocen-basierenden Ziegler-Natta-Katalyse eingesetzt.^[125]

Für **42** existieren zwei β -agostische Konformere – mit einer ekliptischen (**42a**) und mit einer gestaffelten Anordnung (**42b**) einer $\text{C}_\beta\text{-H}_\beta$ -Einheit in Bezug auf die M-C_α -Bindung. Mit dem hier verwendeten Basissatz (B3LYP/I, Details dazu im Experimentellen Teil) stellt **42b** zwar einen Übergangszustand erster Ordnung bezüglich einer Rotation der Methylgruppe dar ($\omega = i164,5$), die Energiedifferenz zwischen **42b** und **42a** ist aber überaus klein ($\Delta E = 1,5 \text{ kcal mol}^{-1}$) und kann durch die Verwendung anderer Basissatzkombinationen, wie z. B. DZVP,^[126] leicht in ihr Gegenteil verkehrt werden (im letztgenannten Fall ist z. B. die gestaffelte Anordnung auf der Potentialhyperfläche energetisch bevorzugt).

Die Elliptizitätsprofile entlang des $\text{C}_\alpha\text{-C}_\beta$ -Bindungspfad im gestaffelten und im ekliptischen Konformer von **42** sind in Abbildung 5.6 dargestellt. Beide lassen darin einen signifikanten π -Charakter erkennen und weisen im Vergleich zu einer gewöhnlichen C-C-Einfach- oder Doppelbindung, wie in C_2H_6 (**29**) bzw. C_2H_4 (**31**), oder zur C-C-Bindung im Metallazyklus $(\text{C}_2\text{H}_4)\text{TiCl}_2$ (**43**) einen komplizierten Verlauf auf. Während die Elliptizität ε für **29** entlang des gesamten Bindungspfad (BPs) Null beträgt, zeigen **31** und der Metall-Komplex **43** jeweils eine ausgeprägte Elliptizität. Für **31** wird dabei ein Maximum von $\varepsilon_{\text{max}} = 0,34$ beobachtet, im Falle von **43** ist das Elliptizitätsprofil deutlich breiter und mit einem Doppelmaximum ($\varepsilon_{\text{max}} = 0,31$) versehen, was sich auf die Unterschiede in der π -Bindung zwischen den beiden Verbindungen zurückführen lässt. Denn im Gegensatz zu streng sp^2 -hybridisierten, olefinischen Kohlenstoffatomen (wie z. B. in **31**), bei denen pro Kohlenstoffatom drei CCs beobachtet werden (vgl. Abb. 4.2c, d in Abschnitt 4.1), tragen die Kohlenstoffatome der η^2 -koordinierten C_2H_4 -Einheit in **43** eine vierte Ladungskonzentration, die in Richtung des Metalls weist. Diese ist zwar vergleichsweise klein, verursacht aber letztlich das beobachtete Doppelmaximum im Elliptizitätsprofil. Anhand der Größe dieser vierten CC ist es somit möglich, auch den Grad der Hybridisierung eines Kohlenstoffatoms abzuschätzen.

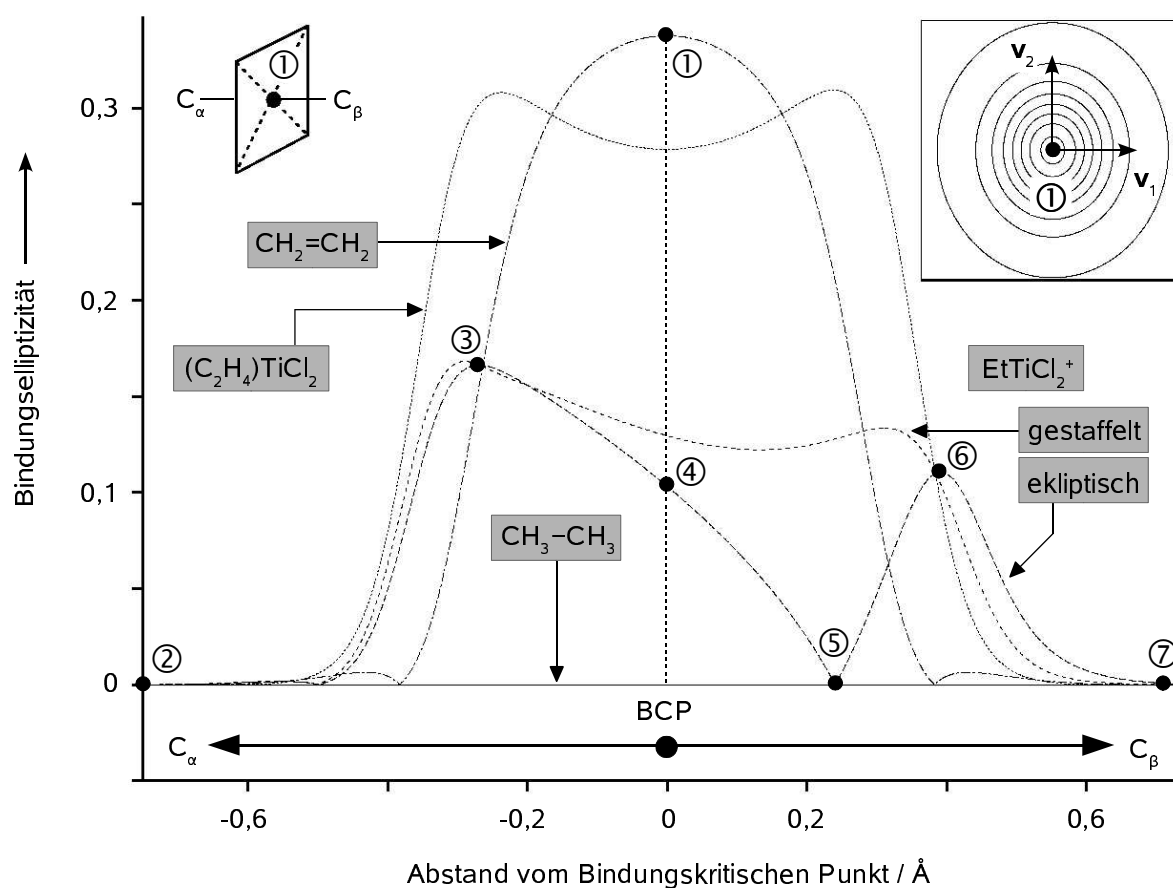


Abbildung 5.6: Berechnete Elliptizitätsprofile entlang des C_α - C_β -Bindungspfad in $[EtTiCl_2]^+$ (**42a**: ekliptische, **42b**: gestaffelte Konformation) im Vergleich zu C_2H_6 (**29**), C_2H_4 (**31**) und $(\eta^2-C_2H_4)TiCl_2$ (**43**). In der rechten oberen Ecke ist die Ladungsdichte in der Ebene gezeigt, die orthogonal zum BP durch den BCP von **31** verläuft; v_1 und v_2 stellen die Eigenvektoren der Hesse-Matrix von $\rho(\mathbf{r})$ dar; für eine Definition der Elliptizität ε siehe Abschnitt 3.3.2.

Bei der gestaffelten Konformation von $[EtTiCl_2]^+$ (**42b**) ähnelt das Elliptizitätsprofil in seiner Form demjenigen von **43**, wenngleich eine Asymmetrie in der C_α - C_β -Bindung zu erkennen ist und das Niveau von ε insgesamt deutlich niedriger ausfällt. Im ekliptischen Konformer **42a** scheint dagegen das π -System erheblich stärker verzerrt zu sein. So wird entlang des C_α - C_β -BPs ein Minimum für $d = 0,24 \text{ \AA}$ ($\varepsilon = 0$) beobachtet (Punkt ⑤ in Abb. 5.6), an dem außerdem die Hauptachse der Krümmung (v_2 in Abb. 5.6) ihre Orientierung bezüglich der Molekülebene ändert: Während v_2 im Bereich des ersten Maximums (Punkt ③) in der C_s -Symmetrieebene liegt, ist sie an der Stelle des zweiten Maximums (Punkt ⑥) bereits orthogonal ausgerichtet. Diese Inversion von v_2 kann durch die unterschiedliche Größe der

CCs am β -Kohlenstoffatom erklärt werden, die sich im Bereich der drei C–H-Bindungen befinden. Denn die CC, die sich in der Molekülebene und gegenüber des agostischen H_β -Atoms befindet, ist im Vergleich zu den beiden anderen CCs, die in Richtung der zwei nicht-agostischen Wasserstoffatome außerhalb der C_s -Ebene weisen, deutlich in ihrem Wert reduziert (16,3 gegenüber 28,3 $e\text{\AA}^{-5}$) – als Konsequenz ist somit auch die Hauptachse der Krümmung, v_2 , zwischen den Punkten ⑤ und ⑦ orthogonal zum BP ausgerichtet.

Das größere Maximum von **42a** liegt mit $\varepsilon_{\max} = 0,17$ näher am α -Kohlenstoffatom, was auf den ersten Blick darauf hindeutet, daß der π -Charakter der Bindung in der Nähe von C_α am größten ist. Am mit „④“ markierten bindungskritischen Punkt (BCP, vgl. Abschnitt 3.3.1) ist ε bereits deutlich kleiner ($\varepsilon = 0,10$), ehe – nach Durchlaufen des Minimums – mit $\varepsilon = 0,11$ schließlich das zweite Maximum nahe C_β erreicht wird. Dieses zweite Maximum beruht vermutlich auf der elektronischen Verzerrung des formal sp^3 -hybridisierten β -Kohlenstoffatoms aufgrund seines hypervalenten Charakters, der durch die zusätzliche $Ti \cdots C_\beta$ -Wechselwirkung induziert wird.^[58]

Eine derartige Polarisierung des β -agostischen Kohlenstoffatoms sollte sich aber auch im Laplace-Operator der Elektronendichte widerspiegeln. Und in der Tat läßt sich in Abbildung 5.7c, d, in der die negativen Laplace-Operatoren für **42a** und **42b** dargestellt sind, erkennen, daß am agostischen C_β -Atom, gegenüber dem Metallzentrum, die Ladung konzentriert ist; in typischen nicht-agostischen Verbindungen wird dort stattdessen eine Ladungsverarmung beobachtet (vgl. z. B. Abb. 4.6a in Abschnitt 4.3).

Das erste Maximum in Abbildung 5.6 beruht dagegen auf einer signifikanten Verzerrung der Ladungsdichte um C_α , die durch das beinahe Zusammenfallen der beiden CCs in der $Ti-C_\alpha-C_\beta$ -Ebene – der carbanionischen CC(1) sowie CC(2) in Richtung der C–C-Bindung – verursacht wird (vgl. Abb. 5.7c, d). Dabei ist der verbliebene, carbanionische Charakter, der sich aus der Größe von ε_{\max} ableiten läßt, deutlich geringer, als für $[C_2H_5]^-$ (**30**) und EtLi (**33**) (vgl. Abb. 4.7 in Abschnitt 4.3).

Aufgrund seiner Form erinnert das Elliptizitätsprofil von **42a** an das der C_α – Si_β -Bindung in $\{2-(Me_3Si)_2CLiC_3H_4N\}_2$ (**28**), in dem der carbanionische Charakter an C_α durch negative Hyperkonjugation und zusätzliche elektrostatische $Li \cdots C_\gamma$ - und $Li \cdots H_\gamma$ -Wechselwirkungen deutlich vermindert wurde (vgl. Abschnitt 4.4). Demzufolge scheint die negative Hyperkonjugation auch bei der Delokalisierung der M–C-Bindungselektronen, wie sie in den

agostischen Komplexen der frühen Übergangsmetalle beobachtet wird, eine entscheidende Rolle zu spielen, wenngleich in diesen Fällen auch schwache, aber keineswegs signifikante $M \cdots H$ -Wechselwirkungen beobachtet werden.^[105, 47b]

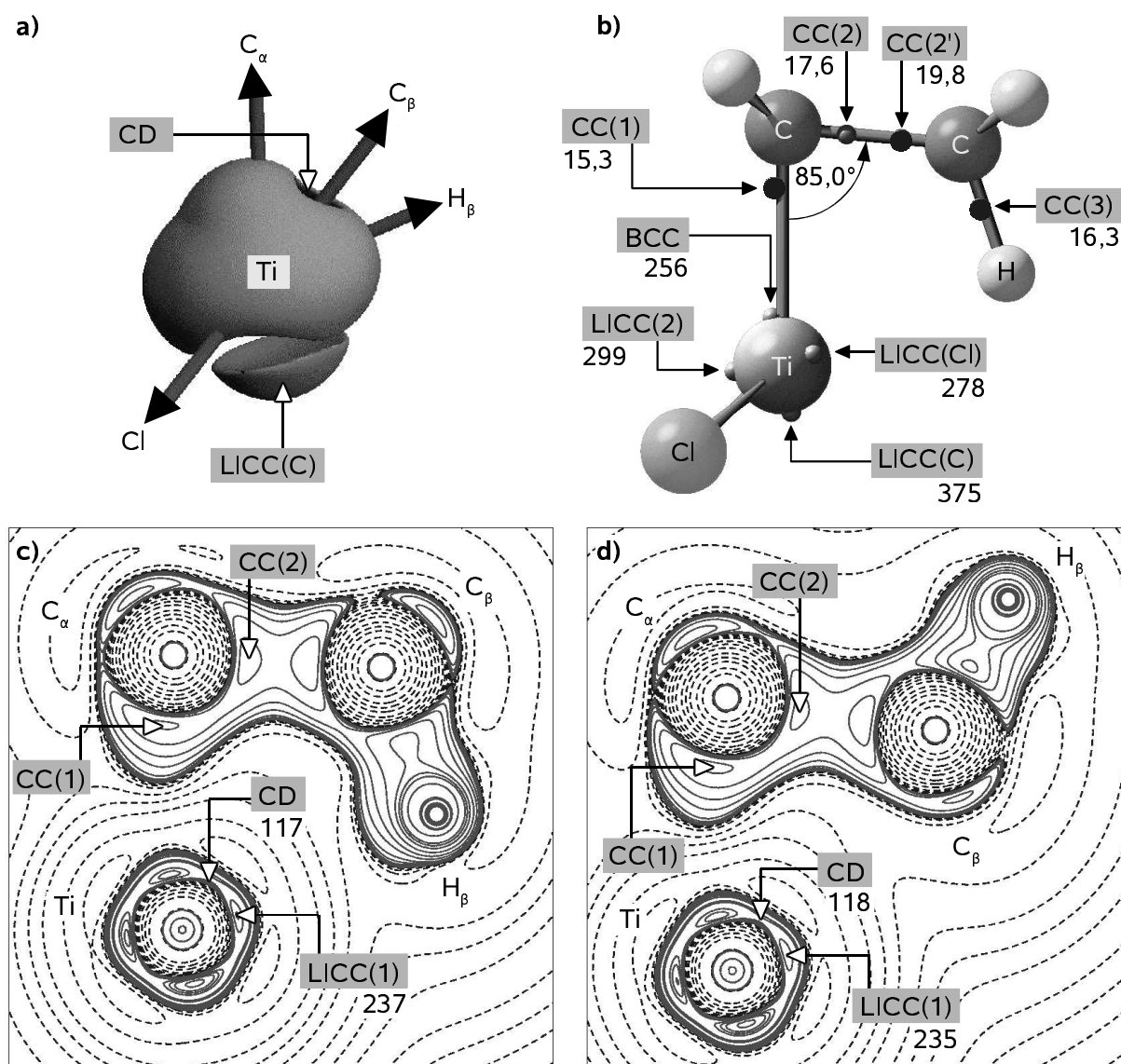


Abbildung 5.7: a) Darstellung der Iso-Oberfläche mit $L(r) = 150 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$ für das Titanzentrum in **42a**; b) DFT-Modell von **42a**, aus der die relative Anordnung der CCs hervorgeht; c), d) Konturliniendarstellung von $L(r)$ in der Molekülebene $Ti-C_\alpha-C_\beta-H_\beta$ von **42a** bzw. **42b**; für die Konturlinien gilt (mit Ausnahme einer Extralinie bei $200 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$) das in Abb. 5.1 gesagte.

An dieser Stelle soll kurz darauf hingewiesen werden, daß die Elliptizitätsprofile β -agostischer Ethylgruppen in *späten* Übergangsmetall-Alkyl-Komplexen denen von Alken-

Komplexen gleichen und damit auf einen noch höheren Grad der Delokalisierung hindeuten. Dies steht im Einklang mit der klassischen Vorstellung, nach der diese Systeme kurz vor einer β -H-Eliminierung stehen und deshalb einen größeren C=C-Doppelbindungs- bzw. M-H-Bindungscharakter aufweisen. In analoger Weise wurde von Green et al. für die β -agostischen Komplexe der frühen Übergangsmetalle vermutet, daß dort eine Art „eingefrorener“ Übergangszustand für die β -H-Eliminierung vorliegt, denn für $\text{EtTiCl}_3(\text{dmpe})$ (**7**) konnte beispielsweise in einer ersten Röntgenstrukturanalyse ein C–C-Bindungsabstand von 1,467(15) Å gefunden werden, der auf einen partiellen Doppelbindungscharakter dieser Bindung hindeutete.^[8, 24] In einer späteren Tieftemperaturmessung wurde jedoch ein Wert von 1,5117(12) Å ermittelt, der keinen Beweis mehr für eine tatsächlich signifikante Kürzung der C–C-Bindung darstellt, und auch im vorliegenden Fall werden in Experiment und Theorie mit 1,513(1) bzw. 1,521 Å vergleichbare Ergebnisse erhalten.†

Ganz generell können somit die Elliptizitätsprofile von C_α - X_β -Bindungen ($X = \text{C}, \text{Si}$) in agostischen Organolithium- oder frühen Übergangsmetallalkyl-Komplexen – basierend auf der experimentellen oder der theoretischen Ladungsdichte – dazu benutzt werden, die elektronische Verzerrung am α -C- oder β -X-Atom aufzuzeigen, die durch Delokalisierung der M–C-Bindungselektronen, insbesondere aufgrund von negativer Hyperkonjugation, verursacht wird. Die hohe Sensitivität dieses neuen Kriteriums zeigt sich auch im Vergleich der Profile des ekliptischen und des gestaffelten Konformers von $[\text{EtTiCl}_2]^+$ (**42a** bzw. **42b**), nach dem das Elliptizitätsprofil von **42b** eher dem des Metallazyklus **43** gleicht. Dies ist bemerkenswert, da die beiden Konformere weder, wie oben erwähnt, auf der Grundlage ihrer

† Eine statistische Analyse der C_α - C_β -Bindungsabstände in insgesamt 107 Röntgenstrukturen von Übergangsmetall-Ethyl-Komplexen in der „Cambridge Structural Database 5.10“ (Ref. [58]; F. H. Allen, O. Kennard, R. Taylor, *Acc. Chem. Res.* **1983**, *16*, 146-153) ergibt einen durchschnittlichen Wert von 1,475 Å. Aufgrund einer unzureichenden Beschreibung der Schwingungsmoden durch die simple harmonische Verfeinerung der atomaren Auslenkungsparameter (vgl. Abschnitt 3.1.2) fallen die Abstände aber womöglich systematisch kürzer aus; dies zeigt die Notwendigkeit, Reflexe bei tiefen Temperaturen und hohen Beugungswinkeln zu messen bzw. Verfeinerungsmodelle zu benutzen, mit denen auch die asphärischen Merkmale der Elektronendichte berücksichtigt werden können.

relativen Energien, noch auf der Basis der Molekülorbitale, die zur agostischen Wechselwirkung beitragen (vgl. Abb. 5.8), deutlich unterschieden werden können.

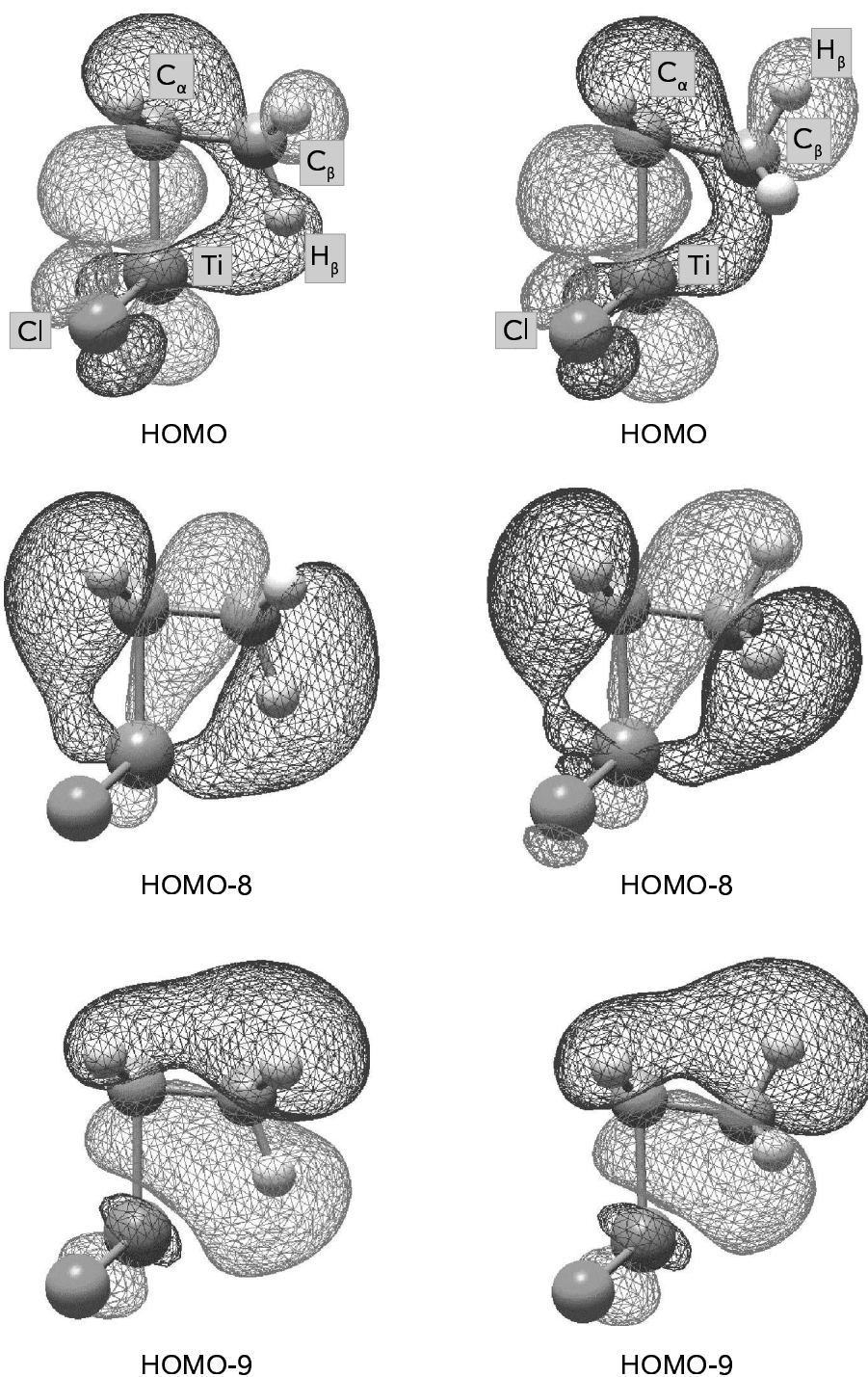


Abbildung 5.8: Darstellung der Molekülorbitale, die an der Wechselwirkung zwischen Ti und Ethyl-Ligand von **42a** bzw. **42b** partizipieren.

Sogar der Laplace-Operator der Elektronendichte (vgl. Abb. 5.7c, d) zeigt keine meßbaren Differenzen in der Polarisierung des Metallatoms in **42a** und **42b**. Nur die Bindungs-Elliptizitätsprofile sind offenbar ausreichend empfindlich, um die feinen Unterschiede in der elektronischen Natur des Ethyl-Liganden in den beiden Konformeren sichtbar werden zu lassen.

5.6 Die Natur der agostischen Wechselwirkung in d^0 -Metallkomplexen

In Abschnitt 5.3 wurde gezeigt, daß die räumliche Nähe des C_β - H_β -Fragments in $[\text{EtCa}]^+$ (**41**) eine Abnahme der Größe von *cis*-LICC(1) zur Folge hat. Dies scheint allerdings unabhängig von der *relativen Orientierung* der agostischen C_β - H_β -Einheit zu sein, denn in **42a** und **42b** ist der Wert von LICC(1) nahezu identisch (237 bzw. 235 $\text{e}\text{\AA}^{-5}$). Eine solche Beobachtung befindet sich in guter Übereinstimmung mit einer Reihe von experimentellen und theoretischen Studien an d^0 -Metallkomplexen, die zeigen, daß der Beitrag einer $M\cdots H$ -Wechselwirkung in den agostischen Komplexen der frühen Übergangsmetalle,^[47b, 58, 101, 105] der bimetalischen Lanthanoid-Aluminate^[127] und auch des Lithiums (vgl. Abschnitt 4.4) vergleichsweise gering ist. Die Ähnlichkeiten in der Laplace-Funktion von $(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)\text{TiCl}_2$ (**43**) und den beiden Konformeren von **42** (vgl. Abb. 5.9c bzw. 5.7c, d) lassen dagegen eine andere treibende Kraft für β -agostische Wechselwirkungen in frühen Übergangsmetallalkyl-Komplexen vermuten:

Demnach wird in **42** die agostische Wechselwirkung offenbar primär zwischen Metall und β -Kohlenstoffatom ausgebildet ($\text{Ti}\cdots\text{C}_\beta$). Verglichen damit ist die $\text{Ti}\cdots\text{C}$ -Interaktion im Metallazyklus **43** deutlich verstärkt und führt zu einer kovalenten Wechselwirkung zwischen Ti und C_β ; die in **42** noch als LICC(1) bezeichnete Ladungskonzentration hat sich also zu einer bindenden Ladungskonzentration (BCC) entwickelt, die sich in der gleichen relativen Position zum Metall befindet.

Die Bindung in den beiden Konformeren von **42** läßt sich nun auch in Beziehung zum isoelektronischen Koordinationskomplex $[(\eta^2\text{-CH}_2\text{NH}_2)\text{TiCl}_2]^+$ (**44**) setzen, in dem die terminale Methylgruppe durch eine NH_2 -Donorgruppe ersetzt ist (vgl. Abb. 5.9d-f).

