

Untersuchungen an Mechanismen der
Reaktionen metallorganischer Zinnverbindungen
mit Hilfe quantenchemischer Methoden

Universität Dortmund

Fachbereich Chemie

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften

vorgelegt von

Dipl.-Chem. Michael Braunschweig

Diese Arbeit wurde im Zeitraum von August 1998
bis Dezember 2000 im Fachbereich Chemie der
Universität Dortmund unter der Betreuung von
Prof. Dr. P. Bleckmann durchgeführt.

Gutachter :

Prof. Dr. P. Bleckmann, Universität Dortmund, FB Chemie

Prof. Dr. K. Jurkschat, Universität Dortmund, FB Chemie

Danksagung

Ich danke Herrn Prof. Dr. Paul Bleckmann für seine Unterstützung und Förderung bei der Erstellung dieser Arbeit. Herrn Prof. Dr. Klaus Jurkschat danke ich für die Übernahme der zweiten Berichterstattung und für die gute Zusammenarbeit.

Für diese Arbeit unerlässlich waren die präparativen Arbeiten von Herrn Dr. Uwe König und Herrn Dr. Jens Beckmann, denen ich meinen Dank für ihre Unterstützung aussprechen möchte.

Herrn Tobias Brüggemann danke ich für seine Hilfe bei der Erstellung der Wiberg-Fragmente. Bei den Mitarbeitern des Arbeitskreises Bleckmann möchte ich mich für ein gutes Arbeitsklima und für zahlreiche Hilfestellungen bei Problemen bedanken.

Ich danke Herrn Michael Schmolders, Herrn Johannes Boll und Herrn Oliver Warzecha für ihren Beistand bei Rechnerproblemen.

Mein besonderer Dank gilt Frau Elisabeth van Haren, welche die Fertigstellung dieser Arbeit erst ermöglicht hat.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theoretischer Teil	4
2.1	Approximationsverfahren	4
2.1.1	Hartree-Fock-Gleichungen	5
2.1.2	Roothan-Hall-Gleichung	7
2.1.3	Basisfunktionen	9
2.1.4	Semiempirische Verfahren	11
2.1.5	Elektronenkorrelation	13
2.1.6	Dichtefunktionalmethoden	15
2.2	Stationäre Punkte	16
2.2.1	Geometrieoptimierungen	18
2.2.2	Monte Carlo-Methoden	20
2.2.3	Basissatzsuperpositionsfehler	20
2.2.4	Normalkoordinatenanalyse	21
2.3	Populationsanalysen	23

2.3.1	Mulliken-Populationsanalyse	23
2.3.2	Löwdin-Ansatz	25
2.3.3	Die Theorie der <i>atoms in molecules</i> nach Bader	25
2.3.4	NBO-Populationsanalyse	26
2.3.4.1	Erstellung der natürlichen Atomorbitale	27
2.3.4.2	Natürliche Populationsanalyse	29
2.3.4.3	Erstellung von natürlichen Hybridorbitalen	29
2.3.4.4	Koordinative Wechselwirkungen	32
2.4	Hypervalente Bindungen	34
2.4.1	Korrelationseffekte	36
2.4.2	Weitreichende Wechselwirkungen	37
2.4.3	Oktaedrische Hybridisierung	38
2.4.4	Valenzbindungs-Resonanz	39
2.4.5	Delokalisierte Molekülorbitale	41
2.4.6	Diskussion und Vergleich der Modelle	42
2.5	Wibergfragmente	43
2.5.1	Thermodynamische Grundlagen	44
2.5.2	Wibergfragmente größerer Moleküle	48
2.5.3	Anwendbarkeit von Wibergfragmenten	48
3	Ergebnisteil	51
3.1	Ringschlußsynthese von <i>cyclo</i> -Me ₂ Sn(CH ₂) ₅ SnMe ₂	51