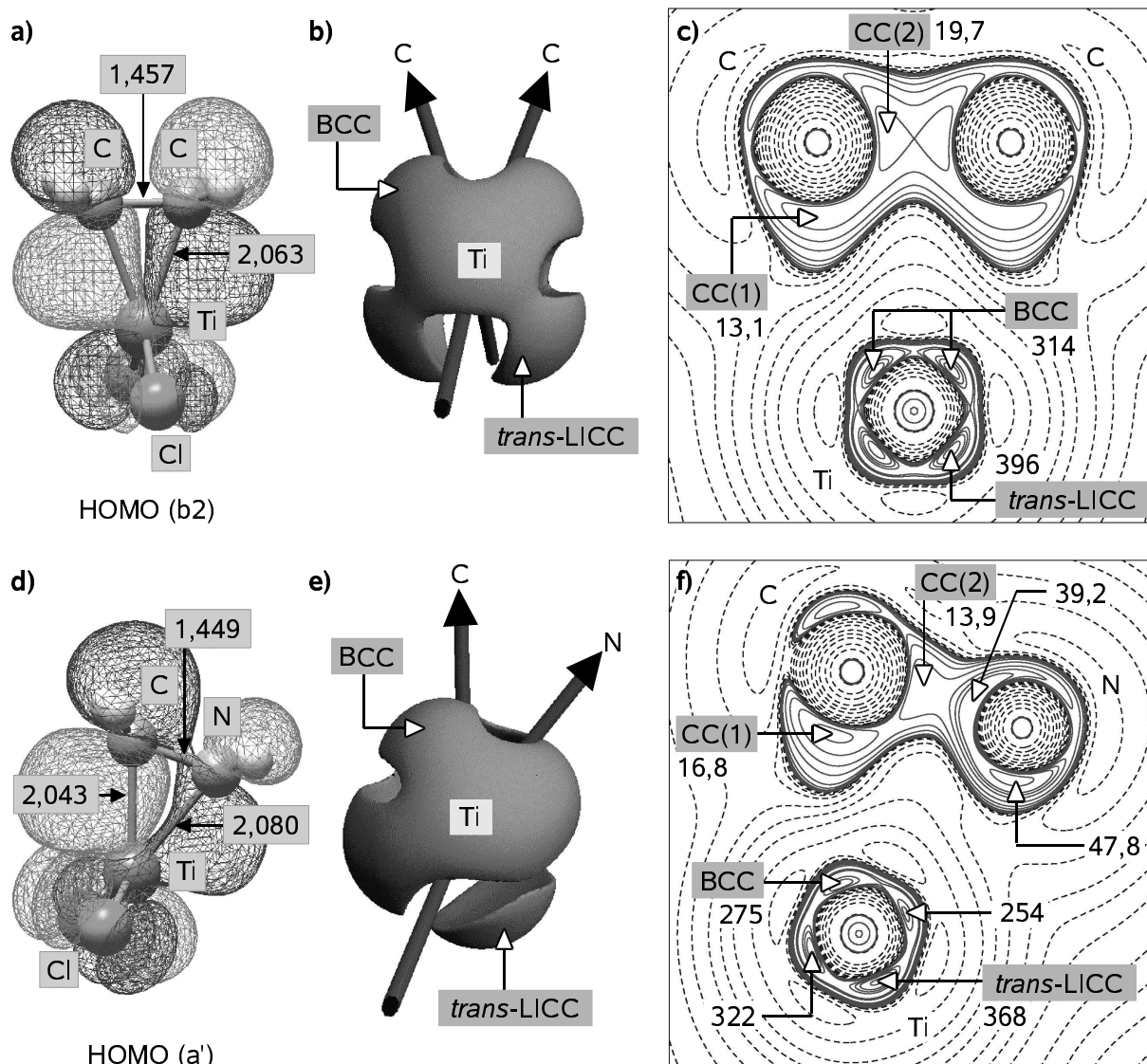


Abbildung 5.9: a), d) Darstellung der HOMOs von $(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)\text{TiCl}_2$ (**43**) bzw. $[(\eta^2\text{-CH}_2\text{NH}_2)\text{TiCl}_2]^+$ (**44**); b), e) Darstellung der Iso-Oberflächen mit $L(\mathbf{r}) = 160 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$ für das Titanzentrum in **43** bzw. **44**; c), f) Konturliniendarstellung des negativen Laplace-Operators der Ladungsdichte, $L(\mathbf{r})$, in der Ebene Ti-C-X (X = C, N) von **43** bzw. **44**; für die Konturlinien gilt (mit Ausnahme einer Extralinie bei $200 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$) das in Abb. 5.1 gesagte.

Die Laplace-Operatoren von **43** und **44**, die in Abbildung 5.9c, f dargestellt sind, repräsentieren somit die beiden Grenzfälle einer kovalenten und einer Donor-Wechselwirkung zwischen Metallzentrum und terminaler Alkylgruppe CH_2X (X = CH_2^- , NH_2 für **43** bzw. **44**). Das agostische System **42** (X = CH_3) nimmt zwischen diesen beiden eine Mittelstellung ein.

Dies wird in eleganter Weise auch durch die Konturliniendarstellungen von $L(\mathbf{r})$ in den Ebenen von **42a** verdeutlicht, die senkrecht zur C_s -Symmetrieebene orientiert sind und dabei den Vektor $Ti \rightarrow C_\alpha$, $Ti \rightarrow C_\beta$ bzw. $Ti \rightarrow H_\beta$ enthalten (vgl. Abb. 5.10): Der Laplace-Operator entlang des $Ti \rightarrow C_\alpha$ -Vektors (Abb. 5.10a) zeigt mit einem Paar zweier sich gegenüberliegender CCs der beiden Bindungspartner (CC(1) und BCC) noch das typische Muster einer polaren, kovalenten Bindung. Eine gänzlich andere Situation wird dagegen in $Ti-C_\beta$ -Richtung beobachtet (Abb. 5.10b): Hier befindet sich ein (3, -1)-kritischer Punkt an C_β einem Bereich am Metallatom genau gegenüber, an dem die Ladungsdichte lokal verarmt ist, also ein (3, +1)-CP (engl.: charge depletion, CD) ausgebildet wird – eine Situation, die der $Ti \cdots N$ -Donor-Akzeptor-Wechselwirkung in **44** ähnelt. Das gleiche gilt für das agostische β -Wasserstoffatom (Abb. 5.10c): Auch hier weisen die Konturlinien von $L(\mathbf{r})$ auf eine Ladungspolarisierung in Richtung der lokal erhöhten Lewis-Acidität der CD am Metallzentrum hin ($L(\mathbf{r}) = 224 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$), wengleich diese weniger stark ausgeprägt ist, als die zuvor für C_β beobachtete ($L(\mathbf{r}) = 117 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$). Dies deutet somit erneut darauf hin, daß die $Ti \cdots H_\beta$ - weniger wichtig, als die $Ti \cdots C_\beta$ -Wechselwirkung ist.

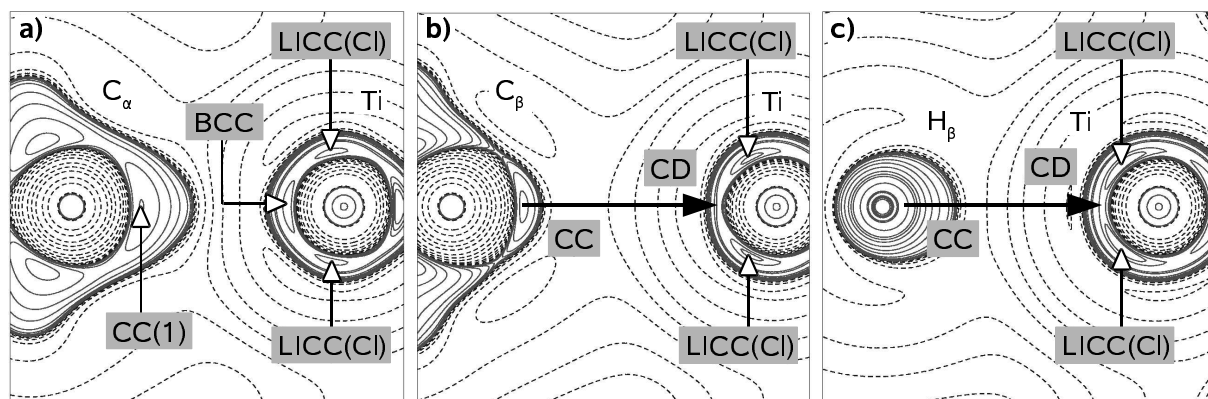


Abbildung 5.10: Konturliniendarstellungen des negativen Laplace-Operators der Elektronendichte in Ebenen, die senkrecht zur C_s -Symmetrieebene des ekliptischen Konformers **42a** orientiert sind und dabei die Atome Ti und C_α (a), Ti und C_β (b) sowie Ti und H_β (c) enthalten; für die Konturlinien gilt (mit Ausnahme einer Extralinie bei $200 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$) das in Abb. 5.1 gesagte.

Zur Rolle der „agostischen“ Wasserstoffatome in β -agostischen Komplexen der frühen Übergangsmetalle kann somit generell gesagt werden, daß diese nur einen geringen Beitrag zur gesamten bindenden Wechselwirkung leisten.

Dies kann auch gut am Beispiel des in Abschnitt 5.3 untersuchten $[\text{EtCa}]^+$ (**41**) verdeutlicht werden, für das eine Struktur beobachtet wird, die mit einem Torsionswinkel $\tau(\text{Ti-C-C-H})$ von $15,2^\circ$ leicht vom Ideal einer C_s -Symmetrie abweicht. Im Falle von **42a** ist das agostische H_β -Atom dagegen in der Lücke zwischen den beiden CCs, die von den zwei Chloro-Liganden induziert werden (vgl. Abb. 5.10c), „gefangen“ und ermöglicht damit eine C_s -Symmetrie des Moleküls. Wird die Symmetrie allerdings zu C_1 erniedrigt – durch den Austausch eines α -Wasserstoffatoms durch eine Methylgruppe (**42c**) –, rückt das agostische H_β -Atom – analog zu $[\text{EtCa}]^+$ – aus der $\text{Ti-C}_\alpha\text{-C}_\beta$ -Ebene heraus ($\tau(\text{Ti-C-C-H}) = -16,8^\circ$) und der Abstand $\text{Ti}\cdots\text{H}_\beta$ nimmt gleichzeitig, verglichen mit **42a**, zu (2,067 gegenüber 2,035 Å).

Alle β -agostischen Alkyl-Komplexe, die bisher charakterisiert wurden, weisen überdies große $C_\alpha\text{-C}_\beta\text{-H}_\beta$ -Winkel (> 113) auf, die darauf hindeuten, daß die β -Wasserstoffatome eher vom Metallzentrum *weg*, als zu diesem *hin* weisen.^[47b, 58, 101, 105, 127] Und in experimentellen und theoretischen Ladungsdichtestudien von $\text{EtTiCl}_3(\text{dmpe})$ (**7**) und $[\text{EtTiCl}_2]^+$ (**42**) konnte gezeigt werden, daß in diesen Systemen signifikant *exocyclische* Krümmungen des Ti-C_α -Bindungspfades beschrieben werden.^[105, 52] Demzufolge scheint es sich so darzustellen, daß der β -agostische Wasserstoff in **42a** sowie die beiden gestaffelten β -ständigen H-Atome außerhalb der Symmetrieebene in **42b** einem nahen $\text{Ti}\cdots\text{C}_\beta$ -Kontakt und damit auch einer kovalenteren $\text{Ti}\cdots\text{C}_\beta$ -Wechselwirkung eher im Wege stehen, anstatt diese zusätzlich zu stützen.

5.7 Die Polarisierung am Metall und das Ausmaß der Delokalisierung

In diesem Abschnitt wird untersucht, wie die Polarisierung der Ladungsdichte am Metall das Ausmaß der elektronischen Delokalisierung in d^0 -Metall-Alkyl-Komplexen bestimmt; darüber hinaus wird ein Konzept vorgestellt, mit dem es möglich ist, Stellen lokaler Lewis-Acidität am Metallzentrum zu schaffen bzw. diese gezielt zu manipulieren.

Zunächst wird hierzu die elektronische Struktur einer Reihe von Komplexen der allgemeinen Form $[\text{EtTiCl}_2 \cdot \text{L}]^+$ analysiert, wobei der Ligand L einen starken oder schwachen π -Akzeptor (CO , PF_3 bzw. PMe_3), einen σ -Donor (H^- , CH_3^- , NMe_3) oder einen π -Donor (Cl^- , F^- , OMe_2) darstellt.

In Abbildung 5.11 sind anhand der Beispiele $[\text{EtTiCl}_2 \cdot \text{PMe}_3]^+$ (**45a**) und $[\text{EtTiCl}_2 \cdot \text{NMe}_3]^+$ (**46a**) die wesentlichen Unterschiede in den Bindungsmoden der verschiedenen Liganden aufgezeigt.

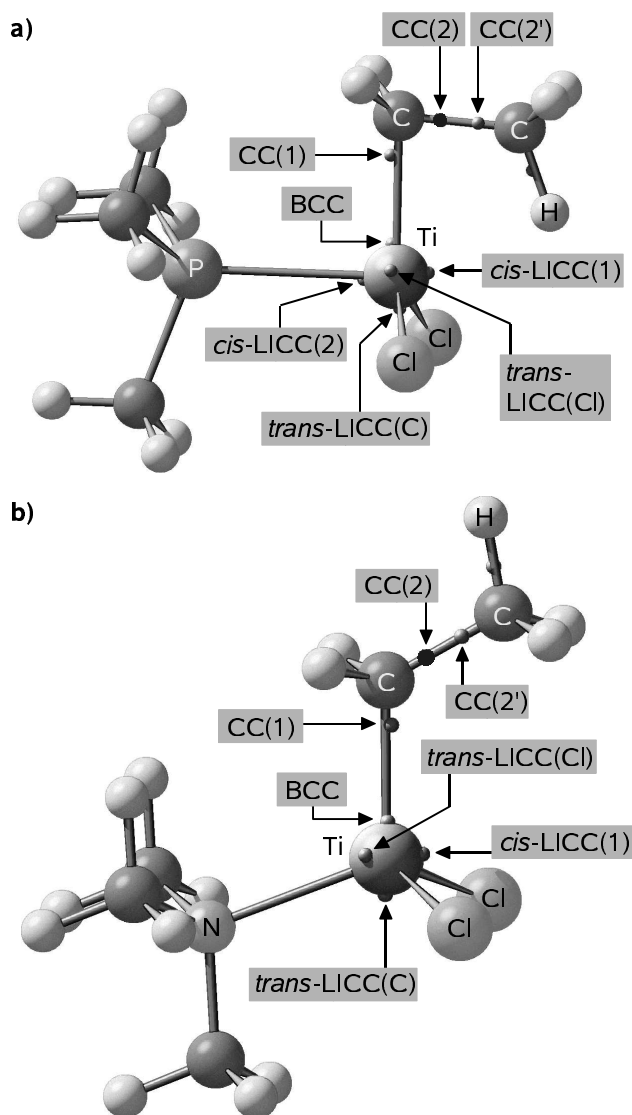


Abbildung 5.11: DFT-Modelle von **a**) $[\text{EtTiCl}_2 \cdot \text{PMe}_3]^+$ (**45a**) und **b**) $[\text{EtTiCl}_2 \cdot \text{NMe}_3]^+$ (**46a**), aus der die unterschiedliche Anordnung von Akzeptor- bzw. Donorliganden in Komplexen der allgemeinen Form $[\text{EtTiCl}_2 \cdot \text{L}]^+$ hervorgeht. Wichtige Abstände (in Å) bzw. Winkel (in °) für **45a** bzw. **46a**: Ti–C = 2,031 (2,013), C_α – C_β = 1,526 (1,528), C_β – H_β' = 1,130 (1,095), $\text{Ti} \cdots \text{H}_\beta'$ = 2,092 ($\text{Ti} \cdots \text{H}_\beta''$ = 3,307), $\angle(\text{Ti}-\text{C}-\text{C})$ = 85,5 (119,9), $\angle(\text{C}-\text{C}-\text{H}')$ = 114,7 (109,8), $\angle(\text{C}-\text{Ti}-\text{P}/\text{N})$ = 89,1 (110,9), $\angle(\text{Cl}-\text{Ti}-\text{Cl})$ = 127,1 (115,6), $\angle(\text{cis-LICC}(2)-\text{Ti}-\text{BCC})$ = 88,0, $\angle(\text{cis-LICC}(1)-\text{Ti}-\text{BCC})$ = 90,9 (79,6); Atome inner- und außerhalb der Symmetrieebene sind mit „'“ bzw. „''“ gekennzeichnet.

Alle Komplexe mit π -Akzeptor-Liganden besitzen spitze C-Ti-L- und BCC-Ti-*cis*-LICC(2)-Winkel, wodurch die Liganden der Ladungskonzentration *cis*-LICC(2), einem Ort lokal verminderter Lewis-Acidität, direkt gegenüberliegen und diese damit zu einer bindenden Ladungskonzentration machen. Von allen σ - oder π -Donoren wird eine solche Anordnung dagegen tunlichst vermieden und stattdessen eine Koordination zwischen *cis*-LICC(2) und *trans*-LICC bevorzugt, also an einer Stelle, an der die Lewis-Acidität an Titan lokal erhöht ist.[†] Ein derartiges Verhalten steht im Einklang mit allgemeinen chemischen Konzepten, wie dem HSAB-Prinzip (engl.: principle of *hard and soft acids and bases*).^[128]

Desweiteren verursachen die π -Akzeptor-Liganden, verglichen mit **42a**, eine Aufweitung des Cl-Ti-Cl-Winkels und damit eine Verschiebung der entsprechenden *trans*-LICC(Cl)s weiter aus der Molekülebene heraus. Mit zunehmendem π -Charakter von L wird zudem die Größe der CC auf der gegenüberliegenden Koordinationsseite (*cis*-LICC(1)) vermindert, was zu einer Verstärkung der β -agostischen Wechselwirkung führt: Für L = PMe₃ (**45a**), PF₃ (**45b**) und CO (**45c**) werden für die *cis*-LICC(1) in [EtTiCl₂ · L]⁺ Werte von 309, 282 bzw. 299 eÅ⁻⁵ und Ti-C-C-Winkel von 85,5, 82,8 bzw. 82,9° ermittelt. Diese Beobachtungen erinnern auch an die theoretischen Abhandlungen über den sogenannten (kinetischen) *trans-Effekt*, nach dem die Stabilität von Übergangszuständen durch die σ -Donor- und vor allem die π -Akzeptor-Eigenschaften der Liganden bestimmt wird.^[129] Letztere sind zwar in den Lewis-aciden Modellsystemen **45a-c** nicht stark ausgeprägt, ihr Einfluß ist aber offensichtlich dennoch spürbar.

Im Gegensatz dazu induzieren die σ - und π -Donor-Liganden eine Polarisierung des Metalls in axialer Richtung (bezogen auf die Metall-Ligand-Bindung): auf der nahen Seite des Metalls wird durch das Donor-Elektronenpaar eine Abnahme der Ladung bewirkt, während auf der Seite, die der Ti-L-Bindung gegenüberliegt, eine Zunahme des Betrags der CC beobachtet wird und damit eine Verschiebung von *cis*-LICC(1) in Richtung BCC – der Winkel zwischen diesen beiden CCs beträgt nun weniger als 90° (79,6° und 80,1° für L = NMe₃ (**46a**) bzw. OMe₂ (**46b**)).

[†] Im Falle von σ -Donor-Liganden stellt *cis*-LICC(2) einen (3, -1)-kritischen Punkt dar; *cis*-LICC(1) entwickelt sich dagegen von einem (3, -1)-kritischen Punkt in **42a** zu einem „echten“ (3, -3)-CP sowohl für σ -Donor- als auch für π -Akzeptor-Liganden.

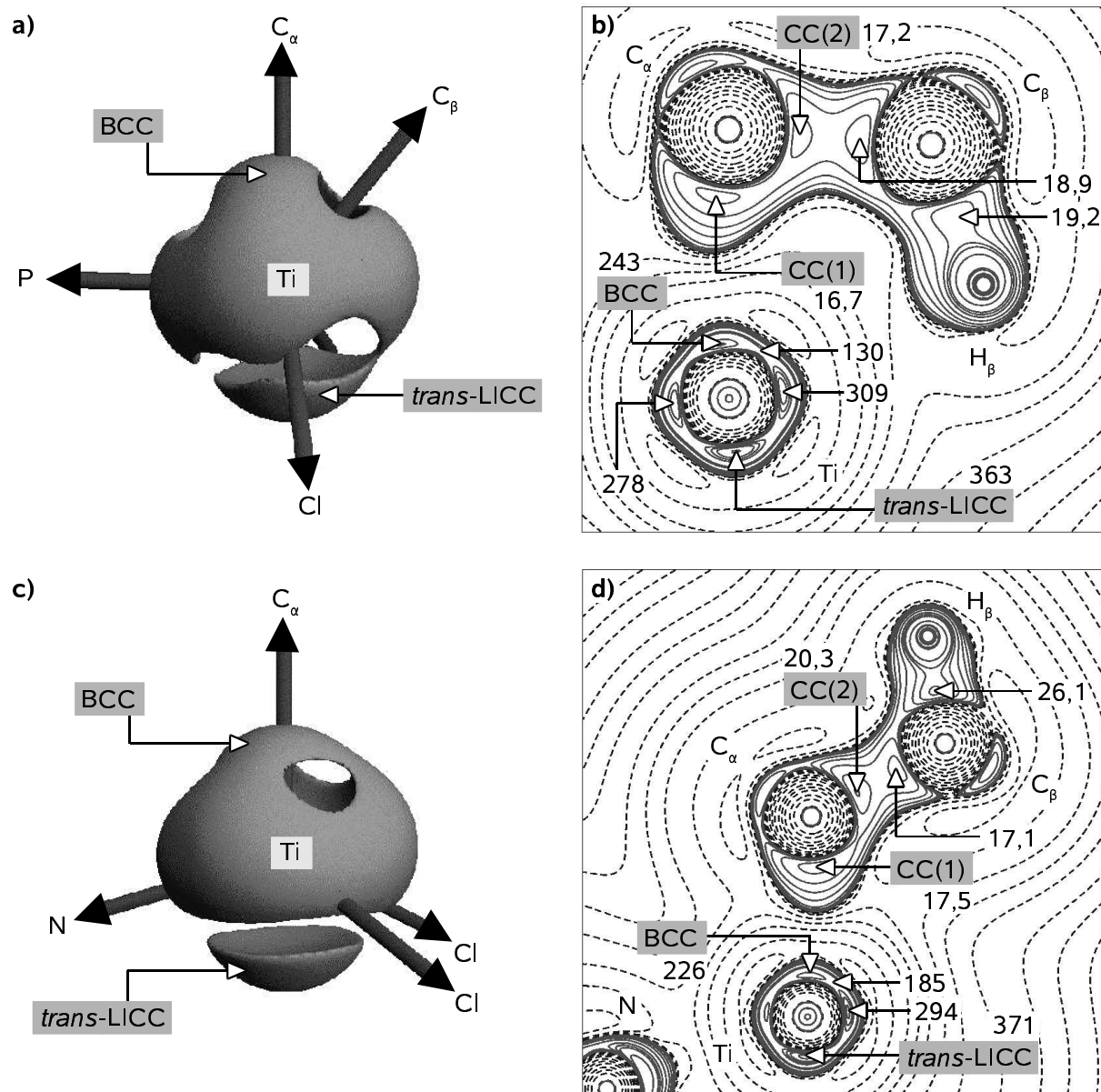


Abbildung 5.12: a), c) Darstellung der Iso-Oberflächen mit $L(\mathbf{r}) = 160 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$ für das Titanzentrum in $[\text{EtTiCl}_2 \cdot \text{PMe}_3]^+$ (**45a**) bzw. $[\text{EtTiCl}_2 \cdot \text{NMe}_3]^+$ (**46a**); die Ladungsverarmung (CD), die C_β gegenüberliegt, ist in **46a** aufgrund des vorhandenen σ -Donor-Liganden im Vergleich zu **45a** deutlich reduziert. b), d) Konturliniendarstellung des negativen Laplace-Operators der Elektronendichte in der $\text{Ti-C}_\alpha\text{-C}_\beta\text{-H}_\beta$ -Ebene von **45a** bzw. **46a**; für die Konturlinien gilt (mit Ausnahme einer Extralinie bei $200 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$) das in Abb. 5.1 gesagte.

Darüber hinaus wird auch die Stelle lokal erhöhter Lewis-Acidität in Richtung C_β (in Abb. 5.7a, c und 5.10b als „CD“ bezeichnet) vermindert: Für **42a** werden $117 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$, für **46a** und **46b** dagegen 185 bzw. $183 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$ beobachtet. Dies steht im Einklang mit dem aus der Literatur

bekanntem *trans*-Einfluß (oder *statischem trans*-Effekt), mit dem die Stabilität einer Metall-Ligand-Bindung im Grundzustand auf die elektronischen Einflüsse des *trans*-ständigen Liganden, vor allem in Bezug auf sein σ -Donor-Vermögen, zurückgeführt wird.^[130] Damit wird deutlich, daß sich sowohl der statische wie auch der kinetische *trans*-Effekt möglicherweise auf der Basis der topologischen Eigenschaften der Ladungsdichte verstehen und quantifizieren läßt.

Als Konsequenz des bisher gesagten wird schließlich in den Komplexen mit σ - und π -Donor-Liganden keine agostische Wechselwirkung mehr ausgebildet; die Ti-C-C-Geometrie kann mit Winkeln von 119,9 bzw. 117,6° für **46a** und **46b** stattdessen als normal bezeichnet werden (vgl. Abb. 5.12, 5.13).

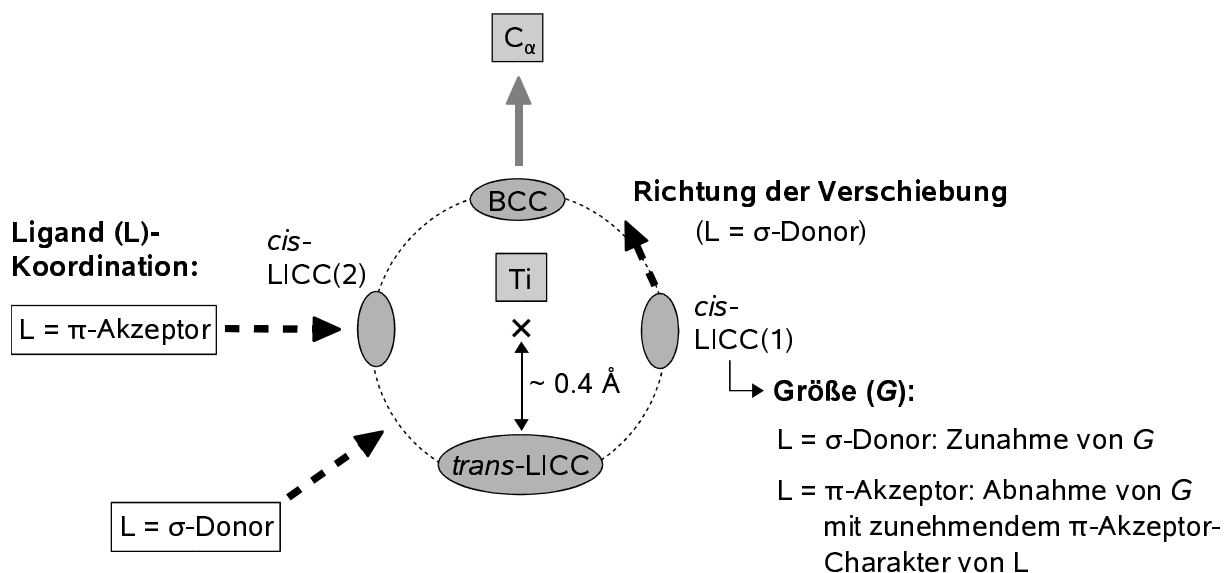


Abbildung 5.13: Schema des Ligand-induzierten Polarisationsmusters am Titanatom in den Komplexen der Form $[\text{EtTiCl}_2 \cdot \text{L}]^+$.

Zusammenfassend zeigt sich, daß π -Akzeptor-Liganden, die sich in *trans*-Position zur agostischen β -CH-Einheit in **42a** befinden, eine β -agostische Wechselwirkung unterstützen, wohingegen σ - oder π -Donor-Liganden in gleicher Position diese verhindern.

Im Gegensatz zur ursprünglichen Vorstellung von Brookhart und Green (vgl. Abschnitt 2.3.2) ist es also nicht die *globale* Lewis-Acidität des Metallzentrums, die über das Ausmaß dieser Interaktion entscheidet, sondern – neben der Flexibilität der M-C α -Bindung – vor allem die *lokal induzierten* Stellen, an denen die Lewis-Acidität erhöht ist. Dies wird in

anschaulicher Weise auch durch das Modellsystem $[\text{EtTiCl}_2 \cdot \text{OMe}_2]^+$ (**46c**) demonstriert, in dem der Winkel $\text{C}_\alpha\text{-Ti-O}$ bei 180° fixiert wurde und der O-Donor-Ligand damit genau der vom Ethyl-Liganden induzierten CC (*trans*-LICC) gegenüberliegt. Diese Anordnung führt zwar im Vergleich zu **46b** zu einer Schwächung der Ti- C_α -Bindung ($\text{Ti-C}_\alpha = 2,079$ bzw. $2,016 \text{ \AA}$),[†] hat aber eine höhere Lewis-Acidität in der Nähe des β -CH-Fragments zur Folge ($\text{CD} = 130$ und 183 e\AA^{-5} für **46c** bzw. **46b**). Als Konsequenz wird in **46c** – trotz der Koordination eines σ -Donor-Liganden – eine ausgeprägte agostische Ethylgruppen-Geometrie beobachtet ($\sphericalangle(\text{Ti-C-C}) = 82,9^\circ$; $\text{Ti}\cdots\text{H}_\beta = 1,977 \text{ \AA}$).

Damit zeigt sich erneut, daß agostische Wechselwirkungen wesentlich durch lokale Ligandeffekte beeinflusst werden, da diese eine bestimmte Polarisierung der Elektronendichte am Metallzentrum erzwingen und damit die Ausbildung dieser Interaktionen fördern oder unmöglich machen können.

Mit Hilfe der in diesem Kapitel analysierten verschiedenen Metall-Ligand-Wechselwirkungen und ihres Wechselspiels mit dem Metallzentrum ist es also möglich, ein tiefergehendes Verständnis über die Faktoren zu erhalten, die für die Ausbildung einer β -agostischen Wechselwirkung letztlich entscheidend sind und die dabei deutlich über die „klassische“ Bindungsvorstellung einer simplen $2e3c$ -Bindung nach Brookhart und Green hinausgehen.

Zukünftige Untersuchungen müssen zeigen, ob mit diesen neuen Erkenntnissen auch verlässlichere Aussagen über das agostische Potential unbekannter Verbindungen getroffen werden können und sich damit neue Perspektiven im „Design“ und in der chemischen Kontrolle akademisch oder industriell interessanter Metallkomplexe erschließen.

[†] Dabei wird – wie erwartet – der Wert der BCC (zwischen Ti und C_α) erhöht (**46c**: 291, **46b**: 234 e\AA^{-5}).

6 Experimenteller Teil

6.1 Alkyllithium-Komplexe

6.1.1 Neutronenbeugungsstudien von $\{2-(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CLiC}_5\text{H}_4\text{N}\}_2$ (28)

Hierzu wurde ein quaderförmiger, gelber Kristall (hergestellt in der Gruppe um M. Gardiner (Univ. of Tasmania, Australien) nach Ref. [103]) mit den Abmessungen $4,5 \times 2,2 \times 1,7$ mm unter Stickstoffatmosphäre in einer geeigneten Glasskapillare mittels Glaswolle fixiert und diese im Anschluß abgeschmolzen. Die Datensammlung erfolgte mit heißen Neutronen am Vierkreis-Diffraktometer D9 (Messung bei 100 K) bzw. mit thermischen Neutronen am Vierkreis-Diffraktometer D19 (Messung bei 20 K) am Reaktor des Instituts Laue-Langevin (ILL) in Grenoble (Frankreich). Hierzu kamen eine zweistufige Displex-Helium-Kühlung sowie ein $8^\circ \times 8^\circ$ ($64^\circ \times 4^\circ$) großer Flächendetektor zum Einsatz; die Angaben in Klammern beziehen sich auf die Messung am D19. Mittels eines Cu (220)-Monochromators wurde ein Neutronenstrahl der Wellenlänge $0,82306 \text{ \AA}$ ($0,9507 \text{ \AA}$) ausgewählt und die Probe langsam (mit 2 K min^{-1}) auf 100 K (20 K) abgekühlt. Ein starker Reflex, dessen Intensität während der Abkühlungsphase mitverfolgt wurde, zeigte dabei keine Aufspaltung oder Änderung der Mosaizität.

Die Reflexdaten [100 K: $h(-18/18)$, $k(0/15)$, $l(-15/15)$, $2\theta_{\text{max}} = 67,6^\circ$; 20 K: $h(-13/13)$, $k(-5/11)$, $l(-5/14)$, $2\theta_{\text{max}} = 67,6^\circ$] wurden mittels gekoppelter ω - $x\theta$ -Scans mit einer Scanbreite zwischen $1,5$ und $2,9^\circ$ und x zwischen 0 und $1,8$ (20 K: ω -Scans, Scanbreite: $1,8$ - $2,4^\circ$) ermittelt. Die anfängliche Meßzeit von etwa $2,5$ s pro Stufe (bei insgesamt 31 Stufen mit einer Zählrate von 21.000 pro Stufe) wurde für hohe Beugungswinkel bis auf $4,2$ s pro Stufe (Zählrate: $48.000/\text{Stufe}$) erhöht; im D19-Experiment betrug die Meßzeit etwa $4,1$ s pro Stufe (Zählrate: $48.000/\text{Stufe}$). Während der gesamten Messung wurden die Intensitäten dreier starker Reflexe mitverfolgt, die dabei keine signifikanten Änderungen zeigten. Darüber hinaus ergaben zwei zusätzliche Ψ -Scans, daß Absorptions- und Extinktionseffekte vergleichsweise klein sein sollten ($\mu_{\text{eff.}} = 2,31 \text{ cm}^{-1}$); zudem wurden keine nennenswerten $\lambda/2$ -Reflexe beobachtet.

Insgesamt wurden die Daten von 4322 (4077) Reflexen gesammelt und mit Hilfe des ILL-Programms „Racer“ („Retreat“) in drei Dimensionen integriert. Mit dem ILL-Programm „Rafd9“ („Rafd19“) wurden die finalen Zellparameter bestimmt (100 K: $a = 11,7220(13)$, $b = 9,8640(12)$, $c = 12,7517(15)$ Å, $\beta = 93,479(4)^\circ$; $\alpha = \gamma = 90^\circ$; 20 K: $a = 11,6982(5)$, $b = 9,8218(5)$, $c = 12,6895(6)$ Å, $\beta = 93,5114(19)^\circ$). Nach dem Mitteln der Reflexe mit dem Programm „Shelxl-97“^[131] verblieben 3811 (2161) unabhängige Reflexe ($R_{\text{int}} = 0,0216$ bzw. $0,0407$), die für eine „least squares“-Verfeinerung (in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$) benutzt wurden, bei der der Term $\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2$ mit einem „Shelxl-97“-Gewichtungsschema minimiert wurde. Die anfänglichen Atomkoordinaten für die schweren Atome wurden dabei einer Röntgenstrukturbestimmung entnommen; als Neutronen-Streufaktoren wurden die Werte $b_c(\text{C}) = 6,646$, $b_c(\text{H}) = -3,739$, $b_c(\text{Li}) = -1,90$, $b_c(\text{N}) = 9,36$ sowie $b_c(\text{Si}) = 4,1491$ fm verwendet.^[132] Während der Verfeinerung konnten die Positionen aller Wasserstoffatome durch Differenz-Fourieranalyse ermittelt und alle Atome der asymmetrischen Einheit anisotrop verfeinert werden. Die finalen R -Werte betragen schließlich $0,0330$ (R_1 , $I > 2\sigma(I)$; 20 K: $0,0311$) sowie $0,0670$ (wR_2 , $I > 2\sigma(I)$; 20 K: $0,0652$), für den GOF wurde $1,083$ (1098, $\text{shift/err} < 0,001$) erhalten.

6.1.2 Röntgenbeugungsstudie von 28

Datensammlung:

Hierzu wurde ein quaderförmiger, gelber Kristall mit den Dimensionen $1,12 \times 0,41 \times 0,28$ mm unter Stickstoff in einer Handschuhbox (Braun) mit Hilfe eines Stereomikroskops mit Polarisationsfilter (Wild) selektiert und mit wenig perfluoriertem Polyether in der Spitze einer 1 mm breiten Glaskapillare (Lindemann, 0,01 mm Wandstärke) fixiert. Diese wurde anschließend mit einem Goniometerkopf (Huber) auf einem Vierkreisgoniometer (MACH3, Nonius) montiert, das mit einem Kappa-CCD-Detektorsystem (Nonius) ausgestattet war.

Die Probe wurde nun unter Verwendung einer Flüssigstickstoff-Kühlung (Oxford Cryostreams) und mit einem Temperaturgradienten von -2 K min^{-1} auf 115 K abgekühlt. Alle Voruntersuchungen und die finale Datensammlung wurden mit MoK_α -Strahlung der Wellenlänge $0,71073$ Å eines Drehanodengenerators (Nonius FR 591) – monochromatisiert durch einen Graphit-Preßkristall – bei 50 kV und 60 mA durchgeführt. Der Abstand vom

Detektor zur Probe betrug dabei 40 mm, die Reflexintensitäten wurden mittels 1° φ - und ω -Scans gemessen. Für die Daten bei geringen Beugungswinkeln wurden zehn Scansets (mit insgesamt 1257 Bildern) bei einem Detektorwinkel (θ) im Bereich zwischen $0,0$ und $-17,0^\circ$ und einer Scanzeit von 5 bis 30 Sekunden pro Bild durchgeführt; für die Daten bei hohen Beugungswinkeln lag θ bei $-32,0^\circ$ und es wurden vier Scansets mit 455 Bildern und einer Scanzeit von 120 Sekunden/Bild gemessen.^[133a]

Datenreduktion:

Die kristallographischen Parameter sind in Tabelle 3 aufgeführt. Eine anfängliche Orientierungsmatrix wurde aus zehn Bildern des ersten Scansets bestimmt und während der späteren Integration der einzelnen Scansets nachverfeinert; die Parameter der Einheitszelle wurden mit Hilfe von 28093 Reflexpositionen ermittelt. Die integrierten Intensitäten wurden zunächst im Programm „Scalepack“ unter Verwendung eines stark eingeschränkten Skalierungsparameters (0,001) korrigiert, um etwaige Strahlinhomogenitäten und eine mögliche partielle Kristallzersetzung während der Messung auszugleichen.^[133b] Im Anschluß daran fand eine semi-empirische Absorptionskorrektur ($T_{\min} = 0,795$, $T_{\max} = 0,942$) mit dem Programm „Sortav“ statt, wobei auch symmetrieäquivalente oder mehrfach gemessene Reflexe gemittelt wurden;^[134] dabei wurden 2025 Reflexe aus dem Datensatz entfernt. Für die verbleibenden 78323 Reflexe wurde ein Mittelungs- R -Wert, R_{int} , von 0,0360 erzielt. Es ergaben sich 15534 unabhängige Reflexe und eine Vollständigkeit von 97,5 % der Daten bei einer Auflösung von $5,4 < 2\theta < 101,2^\circ$ ($\sin\theta/\lambda < 1,087 \text{ \AA}^{-1}$).

Tabelle 3: Kristall- und Meßparameter von $\{2-(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CLiC}_5\text{H}_4\text{N}\}_2$ (**28**)

Kristallparameter:	
Empirische Formel:	$\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{LiN}_2\text{Si}_4$
Formelgewicht [a.m.u.]:	486,85
Kristallform und -farbe:	quaderförmig; gelb
Kristalldimensionen [mm]:	$1,12 \times 0,41 \times 0,28$
Kristallsystem:	monoklin
Raumgruppe:	$P2_1/n$ (Int. Tab. Nr.: 14)
a [Å]:	11,7233(2)
b [Å]:	9,8814(2)
c [Å]:	12,7702(2)
β [°]:	93,4810(11)
V [Å ³]:	1476,60(5)
Z :	2
$\rho_{\text{ber.}}$ [g cm ⁻³]:	1,095
$F(000)$:	528
μ [mm ⁻¹]:	0,22
Meßparameter:	
Gerät:	MACH3; Kappa-CCD-Detektor (Nonius)
λ [Å]:	0,71073
Temperatur [K]:	115(1)
Scanzeit [s]:	5-30; 120
Scanbreite; Scanmodus:	1°; ϕ - und ω -Scans
Gemessene Reflexe:	80348
Unabhängige Reflexe:	15534

6.1.3 IAM- und Multipolverfeinerung der Ladungsdichte von 28

Zunächst wurde eine Verfeinerung nach dem IAM-Ansatz durchgeführt, in der die Ladungsdichte um die einzelnen Atome als kugelsymmetrisch betrachtet wird. Dabei wurden alle Nicht-Wasserstoffatome mit anisotropen, alle Wasserstoffatome – die durch Differenz-Fouriersynthese lokalisiert werden konnten – mit isotropen Temperaturfaktoren versehen. Die

Verfeinerung konvergierte schließlich mit den R -Werten $R_1 = 0,061$ und $wR_2 = 0,104$ sowie einem GOF von 1,089 für 12231 Reflexe ($\sin\theta/\lambda < 1,00 \text{ \AA}^{-1}$) bei 233 Parametern.^[131]

Im Anschluß daran wurde eine Multipolverfeinerung (vgl. Abschnitt 3.2) mit dem Programmpaket „XD“ durchgeführt, mit dem die Abweichung der atomaren Elektronendichte von der Kugelsymmetrie adäquat beschrieben und damit die Voraussetzung für eine Analyse der Topologie nach Bader geschaffen werden kann (vgl. Abschnitt 3.3).^[135]

In der Verfeinerung des besten hierbei benutzten Modells wurden für die Schweratome Kohlenstoff, Stickstoff und Silicium Multipolsätze bis zum Oktapolniveau ($l_{\max} = 3$) verwendet, Lithium und Wasserstoff wurden mit Monopolen sowie – im Falle von Wasserstoff – zusätzlich mit Dipolen ($l = 1$) in Richtung der entsprechenden C–H-Bindungen behandelt. Rumpf- und kugelsymmetrische Valenzdichten wurden mit Hilfe atomarer Hartree-Fock-Wellenfunktionen nach Clementi und Roetti beschrieben, die auf Basisfunktionen des Slater-Typs beruhen;^[66b] die Radialfunktionen der Valenzdeformations-Dichten waren einfache Slater-Funktionen.

Während der Verfeinerung wurden Lithium- und Wasserstoffatome an den Positionen festgehalten, die durch die Neutronenbeugungsstudie bei 100 K (vgl. Abschnitt 5.1.1) ermittelt worden waren; um der Temperaturdifferenz von 15 K Rechnung zu tragen, wurden dabei die anisotropen Temperaturfaktoren mit dem Faktor 1,30 skaliert, welcher dem durchschnittlichen Verhältnis der U_{ij} -Werte von Neutronen- und Röntgenbeugungsstudie entsprach. Die thermischen Parameter der Schweratome wurden frei verfeinert.

Um die Anzahl der zu verfeinernden Multipolparameter zu reduzieren, wurden jeweils die beiden Kohlenstoffatome der Methylgruppen, C(2) und C(4) bzw. C(5) und C(6), die aromatischen Kohlenstoffatome C(12), C(13) und C(14), die aromatischen Wasserstoffatome (H(12), H(13), H(14), H(15)) sowie alle Wasserstoffatome der Methylgruppen – mit Ausnahme von H(3b), H(3c), H(7b) und H(7c) – als chemisch äquivalent betrachtet und demzufolge mit dem jeweils gleichen Multipolsatz behandelt. Zusätzlich wurde für die Atome C(2), C(4), C(5) und C(6) eine lokale C_3 -Pseudo-Symmetrie und für C(12), C(13), C(14) und C(15) eine lokale Pseudo-Spiegelebene angenommen, was ebenfalls bestimmte, symmetrieverbotene Multipole von der Verfeinerung ausschloß. In Abbildung 6.1 sind schematisch die lokalen Koordinatensysteme der einzelnen Atome dargestellt, wie sie bei der Verfeinerung zur Anwendung kamen.

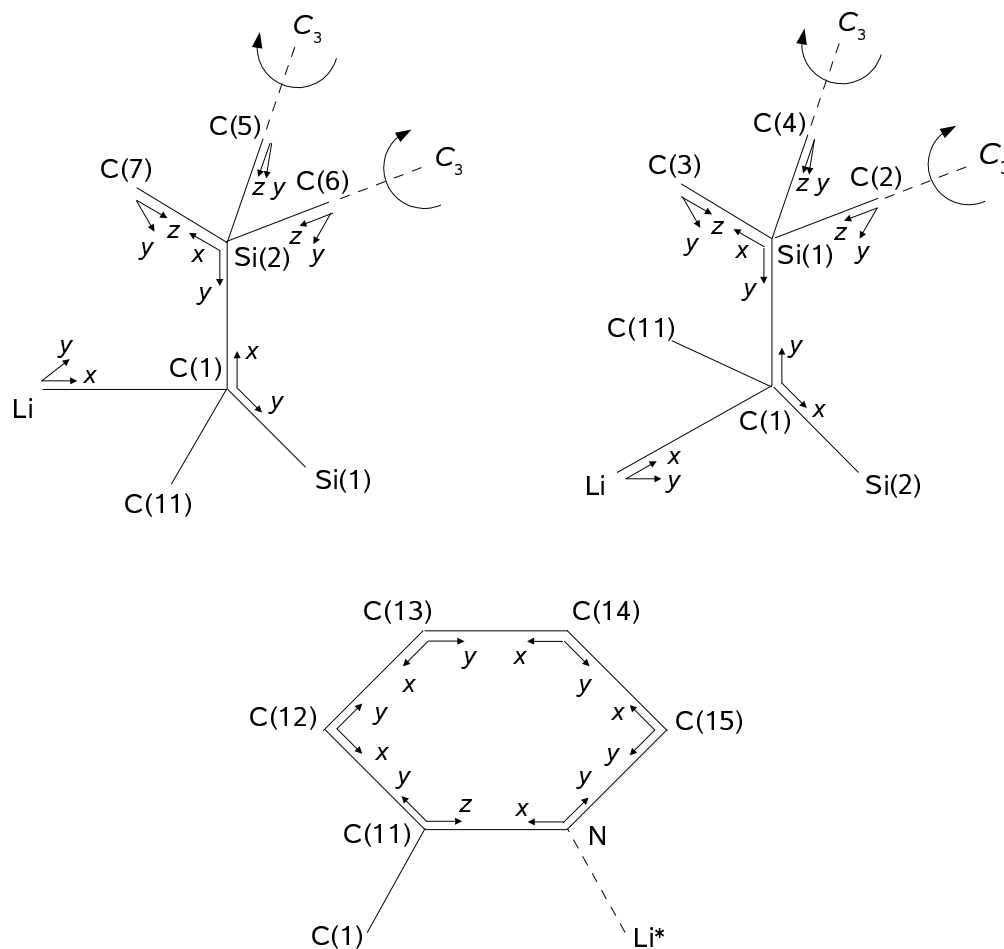


Abbildung 6.1: Schematische Darstellung der bei der Multipolverfeinerung verwendeten lokalen Koordinatensysteme für die einzelnen Atome (vor ihrer Normalisierung); bei den Kohlenstoffatomen C(5), C(6), C(2) und C(4) verläuft die z-Achse entlang der Pseudo-C₃-Achse, bei den aromatischen Kohlenstoffatomen C(12), C(13), C(14) und C(15) ist die z-Achse senkrecht zu einer Pseudo-Spiegelebene orientiert.

Für alle chemisch nicht-äquivalenten Schweratome wurde ein eigener radialer Skalierungsparameter κ für die sphärische Valenzdichte verwendet (insgesamt 14); Wasserstoffatome wurden dagegen mit einem festen κ von 1,20 versehen. Während aller Verfeinerungsschritte wurde das Molekül elektrisch neutral gehalten.

Am Ende resultierten κ -Werte von $\kappa = 1,051(7)$ und $1,031(7)$ für Si2 bzw. Si1, $\kappa = 0,983(2)$ für N, $\kappa = 0,966$ für C(1), $\kappa = 0,986(3)$ für C(2) und C(4), $\kappa = 0,984$ für C(3), $\kappa = 0,984(3)$ für C(5) und C(6), $\kappa = 0,985(5)$ für C(7), $\kappa = 1,030(4)$ für C(11) sowie $\kappa = 1,009(2)$ für C(12), C(13), C(14) und C(15); für die beiden Kohlenstoffatome C(1) und C(3) wurden die κ -

Parameter wegen des Auftretens von Korrelationen im letzten Verfeinerungszyklus festgehalten. Die finalen Gütegrade betragen $R_1 = 0,0250$, $wR_2 = 0,0314$ und $GOF = 1,062$ für 8905 Reflexe ($F_o > 3\sigma(F_o)$, $\sin\theta/\lambda < 1,00 \text{ \AA}^{-1}$, $w_1 = 1/\sigma^2(F_o)$) bei 301 Parametern (Reflex-/Parameterverhältnis: 29) und einem $\text{shift/esd} < 10^{-11}$; die κ - und Multipol-Besetzungsparameter aller Atome können dem tabellarischen Anhang (A1) entnommen werden.

Die mit diesem Modell erhaltenen Modell-Deformationsdichten sind in Abbildung 6.2 dargestellt (vgl. Abschnitt 3.2); aus Abbildung 6.3 wird ersichtlich, daß keine signifikanten Restelektronendichten bei der Verfeinerung unberücksichtigt blieben – der maximale und der minimale Wert der Differenzdichte betrug $0,21 \text{ e\AA}^{-3}$ bzw. $-0,20 \text{ e\AA}^{-3}$ (für $\sin\theta/\lambda < 0,8 \text{ \AA}^{-1}$).

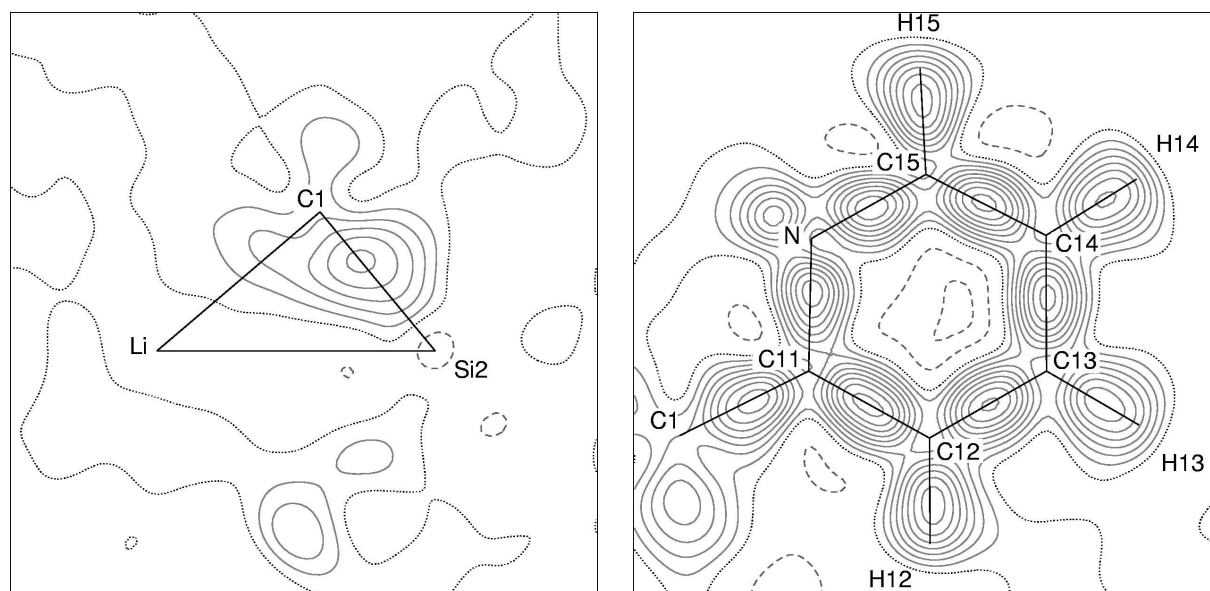


Abbildung 6.2: Konturliniendarstellung der Modell-Deformationsdichte in der Li-C(1)-Si(2)-Ebene (*links*) und in der Ebene des aromatischen Rings (*rechts*) von **28**; durchgezogene und gestrichelte Konturlinien entsprechen dabei $0,05 \text{ e\AA}^{-3}$ bzw. $-0,05 \text{ e\AA}^{-3}$; alle Reflexdaten mit $\sin\theta/\lambda < 0,8 \text{ \AA}^{-1}$ wurden berücksichtigt.