3.1.1	Grenzorbitale	54
3.1.2	Elektronentransfer	57
3.1.3	Abstraktion des Wasserstoffmoleküls	60
3.1.4	Diskussion	61
3.2	Untersuchung der Bindungsverhältnisse in Organostannanen	65
3.2.1	Verifikation der NBO-Methodik	68
3.2.1.1	Vergleich der Strukturen aus der Geometrieoptimierung	68
3.2.1.2	Natürliche Atomorbitale	69
3.2.1.3	Lokalisierte Bindungen	72
3.2.1.4	Koordinative Wechselwirkungen	75
3.2.1.5	Diskussion und Vergleich mit klassischen Bindungsmodellen	76
3.2.2	NBO-Analyse von Organostannanen	78
3.2.2.1	Einfluß von d-Orbitalen	78
3.2.2.2	$\text{Br}_2\text{Me}_2\text{Sn} \cdot \text{NMP}$	78
3.2.2.3	$\text{Br}_2\text{Me}_2\text{Sn} \cdot 2 \text{NMP}$	83
3.2.2.4	$\text{I}_2\text{Me}_2\text{Sn} \cdot 2 \text{NMP}$	89
3.2.2.5	$\text{Cl}_2\text{Me}_2\text{Sn} \cdot 2 \text{NMP}$	92
3.2.2.6	$\text{Br}_2\text{Me}_2\text{Sn}$	97
3.2.2.7	Orbitale Energien der Atome	99
3.2.3	Diskussion	101

3.3	Ringöffnungspolymerisation von Stannansiloxanen	106
3.3.1	Untersuchung der Polymerisation an Hand von Ringsystemen	109
3.3.1.1	Polymerisation von Ethylen	111
3.3.1.2	Polymerisation von <i>cyclo</i> -H ₂ Sn(OSiH ₂) ₂ O und <i>cyclo</i> -H ₂ Sn(OG _e H ₂) ₂ O	112
3.3.2	Verwendung von Wiberg-Fragmenten	116
3.3.2.1	Berechnung von Wiberg-Fragmenten einfacher Kohlenwasserstoffe	117
3.3.2.2	Berechnung von Wiberg-Fragmenten aromati- scher Systeme	119
3.3.2.3	Wiberg-Fragmente sauerstoffhaltiger Kohlenwas- serstoffe	121
3.3.2.4	Wiberg-Fragmente metallorganischer Verbindungen	122
3.3.2.5	Wiberg-Fragmente von Heteroatomen	125
3.3.2.6	Validierung der errechneten Polymerisationsent- halpien	127
3.3.2.7	Endgruppeneffekte	129
3.3.2.8	H ₂ Sn(OSiH ₂) ₂ O und H ₂ Sn(OG _e H ₂) ₂ O	130
3.3.2.9	^t Bu ₂ Sn(OSiPh ₂) ₂ O und ^t Bu ₂ Sn(OG _e Ph ₂) ₂ O . . .	134
3.3.2.10	PhB(OSiPh ₂) ₂ O (C ₆ H ₄)CH ₂ N(CH ₃) ₂ PhB(OSiPh ₂) ₂ O	und 135
3.3.2.11	NBO-Populationsanalyse	137
3.3.3	Diskussion	141

Kapitel 1

Einleitung

Vor etwa 100 Jahren haben Barbier und Grignard festgestellt, daß metallorganische Verbindungen nützliche Eigenschaften für den präparativen Chemiker besitzen. Metallorganyle zeichnen sich durch eine polarisierte Metall-Kohlenstoff-Bindung aus, bei der das Kohlenstoffatom durch seine negative Partialladung als Nucleophil fungiert. Wichtigste Anwendung von Metallorganylen ist demnach die Umsetzung mit Elektrophilen. Bei Reaktionen dieser Art dominiert die Umsetzung mit halogenierten Kohlenwasserstoffen und Carbonylverbindungen unter Ausbildung einer neuen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung.

Seit dieser Zeit hat die metallorganische Chemie in immer stärkerem Maße an Bedeutung gewonnen. Anders als in der anorganischen Chemie sieht der metallorganische Chemiker jedes Element des Periodensystems als Metall an, welches elektropositiver ist als der Kohlenstoff. Betrachtet man das Periodensystem, so stellt man fest, daß etwa 70 Elemente in diese Kategorie gehören. Auch wenn nicht alle diese Metalle in der organischen Synthese Anwendung finden, so ermöglicht diese große Zahl doch ein breites Spektrum an Reaktivitäten und Selektivitäten. Ausgehend von einem Metall kann durch Liganden und Solventien eine Feineinstellung von Reaktivität und Selektivität erfolgen [1].