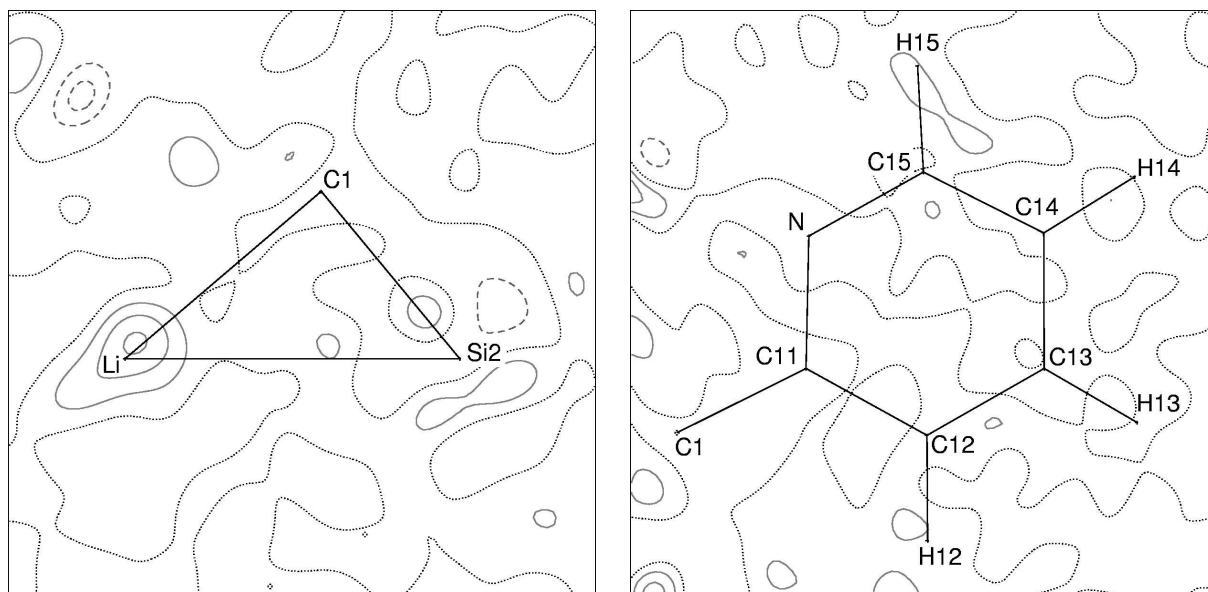


Abbildung 6.3: Konturliniendarstellung der Restelektronendichte in der Li-C(1)-Si(2)-Ebene (*links*) und in der Ebene des aromatischen Rings (*rechts*) von **28**; durchgezogene und gestrichelte Konturlinien entsprechen dabei $0,05 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ bzw. $-0,05 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$; alle Reflexdaten mit $\sin\theta/\lambda < 0,8 \text{ \AA}^{-1}$ wurden berücksichtigt.

Der Hirshfeld-Bindungstest^[136] zeigte schließlich, daß für alle Schweratome – mit Ausnahme einiger Si–C-Bindungen (Si2–C6(7), Si1–C2(3, 4)) – die Unterschiede in den quadratisch gemittelten Schwingungsamplituden der jeweiligen Bindungspartner innerhalb der von Hirshfeld vorgeschlagenen Grenze von $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^2$ liegen. Die leichten Abweichungen der erwähnten Si–C-Bindungen lassen sich auf die Massendifferenz der beiden Atome zurückführen; in keinem Fall wurde allerdings ein Wert von $1,8 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^2$ überschritten.^[137]

6.1.4 Analyse der Topologie der Elektronendichte

Für die Analyse der Topologie der experimentellen Ladungsdichte von **28** wurde unter Verwendung des im „XD“-Programmpaket^[135] implementierten Newton-Raphson-Algorithmus nach kritischen Punkten in $\rho(\mathbf{r})$ gesucht. Für die Lokalisierung kritischer Punkte im negativen Laplace-Operator, $L(\mathbf{r})$, kamen ebenfalls Newton-Raphson-Methoden zum Einsatz, die zu diesem Zweck von Dr. M. Tafipolsky im Programm „XDPROP“ implementiert wurden; der verwendete Algorithmus war dabei der gleiche, wie im Programm

„Bubble“, welches Teil des Programmpakets „AIMPAC“ ist.^[138] Mit der letztgenannten Software-Sammlung erfolgten auch die topologischen Analysen der theoretischen Elektronendichten.

Alle topologischen und geometrischen Daten für **28** finden sich im tabellarischen Anhang (A2); darüber hinaus ist dort auch ein Vergleich der Resultate von Multipolmodellen mit unterschiedlicher Flexibilität aufgeführt (A3). Die topologischen und strukturellen Daten der berechneten Modellsysteme können ebenfalls dem tabellarischen Anhang (A4) entnommen werden.

6.1.5 Theoretische Rechnungen

Die DFT-Rechnungen wurden unter Verwendung des B3LYP-Dichte-Funktional^[139] mit dem Programmpaket „Gaussian98“^[140] durchgeführt. Wenn nicht anders spezifiziert, wurde für alle Modellsysteme als Standard der Basissatz 6-311G(d,p) eingesetzt.^[141] Nur Verbindung **28** wurde mit dem Basissatz 6-31G(d) geometrieoptimiert, während die Analyse der Topologie der Elektronendichte auf dem Niveau B3LYP/6-311G(d,p)//B3LYP/6-31G(d,p) erfolgte. Die Verbindungen **28** und **37** wurden ohne die Vorgabe einer Symmetriebedingung geometrieoptimiert, für die restlichen Modellsysteme kamen die folgenden Symmetriestriktionen zum Einsatz: D_{3d} (**29**), C_s (**30**, **32**, **33**, **35**, **35a**), D_{2h} (**31**), C_{2v} (**38**), C_{3v} (**39**). Alle finalen Modelle konnten durch die Berechnung der analytischen Frequenzen als Minima auf der Potentialhyperfläche identifiziert werden; die topologischen und strukturellen Daten können dem Anhang (A4) entnommen werden.

6.2 d^0 -Metallalkylkomplexe

6.2.1 Röntgenbeugungsstudie von $\text{EtTiCl}_3(\text{dmpe})$ (**7**)

Eine hochreine, kristalline Probe von **7** wurde in der Gruppe um G. S. McGrady (King's College, London) wie in Ref. [58] beschrieben, hergestellt. Für die Ladungsdichtestudie wurden zwei Röntgenexperimente miteinander kombiniert, die beide mit der gleichen Drehanoden-Vorrichtung durchgeführt wurden: Im einen Fall kam hierbei erneut ein CCD-Detektor zum Einsatz, im anderen Fall wurde dagegen ein sogenanntes „imaging plate“-

Detektor-System (IPDS) verwendet. Alle Angaben, die sich auf die letztgenannte Messung beziehen, sind im folgenden in eckigen Klammern angegeben. Die Datensammlung und -reduktion erfolgten hierbei durch M. Spiegler und W. Scherer.^[105b, 142]

Datensammlung:

Hierzu wurde ein rhomboedrischer, roter Kristall mit den Dimensionen $0,50 \times 0,25 \times 0,10$ mm [$0,20 \times 0,10 \times 0,05$ mm] unter Stickstoff in einer Handschuhbox (Braun) mit Hilfe eines Stereomikroskops mit Polarisationsfilter (Wild) selektiert und mit wenig perfluoriertem Polyether in der Spitze einer 1 mm breiten Glaskapillare (Lindemann, 0,01 mm Wandstärke) fixiert. Diese wurde anschließend mit einem Goniometerkopf (Huber) auf einem Vierkreisgoniometer (MACH3, Nonius) montiert, das mit einem Kappa-CCD-Detektorsystem (Nonius) bzw. einem IPDS (Stoe) ausgestattet war.

Die Probe wurde nun unter Verwendung einer Flüssigstickstoff-Kühlung (Oxford Cryostreams) und mit einem Temperaturgradienten von -1 K min^{-1} auf 105 K abgekühlt. Alle Voruntersuchungen und die finale Datensammlung wurden mit MoK_α -Strahlung der Wellenlänge $0,71073 \text{ \AA}$ eines Drehanodengenerators (Nonius FR 591) – monochromatisiert durch einen Graphit-Preßkristall – bei 50 kV und 80 mA durchgeführt. Der Abstand vom Detektor zur Probe betrug dabei 40 mm, die Reflexintensitäten wurden mittels $1^\circ \varphi$ - und ω -Scans [$1^\circ \varphi$ -Scans] gemessen. Für die Daten bei geringen Beugungswinkeln wurde ein Scanset mit 360 Bildern bei einem Detektorwinkel (θ) von $17,662^\circ$ und einer Scanzeit von 70 Sekunden pro Bild durchgeführt; für die Daten bei hohen Beugungswinkeln lag θ bei $30,928^\circ$ bzw. $31,480^\circ$ und es wurden zwei Scansets mit 213 Bildern und einer Scanzeit von 200 Sekunden/Bild gemessen [für den zweiten Kristall wurden 360 Bilder bei $\theta = 0^\circ$ und 300 Sekunden/Bild aufgenommen].^[133a, 143]

Datenreduktion:

Die kristallographischen Parameter sind in Tabelle 4 aufgeführt. Eine anfängliche Orientierungsmatrix wurde aus zehn Bildern des ersten Scansets bestimmt und während der späteren Integration der einzelnen Scansets des ersten Kristalls nachverfeinert; die Parameter der Einheitszelle wurden mit Hilfe von 87498 Reflexpositionen ermittelt. Die integrierten Intensitäten wurden zunächst im Programm „Scalepack“^[133b] [„Decay“]^[143] unter Verwendung eines stark eingeschränkten Skalierungsparameters (0,001) korrigiert, um etwaige Strahlinhomogenitäten und eine mögliche partielle Kristallzersetzung während der Messung

auszugleichen. Im Anschluß daran fand eine semi-empirische Absorptionskorrektur ($T_{\min} = 0,61$, $T_{\max} = 0,65$) [$T_{\min} = 0,81$, $T_{\max} = 0,85$] mit dem Programm „Sortav“ statt, wobei auch symmetrieäquivalente oder mehrfach gemessene Reflexe gemittelt wurden.^[134]

Tabelle 4: Kristall- und Meßparameter von EtTiCl₃(dmpe) (7)

Kristallparameter:	
Empirische Formel:	C ₈ H ₂₁ Cl ₃ P ₂ Ti
Formelgewicht [a.m.u.]:	333,43
Kristallform und -farbe:	rhomboedrisch; rot
Kristalldimensionen [mm]:	0,50 × 0,25 × 0,10 [0,20 × 0,10 × 0,05]
Kristallsystem:	monoklin
Raumgruppe:	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> (Int. Tab. Nr.: 14)
<i>a</i> [Å]:	7,8295(2)
<i>b</i> [Å]:	16,1104(2)
<i>c</i> [Å]:	11,8216(3)
β [°]:	91,6130(13)
<i>V</i> [Å ³]:	1490,54(6)
<i>Z</i> :	4
$\rho_{\text{ber.}}$ [g cm ⁻³]:	1,486
<i>F</i> (000):	688
μ [mm ⁻¹]:	1,30
Meßparameter:	
Gerät:	MACH3; Kappa-CCD-Detektor (Nonius) [IPDS; Stoe]
λ [Å]:	0,71073
Temperatur [K]:	105(1)
Scanzeit [s]:	70, 200 [300]
Scanbreite; Scanmodus:	1°; φ - und ω -Scans [φ -Scan]
Gemessene Reflexe:	35928 [16334]
Unabhängige Reflexe:	13425 [3205]

Für die insgesamt 35928 [16334] Reflexe wurde ein Mittelungs-*R*-Wert, *R*_{int}, von 0,029 [0,025] erzielt. Es ergaben sich 13425 [3205] unabhängige Reflexe und eine Vollständigkeit

der beiden Datensätze von zusammen 99,8 % bei einer Auflösung von $5,8 < 2\theta < 102,5^\circ$ ($\sin\theta/\lambda < 1,097 \text{ \AA}^{-1}$).

6.2.2 IAM- und Multipolverfeinerung der Ladungsdichte von 7

Zunächst wurde eine Verfeinerung nach dem IAM-Ansatz durchgeführt, in der die Ladungsdichte um die einzelnen Atome als kugelsymmetrisch betrachtet wird. Dabei wurden alle Nicht-Wasserstoffatome mit anisotropen, alle Wasserstoffatome – die durch Differenz-Fouriersynthese lokalisiert werden konnten – mit isotropen Temperaturfaktoren versehen. Die Verfeinerung konvergierte schließlich mit den R -Werten $R_1 = 0,040$ und $wR_2 = 0,087$ sowie einem GOF von 1,039 für 11988 Reflexe ($\sin\theta/\lambda < 1,05 \text{ \AA}^{-1}$) bei 211 Parametern und einer Restelektronendichte von 0,89 bzw. $-1,11 \text{ e\AA}^{-3}$.^[131]

Im Anschluß daran wurde eine Multipolverfeinerung (vgl. Abschnitt 3.2) mit dem Programmpaket „XD“ durchgeführt, mit dem die Abweichung der atomaren Elektronendichte von der Kugelsymmetrie adäquat beschrieben und damit die Voraussetzung für eine Analyse der Topologie nach Bader geschaffen werden kann (vgl. Abschnitt 3.3).^[135]

In der Verfeinerung des besten hierbei benutzten Modells wurden für Kohlenstoff, Phosphor und Chlor Multipolsätze bis zum Oktapolniveau ($l_{\max} = 3$) und für Titan bis zum Hexadecapolniveau ($l_{\max} = 4$) verwendet; alle Wasserstoffatome wurden mit Monopolen sowie zusätzlichen Dipolen ($l = 1$) in Richtung der entsprechenden C–H-Bindungen behandelt. Rumpf- und kugelsymmetrische Valenzdichten wurden mit Hilfe atomarer Hartree-Fock-Wellenfunktionen nach Clementi und Roetti beschrieben, die auf Basisfunktionen des Slater-Typs beruhen;^[66b] die Radialfunktionen der Valenzdeformations-Dichten waren einfache Slater-Funktionen.

Während der Verfeinerung wurden die Wasserstoffatome an den Positionen festgehalten, die durch Rechnung ermittelt worden waren.

Um die Anzahl der zu verfeinernden Multipolparameter zu reduzieren, wurden alle Kohlenstoffatome der Methylgruppen des dmpe-Liganden (C(2), C(4), C(7) und C(8)), die Methylen-Kohlenstoffatome C(5) und C(6), die axialen Chloroliganden Cl(2) und Cl(3), alle Wasserstoffatome des dmpe-Liganden sowie die Wasserstoffatome H(11) und H(12) bzw. H(21) und H(23) als chemisch äquivalent betrachtet und demzufolge mit dem jeweils gleichen

Multipolsatz behandelt. Zusätzlich wurde für die Atome C(3), C(4), C(7) und C(8) eine lokale C_3 -Pseudo-Symmetrie und für Ti, C(1), C(2) und Cl(1) eine lokale Pseudo-Spiegelebene angenommen, was ebenfalls bestimmte, symmetrieverbotene Multipole von der Verfeinerung ausschloß. In Abbildung 6.4 sind schematisch die lokalen Koordinatensysteme der einzelnen Atome dargestellt, wie sie bei der Verfeinerung zur Anwendung kamen.

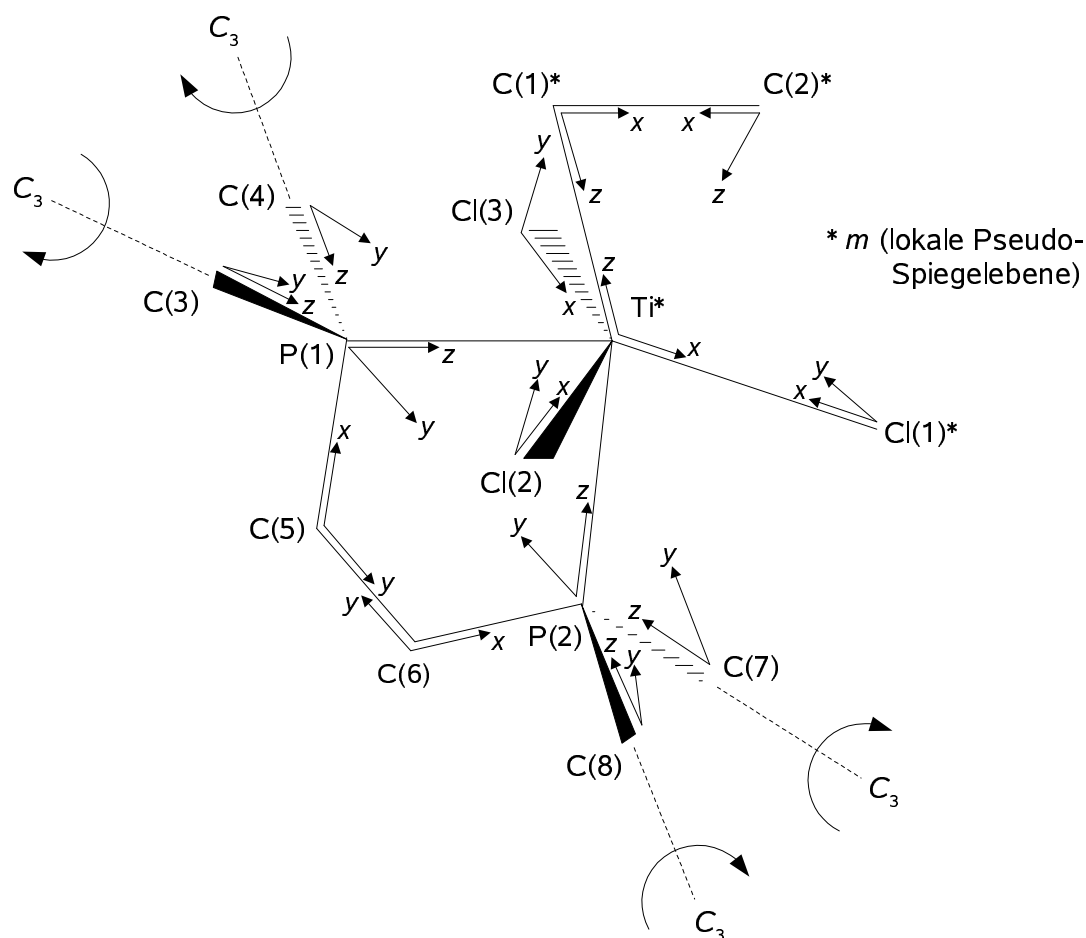


Abbildung 6.4: Schematische Darstellung der bei der Multipolverfeinerung verwendeten lokalen Koordinatensysteme für die einzelnen Atome (vor ihrer Normalisierung) von **7**; bei den Kohlenstoffatomen C(3), C(4), C(7) und C(8) verläuft die z-Achse entlang der Pseudo- C_3 -Achse, bei den Kohlenstoffatomen C(1) und C(2) sowie bei Ti und Cl(1) ist die z-Achse senkrecht zu einer Pseudo-Spiegelebene orientiert.

Für alle chemisch nicht-äquivalenten Schweratome wurde ein eigener radialer Skalierungsparameter κ für die sphärische Valenzdichte verwendet (insgesamt 9); Wasserstoffatome wurden dagegen mit einem festen κ von 1,20 versehen. Während aller Verfeinerungsschritte wurde das Molekül elektrisch neutral gehalten.

Am Ende resultierten κ -Werte von $\kappa = 1,312(16)$ für Ti, $\kappa = 0,970(2)$ für Cl(1), $\kappa = 0,9678(16)$ für Cl(2) und Cl(3), $\kappa = 0,961(5)$ und $0,952(4)$ für P(1) bzw. P(2), $\kappa = 0,966(6)$ für C(1), $\kappa = 0,996(7)$ für C(2), $\kappa = 0,945(3)$ für C(3), C(4), C(7) und C(8) sowie $\kappa = 0,952(4)$ für C(5) und C(6). Die finalen Gütegrade betragen $R_1 = 0,0268$, $wR_2 = 0,0284$ und $GOF = 2,4389$ für 12719 Reflexe ($F_o > 3\sigma(F_o)$, $\sin\theta/\lambda < 1,05 \text{ \AA}^{-1}$, $w_1 = 1/\sigma^2(F_o)$) bei 256 Parametern (Reflex-/Parameterverhältnis: 49,7) und einem $\text{shift/esd} < 10^{-11}$; die κ - und Multipol-Besetzungsparameter aller Atome können dem tabellarischen Anhang (A5) entnommen werden.

Aus Abbildung 6.5 wird ersichtlich, daß keine signifikanten Restelextronendichten bei der Verfeinerung unberücksichtigt blieben – der maximale und der minimale Wert der Differenzdichte betrug $0,46 \text{ e\AA}^{-3}$ bzw. $-0,34 \text{ e\AA}^{-3}$ (für $\sin\theta/\lambda < 0,8 \text{ \AA}^{-1}$).

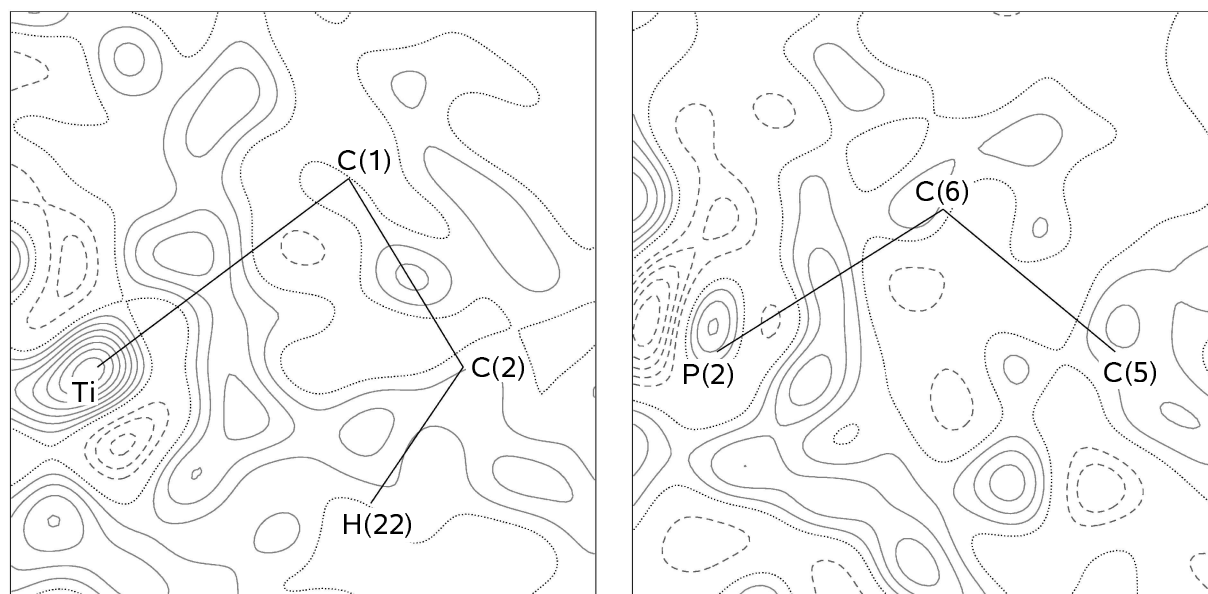


Abbildung 6.5: Konturliniendarstellung der Restelextronendichte in der Ti-C(1)-C(2)- (*links*) und der P(2)-C(6)-C(5)-Ebene des dmpe-Liganden (*rechts*) von **7**; durchgezogene und gestrichelte Konturlinien entsprechen dabei $0,05 \text{ e\AA}^{-3}$ bzw. $-0,05 \text{ e\AA}^{-3}$; alle Reflexdaten mit $\sin\theta/\lambda < 0,8 \text{ \AA}^{-1}$ wurden berücksichtigt.

Der Hirshfeld-Bindungstest^[136] zeigte schließlich, daß für alle Schweratome – mit Ausnahme der P–C-Bindung P(1)–C(5) ($1,2 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^2$) – die Unterschiede in den quadratisch gemittelten Schwingungsamplituden der jeweiligen Bindungspartner innerhalb der von Hirshfeld vorgeschlagenen Grenze von $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^2$ liegen.

6.2.3 Analyse der Topologie der Elektronendichte

Für die Analyse der Topologie der experimentellen Ladungsdichte von **7** wurde unter Verwendung des im „XD“-Programmpaket^[135] implementierten Newton-Raphson-Algorithmus nach kritischen Punkten in $\rho(\mathbf{r})$ gesucht. Für die Lokalisierung kritischer Punkte im negativen Laplace-Operator, $L(\mathbf{r})$, kamen ebenfalls Newton-Raphson-Methoden zum Einsatz, die zu diesem Zweck von Dr. M. Tafipolsky im Programm „XDPROP“ implementiert wurden; der verwendete Algorithmus war dabei der gleiche, wie im Programm „Bubble“, welches Teil des Programmpakets „AIMPAC“ ist.^[138] Mit der letztgenannten Software-Sammlung erfolgten auch die topologischen Analysen der theoretischen Elektronendichten. Alle topologischen und geometrischen Daten für **7** finden sich im tabellarischen Anhang (A6); zusätzlich sind dort auch die Resultate auf verschiedenen theoretischen Niveaus aufgeführt.

6.2.4 Theoretische Rechnungen

Die DFT-Rechnungen wurden unter Verwendung des B3LYP-Dichte-Funktional^[139] mit dem Programmpaket „Gaussian98“^[140] durchgeführt. Wenn nicht anders spezifiziert, wurde für alle Modellsysteme als Standard der Basissatz 6-311G(d,p) eingesetzt (im Text mit „I“ bezeichnet);^[141] für Ca und Ti wurde dabei jeweils eine zusätzliche f-Polarisierungsfunktion verwendet.^[144] Mit Ausnahme von **40** (C_{3v}), **41** (C_1), **43** (C_{2v}) und **46c** (C_1) wurden alle Modellsysteme unter der Vorgabe von C_s -Symmetrie geometrieoptimiert. Alle finalen Modelle konnten durch die Berechnung der analytischen Frequenzen als Minima auf der Potentialhyperfläche identifiziert werden. Im Falle der C_s -Symmetrie von **46b** wurde eine imaginäre Frequenz mit $\omega = i33,5 \text{ cm}^{-1}$ gefunden – Energie und Geometrie des C_1 -Modells unterscheiden sich jedoch nicht signifikant.