Organozinnverbindungen liegen in der organischen Synthese als Alkyle, Hydride, Alkoxide, Oxide oder Amine vor und finden eine immer breiter werdende Anwendung. Neben der Synthese werden sie für biologische Anwendungen, als Katalysatoren organischer Reaktionen oder als Stabilisatoren verwendet. Von 1965 an stieg der Verbrauch von Organozinnverbindungen von 5000 Tonnen im Jahr weltweit auf 35000 Tonnen im Jahr 1980, verursacht durch die breiten Anwendungsmöglichkeiten [2].

In dieser Arbeit werden Reaktionen und Bindungsverhältnisse verschiedener Zinnverbindungen betrachtet, wobei auch Silicium-, Germanium- und Bororganyle beteiligt sind. Die Untersuchung wurde an Hand von quantenchemischen Rechnungen in Zusammenarbeit mit zwei präparativen Arbeitskreisen des Fachbereichs Chemie durchgeführt. Die Ergebnisse der Berechnungen wurden jeweils mit den Ergebnissen dieser Arbeitskreise verglichen und diskutiert. Die Arbeit ist wie folgt gegliedert:

- Das nächste Kapitel bezieht sich auf die eingesetzten Verfahren und Methoden. Dies sind im wesentlichen die Hartree-Fock- und die Dichtefunktionaltheorie. Die NBO-Populationsanalyse und die Wiberg-Fragmenten-Methode werden ausführlich besprochen. Weiterhin wird auf die Bindungstheorie hypervalenter Verbindungen eingegangen und die vorgestellten Modelle werden diskutiert.
- Die palladiumkatalysierte Cyclisierungsreaktion von $\text{HMe}_2\text{Sn}(\text{CH}_2)_5\text{SnMe}_2\text{H}$ zum *cyclo*- $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{CH}_2)_5\text{SnMe}_2$ unter Ausbildung einer Zinn-Zinn-Bindung wird mit Hilfe einer Betrachtung der Grenzorbitale untersucht. Der Verlauf der Cyclisierungsreaktion wird mittels des *coordinate driving*-Verfahrens verfolgt.
- Zunächst wird die Eignung der NBO-Populationsanalyse zur Beschreibung von hypervalenten Verbindungen am Beispiel des XeF_2 überprüft. Im weiteren Verlauf werden Bindungsverhältnisse von solvatisierten Zinn-

organohalogeniden durch Verwendung der NBO-Populationsanalyse untersucht. Die Unterschiede in den Bindungsverhältnissen des pentakoordinierten $\text{Br}_2\text{Me}_2\text{Sn} \cdot \text{NMP}$ und der hexakordinierten $\text{X}_2\text{Me}_2\text{Sn} \cdot 2 \text{NMP}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) werden mit experimentellen Daten und mit klassischen Bindungsmodellen verglichen und diskutiert. Diese beiden Abschnitte stehen in Zusammenhang mit Experimenten und Ergebnissen der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. T. Mitchell (Fachbereich Chemie, Universität Dortmund).

- Es wird die Ringöffnungspolymerisation von $\text{cyclo-}^t\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OSiPh}_2)_2\text{O}$ betrachtet. An Hand von Modellsystemen wird die Polymerisation mittels zweier voneinander unabhängiger Verfahren simuliert: Im ersten Teil des Abschnitts werden große Ringsysteme betrachtet, mit denen Endgruppeneffekte der Modelle minimiert werden können. Wiberg-Fragmente werden im zweiten Teil verwendet, um die Bildungsenthalpien der Modellsysteme zu berechnen. Mit Hilfe der Bildungsenthalpien ist dann eine separate Betrachtung der eigentlichen Ringöffnung und der Dimerisierung der dann offenkettigen Moleküle möglich. Weiterhin werden in diesem Abschnitt die Bindungsverhältnisse der Ringsysteme mittels einer NBO-Populationsanalyse untersucht. Dieser Abschnitt ist in Zusammenarbeit mit dem Arbeitskreis von Prof. Dr. K. Jurkschat (Fachbereich Chemie, Universität Dortmund) entstanden.

Kapitel 2

Theoretischer Teil

In der vorliegenden Arbeit wurden Geometrien, Energien und Elektronendichten von Molekülen in der Gleichgewichtslage berechnet. Zur Bestimmung dieser Daten wurden die Programme GAUSSIAN und SPARTAN [3, 4] verwendet. Im folgenden Kapitel werden die verwendeten Grundlagen und Theorien angesprochen, auf welchen die beiden Programme basieren.

2.1 Approximationsverfahren

Betrachtet man ein Molekül aus quantenmechanischer Sicht, so erhält man ein Vielteilchenproblem. Die analytische Lösung der Schrödinger-Gleichung für ein Vielteilchenproblem ist jedoch nicht möglich. Bei Systemen mit mehr als einem Kern kommt eine der zentralen Näherungen der Quantenchemie zum Tragen: Die Born-Oppenheimer-Näherung nutzt die Tatsache, daß die Atomkerne eine deutlich größere Masse besitzen als die Elektronen [5]. Aus diesem Grund können sich die Elektronen relativ zu den Kernen so schnell bewegen, daß die Bewegung der Kerne vernachlässigt werden kann. Dies bedeutet wiederum, daß die Kernbewegung adiabatisch erfolgt, d.h. bei einer Bewegung der Kerne stellt sich die Elektronenverteilung augenblicklich wieder so ein, wie sie die Schrödinger-Gleichung

vorschreibt. Mit Hilfe der Born-Oppenheimer-Näherung kann man somit die Bewegung der Elektronen und die der Kerne entkoppeln.

2.1.1 Hartree-Fock-Gleichungen

Die Hartree-Gleichungen sind ein Näherungsverfahren für die Berechnung von Vielelektronensystemen. Ein System mit N Elektronen, die sich an der Position \vec{r}_i (mit $i = 1 \dots N$) befinden, ergibt die folgende Eigenwertgleichung [6]:

$$\left[\hat{T}_i + V_i(\vec{r}_i) + V_{\text{eff}}^i(\vec{r}_i) \right] \psi_i(\vec{r}_i) = \lambda_i \psi_i(\vec{r}_i) \quad (2.1)$$

Dabei sind die Lagrange-Multiplikatoren λ_i die Energieeigenwerte der Eielektronenwellenfunktionen $\psi_i(\vec{r}_i)$. Der erste Summand \hat{T}_i repräsentiert die kinetische Energie der Elektronen und V_i deren Energie im Potentialfeld der Kerne. Die abstoßenden Wechselwirkungen des i -ten Elektrons von den übrigen können schließlich durch V_{eff}^i wiedergegeben werden:

$$V_{\text{eff}}^i(\vec{r}_i) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j \neq i} \int d^3\vec{r}_j \frac{|\psi_j(\vec{r}_j)|^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (2.2)$$

Das effektive Potential V_{eff}^i wird durch die noch nicht bekannte Eielektronenwellenfunktion $\psi_j(\vec{r}_j)$ bestimmt. Ein Nachteil der Hartree-Gleichung besteht darin, daß spezielle Eigenschaften von Elektronen wie der Spin oder die Ununterscheidbarkeit nicht berücksichtigt werden können. Die Hartree-Fock-Gleichungen betrachten die Elektronen als ununterscheidbare Spinteilchen, indem sie die Basiszustände eines N -Elektronensystems durch Slater-Determinanten entwickeln [7]:

$$\psi(x_1, x_2, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_\alpha(x_1) & \varphi_\beta(x_1) & \dots & \varphi_N(x_1) \\ \varphi_\alpha(x_2) & \varphi_\beta(x_2) & \dots & \varphi_N(x_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_\alpha(x_N) & \varphi_\beta(x_N) & \dots & \varphi_N(x_N) \end{vmatrix} \quad (2.3)$$