7 Zusammenfassung

Die Wechselwirkung zwischen der C–H-Bindung eines Komplexliganden und dem zentralen Metallatom, die Mitte der 1960er Jahre erstmals beobachtet wurde und aufgrund ihrer möglichen Bedeutung für die Katalyse von hohem wissenschaftlichen und auch wirtschaftlichen Interesse ist (vgl. Abschnitt 1), wird nach Brookhart und Green als agostisch bezeichnet.^[1] Nach deren Vorstellung findet dabei eine partielle Donation des C–H-Bindungselektronenpaares in ein freies Orbital am Metallzentrum (M) statt, was zur Ausbildung einer $M\cdots H-C-2e3c$ -Bindung und somit zu einer signifikanten Schwächung und damit Verlängerung der beteiligten C–H-Bindung sowie zu vergleichsweise kurzen $M\cdots H$ -Abständen führt (Abschnitt 2.3.2).

In den vergangenen Jahrzehnten konnte diese Vermutung zwar an einer Reihe von Beispielen mit Hilfe von Beugungsstudien und mittels spektroskopischer Methoden bestätigt werden (vgl. Abschnitt 2.2), zugleich wurden aber auch in zunehmendem Maße Verbindungen bekannt, die entweder – entgegen aller Erwartung – keine agostischen Wechselwirkungen zeigten, obwohl vermeintlich alle notwendigen Voraussetzungen dafür gegeben waren (vgl. Abschnitt 2.3.2), oder die bestimmte strukturelle Merkmale aufwiesen, die sich mit dem vorgestellten Bindungskonzept nicht hinreichend in Einklang bringen ließen.

Basierend auf theoretischen Studien wurde daher in einigen Gruppen der Versuch unternommen, das „klassische“ Modell für die agostische Wechselwirkung entsprechend zu modifizieren oder zumindest so zu erweitern, daß für die beobachteten Abweichungen im Einzelfall eine zufriedenstellende Erklärung gefunden werden konnte (Abschnitte 2.3.3, 2.3.4). Ein umfassendes, neues Bindungskonzept wurde dabei jedoch nicht entwickelt; zudem blieben diese Ansätze aufgrund ihres überwiegend theoretischen Hintergrundes angreifbar und damit umstritten.

In der vorliegenden Dissertation wurde dagegen ein neuer Weg beschritten und versucht, mit Hilfe der Analyse der Topologie der Elektronendichte agostischer Verbindungen neue Erkenntnisse über die elektronische Struktur in diesen Systemen und damit über die wahre Natur der $M\cdots H-C$ -Wechselwirkung zu gewinnen.

Der große Vorteil dieser Vorgehensweise liegt dabei darin, daß die Elektronendichte nicht nur in der Theorie, sondern – als physikalische Observable – *auch im Experiment* zugänglich

ist. Hierzu werden die Daten hochaufgelöster Röntgenbeugungsexperimente – im Idealfall kombiniert mit den Resultaten aus Neutronenbeugungsstudien – einer *Multipolverfeinerung* unterzogen. Diese wurde ursprünglich in dem Bemühen entwickelt, die erweiterten technischen Möglichkeiten insbesondere auch dazu zu nutzen, die Unzulänglichkeiten der herkömmlichen Röntgenstrukturanalyse nach dem IAM-Ansatz zu überwinden und zu aussagekräftigeren Strukturmodellen zu gelangen (vgl. Abschnitte 3.1.3, 3.2). Mit Hilfe der Methoden der AIM-Theorie nach Bader^[11] können die resultierenden, präzisen Elektronendichten nun wirkungsvoll anhand ihrer Topologie analysiert werden und ermöglichen auf diese Weise weitreichende Aussagen über die Art und das Ausmaß der vorherrschenden intramolekularen Kräfte (vgl. Abschnitt 3.3).

Im Rahmen der Dissertation wurden mit diesen Methoden zwei Verbindungsklassen näher untersucht: Zum einen Systeme, für die aufgrund kurzer Li...H-Abstände in Verbindung mit ungewöhnlichen Alkylgruppen-Geometrien Li...H-C-agostische Wechselwirkungen vermutet wurden – eine Tatsache, die im Widerspruch zu dem etablierten Bindungskonzept von Brookhart und Green stünde, welches d-Akzeptororbitale am Metall vorsieht (Kapitel 4). Und zum anderen agostische Komplexe der frühen Übergangsmetalle und dabei insbesondere ihr wohl bekanntester Vertreter, das dmpe-Addukt des Ethyltitantrichlorid, mit denen es möglich ist, die Übertragbarkeit des in Kapitel 4 erarbeiteten, neuen Bindungskonzepts auch auf „klassische“ agostische Verbindungen zu überprüfen (Kapitel 5). In beiden Fällen wurde zudem ergänzend eine Reihe von einfachen Modellsystemen mit DFT-Methoden berechnet und deren Ladungsdichte auf die gleiche Weise analysiert.

In Kapitel 4 wurde zunächst die theoretische Ladungsverteilung innerhalb des Ethyl-Anions $[\text{C}_2\text{H}_5]^-$ (**30**) und der verwandten, organischen Verbindungen C_2H_6 (**29**) sowie C_2H_4 (**31**) untersucht. Dabei zeigte sich, daß die Valenzladungsdichte bestimmte Merkmale aufweist, die charakteristisch für die unterschiedlichen Bindungsverhältnisse und elektronischen Strukturen in diesen Systemen sind.

Wird der zum freien Elektronenpaar β -ständige Kohlenstoff in **30** durch Silicium ersetzt, kann eine signifikante Delokalisierung der Ladungsdichte des freien Elektronenpaares an C_α beobachtet werden, die auf das Vorliegen von negativer Hyperkonjugation zurückzuführen ist. Dies wird eindeutig durch die Verringerung der entsprechenden Ladungskonzentration, CC(1),

in der Valenzschale von C_α angezeigt und wirkt sich auch deutlich auf die Geometrie von $[\text{CH}_2\text{SiH}_3]^-$ (**32**) aus: Die C_α -Si-Bindung wird verkürzt, die Si-H-Bindung in *anti*-Stellung zum freien Elektronenpaar dagegen verlängert.

Die gleichen Beobachtungen können auch im Methyl-substituierten Anion $[\text{CH}_2\text{SiH}_2\text{Me}]^-$ (**35a**) gemacht werden; die terminale Methylgruppe nimmt dabei eine *trans*-Position zum freien Elektronenpaar des Anions ein.

Bei Koordination von **35a** an Lithium im Komplex $\text{LiCH}_2\text{SiH}_2\text{Me}$ (**35**) wird diese Asymmetrie zwar beibehalten, mit einem kleineren C_α -Si $_\beta$ -C $_\gamma$ -, einem spitzen Li-C $_\alpha$ -Si $_\beta$ -Winkel sowie einer *cis*-Orientierung der terminalen Methylgruppe, die zu kurzen Li \cdots H-C-Kontakten führt, wird allerdings eine völlig andere Konformation beschrieben, wie noch zuvor im unkoordinierten Liganden. Wie gezeigt werden konnte, ist dies die Folge einer Kombination zweier Faktoren: erstens, einer Delokalisierung der Li-C $_\alpha$ -Bindungselektronen entlang des gesamten Alkylfragments aufgrund von negativer Hyperkonjugation und zweitens, dem Vorliegen zusätzlicher sekundärer Wechselwirkungen, wie sie durch die kurzen Li \cdots Si $_\beta$ -, Li \cdots C $_\gamma$ - und Li \cdots H $_\gamma$ -Kontakte in **35** angezeigt werden. Diese zusätzlichen sekundären Interaktionen scheinen dabei auch verantwortlich für die energetische Bevorzugung der *cis*-gegenüber einer *trans*-Orientierung der terminalen Methylgruppe in Bezug auf die Li-C-Bindung zu sein.

Die gleichen geometrischen Verzerrungen wie im Falle von **35** werden auch im Li-C $_\alpha$ -Si $_\beta$ -C $_\gamma$ -H $_\gamma$ -Gerüst des als potentiell agostisch eingestuften dimeren Lithiumkomplexes $\{2-(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CLiC}_5\text{H}_4\text{N}\}_2$ (**28**) beobachtet. Eine bei tiefen Temperaturen durchgeführte Neutronenbeugungsstudie zeigte zunächst, daß trotz kurzer Li \cdots H $_\gamma$ -Abstände keine signifikante Verlängerung der entsprechenden C $_\gamma$ -H $_\gamma$ -Bindungen vorliegt, was auf agostische Interaktionen nach „klassischer“ Definition hingedeutet hätte (vgl. Abb 7.1a).

Eine kombinierte Röntgen- und Neutronen-Ladungsdichteuntersuchung ergab stattdessen, daß – analog zum Modellsystem **35** – auch hier eine Delokalisierung von Elektronen in Verbindung mit zusätzlichen sekundären (elektrostatischen) Wechselwirkungen zwischen Metall und Alkyl-Einheit die Verkippung des Liganden und eine gleichzeitige Drehung des Si $_\beta$ -C $_\gamma$ -H $_\gamma$ -Fragments in Richtung des Metallzentrums verursacht.

Die Delokalisierung der Li-C-Elektronendichte spiegelt sich dabei deutlich in der dreidimensionalen Darstellung des Laplace-Operators der experimentellen Ladungsdichte um C_α wider, die in Abbildung 7.1b dargestellt ist. Dort erkennt man, daß die Ladungs-

konzentration $CC(1)$, die sich im Bereich des freien Elektronenpaares befindet, mit der ebenfalls in der $\text{Li-C}_\alpha\text{-Si}_\beta$ -Ebene lokalisierten Ladungskonzentration $CC(2)$ beinahe zusammenfällt und damit an C_α eine partielle Änderung der Hybridisierung von sp^3 nach sp^2 andeutet. Der signifikant kleinere Wert von $CC(1)$ belegt, daß der carbanionische Charakter in **28** – in gleicher Weise wie zuvor bereits bei den Modellsystemen **32**, **35a** und **35** – durch negative Hyperkonjugation deutlich vermindert ist, was zu einer beträchtlichen energetischen Stabilisierung führt. Diese Vermutung wird auch durch die strukturellen Beobachtungen und die Topologie der Elektronendichte gestützt, die beide einen signifikanten Doppelbindungscharakter für die Bindung $\text{C}_\alpha\text{-Si}_\beta$ (C1-Si2), aber eine Bindungsordnung $n < 1$ für $\text{Si}_\beta\text{-C}_\gamma$ (Si2-C7) anzeigen. Die Geometrie der $\text{Li-C}_\alpha\text{-Si}_\beta\text{-C}_\gamma\text{-H}_\gamma$ -Einheit ermöglicht nun kurze Kontakte des elektronendefizitären Lithiumatoms zu Si_β , C_γ und H_γ bzw. zur delokalisierten Ladungsdichte innerhalb dieses Fragments und führt somit zu dem beobachteten spitzen $\text{Li-C}_\alpha\text{-Si}_\beta$ -Winkel. Direkte $\text{Li}\cdots\text{H-C}$ -Wechselwirkungen in Form einer klassischen $2e3c$ -Bindung scheinen dagegen keine nennenswerte Rolle zu spielen.

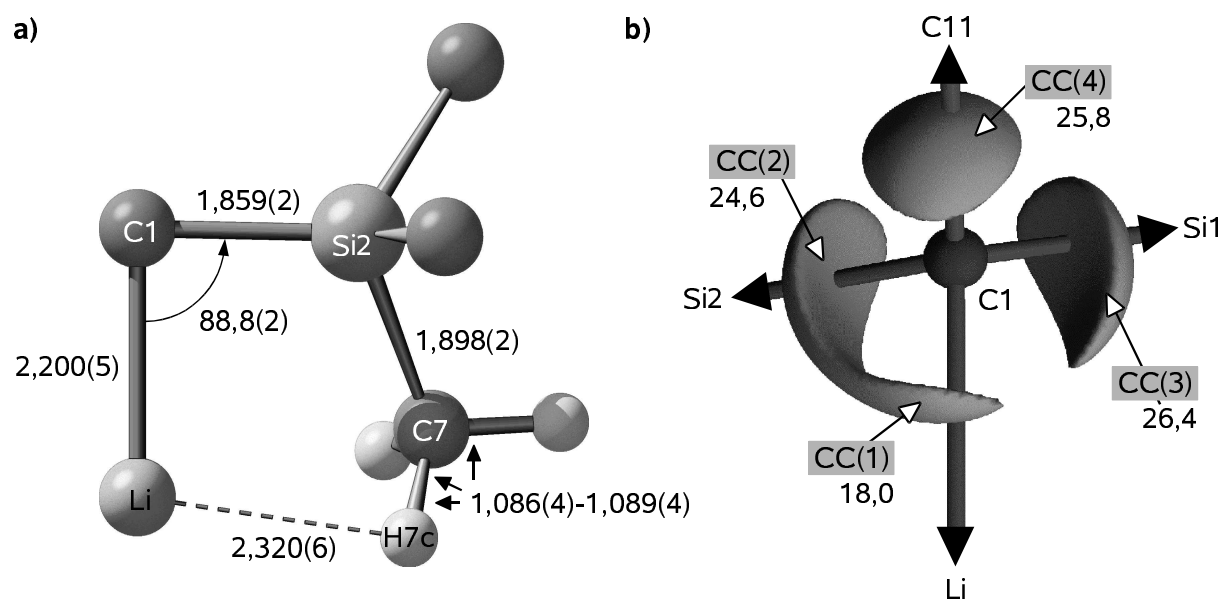


Abbildung 7.1: a) Darstellung der agostischen Li-Alkyl-Einheit des Neutronenstrukturmodells von **28** bei 20 K; Abstände sind in Å, Winkel in ° angegeben; b) Dreidimensionale Darstellung der Bereiche mit $L(\mathbf{r}) = 17 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$ um C1, durch die das beinahe Zusammenfallen der beiden Ladungskonzentrationen $CC(1)$ und $CC(2)$ und damit die Elektronendelokalisierung deutlich wird.

Für die meisten der beschriebenen Modellsysteme und auch für den experimentell untersuchten Komplex **28** wurden sogenannte Bindungs-Elliptizitätsprofile bestimmt, mit denen der Verlauf der Elliptizität ε entlang des gesamten Bindungspfad verfolgt werden kann. Dadurch ist es generell möglich, den Grad des π -Charakters bzw. die Abweichung von der σ -Symmetrie chemischer Bindungen quantitativ abzuschätzen. Hier konnte zum ersten Mal gezeigt werden, daß die Position und die Größe von ε_{\max} das Ausmaß einer Delokalisierung des freien Elektronenpaares in einem carbanionischen System wiedergibt und damit – zusammen mit den zuvor erwähnten Ladungskonzentrationen (CCs) – ein äußerst verlässliches und sensitives Kriterium für die Quantifizierung der elektronischen Delokalisierung darstellt.

Da sowohl ε als auch die CCs aus der Ladungsdichte ableitbar sind, stellen diese beiden Größen zudem physikalische Observablen dar, die nicht nur theoretisch, sondern auch – wie für **28** gezeigt – experimentell zugänglich sind. Damit bietet sich nun erstmalig die Möglichkeit, die Delokalisierung direkt aus dem Experiment heraus „messen“ zu können und es eröffnen sich neue, interessante Möglichkeiten, dieses in der Chemie wichtige Phänomen in all seinen Aspekten genauer zu erforschen.

In Kapitel 5 wurde mit den gleichen experimentellen und theoretischen Methoden die Ladungsdichte einer Reihe von d^0 -Metall-Ethyl-Komplexen analysiert und dabei insbesondere die Übertragbarkeit des zuvor erarbeiteten Delokalisierungskonzepts auch auf „klassische“ agostische Übergangsmetallsysteme untersucht.

Anhand der Laplace-Operatoren der theoretischen Elektronendichte von $[\text{MeCa}]^+$ (**40**) und $[\text{EtCa}]^+$ (**41**) konnte zunächst gezeigt werden, daß trotz der Gegenwart nur eines einzigen Liganden mehrere Ladungskonzentrationen um das Calciumatom induziert werden. Diese lassen auf eine Beteiligung der $(n-1)$ -d-Orbitale des Metalls an der M–L-Bindung schließen und befinden sich zu dieser in *cis*- oder *trans*-Position (*cis*- bzw. *trans*-LICCs; von engl.: *ligand induced charge concentrations*) (vgl. Abb. 7.2a). Da sich die beobachteten CCs auf die Dichtekonturen der am HOMO beteiligten Atomorbitale zurückführen lassen (vgl. Abb. 7.2b), konnte an diesen Systemen auch erstmals ein direkter Zusammenhang aufgezeigt werden zwischen der Ladungsdichte auf der einen und Modellen, die auf der Wellenfunktion beruhen, auf der anderen Seite.

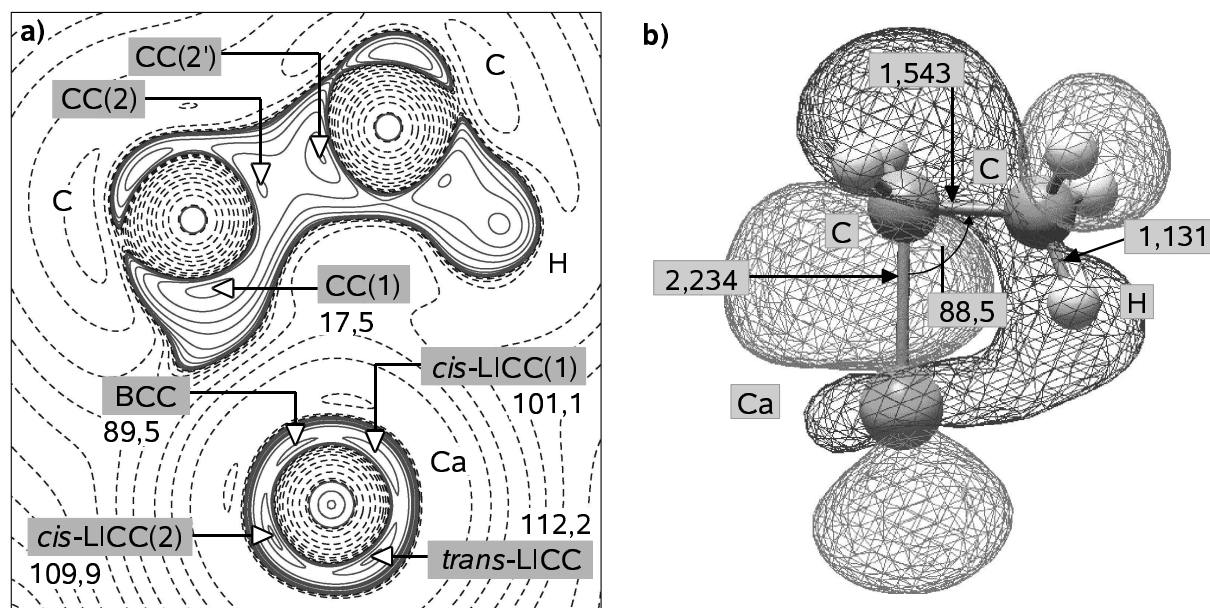


Abbildung 7.2: **a)** Konturliniendarstellung des negativen Laplace-Operators der Elektronendichte, $L(\mathbf{r})$, in der Ebene Ca-C-C von $[\text{EtCa}]^+$ **41**, Details dazu in Abschnitt 5.3; **b)** Darstellung der Molekülstruktur und des HOMO von **41**; Abstände in Å, Winkel in °.

Bereits früher wurde vermutet, daß *trans*-LICCs bzw. LOCCs (*ligand opposed charge concentrations*) für die Nicht-VSEPR-Strukturen vieler d^0 -Metallkomplexe verantwortlich sein könnten – *cis*-LICCs wurden dagegen bislang noch nicht beobachtet. Zusammen mit den Stellen lokaler Ladungsverarmung (CDs, von engl.: *charge depletion*) am Metall spielen diese jedoch womöglich eine entscheidende Rolle bei der Verhinderung bzw. Förderung einer β -agostischen Wechselwirkung in d^0 -Metall-Ethyl-Komplexen.

Als treibende Kraft für diese Interaktion erwies sich auch hier die Delokalisierung von $M-C_\alpha$ -Bindungselektronen über die gesamte Alkyleinheit. Dies konnte, wie zuvor bei den Li-Systemen, anhand von Elliptizitätsprofilen entlang der $C_\alpha-C_\beta$ -Bindungen und der Größe der entsprechenden Ladungskonzentrationen in den beiden agostischen Konformationen des theoretischen Modellsystems $[\text{EtTiCl}_2]^+$ (**42a** und **42b**) sowie in dem experimentell untersuchten Komplex $\text{EtTiCl}_3(\text{dmpe})$ (**7**), dem Lehrbuchbeispiel eines frühen Übergangsmetall-Komplexes mit agostischen Wechselwirkungen, nachgewiesen werden.

Darüber hinaus wurde für **42a** und **42b** sowie für **7** gezeigt, daß dort eine Ladungskonzentration an C_β einer Ladungsverarmung am zentralen Titanatom direkt gegenüberliegt (vgl. Abb. 7.3) – eine Beobachtung, die entgegen dem Konzept von Brookhart

und Green dafür spricht, daß nicht die *globale*, sondern die *lokale* Lewis-Acidität am Metall für die Ausbildung agostischer Wechselwirkungen mit entscheidend ist. Dies konnte schließlich durch die Manipulation der Ladungspolarisierung am Titan mit Hilfe der Koordination zusätzlicher σ - oder π -Donor- bzw. π -Akzeptor-Liganden an einer Reihe von Modellsystemen demonstriert werden (vgl. Abschnitt 5.7).

Ti \cdots H-Kontakte sind dagegen nicht zwingend erforderlich und leisten wohl lediglich einen geringen, zusätzlichen Beitrag zur gesamtenergetischen Stabilisierung dieser Verbindungen.

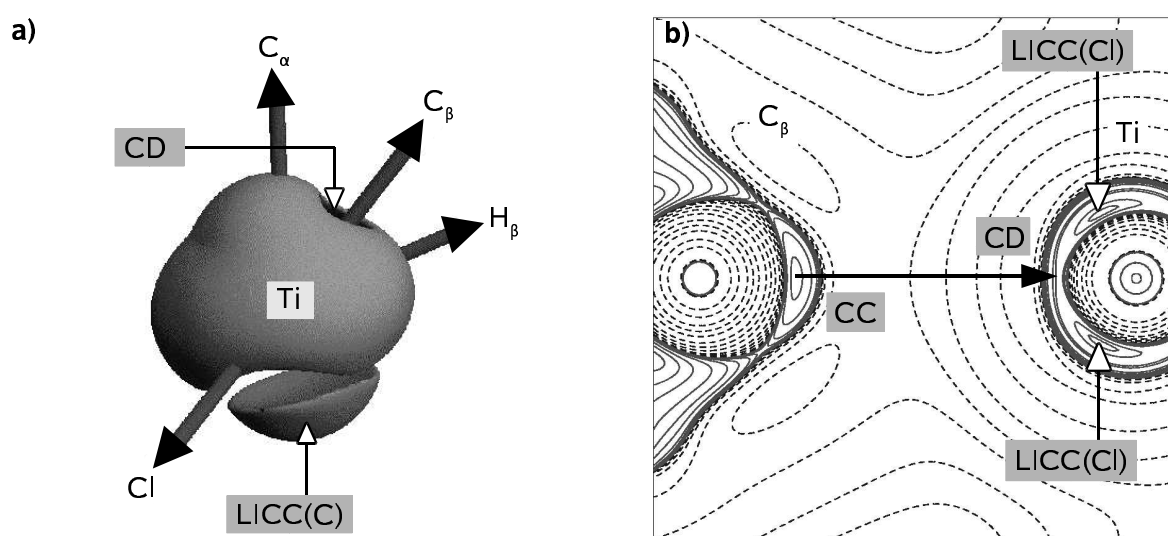


Abbildung 7.3: a) Darstellung der Iso-Oberfläche mit $L(\mathbf{r}) = 150 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$ für das Titanzentrum in **42a**; b) Konturliniendarstellung des negativen Laplace-Operators der Elektronendichte in der Ebene, die senkrecht zur C_s -Symmetrieebene von **42a** orientiert ist und dabei die Atome Ti und C_{β} enthält. Man erkennt, daß eine Ladungskonzentration (CC) an C_{β} einer Ladungsverarmung (CD) am Ti direkt gegenüberliegt.

Ein tieferes Verständnis der Art und Weise, wie die an ein frühes Übergangsmetallatom koordinierten Liganden eine Polarisierung des Metallzentrums bewirken, und des Wechselspiels dieses Effekts mit der Metall-Ligand-Bindung eröffnet somit die Möglichkeit, die Ausbildung einer agostischen Wechselwirkung eines Alkyl-Liganden in einer bestimmten Situation nicht nur vorherzusagen, sondern diese auch gezielt kontrollieren bzw. manipulieren zu können. Zukünftige Untersuchungen müssen zeigen, ob sich damit Fortschritte im „Design“ bzw. der chemischen Kontrolle von Übergangsmetallkomplexen erzielen lassen, was vor allem im Bereich der Katalyse von allerhöchstem Interesse wäre.

8 Tabellarischer Anhang

A1: κ - und Multipol-Besetzungsparameter für $\{2-(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CLiC}_5\text{H}_4\text{N}\}_2$ (28):

Symmetrieverbotene Multipole sind im folgenden durch einen Stern markiert.

Atom	κ	κ'	P_v	P_{11+}	P_{11-}	P_{10}
Si(2)	1.051(7)	1.00 ^b	3.26(10)	-0.05(2)	0.13(2)	0.06(2)
Si(1)	1.031(7)	1.00 ^b	3.23(11)	0.07(2)	-0.01(2)	0.02(2)
N	0.983(2)	1.00 ^b	5.33(5)	-0.009(13)	-0.064(12)	0.004(11)
C(1)	0.966 ^b	1.00 ^b	4.52(4)	0.024(13)	-0.024(13)	-0.019(13)
C(2) ^a	0.986(3)	1.00 ^b	4.44(6)	*	*	0.018(12)
C(3)	0.984 ^b	1.00 ^b	4.46(4)	0.06(2)	0.025(16)	0.029(17)
C(5) ^a	0.984(3)	1.00 ^b	4.59(7)	*	*	0.014(12)
C(7)	0.985(5)	1.00 ^b	4.54(10)	0.10(2)	0.006(17)	0.024(17)
C(11)	1.030(4)	1.00 ^b	3.79(5)	0.000(11)	0.028(13)	-0.040(14)
C(12) ^a	1.009(2)	1.00 ^b	4.13(3)	0.005(11)	-0.019(10)	*
C(15)	1.009(2)	1.00 ^b	4.02(4)	0.036(15)	0.040(15)	*

Atom	P_{20}	P_{21+}	P_{21-}	P_{22+}	P_{22-}
Si(2)	-0.02(2)	0.00(2)	-0.01(2)	-0.03(2)	-0.11(2)
Si(1)	-0.07(2)	0.17(2)	-0.03(2)	0.05(2)	0.02(2)
N	-0.119(13)	0.018(11)	0.006(11)	0.022(12)	0.019(12)
C(1)	-0.029(13)	-0.014(12)	-0.021(12)	-0.002(13)	-0.045(12)
C(2) ^a	0.043(12)	*	*	*	*
C(3)	0.052(16)	-0.042(19)	0.005(14)	0.012(16)	0.077(19)
C(5) ^a	0.049(11)	*	*	*	*
C(7)	0.019(16)	-0.007(19)	0.049(15)	0.014(18)	0.053(19)
C(11)	0.044(15)	-0.006(12)	0.016(13)	-0.143(12)	0.011(11)
C(12) ^a	-0.193(9)	*	*	0.007(10)	0.002(8)
C(15)	-0.182(15)	*	*	-0.021(14)	0.021(15)

^a Die Multipol-Besetzungsparameter von C(2), C(5) und C(12) sind denen von C(4), C(6) bzw. C(13)/C(14) gleichgesetzt (chemische Äquivalenz).

^b Festgehaltene Werte.

Atom	P_{30}	P_{31+}	P_{31-}	P_{32+}	P_{32-}	P_{33+}	P_{33-}
Si(2)	-0.01(3)	-0.22(3)	-0.30(3)	0.06(3)	0.01(2)	0.36(3)	-0.01(2)
Si(1)	-0.09(3)	-0.21(3)	-0.43(3)	0.13(2)	-0.09(3)	0.28(3)	0.04(3)
N	0.002(11)	-0.013(11)	-0.018(11)	-0.004(10)	0.015(10)	0.137(11)	0.014(11)
C(1)	-0.035(14)	-0.054(13)	-0.097(13)	-0.015(13)	0.091(13)	0.107(13)	0.000(13)
C(2) ^a	0.175(13)	*	*	*	*	0.004(11)	0.127(12)
C(3)	0.176(16)	-0.039(17)	0.003(14)	-0.007(15)	0.006(17)	-0.017(16)	0.225(16)
C(5) ^a	0.236(12)	*	*	*	*	0.020(11)	0.144(11)
C(7)	0.179(19)	-0.065(16)	0.007(15)	0.005(17)	-0.033(17)	-0.047(16)	0.163(17)
C(11)	0.184(16)	0.013(14)	-0.004(15)	0.180(14)	-0.022(13)	0.032(12)	-0.013(12)
C(12) ^a	*	0.032(10)	0.029(9)	*	*	0.249(8)	-0.018(11)
C(15)	*	0.009(14)	0.021(14)	*	*	0.300(15)	-0.005(15)

^a Die Multipol-Besetzungsparameter von C(2), C(5) und C(12) sind denen von C(4), C(6) bzw. C(13)/C(14) gleichgesetzt (chemische Äquivalenz).

	Li	H(2a) ^a	H(3b)	H(3c)	H(7b)	H(7c)	H(12) ^a
κ	1.20 ^b	1.20 ^b	1.20 ^b	1.20 ^b	1.20 ^b	1.20 ^b	1.20 ^b
κ'	1.20 ^b	1.20 ^b	1.20 ^b	1.20 ^b	1.20 ^b	1.20 ^b	1.20 ^b
P_v	0.90(11)	0.888(10)	0.83(3)	0.91(3)	0.82(3)	0.94(3)	0.888(12)
P_{10}		0.099(6)	0.06(2)	0.10(2)	0.11(2)	0.17(2)	0.125(9)

^a Die Multipol-Besetzungsparameter aller Wasserstoffatome der Methylgruppen, mit Ausnahme von H(3b), H(3c), H(7b) und H(7c), sind denen von H(2a) und alle aromatischen Wasserstoffatome denen von H(12) gleichgesetzt (chemische Äquivalenz).

^b Festgehaltener Wert.

A2: Analyse der Topologie der Elektronendichte und geometrische Parameter von {2-(Me₃Si)₂CLiC₅H₄N}₂ (28):

Bindung/Kontakt:	Methode: ^a	Abstand [Å]:	$\rho(\mathbf{r}_{\text{BCP}})$ [eÅ ⁻³]:	$\nabla^2\rho(\mathbf{r}_{\text{BCP}})$ [eÅ ⁻⁵]:	Elliptizität ε :
Li...N_a	Experiment	1.9508	0.215(2)	5.201(2)	0.02
	Theorie I	1.9636	0.24	5.07	0.05
	Theorie II		0.24	4.76	0.04
Li-C1	Experiment	2.2049	0.150(2)	2.521(1)	0.12
	Theorie I	2.1757	0.19	2.76	0.10
	Theorie II		0.19	2.52	0.11
C1-Si2	Experiment	1.8592(4)	0.859(14)	1.73(3)	0.13
	Theorie I	1.8819	0.79	4.72	0.11
	Theorie II		0.80	3.16	0.11
C1-Si1	Experiment	1.8552(4)	0.756(15)	4.25(3)	0.19
	Theorie I	1.8798	0.77	4.69	0.12
	Theorie II		0.78	3.16	0.12
C1-C11	Experiment	1.4798(5)	1.78(2)	-11.29(5)	0.12
	Theorie I	1.4783	1.73	-13.60	0.12
	Theorie II		1.73	-13.38	0.11
Si1-C2	Experiment	1.8804(6)	0.693(17)	4.63(3)	0.22
	Theorie I	1.9050	0.78	4.54	0.01
	Theorie II		0.79	2.92	0.01
Si1-C3	Experiment	1.8930(8)	0.758(14)	2.73(3)	0.20
	Theorie I	1.9197	0.75	4.50	0.01
	Theorie II		0.76	2.99	0.01
Si1-C4	Experiment	1.8781(7)	0.765(16)	4.23(3)	0.14
	Theorie I	1.9023	0.78	4.65	0.01
	Theorie II		0.79	3.01	0.01
Si2-C5	Experiment	1.8888(6)	0.735(16)	4.41(3)	0.07
	Theorie	1.9094	0.77	4.46	0.01
	Theorie II		0.78	2.89	0.02

^a Die experimentellen Werte wurden durch Multipolverfeinerung der experimentellen Ladungsdichte erhalten, die theoretischen Werte beruhen auf DFT-Rechnungen der Niveaus B3LYP/6-311G(d, p)//B3LYP/6-31G(d) (I) bzw. B3LYP/6-311G(3d,3p)// B3LYP/6-31G(d) (II).

Bindung/Kontakt:	Methode: ^a	Abstand [Å]:	$\rho(\mathbf{r}_{\text{BCP}})$ [eÅ ⁻³]:	$\nabla^2\rho(\mathbf{r}_{\text{BCP}})$ [eÅ ⁻⁵]:	Elliptizität ε :
Si2-C6	Experiment	1.8811(5)	0.714(16)	5.39(3)	0.12
	Theorie	1.9083	0.77	4.52	0.01
	Theorie II		0.78	2.91	0.01
Si2-C7	Experiment	1.8947(7)	0.717(16)	3.84(3)	0.03
	Theorie I	1.9180	0.75	4.50	0.01
	Theorie II		0.76	2.97	0.01
N-C11	Experiment	1.3636(6)	2.17(3)	-17.34(13)	0.23
	Theorie I	1.3729	2.13	-21.91	0.09
	Theorie II		2.16	-22.96	0.10
C11-C12	Experiment	1.4168(6)	2.06(2)	-16.48(5)	0.21
	Theorie I	1.4223	2.00	-19.18	0.19
	Theorie II		2.01	-18.88	0.18
C12-C13	Experiment	1.3834(7)	2.165(19)	-19.03(4)	0.23
	Theorie I	1.3846	2.12	-21.28	0.22
	Theorie II		2.13	-21.06	0.21
C13-C14	Experiment	1.3948(7)	2.133(19)	-18.090(0)	0.24
	Theorie I	1.4000	2.06	-20.43	0.18
	Theorie II		2.07	-20.04	0.17
C14-C15	Experiment	1.3821(7)	2.20(3)	-20.68(6)	0.24
	Theorie I	1.3858	2.13	-21.47	0.24
	Theorie II		2.13	-21.20	0.23
N-C15	Experiment	1.3454(7)	2.39(3)	-22.34(12)	0.22
	Theorie I	1.3450	2.24	-22.76	0.11
	Theorie II		2.27	-24.80	0.13

^a Die experimentellen Werte wurden durch Multipolverfeinerung der experimentellen Ladungsdichte erhalten, die theoretischen Werte beruhen auf DFT-Rechnungen der Niveaus B3LYP/6-311G(d, p)//B3LYP/6-31G(d) (I) bzw. B3LYP/6-311G(3d,3p)// B3LYP/6-31G(d) (II).

Bindung/Kontakt:	Methode: ^a	Abstand [Å]:	$\rho(\mathbf{r}_{\text{BCP}})$ [$\text{e}\text{\AA}^{-3}$]:	$\nabla^2\rho(\mathbf{r}_{\text{BCP}})$ [$\text{e}\text{\AA}^{-5}$]:	Elliptizität ε :
C7-H7c	Experiment	1.0981	1.71(4)	-12.85(11)	0.08
	Theorie I	1.1009	1.76	-19.68	0.03
	Theorie II		1.78	-20.03	0.03
C3-H3b	Experiment	1.1003	1.73(5)	-13.01(17)	0.05
	Theorie I	1.0987	1.78	-20.08	0.02
	Theorie II		1.80	-20.48	0.02
C3-H3c	Experiment	1.0919	1.65(4)	-12.64(11)	0.08
	Theorie I	1.1001	1.78	-19.89	0.02
	Theorie II		1.79	-20.25	0.03
C3-Li_a	Experiment	2.5107	0.082(1)	0.828(1)	0.69
	Theorie I	2.4793	0.06	1.30	1.16
	Theorie II		0.06	1.30	0.98

^a Die experimentellen Werte wurden durch Multipolverfeinerung der experimentellen Ladungsdichte erhalten, die theoretischen Werte beruhen auf DFT-Rechnungen der Niveaus B3LYP/6-311G(d, p)//B3LYP/6-31G(d) (I) bzw. B3LYP/6-311G(3d,3p)// B3LYP/6-31G(d) (II).

Ausgewählte Winkel von **{2-(Me₃Si)₂CLiC₅H₄N}₂ (28):**

C1-Li-N_a	Experiment	145.90	Li_a-N-C11	Experiment	104.12
	Theorie	142.9		Theorie	110.4
Li_a-Li-C1	Experiment	65.55	Li-C1-Si1	Experiment	104.51
	Theorie	70.6		Theorie	105.1
Li-Li_a-N	Experiment	104.46	Li-C1-Si2	Experiment	88.92
	Theorie	95.7		Theorie	90.6
Li_a-N-C15	Experiment	135.39	Li-C1-C11	Experiment	123.15
	Theorie	128.6		Theorie	116.5

^a Die experimentellen Werte wurden durch Multipolverfeinerung der experimentellen Ladungsdichte erhalten, die theoretischen Werte beruhen auf DFT-Rechnungen des Niveaus B3LYP/6-31G(d).

**A3: Vergleich von Multipolmodellen für $\{2-(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CLiC}_5\text{H}_4\text{N}\}_2$ (28)
mit unterschiedlicher Flexibilität:**

- Modell 1:
wie im experimentellen Teil beschrieben.
- Modell 2:
wie Modell 1, aber ohne die Berücksichtigung lokaler Symmetrie oder chemischer Äquivalenz.

Topologische und geometrische Parameter des agostischen Fragments:

Bindung/Kontakt:	Abstand [\AA]:	$\rho(\mathbf{r}_{\text{BCP}})$ [$\text{e}\text{\AA}^{-3}$]:	$\nabla^2\rho(\mathbf{r}_{\text{BCP}})$ [$\text{e}\text{\AA}^{-5}$]:	Elliptizität ε :
Li \cdots N_a	1.9509	0.210(2)	5.202(2)	0.02
Li-C1	2.2050	0.142(2)	2.515(1)	0.10
C1-Si2	1.8592(4)	0.855(15)	1.83(3)	0.17
Si2-C7	1.8946(6)	0.686(17)	4.81(3)	0.04
C7-H7c	1.0981	1.72(5)	-13.06(11)	0.09

- Modell 3:
wie Modell 1, aber mit einer zusätzlichen Verfeinerung der Hexadecapole.

Topologische und geometrische Parameter des agostischen Fragments:

Bindung/Kontakt:	Abstand [\AA]:	$\rho(\mathbf{r}_{\text{BCP}})$ [$\text{e}\text{\AA}^{-3}$]:	$\nabla^2\rho(\mathbf{r}_{\text{BCP}})$ [$\text{e}\text{\AA}^{-5}$]:	Elliptizität ε :
Li \cdots N_a	1.9510	0.210(4)	5.110(4)	0.06
Li-C1	2.2049	0.147(4)	2.449(3)	0.33
C1-Si2	1.8591(4)	0.870(17)	1.93(3)	0.24
Si2-C7	1.8940(6)	0.733(18)	4.97(3)	0.08
C7-H7c	1.0981	1.74(5)	-15.81(15)	0.10

A4: Geometrische und topologische Parameter der berechneten**Modellsysteme:**

- C₂H₆ (29), [CH₂CH₃]⁻ (30), C₂H₄ (31), [CH₂SiH₃]⁻ (32), EtLi (33), CH₂SiH₂ (38), CH₃SiH₃ (39):

Methode/Basissatz:	(I)	B3LYP/6-311G(d,p)
	(II)	B3LYP/6-311+G(d,p)
	(III)	B3LYP/6-311++G(3df,3pd)

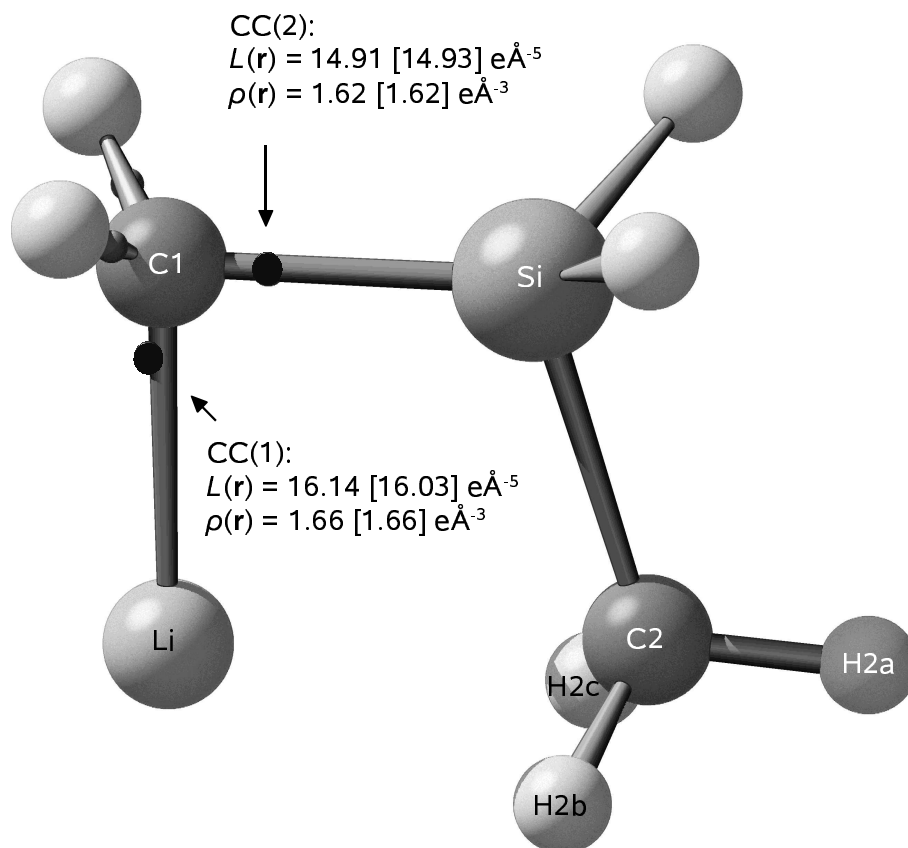
System:	Basiss.:	$d(\text{C}-\text{Y})^a$ [Å]:	$\rho(\mathbf{r}_{\text{BCP}})$ [eÅ ⁻³]:	$\nabla^2\rho(\mathbf{r}_{\text{BCP}})$ [eÅ ⁻⁵]:	Elliptizität ε :	$L(\text{CC1}) / L(\text{CC2})$ [eÅ ⁻⁵]:
CH ₃ -CH ₃ (29)	I	1,531	1,60	-12,79	0,00	25,5 / 20,0
	II	1,531	1,60	-12,79	0,00	25,4 / 19,9
	III	1,531	1,63	-13,38	0,00	26,5 / 19,8
[CH ₂ CH ₃] ⁻ (30)	I	1,535	1,53	-10,97	0,14	22,0 / 14,0
	II	1,531	1,56	-11,55	0,10	18,0 / 15,5
	III	1,525	1,60	-12,31	0,10	17,0 / 16,4
CH ₂ =CH ₂ (31)	I	1,327	2,32	-24,86	0,33	- / 27,6
	II	1,329	2,32	-24,78	0,33	- / 27,6
	III	1,324	2,41	-27,15	0,33	- / 29,3
[CH ₂ -SiH ₃] ⁻ (32)	I	1,783	0,90	7,89	0,29	15,5 / 15,6
	II	1,790	0,89	7,66	0,25	14,4 / 15,9
	III	1,781	0,93	6,45	0,27	17,0 ^b
EtLi (33)	I	1,543	1,53	-11,26	0,06	18,9 / 16,3
	II	1,544	1,53	-11,23	0,06	18,8 / 16,3
	III	1,540	1,56	-11,81	0,06	18,8 / 16,8
CH ₂ =SiH ₂ (38)	I	1,707	0,99	12,99	0,49	- / 20,3
	II	1,708	0,99	12,92	0,49	- / 20,2
	III	1,702	1,03	11,05	0,50	- / 20,3
CH ₃ -SiH ₃ (39)	I	1,885	0,80	4,86	0,00	24,1 / 18,8
	II	1,885	0,80	4,85	0,00	24,0 / 18,7
	III	1,878	0,83	3,56	0,00	25,1 / 18,5

^a Y = C, Si. ^b Auf diesem Theorieniveau verschmelzen CC(1) und CC(2) zu einem breiten Bereich wie im Fall der experimentellen Studie von 28.

- **LiCH₂SiH₂Me (35):**

Methode/Basissatz: B3LYP/6-311G(d,p) bzw.

B3LYP/6-311+G(d,p) (in eckigen Klammern)



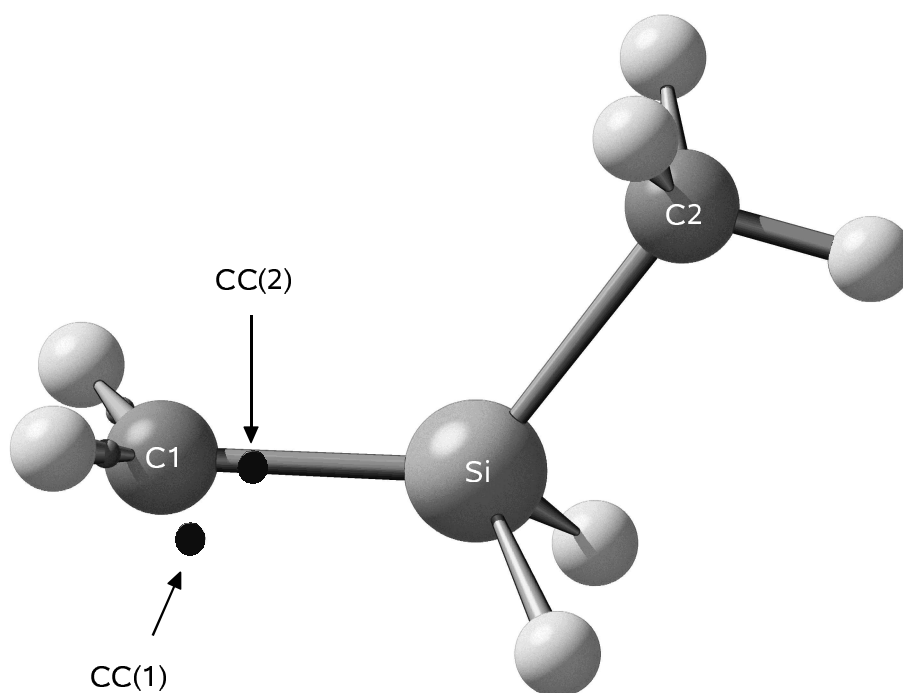
Ausgewählte Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$]:

Li-C1	1,991 [1,993]	Li-C1-Si	88,0 [88,0]
C1-Si	1,834 [1,834]	C1-Si-C2	107,8 [107,8]
Si-C2	1,946 [1,947]	Si-C2-H2a	111,9 [112,0]
C2-H2a	1,093 [1,094]	Si-C2-H2b	112,6 [112,6]
C2-H2b	1,104 [1,104]	Si-C2-H2c	112,6 [112,6]
C2-H2c	1,104 [1,104]	Li-C1-Si-C2	0,0 [0,0]
Li \cdots H2b	2,258 [2,256]	Li-Si-C2-H2a	180,0 [180,0]
Li \cdots H2c	2,258 [2,256]		

Bindung:	$\rho(\mathbf{r}_{\text{BCP}})$ [$\text{e}\text{\AA}^{-3}$]:	$\nabla^2 \rho(\mathbf{r}_{\text{BCP}})$ [$\text{e}\text{\AA}^{-5}$]:	Elliptizität ϵ :
Li-C1	0,28 [0,28]	4,76 [4,68]	0,09 [0,09]
C1-Si	0,85 [0,85]	5,85 [5,88]	0,17 [0,17]
Si-C2	0,70 [0,70]	4,40 [4,36]	0,02 [0,01]

• **CH₂SiH₂Me (35a):**

Methode/Basissatz:	(I)	B3LYP/6-311G(d,p)
	(II)	B3LYP/6-311+G(d,p)
	(III)	B3LYP/6-311++G(3df,3pd)



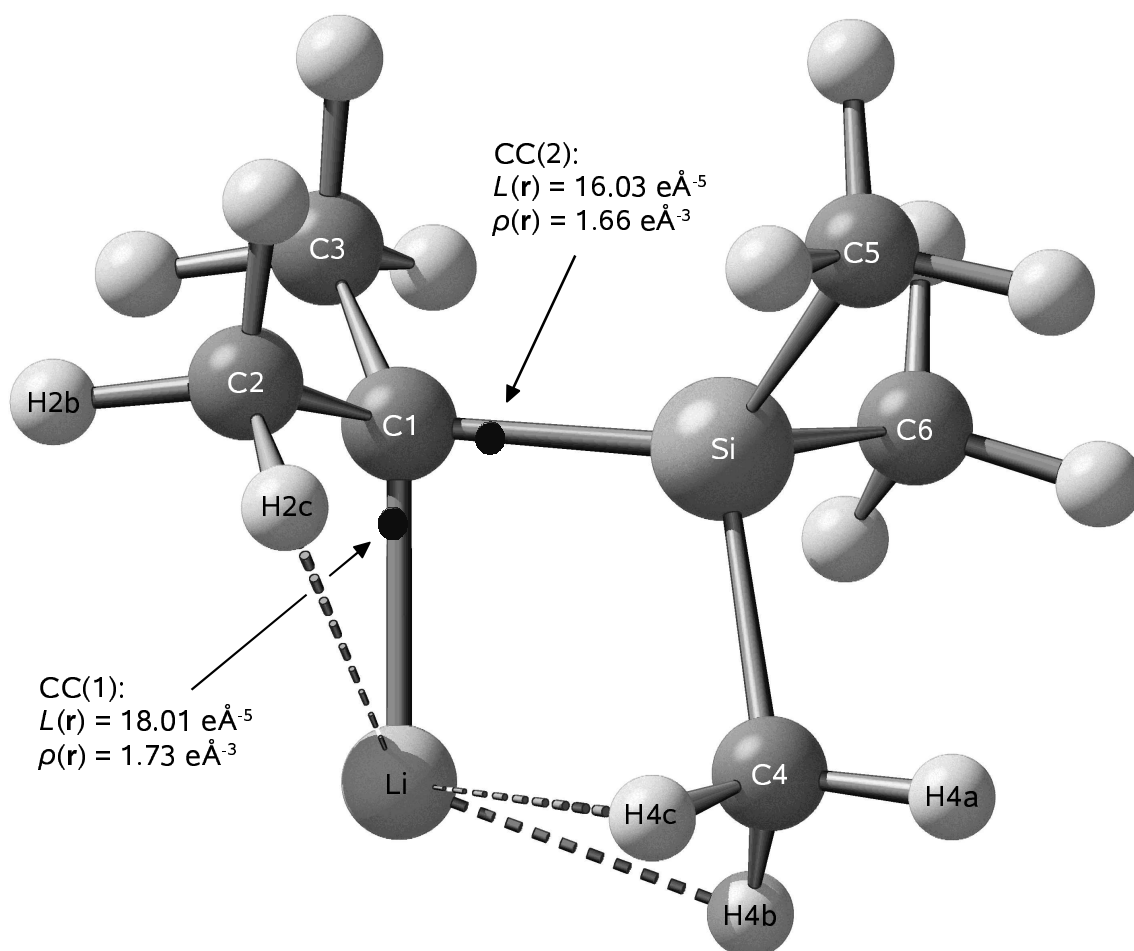
Basis:	$L(\text{CC1})$ [$\text{e}\text{\AA}^{-5}$]:	$\rho(\text{CC1})$ [$\text{e}\text{\AA}^{-3}$]:	$L(\text{CC2})$ [$\text{e}\text{\AA}^{-5}$]:	$\rho(\text{CC2})$ [$\text{e}\text{\AA}^{-3}$]:
I	14,56	1,64	16,16	1,70
II	<i>a</i>	<i>a</i>	16,81	1,73
III	<i>a</i>	<i>a</i>	18,03	1,79

^a Auf diesen Theorieniveaus verschmelzen CC(1) und CC(2) zu einem breiten Bereich wie im Fall der experimentellen Studie von 28.

Bindung:	Basiss.:	Abstand [\AA]:	$\rho(\mathbf{r}_{\text{BCP}})$ [$\text{e}\text{\AA}^{-3}$]:	$\nabla^2\rho(\mathbf{r}_{\text{BCP}})$ [$\text{e}\text{\AA}^{-5}$]:	Elliptizität ε :
C1-Si	I	1,773	0,91	8,55	0,29
	II	1,778	0,90	8,55	0,26
	III	1,771	0,94	7,12	0,27
Si-C2	I	1,953	0,69	4,01	0,02
	II	1,942	0,71	4,06	0,02
	III	1,933	0,74	3,03	0,03

• **LiCMe₂SiMe₃ (37):**

Methode/Basissatz: (I) B3LYP/6-311G(d,p)



Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]:

Li-C1	2,00	C2-H2c	1,10	Si-C4-H4a	110,8
C1-Si	1,85	Li...H2c	2,61	Si-C4-H4b	113,9
Si-C4	1,95	C1-C2	1,55	Si-C4-H4c	113,4
C4-H4a	1,09	C1-C3	1,53	C1-C2-H2b	111,6
C4-H4b	1,11	Si-C5	1,91	C1-C2-H2c	113,9
C4-H4c	1,10	Si-C6	1,90	Li-C1-Si-C4	-17,0
Li...H4b	2,11	Li-C1-Si	85,30	Li-Si-C4-H4a	172,8
Li...H4c	2,31	C1-Si-C4	105,50	Li-C1-C2-H2c	38,7

Bindung:	$\rho(\mathbf{r}_{\text{BCP}})$ [$\text{e}\text{\AA}^{-3}$]:	$\nabla^2\rho(\mathbf{r}_{\text{BCP}})$ [$\text{e}\text{\AA}^{-5}$]:	Elliptizität ϵ :
Li-C1	0,29	4,33	0,10
C1-Si	0,88	3,99	0,19
Si-C4	0,70	3,20	0,03
Si-C5	0,77	4,66	0,01
Si-C6	0,78	4,95	0,02
C1-C2	1,52	-10,54	0,09
C1-C3	1,57	-11,59	0,07

A5: κ - und Multipol-Besetzungsparameter für EtTiCl₃(dmpe) (7):

Symmetrieverbotene Multipole sind im folgenden durch einen Stern markiert.

Atom	κ	κ'	P_v	P_{11+}	P_{11-}	P_{10}
Ti	1,312(16)	1.00 ^b	1,24(4)	0,06 ^b	*	-0,06 ^b
Cl(1)	0,970(2)	1.00 ^b	7,79(7)	0,032(15)	-0,039(16)	*
Cl(2)	0,9678(16)	1.00 ^b	7,82(4)	0,048(11)	-0,068(11)	-0,015(10)
Cl(3) ^a	0,9678(16)	1.00 ^b	7,82(4)	0,048(11)	-0,068(11)	-0,015(10)
P(1)	0,961(5)	1.00 ^b	4,92(12)	-0,01(3)	0,05(3)	0,21(3)
P(2)	0,952(4)	1.00 ^b	5,46(12)	-0,09(3)	0,13(3)	0,14(3)
C(1)	0,966(6)	1.00 ^b	4,59(13)	0,05(2)	*	0,09(2)
C(2)	0,996(7)	1.00 ^b	4,00(13)	-0,01(2)	*	0,00(2)
C(3)	0,945(3)	1.00 ^b	4,53(8)	*	*	-0,055(12)
C(4) ^a	0,945(3)	1.00 ^b	4,53(8)	*	*	-0,055(12)
C(5)	0,952(4)	1.00 ^b	4,24(9)	0,010(16)	-0,001(15)	-0,014(14)
C(6) ^a	0,952(4)	1.00 ^b	4,24(9)	0,010(16)	-0,001(15)	-0,014(14)
C(7) ^a	0,945(3)	1.00 ^b	4,53(8)	*	*	-0,055(12)
C(8) ^a	0,945(3)	1.00 ^b	4,53(8)	*	*	-0,055(12)

^a Die Multipol-Besetzungsparameter von Cl(3), C(6) sowie C(4), C(7) und C(8) sind denen von Cl(2), C(5) bzw. C(3) gleichgesetzt (chemische Äquivalenz).

^b Festgehaltene Werte.

Atom	P_{20}	P_{21+}	P_{21-}	P_{22+}	P_{22-}
Ti	-0,047(13)	-0,085(13)	*	0,035(12)	*
Cl(1)	0,004(17)	*	*	0,035(16)	-0,048(15)
Cl(2)	0,058(12)	0,003(10)	-0,069(12)	0,066(11)	0,000(11)
Cl(3) ^a	0,058(12)	0,003(10)	-0,069(12)	0,066(11)	0,000(11)
P(1)	0,27(3)	0,11(3)	-0,04(3)	0,09(3)	-0,16(3)
P(2)	0,10(3)	-0,13(3)	-0,00(3)	0,11(3)	-0,02(3)
C(1)	0,01(2)	0,124(18)	*	0,00(2)	*
C(2)	-0,01(2)	0,03(2)	*	-0,02(2)	*

^a Die Multipol-Besetzungsparameter von Cl(2) sind denen von Cl(4) gleichgesetzt (chemische Äquivalenz).

Atom	P_{20}	P_{21+}	P_{21-}	P_{22+}	P_{22-}
C(3)	0,008(12)	*	*	*	*
C(4) ^a	0,008(12)	*	*	*	*
C(5)	-0,014(16)	-0,031(14)	-0,060(14)	0,005(13)	0,002(14)
C(6) ^a	-0,014(16)	-0,031(14)	-0,060(14)	0,005(13)	0,002(14)
C(7) ^a	0,008(12)	*	*	*	*
C(8) ^a	0,008(12)	*	*	*	*

^a Die Multipol-Besetzungsparameter von C(6) sowie C(4), C(7) und C(8) sind denen von C(5) bzw. C(3) gleichgesetzt (chemische Äquivalenz).

Atom	P_{30}	P_{31+}	P_{31-}	P_{32+}	P_{32-}	P_{33+}	P_{33-}
Ti	-0,03 ^b	0,02 ^b	*	0,00 ^b	*	-0,01 ^b	*
Cl(1)	*	-0,137(18)	-0,049(19)	*	*	0,066(18)	0,005(18)
Cl(2)	-0,032(13)	-0,041(13)	-0,054(13)	0,036(13)	-0,038(14)	0,039(13)	0,055(13)
Cl(3) ^a	-0,032(13)	-0,041(13)	-0,054(13)	0,036(13)	-0,038(14)	0,039(13)	0,055(13)
P(1)	0,50(3)	-0,06(3)	0,07(3)	-0,02(3)	-0,12(3)	0,14(3)	-0,35(3)
P(2)	0,61(4)	-0,24(3)	0,02(3)	-0,06(3)	-0,11(3)	0,30(3)	-0,31(3)
C(1)	0,24(2)	-0,101(19)	*	0,11(2)	*	0,21(2)	*
C(2)	0,09(2)	-0,14(2)	*	0,06(2)	*	0,21(2)	*
C(3)	0,260(12)	*	*	*	*	-0,012(9)	0,104(12)
C(4) ^a	0,260(12)	*	*	*	*	-0,012(9)	0,104(12)
C(5)	-0,035(15)	-0,093(15)	-0,174(16)	0,035(14)	-0,052(14)	0,166(13)	-0,054(13)
C(6) ^a	-0,035(15)	-0,093(15)	-0,174(16)	0,035(14)	-0,052(14)	0,166(13)	-0,054(13)
C(7) ^a	0,260(12)	*	*	*	*	-0,012(9)	0,104(12)
C(8) ^a	0,260(12)	*	*	*	*	-0,012(9)	0,104(12)

^a Die Multipol-Besetzungsparameter von Cl(3), C(6) sowie C(4), C(7) und C(8) sind denen von Cl(2), C(5) bzw. C(3) gleichgesetzt (chemische Äquivalenz).

^b Festgehaltene Werte.

Atom	P_{40}	P_{41+}	P_{41-}	P_{42+}	P_{42-}	P_{43+}	P_{43-}	P_{44+}	P_{44-}
Ti	0,246(16)	-0,029(15)	*	0,034(15)	*	-0,093(15)	*	-0,027(14)	*

	H(11) ^a	H(21) ^a	H(22) ^a	H(31) ^a	H(51) ^a
κ	1,20 ^b	1,20 ^b	1,20 ^b	1,20 ^b	1,20 ^b
κ'	1,20 ^b	1,20 ^b	1,20 ^b	1,20 ^b	1,20 ^b
P_v	0,77(3)	0,84(3)	0,86(3)	0,849(14)	0,871(19)
P_{10}	0,145(19)	0,154(19)	0,14(3)	0,132(8)	0,172(13)

^a Die Multipol-Besetzungsparameter aller Wasserstoffatome der Methylgruppen des verbrückenden dmpe-Liganden sind denen von H(31) und alle Methylen-Wasserstoffatome denen von H(51) gleichgesetzt (chemische Äquivalenz). Darüber hinaus wurden auch die Wasserstoffatome H(21) und H(23) sowie H(11) und H(12) äquivalent behandelt.

^b Festgehaltener Wert.

A6: Analyse der Topologie der Elektronendichte und geometrische Parameter von EtTiCl₃(dmpe) (7):

Bindung:	Methode: ^a	Abstand [Å]:	$\rho(\mathbf{r}_{\text{BCP}})$ [eÅ ⁻³]:	$\nabla^2\rho(\mathbf{r}_{\text{BCP}})$ [eÅ ⁻⁵]:	Elliptizität ε :
Ti-C(1)	Experiment	2,1537(8)	0,500(9)	6,139(9)	0,22
	Theorie I		0,63	1,62	0,07
	Theorie II	2,1372	0,66	1,37	0,04
	Theorie III	2,1592	0,63	1,47	0,06
C(1)-C(2)	Experiment	1,5126(12)	1,77(3)	-12,06(7)	0,10
	Theorie I		1,63	-12,62	0,11
	Theorie II	1,5208	1,61	-12,22	0,09
	Theorie III	1,5182	1,62	-12,36	0,10
Ti-Cl(1)	Experiment	2,42225(19)	0,325(6)	5,904(6)	0,35
	Theorie I		0,40	4,02	0,23
	Theorie II	2,3862	0,43	4,31	0,21
	Theorie III	2,3901	0,43	4,23	0,21
Ti-Cl(2)	Experiment	2,32039(18)	0,400(6)	6,952(6)	0,27
	Theorie I		0,48	4,95	0,04
	Theorie II	2,3357	0,47	4,72	0,05
	Theorie III	2,3288	0,48	4,71	0,04
Ti-Cl(3)	Experiment	2,31208(18)	0,408(4)	7,056(5)	0,28
	Theorie I		0,49	5,06	0,04
	Theorie II	2,3459	0,46	4,62	0,05
	Theorie III	2,3376	0,47	4,63	0,05
Ti-P(1)	Experiment	2,56044(18)	0,394(9)	2,946(7)	0,09
	Theorie I		0,38	2,14	0,19
	Theorie II	2,6372	0,33	1,96	0,17
	Theorie III	2,6124	0,35	2,02	0,18

^a Die experimentellen Werte wurden durch Multipolverfeinerung der experimentellen Ladungsdichte erhalten, die theoretischen Werte beruhen auf DFT-Rechnungen der Niveaus B3LYP/6-311G(d,p) (I) (single-point-Rechnung auf der Röntgengeometrie), B3LYP/6-311G(d,p) (II) bzw. B3LYP/6-311G(d,p)//BPW91/6-311G(d,p) (III) (vgl. Abschnitt 6.2.4).

Bindung:	Methode: ^a	Abstand [Å]:	$\rho(\mathbf{r}_{\text{BCP}})$ [$\text{e}\text{\AA}^{-3}$]:	$\nabla^2\rho(\mathbf{r}_{\text{BCP}})$ [$\text{e}\text{\AA}^{-5}$]:	Elliptizität ε :
Ti-P(2)	Experiment	2,5785(2)	0,358(9)	3,119(7)	0,20
	Theorie I		0,38	2,06	0,23
	Theorie II	2,6406	0,33	1,90	0,22
	Theorie III	2,6181	0,35	1,94	0,22
P(1)-C(3)	Experiment	1,8189(8)	0,970(12)	3,134(17)	0,24
	Theorie I		1,12	-3,97	0,07
	Theorie II	1,8433	1,08	-5,23	0,07
	Theorie III	1,8494	1,08	-5,86	0,06
P(1)-C(4)	Experiment	1,8089(7)	0,973(13)	3,563(16)	0,10
	Theorie I		1,14	-3,62	0,07
	Theorie II	1,8407	1,09	-5,30	0,07
	Theorie III	1,8465	1,08	-5,94	0,06
P(1)-C(5)	Experiment	1,8414(9)	0,941(13)	1,55(2)	0,04
	Theorie I		1,09	-4,47	0,09
	Theorie II	1,8641	1,06	-5,92	0,09
	Theorie III	1,8733	1,05	-6,65	0,09
C(5)-C(6)	Experiment	1,5314(14)	1,664(16)	-10,93(3)	0,15
	Theorie I		1,59	-12,19	0,00
	Theorie II	1,5352	1,58	-12,06	0,01
	Theorie III	1,5355	1,58	-12,09	0,01
P(2)-C(6)	Experiment	1,8331(9)	1,010(15)	3,326(18)	0,07
	Theorie I		1,10	-3,81	0,10
	Theorie II	1,8637	1,06	-5,62	0,10
	Theorie III	1,8697	1,05	-6,24	0,09

^a Die experimentellen Werte wurden durch Multipolverfeinerung der experimentellen Ladungsdichte erhalten, die theoretischen Werte beruhen auf DFT-Rechnungen der Niveaus B3LYP/6-311G(d,p) (I) (single-point-Rechnung auf der Röntngeometrie), B3LYP/6-311G(d,p) (II) bzw. B3LYP/6-311G(d,p)//BPW91/6-311G(d,p) (III) (vgl. Abschnitt 6.2.4).

Bindung:	Methode: ^a	Abstand [Å]:	$\rho(\mathbf{r}_{\text{BCP}})$ [$\text{e}\text{\AA}^{-3}$]:	$\nabla^2\rho(\mathbf{r}_{\text{BCP}})$ [$\text{e}\text{\AA}^{-5}$]:	Elliptizität ε :
P(2)-C(7)	Experiment	1,8181(9)	1,069(14)	5,460(17)	0,11
	Theorie I		1,12	-4,24	0,08
	Theorie II	1,8391	1,09	-5.41	0,08
	Theorie III	1,8447	1,09	-6.03	0,07
P(2)-C(8)	Experiment	1,8162(8)	1,034(12)	4.863(15)	0,08
	Theorie I		1,13	-4.29	0,07
	Theorie II	1,8360	1,10	-5.41	0,08
	Theorie III	1,8413	1,09	-6.06	0,07
C(2)-H(22)	Experiment	1,1318	1,54(5)	-10,18(13)	0,14
	Theorie I		1,67	-17,60	0,01
	Theorie II	1,1172	1,73	-18,86	0,00
	Theorie III	1,1321	1,67	-17,64	0,00
C(2)-H(21)	Experiment	1,1020	1,69(4)	-13,99(10)	0,11
	Theorie I		1,81	-21,07	0,01
	Theorie II	1,0911	1,86	-22,03	0,01
	Theorie III	1,0978	1,83	-21,49	0,01
C(2)-H(23)	Experiment	1,1027	1,69(3)	-13,91(8)	0,12
	Theorie I		1,82	-21,15	0,01
	Theorie II	1,0907	1,86	-22,08	0,01
	Theorie III	1,0974	1,83	-21,54	0,01
C(1)-H(11)	Experiment	1,1002	1,76(4)	-17,59(13)	0,03
	Theorie I		1,81	-20,66	0,04
	Theorie II	1,0871	1,86	-21,81	0,04
	Theorie III	1,0941	1,83	-21,26	0,04
C(1)-H(12)	Experiment	1,1023	1,75(3)	-17,20(7)	0,01
	Theorie I		1,81	-20,64	0,04
	Theorie II	1,0860	1,87	-22,01	0,04
	Theorie III	1,0931	1,84	-21,43	0,04

^a Die experimentellen Werte wurden durch Multipolverfeinerung der experimentellen Ladungsdichte erhalten, die theoretischen Werte beruhen auf DFT-Rechnungen der Niveaus B3LYP/6-311G(d,p) (I) (single-point-Rechnung auf der Röntngeometrie), B3LYP/6-311G(d,p) (II) bzw. B3LYP/6-311G(d,p)//BPW91/6-311G(d,p) (III) (vgl. Abschnitt 6.2.4).

Bindung:	Methode: ^a	Abstand [Å]:	$\rho(\mathbf{r}_{\text{BCP}})$ [$\text{e}\text{\AA}^{-3}$]:	$\nabla^2\rho(\mathbf{r}_{\text{BCP}})$ [$\text{e}\text{\AA}^{-5}$]:	Elliptizität ε :
C(3)-H(31)	Experiment	1,1016	1,702(17)	-13,92(5)	0,09
	Theorie I		1,80	-20,67	0,02
	Theorie II	1,0929	1,83	-21,39	0,01
	Theorie III	1,0992	1,81	-20,89	0,01
C(5)-H(51)	Experiment	1,1029	1,74(3)	-14,72(7)	0,10
	Theorie I		1,81	-20,88	0,02
	Theorie II	1,0940	1,85	-21,79	0,02
	Theorie III	1,1009	1,83	-21,22	0,02

^a Die experimentellen Werte wurden durch Multipolverfeinerung der experimentellen Ladungsdichte erhalten, die theoretischen Werte beruhen auf DFT-Rechnungen der Niveaus B3LYP/6-311G(d,p) (I) (single-point-Rechnung auf der Röntngeometrie), B3LYP/6-311G(d,p) (II) bzw. B3LYP/6-311G(d,p)//BPW91/6-311G(d,p) (III) (vgl. Abschnitt 6.2.4).

Ausgewählte Winkel [°] von EtTiCl₃(dmpe) (7):^a

Ti-C(1)-C(2)	Experiment	84,40(5)	Cl(1)-Ti-Cl(2)	Experiment	93,58(1)
	Theorie II	87,6		Theorie II	95,0
	Theorie III	85,1		Theorie III	95,2
Cl(2)-Ti-Cl(3)	Experiment	172,36(1)	Cl(1)-Ti-C(1)	Experiment	129,81(2)
	Theorie II	169,2		Theorie II	128,2
	Theorie III	168,8		Theorie III	129,2
Cl(1)-Ti-P(2)	Experiment	80,70(1)	C(1)-C(2)-H(22)	Experiment	114,5
	Theorie II	80,2		Theorie II	113,8
	Theorie III	79,7		Theorie III	114,2
P(1)-Ti-P(2)	Experiment	74,98(1)	C(1)-C(2)-H(21)	Experiment	113,1
	Theorie II	75,1		Theorie II	112,6
	Theorie III	75,4		Theorie III	113,0

^a Die experimentellen Werte wurden durch Multipolverfeinerung der experimentellen Ladungsdichte erhalten, die theoretischen Werte beruhen auf DFT-Rechnungen der Niveaus B3LYP/6-311G(d,p) (I) bzw. B3LYP/6-311G(d,p)//BPW91/6-311G(d,p) (III).

9 Literaturverzeichnis

- [1] M. Brookhart, M. L. H. Green, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *250*, 395-408.
- [2] F. A. Cotton, T. LaCour, A. G. Stanislawski, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 754-760.
- [3] a) M. H. Prosenc, C. Janiak, H. H. Brintzinger, *Organometallics* **1994**, *13*, 1424-1432; b) W. Röhl, H. H. Brintzinger, B. Rieger, R. Zolk, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 279-280.
- [4] R. H. Grubbs, G. W. Coates, *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29*, 85-93.
- [5] a) G. Natta, P. Pino, P. Corradini, F. Danusso, E. Mantica, G. Mazzanti, G. Moraglio, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 1708-1710; b) K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil, H. Martin, *Angew. Chem.* **1955**, *67*, 426, 541.
- [6] a) D. S. Breslow, N. R. Newburg, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 81-86; b) P. Cossee, *Tetrahedron Lett.* **1960**, *17*, 12-16; c) P. Cossee, *Tetrahedron Lett.* **1960**, *17*, 17-21; d) P. Cossee, *J. Catal.* **1964**, *3*, 80-88; e) E. J. Arlman, P. Cossee, *J. Catal.* **1964**, *3*, 99-104.
- [7] M. L. H. Green, *Pure Appl. Chem.* **1978**, *50*, 27-35; b) K. J. Ivin, J. J. Rooney, C. D. Stewart, M. L. H. Green, R. Mahtab, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1978**, 604-606.
- [8] a) Z. Dawoodi, M. L. H. Green, V. S. B. Mtetwa, K. Prout, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 1410-1411; b) D. T. Lavery, J. J. Rooney, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **1983**, *79*, 869-878.
- [9] a) P. Margl, L. Deng, T. Ziegler, *Organometallics* **1998**, *17*, 933-946; b) P. Margl, L. Deng, T. Ziegler, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 5517-5525; c) P. Margl, L. Deng, T. Ziegler, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 154-162.
- [10] a) H. Kawamura-Kuribayashi, N. Koga, K. Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8687-8694; b) H. Kawamura-Kuribayashi, N. Koga, K. Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2359-2366; c) R. J. Meier, G. H. J. van Doremale, S. Isarlori, F. Buda, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7274-7281; d) T. K. Woo, L. Fan, T. Ziegler, *Organometallics* **1994**, *13*, 2252-2261; e) L. Fan, D. Harrison, T. K. Woo, T. Ziegler, *Organometallics* **1995**, *14*, 2018-2026.
- [11] R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules: a Quantum Theory*, Oxford: Clarendon Press, Oxford Science Publications, **1990**.

- [12] R. F. Stewart, *J. Chem. Phys.* **1970**, *53*, 205-213.
- [13] N. K. Hansen, P. Coppens, *Acta Cryst.* **1978**, *A34*, 909-921.
- [14] S. J. La Placa, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 778-783.
- [15] N. A. Bailey, J. M. Jenkins, R. Mason, B. L. Shaw, *Chem. Commun.* **1965**, 237-238.
- [16] A. C. Skapski, P. G. H. Throughton, *Chem. Commun.* **1968**, 1230-1231.
- [17] K. W. Muir, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* **1970**, *9*, 440-447.
- [18] D. M. Roe, P. M. Bailey, K. Moseley, P. M. Maitlis, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1972**, 1273-1274.
- [19] a) S. Trofimenko, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 4754-4755; b) S. Trofimenko, *Inorg. Chem.* **1970**, *9*, 2493-2499.
- [20] a) F. A. Cotton, J. Calderon, M. Jeremic, A. Shaver, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 777-778; b) F. A. Cotton, M. Jeremic, A. Shaver, *Inorg. Chim. Acta* **1972**, *6*, 543-551.
- [21] F. A. Cotton, A. G. Stanislawski, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 5074-5082.
- [22] F. A. Cotton, V. W. Day, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1974**, 415-416.
- [23] R. K. Brown, J. M. Williams, A. J. Schultz, G. D. Stucky, S. D. Ittel, R. L. Harlow, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 981-987.
- [24] a) Z. Dawoodi, M. L. H. Green, V. S. B. Mtetwa, K. Prout, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, 802-803; b) Z. Dawoodi, M. L. H. Green, V. S. B. Mtetwa, K. Prout, A. J. Schultz, J. M. Williams, T. F. Koetzle, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1986**, 1629-1637.
- [25] M. Brookhart, M. L. H. Green, L.-L. Wong, *Prog. Inorg. Chem.* **1988**, *36*, 1-124.
- [26] T. Ziegler, *Can. J. Chem.* **1995**, *73*, 743-761.
- [27] H. H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mülhaupt, B. Rieger, R. M. Waymouth, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1255-1283; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1143-1170.
- [28] a) J. J. Schneider, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1132-1139; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1068-1075; b) R. H. Crabtree, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 828-845; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 789-805; c) J. A. Labinger, J. E. Bercaw, *Nature* **2002**, *417*, 507-514.
- [29] „SciFinder“-Recherche, **2002**.

- [30] a) R. H. Crabtree, *Chem. Rev.* **1985**, *85*, 245-269; b) R. G. Bergman, *Science* **1984**, *223*, 902-908; c) W. D. Jones, F. J. Feher, *Acc. Chem. Res.* **1989**, *22*, 91-100.
- [31] R. Garcia, A. Paulo, A. Domingos, I. Santos, K. Ortner, R. Alberto, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11240-11241.
- [32] D. M. Heinekey, W. J. Oldham, Jr. *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 913-926.
- [33] Siehe z. B.: W. T. Klooster, L. Brammer, C. J. Schaverein, P. H. M. Budzelaar, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1381-1382.
- [34] B. Rybtchinski, S. Oevers, M. Montag, A. Vigalok, H. Rozenberg, J. M. L. Martin, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9064-9077.
- [35] L. Perrin, L. Maron, O. Eisenstein, *New J. Chem.* **2003**, *27*, 121-127.
- [36] a) E. Kaufmann, K. Raghavachari, A. E. Reed, P. v. R. Schleyer, *Organometallics* **1988**, *7*, 1597-1607; b) J. J. Novoa, M. H. Whangbo, G. D. Stucky, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 3181-3183.
- [37] A. J. Schultz, J. M. Williams, R. R. Schrock, G. Rupprecht, J. D. Fellmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 1593-1595.
- [38] A. J. Schultz, R. K. Brown, J. M. Williams, R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, *103*, 169-176.
- [39] R. B. Calvert, J. R. Shapley, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 7726-7727.
- [40] M. A. Beno, J. M. Williams, M. Tachikawa, E. L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 4542-4544.
- [41] Z. Dawoodi, M. L. H. Green, V. S. B. Mtetwa, K. Prout, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 1410-1411.
- [42] M. E. Thompson, S. M. Baxter, A. R. Bulls, B. J. Burger, M. C. Nolan, B. D. Santarsiero, W. P. Schaefer, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 203-219.
- [43] R. F. Jordan, P. K. Bradley, N. C. Baenzinger, R. E. LaPointe, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1289-1291.
- [44] W. Scherer, G. S. McGrady, *Angew. Chem.*, im Druck.
- [45] a) D. C. McKean, *Chem. Soc. Rev.* **1978**, *7*, 399-422; b) D. C. McKean, *Croat. Chem. Acta* **1988**, *61*, 447-461; c) D. C. McKean, *Int. J. Chem. Kinet.* **1989**, *21*, 445-464.

- [46] a) G. S. McGrady, A. J. Downs, J. M. Hamblin, D. C. McKean, *Organometallics* **1995**, *14*, 3783-3790; b) A. H. J. Robertson, G. P. McQuillan, D. C. McKean, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 3941-3953; c) G. S. McGrady, A. J. Downs, T. Cooke, unveröffentlichte Resultate.
- [47] a) G. S. McGrady, A. J. Downs, A. Haaland, W. Scherer, D. C. McKean, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1997**, 1547-1548; b) D. C. McKean, G. S. McGrady, A. J. Downs, W. Scherer, A. Haaland, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, *3*, 2781-2794.
- [48] R. F. Stewart, E. R. Davidson, W. T. Simpson, *J. Chem. Phys.* **1965**, *42*, 3175-3187.
- [49] Siehe z. B. P. Coppens, *X-Ray Charge Densities and Chemical Bonding*, 1. Auflage, Oxford University Press, New York, **1997**, S. 56 f.
- [50] R. M. Ibberson, W. Scherer, G. S. McGrady, A. J. Downs, unveröffentlichte Resultate.
- [51] a) M. Y. Antipin, S. I. Troyanov, T. Struchkov, L. S. Bresler, *Metalloorg. Khim.* **1988**, *1*, 111-114; b) M. Y. Antipin, S. I. Troyanov, L. S. Bresler, *Organomet. Chem. USSR* **1988**, *1*, 60-61.
- [52] P. L. A. Popelier, G. Logothesis, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *555*, 101-111.
- [53] R. J. Goddard, R. Hoffmann, E. D. Jemmis, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7667-7676.
- [54] P. Briant, J. Green, A. Haaland, H. Møllendal, K. Rypdal, J. Tremmel, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 3434-3437.
- [55] R. B. Cracknell, A. G. Orpen, J. L. Spencer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 326-328.
- [56] O. Eisenstein, Y. Jean, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 1177-1186.
- [57] A. Demolliens, Y. Jean, O. Eisenstein, *Organometallics* **1986**, *5*, 1457-1464.
- [58] A. Haaland, W. Scherer, K. Ruud, G. S. McGrady, A. J. Downs, O. Swang, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 3762-3772.
- [59] L. Brammer, D. Zhao, F. T. Ladipo, J. Braddock-Wilking, *Acta Cryst.* **1995**, *B51*, 632-640.
- [60] a) W. Friedrich, P. Knipping, M. von Laue, *Naturwissenschaften* **1952**, *39*, 361-368; b) P. Knipping, *Naturwissenschaften* **1920**, *8*, 965; c) R. Anwander, W. A. Herrmann, *ChemZ* **1995**, *29*, 241-248.
- [61] W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung*, 2. Auflage, B. G. Teubner, Stuttgart, **1996**, S. 25.

- [62] W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung*, 2. Auflage, B. G. Teubner, Stuttgart, **1996**, S. 31.
- [63] a) W. H. Bragg, *The Intensity of X-ray Reflection by Diamond*, Proceedings of the Physical Society of London **1921**, *33*, 301-311; b) P. Coppens, *X-Ray Charge Densities and Chemical Bonding*, 1. Auflage, Oxford University Press, New York, **1997**, S. 49 f.
- [64] P. Coppens, *X-Ray Charge Densities and Chemical Bonding*, 1. Auflage, Oxford University Press, New York, **1997**, S. 51 f.
- [65] T. Richter, persönliche Mitteilung, **1999**.
- [66] a) E. Clementi, C. Roetti, *Atomic Data and Nuclear Data Tables* **1974**, *14*, 177-478; b) E. Clementi, D. L. Raimondi, *J. Chem. Phys.* **1963**, *38*, 2686-2689.
- [67] P. Coppens, *X-Ray Charge Densities and Chemical Bonding*, 1. Auflage, Oxford University Press, New York, **1997**, S. 57 f.
- [68] P. Sirsch, Diplomarbeit, TU München, **1999**.
- [69] R. F. W. Bader, P. M. Beddall, *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 3320-3329.
- [70] R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules: a Quantum Theory*, Oxford: Clarendon Press, Oxford Science Publications, **1990**, S. 14.
- [71] C. K. Johnson, *ACA Abstracts*, Ser. 2 **1992**, *29*, 105.
- [72] a) R. F. W. Bader, T. S. Slee, D. Cremer, E. Kraka, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 5061-5068; b) T. S. Koritzanszky, P. Coppens, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1583-1627.
- [73] D. Cremer, E. Kraka, T. S. Slee, R. F. W. Bader, C. D. H. Lau, T. T. Nguyen-Dang, P. J. MacDougall, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 5069-5075.
- [74] R. F. W. Bader, *J. Chem. Phys.* **1980**, *73*, 2871-2883.
- [75] a) D. Cremer, E. Kraka, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 612-614; b) P. Macchi, D. M. Proserpio, A. Sironi, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 13429-13435.
- [76] a) R. F. W. Bader, H. Essén, *J. Chem. Phys.* **1984**, *80*, 1943-1960; b) R. P. Sagar, A. C. T. Ku, V. Smith, *J. Chem. Phys.* **1988**, *88*, 4367-4374; c) Z. Shi, R. J. Boyd, *J. Chem. Phys.* **1988**, *88*, 4375-4377.
- [77] a) R. J. Gillespie, *Molecular Geometry*, Van Nostrand Reinhold, London, **1972**; b) R. F. Bader, R. J. Gillespie, P. J. MacDougall, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7329-7336; c) R. J. Gillespie, E. A. Robinson, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 495-514.

- [78] W. Scherer, M. Spiegler, B. Pedersen, M. Tafipolsky, W. Hieringer, B. Reinhard, G. S. McGrady, A. J. Downs, *Chem. Commun.* **2000**, 635-636.
- [79] a) E. Hückel, *Z. Phys.* **1931**, *70*, 204-286; b) E. Hückel, *Z. Phys.* **1931**, *72*, 310-337; c) E. Hückel, *Z. Phys.* **1932**, *76*, 628-648.
- [80] a) L. Pauling, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1932**, *18*, 293-297; b) L. Pauling, J. Sherman, *J. Chem. Phys.* **1933**, *1*, 606-617.
- [81] L. Pauling, G. W. Wheland, *J. Chem. Phys.* **1933**, *1*, 362-374.
- [82] G. W. Wheland, *Resonance in Organic Chemistry*, Wiley, New York, **1955**.
- [83] R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* **1933**, *1*, 492-503.
- [84] J. D. Roberts, R. L. Webb, E. A. McElhil, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 408-411.
- [85] a) E. L. Eliel, *Angew. Chem.* **1972**, *84*, 779-791; b) E. L. Eliel, S. H. Wilen, *Stereochemistry of Organic Compounds*, Wiley, New York, **1994**.
- [86] P. von R. Schleyer, A. J. Kos, *Tetrahedron* **1983**, *39*, 1141-1150.
- [87] „Origin and Quantitative Modeling of Anomeric Effect“: P. Petillo, L. Lerner, *ACS Symp. Ser.* **1993**, *539*, 156-175.
- [88] a) F. Weinhold, *Nature* **2001**, *411*, 539-541; b) V. Pophristic, L. Gooman, *Nature* **2001**, *411*, 565-568.
- [89] S. T. Howard, J. P. Foreman, P. G. Edwards, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 5805-5812.
- [90] Siehe z. B.: a) C. Heinemann, T. Müller, Y. Apeloig, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2023-2038; b) M. Tafipolsky, W. Scherer, K. Öfele, G. Artus, W. A. Herrmann, G. S. McGrady, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5865-5880.
- [91] Siehe z. B.: a) W. N. Setzer, P. von R. Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.* **1985**, *24*, 353-451; b) A. B. Sannigrahi, T. Kar, B. Guha-Niyogi, P. Hobza, P. von R. Schleyer, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 1061-1076.
- [92] K. Ziegler, H. G. Gellert, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1950**, *567*, 179-184.
- [93] R. Zerger, W. Rhine, G. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 6048-6055.
- [94] E. Kaufmann, K. Raghavachari, A. E. Reed, P. von R. Schleyer, *Organometallics* **1988**, *7*, 1597-1607.
- [95] D. Braga, F. Grepioni, K. Biradha, G. R. Desiraju, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 3925-3930.

- [96] P. von R. Schleyer, T. Clark, A. J. Kos, G. W. Spitznagel, C. Rhode, D. Arad, K. N. Houk, N. G. Rondan, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6467-6475.
- [97] Siehe z. B.: a) A. E. Reed, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1434-1445; b) A. E. Reed, C. Schade, P. von R. Schleyer, P. V. Kamath, J. Chandrasekar, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 67-69.
- [98] Siehe z. B.: a) G. Gundersen, D. W. H. Rankin, H. E. Robertson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1985**, 191-197; b) G. Gundersen, R. A. Mayo, D. W. H. Rankin, *Acta Chem. Scand. Ser. A* **1984**, *38*, 579-591; c) D. G. Anderson, A. J. Blake, S. Craddock, E. A. V. Ebsworth, D. W. H. Rankin, A. J. Welch, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 97-99.
- [99] D. B. Grotjahn, T. C. Pesch, J. Xin, L. M. Ziurys, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12368-12369.
- [100] siehe z. B.: R. Boese, D. Bläser, N. Niederprüm, M. Nüss, W. A. Brett, P. von R. Schleyer, m. Bühl, N. J. R. von Eikema Hommes, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 356-358.
- [101] W. Scherer, T. Priermeier, A. Haaland, H. V. Volden, G. S. McGrady, A. J. Downs, R. Boese, D. Bläser, *Organometallics* **1998**, *17*, 4406-4412.
- [102] a) J. L. Atwood, T. Fjeldberg, M. F. Lappert, N. T. Luong-Thi, R. Shakir, A. J. Thorne, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 1163-1165; b) T. Fjeldberg, M. F. Lappert, A. J. Thorne, *J. Mol. Struct.* **1985**, *127*, 95-105.
- [103] R. I. Papasergio, C. L. Raston, A. H. White, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 1419-1420.
- [104] a) G. D. Stucky, M. M. Eddy, W. H. Harrison, R. Lagow, D. E. Cox, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2425-2427; b) J. J. Novoa, M.-H. Whangbo, G. D. Stucky, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 3181-3183.
- [105] W. Scherer, W. Hieringer, M. Spiegler, P. Sirsch, G. S. McGrady, A. J. Downs, A. Haaland, B. Pedersen, *Chem. Commun.* **1998**, 2471-2472.
- [106] R. J. Gillespie, R. S. Nyholm, *Q. Rev. Chem. Soc.* **1957**, *11*, 339-380.
- [107] G. S. McGrady, A. J. Downs, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *197*, 95-124.
- [108] a) A. Haaland, A. Hammel, K. Rypdal, H. V. Volden, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4547-4549; b) V. Pfennig, K. Seppelt, *Science* **1996**, *271*, 626-628; c) S. Kleinhenz, V. Pfennig, K. Seppelt, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 1687-1691; d) M. Kaupp, *ebd.* **1998**, *4*, 1678-1686; e) M. Kaupp, *ebd.* **1999**, *5*, 3631-3643; f) M. Kaupp, *Angew. Chem.* **2001**,

- 113, 3642-3677.
- [109] V. Jonas, G. Frenking, M. T. Reetz, *J. Comput. Chem.* **1992**, *13*, 919-934; b) V. Jonas, C. Boehme, G. Frenking, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 2097-2099; c) G. S. McGrady, A. J. Downs, D. C. McKean, A. Haaland, W. Scherer, H. P. Verne, H. V. Volden, *ibid.* **1996**, *35*, 4713-4718.
- [110] I. Bytheway, R. J. Gillespie, T.-H. Tang, R. F. W. Bader, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 2407-2414.
- [111] V. Calder, D. E. Mann, K. S. Sheshadri, M. Allavena, D. White, *J. Chem. Phys.* **1969**, *51*, 2093-2099.
- [112] a) M. Hargittai in *Stereochemical Applications of Gas Phase Electron Diffraction*, Vol. B (Hrsg.: I. Hargittai, M. Hargittai), VCH, New York, **1988**, S. 383; b) M. Hargittai, I. Hargittai in *NATO ASI Series C: Mathematical and Physical Sciences*, Vol. 410: *Structures and Conformations of Non-Rigid Molecules* (Hrsg.: J. Laane, M. Dakkouri, B. van der Veken, H. Oberhammer), Kluwer, Dordrecht, **1993**; c) M. Hargittai, *Coord. Chem. Rev.* **1988**, *91*, 35-88; d) M. Hargittai, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 2233-2301.
- [113] a) L. Seijo, Z. Barandiaran, S. Huzinaga, *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 3762-3773; b) M. Kaupp, P. v. R. Schleyer, H. Stoll, H. Preuss, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 6012-6020; c) M. Kaupp, P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 491-497.
- [114] a) L. Wharton, R. A. Berg, W. Klemperer, *J. Chem. Phys.* **1963**, *39*, 2023-2031; b) A. Büchler, J. L. Stauffer, W. Klemperer, *ibid.* **1964**, *40*, 3471-3473; c) A. Büchler, J. L. Stauffer, W. Klemperer, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 4544-4550.
- [115] E. F. Hayes, *J. Phys. Chem.* **1966**, *70*, 3740-3742.
- [116] L. V. von Szentpály, P. Schwerdtfeger, *Chem. Phys. Lett.* **1990**, *170*, 555-560.
- [117] R. F. W. Bader, P. J. MacDougall, C. D. H. Lau, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 1594-1605.
- [118] Siehe z. B.: a) P. M. Morse, G. S. Girolami, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *121*, 4114-4115; b) C. Pulham, A. Haaland, A. Hammel, K. Rypdal, H. P. Verne, H. V. Volden, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1534-1537; c) A. Haaland, W. Scherer, H. V. Volden, H. P. Verne, O. Gropen, G. S. McGrady, A. J. Downs, G. Dierker, W. A. Herrmann, P. W. Roesky, M. Geisberger, *Organometallics* **2000**, *19*, 22-29.

- [119] a) P. J. MacDougall, M. B. Hall, R. F. W. Bader, J. R. Cheesemann, *Can. J. Chem.* **1989**, *67*, 1842-1846; b) R. J. Gillespie, I. Bytheway, T.-H. Tang, R. F. W. Bader, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 3954-3963.
- [120] R. F. W. Bader, R. J. Gillespie, F. Martín, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *290*, 488-494.
- [121] R. J. Gillespie, P. L. A. Popelier, *Chemical Bonding and Molecular Geometry*, Oxford University Press, Oxford, **2001**.
- [122] a) A. E. Reed, R. B. Weinstock, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 735-746; b) A. E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899-926; d) Gaussian NBO Version 3.1.
- [123] A. C. Cooper, E. Clot, J. C. Huffman, W. E. Streib, F. Maseras, O. Eisenstein, K. G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 97-106.
- [124] Siehe z. B.: J. Jaffart, R. Mathieu, M. Etienne, J. E. McGrady, O. Eisenstein, F. Maseras, *Chem. Commun.* **1998**, 2011-2012.
- [125] L. Fan, D. Harrison, L. Deng, T. K. Woo, D. Swerhone, T. Ziegler, *Can. J. Chem.* **1995**, *73*, 989-998.
- [126] N. Godbout, D. R. Salahub, J. Andzelm, E. Wimmer, *Can. J. Chem.* **1992**, *70*, 560-571.
- [127] G. M. Klimpel, R. Anwender, M. Tafipolsky, W. Scherer, *Organometallics* **2001**, *20*, 3983-3992.
- [128] Siehe z. B. R. G. Pearson, *Coord. Chem. Rev.* **1990**, *100*, 403-425.
- [129] Siehe z. B. a) F. Basolo, R. G. Pearson, *Mechanisms of Inorganic Reactions*, John Wiley, New York, **1968**; b) C. H. Langford, H. B. Gray, *Ligand Substitution Processes*, W. A. Benjamin, New York, **1965**; c) Z. Lin, M. B. Hal, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 646-651.
- [130] T. G. Appleton, H. C. Clark, L. E. Manzer, *Coord. Chem. Rev.* **1973**, *10*, 335-422.
- [131] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Program for Crystal Structure Refinement, Universität Göttingen, **1997**.
- [132] V. F. Sears, *Neutron News* **1992**, *3*, 26-37.
- [133] a) COLLECT Data Collection Software, Nonius B. V., Delft, Niederlande, **1998**; b) „Processing of X-ray Diffraction Data Collected in Oscillation Mode“: Z. Otwinowski, W. Minor, *Methods Enzymol.* **1997**, *276*, 307-326.

- [134] R. H. Blessing, *Acta Crystallogr. A* **1995**, *51*, 33-38.
- [135] T. Koritsanszky, S. T. Howard, Z. Shu, P. R. Mallinson, T. Richter, N. K. Hansen, XD, Computer Program Package for Multipole Refinement and Analysis of Electron Densities from Diffraction Data, Freie Universität Berlin, **1997**.
- [136] F. Hirshfeld, *Acta Crystallogr. A* **1976**, *32*, 239-244.
- [137] a) J. D. Dunitz, V. Schomaker, K. N. Trueblood, *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 856-867; b) J. D. Dunitz, E. F. Maverick, K. N. Trueblood, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 910-926.
- [138] F. W. Biegler-König, R. F. W. Bader, T. Tang, *J. Comput. Chem.* **1982**, *3*, 317-328.
- [139] a) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648-5652; b) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785-789.
- [140] GAUSSIAN 98, Version A.7, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nannayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, Gaussian Inc., Pittsburgh PA, USA, **1998**.
- [141] a) A. D. McLean, G. S. Chandler, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 5639-5648; b) R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 650-654.
- [142] M. Spiegler, Dissertation, TU München, **2000**.
- [143] IPDS-Systemsoftware, STOE, Darmstadt, 1994-1998.
- [144] A. W. Ehlers, M. Böhme, S. Dapprich, A. Gobbi, A. Höllwarth, V. Jonas, K. F. Köhler, R. Stegmann, A. Veldkamp, G. Frenking, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *208*, 111-114.

Liste der Publikationen

- [1] W. Scherer, P. Sirsch, D. Shorokhov, M. Tafipolsky, G. S. McGrady, E. Gullo, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 6057-6070.
- [2] M. G. Klimpel, P. Sirsch, W. Scherer, R. Anwander, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 574-577.
- [3] A. Fischbach, F. Perdih, P. Sirsch, W. Scherer, R. Anwander, *Organometallics* **2002**, *21*, 4569-4571.
- [4] M. G. Klimpel, J. Eppinger, P. Sirsch, W. Scherer, R. Anwander, *Organometallics* **2002**, *21*, 4021-4023.
- [5] A. J. Downs, G. Dierker, J. C. Green, T. M. Greene, G. S. McGrady, L. J. Morris, W. Scherer, P. Sirsch, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 3349-3360.
- [6] W. A. Herrmann, P. Härter, C. W. K. Gstöttmayr, F. Bielert, N. Seeboth, P. Sirsch, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *649*, 141-146.
- [7] K. Denk, P. Sirsch, W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *649*, 219-224.
- [8] W. Scherer, P. Sirsch, D. Shorokhov, G. S. McGrady, S. A. Mason, M. G. Gardiner, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 2324-2334.
- [9] R. J. F. Berger, M. A. Schmidt, J. Jusélius, D. Sundholm, P. Sirsch, H. Schmidbaur, *Z. Naturforsch.* **2001**, *B56*, 979-989.
- [10] W. Scherer, P. Sirsch, M. Grosche, M. Spiegler, S. A. Mason, M. G. Gardiner, *Chem. Commun.* **2001**, 2072-2073.
- [11] L. J. Morris, A. J. Downs, T. M. Greene, G. S. McGrady, W. A. Herrmann, P. Sirsch, W. Scherer, O. Gropen, *Organometallics* **2001**, *20*, 2344-2352.
- [12] A. K. Pleier, H. Glas, M. Grosche, P. Sirsch, W. R. Thiel, *Synthesis* **2001**, 55-62.
- [13] R. Anwander, J. Eppinger, I. Nagl, W. Scherer, M. Tafipolsky, P. Sirsch, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 4713-4720.
- [14] L. J. Morris, A. J. Downs, T. M. Greene, G. S. McGrady, W. A. Herrmann, P. Sirsch, O. Gropen, W. Scherer, *Chem. Commun.* **2000**, 67-68.
- [15] W. Scherer, W. Hieringer, M. Spiegler, P. Sirsch, G. S. McGrady, A. J. Downs, A. Haaland, B. Pedersen, *Chem. Commun.* **1998**, 2471-2472.

Danksagung

Am Ende meiner Arbeit möchte ich mich bei allen bedanken, die zu ihrem Gelingen beigetragen haben:

Mein besonderer Dank gilt dabei zunächst meinem sehr verehrten Mentor und Förderer Herrn Prof. Dr. Wolfgang Scherer; dafür, daß er in mir bereits als Student das Interesse für strukturelle Fragestellungen geweckt, mich in seine Arbeitsgruppe (zunächst in München, später in Augsburg) aufgenommen und hervorragend wissenschaftlich betreut hat, für seine Loyalität, seine stete Gesprächs- und Diskussionsbereitschaft und nicht zuletzt dafür, daß er es immer wieder verstand, mit neuen Denkansätzen die gewohnten Erklärungsmuster zu hinterfragen und damit neue Untersuchungen anzuregen.

Weiterhin möchte ich mich herzlich bei Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. mult. Wolfgang A. Hermann für die Möglichkeit bedanken, die ersten beiden Jahre meiner Promotion in der Röntgenstrukturabteilung an seinem Lehrstuhl an der Technischen Universität München verbringen zu dürfen, für sein stetes Interesse an meiner Arbeit und den großen wissenschaftlichen Freiraum, den er mir dabei gewährte.

Mein Dank gilt ferner meinen „Mitstreitern“ Herrn Dr. Michael Spiegler, Herrn Georg Eickerling, Frau Manja Grosche, Herrn Christian Helbig und Herrn Robert „Doc“ Miller für die vielen wissenschaftlichen und privaten Diskussionen, ihre Hilfsbereitschaft, ihre Anregungen sowie für ein hervorragendes Arbeitsklima. In gleicher Weise danke ich auch meinen Kollegen Herrn Dr. Maxim Tafipolsky, Herrn Dr. Dmitry Shorokhov, Herrn Dr. Rudolf Herrmann, Herrn Dr. Ernst-Wilhelm Scheidt, Herrn Dr. Dietrich Maurer, Herrn Uwe Killer sowie Herrn Dr. Matthias Honal. Herrn Dr. Bjørn Pedersen danke ich für die unzähligen Male, in denen er mir computertechnische Hilfe zuteil werden ließ, Herrn Dr. Eberhardt Herdtweck für wertvolle Ratschläge und dafür, daß er mich – zumindest in kleinem Umfang – an seinem reichen kristallographischen Wissen teilhaben ließ.

Bei Herrn Prof. Dr. Sean McGrady (University of New Brunswick, Kanada) und seinem früheren Mitarbeiter am King's College London, Herrn Dr. Emanuel Gullo, bedanke ich mich für anregende Diskussionen, die Bereitstellung von Kristallen und eine fruchtbare Zusammenarbeit in vielen gemeinsamen Projekten.

Herrn Dr. Michael G. Gardiner (University of Tasmania) danke ich für die Bereitstellung von Kristallen des in Kapitel 4 untersuchten dimeren Li-agostischen Komplexes,

Herrn Dr. Sax A. Mason (ILL, Grenoble) für die große Hilfestellung bei der Durchführung zweier Neutronenbeugungsstudien an dieser Verbindung.

Bei Herrn PD Dr. Reiner Anwander und seiner Arbeitsgruppe an der TU München, insbesondere bei Frau Dr. Iris Nagl, Herrn Dr. Hans Görlitzer, Herrn Dr. Michael Klimpel, Herrn Andreas Fischbach und Herrn Dr. Frank Estler bedanke ich mich für die sehr gute Zusammenarbeit und die Vielzahl von Kristallen aller Art, deren Struktur ich während der letzten Jahre bestimmen durfte. Herrn Andreas Fischbach danke ich darüber hinaus für seine große Hilfsbereitschaft.

Frau Christiane Lautner, Herrn Dr. Roland Heidenreich, Herrn Markus Drees, Herrn Dr. Rochus Schmid, Herrn Dr. Raphael Berger, Herrn Dr. Markus Busold, Herrn Dr. Michael Mühlhofer, Frau Dr. Brigitte Fox, Herrn Dr. Stefan Grasser, Herrn Fawzi Belmedjahed und Herrn Tobias Kubo danke ich für viele fachnahe Diskussionen und noch mehr fachfremde Zerstreungen,

meinen Praktikanten Andreas Bentele, Roger Dawson sowie Tobias Fehrenbach für ihr großes Engagement und ihren Arbeitseifer.

Bedanken möchte ich mich schließlich auch bei den Mitarbeitern der Werkstatt und der Glasbläserei in Garching für die prompte Erledigung aller anstehenden Arbeiten, den Damen aus den Sekretariaten in Garching (Frau Irmgard Grötsch, Frau Renate Schuhbauer-Gerl) und Augsburg (Frau Sabine Böß, Frau Angela Schreiber und Frau Anke Karlinger) für die freundliche Bewältigung vieler administrativer Aufgaben sowie „last but not least“ bei den Mitarbeitern der „Technik-Crew“ in Augsburg, Frau Andrea Mohs, Herrn Oliver Kohler und Herrn Willi Tratz, die mit ihrer Hilfsbereitschaft, ihren Späßen und ihrer guten Laune einen großen Anteil am guten Arbeitsklima im Arbeitskreis tragen.