Die Slater-Determinante in Gleichung 2.3 beschreibt ein System mit N Elektronen x_1, x_2, \dots, x_N , die N Orbitale $\varphi_\alpha, \varphi_\beta, \dots, \varphi_N$ besetzen. Sind zwei Reihen identisch, so ergibt die Determinante Null. Somit ist das Pauli-Prinzip erfüllt, welches festlegt, daß sich zwei Elektronen nicht im gleichen Zustand befinden dürfen. In Kombination mit Gleichung 2.1 ergeben sich für ein System von N Elektronen und M Kernen mit der Ladung Z die Hartree-Fock-Eigenwertgleichungen:

$$\hat{F} = -\frac{\hbar^2}{2m_i} \Delta_i - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{4\pi\epsilon_0 r_{iA}} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j=1, j \neq i}^N \left[\hat{L}_j(x_k) - \hat{K}_j(x_k) \right] \quad (2.4)$$

$$\hat{F}\varphi_i(x_k) = \epsilon_i \varphi_i(x_k) \quad (2.5)$$

In dieser Gleichung steht \hbar für die Konstante $h/2\pi$, mit h als Planck'scher Konstante und \hat{F} als Fock-Operator. Z_A beschreibt die Kernladung der M Kerne des Systems. m_i ist die Masse des Elektrons in einer Entfernung von r_{iA} vom Kern A . Die Eigenwertgleichungen sind für alle Elektronen x_k mit $k = 1 \dots N$ in den Molekülorbitalen φ_i mit $i = 1 \dots N$ zu lösen. Die Lagrange-Faktoren aus Gleichung 2.1 werden in Gleichung 2.5 als ϵ_i geschrieben, um anzuzeigen, daß sie orbitale Energien beschreiben. Der Coulomb-Operator $\hat{L}_j(x_k)$ beschreibt in Gleichung 2.5 die abstoßenden Wechselwirkungen des gerade betrachteten Elektrons durch ein mittleres Feld über die anderen Elektronen des Systems [8]:

$$\hat{L}_j(x_k) = \sum_{l=1}^N \int \int d^3\vec{r}_j d^3\vec{r}_l |\varphi_i(x_k)|^2 \frac{1}{r_{kl}} |\varphi_j(x_l)|^2 \quad (2.6)$$

Der Austauschoperator $\hat{K}_j(x_k)$ besitzt kein klassisches Analogon:

$$\hat{K}_j(x_k) = \sum_{l=1}^N \int \int d^3\vec{r}_j d^3\vec{r}_l \varphi_i(x_k) \varphi_j(x_l) \frac{1}{r_{kl}} \varphi_i(x_l) \varphi_j(x_k) \quad (2.7)$$

2.1.2 Roothan-Hall-Gleichung

Die Lösung der Hartree-Fock-Gleichungen erfolgt durch Entwickeln der Orbitale nach einer endlichen Basis von Einelektronenwellenfunktionen. Sind die betrachteten Orbitale Molekülorbitale Π und verwendet man als Basisfunktionen Atomorbitale χ , so spricht man von der LCAO-MO-SCF-Methode (Linear Combination of Atomic Orbitals - Molecule Orbitals - Self Consistent Field) [9].

$$\Pi_i = \sum_j c_{ij} \chi_j \quad (2.8)$$

Die LCAO-Koeffizienten c_{ij} sind ein Maß für den Beitrag der einzelnen Atomorbitale χ_{ij} zur Bindung. Die Berechnung der Koeffizienten erfolgt nach der Roothan-Hall-Gleichung:

$$\mathbf{F}c_i = \epsilon_i \mathbf{S}c_i \quad (2.9)$$

Dabei sind ϵ_i die Energieeigenwerte der Orbitale. \mathbf{S} ist die Überlappungsmatrix:

$$S_{kl} = \int \chi_k^* \chi_l d\tau \quad (2.10)$$

Die Fockmatrix \mathbf{F} repräsentiert den Einfluß, den das von den Elektronen aufgespannte mittlere Feld auf die einzelnen Orbitale ausübt [10]:

$$F_{kl} = H_{kl} + \sum_{nm} P_{nm} \left[\langle kl|nm\rangle - \frac{1}{2} \langle kn|lm\rangle \right] \quad (2.11)$$

Die Indizes k, l, n, m gehen über alle verwendeten Atomorbitale. Die Matrix H_{kl} gibt die Energie eines einzelnen Elektrons im elektrischen Feld der Kerne wieder. Die Terme $\langle kl|nm\rangle$ und $\langle kn|lm\rangle$ sind Zweielektronenintegrale, die die Wechselwirkungen durch den Coulomb- und den Austauschoperator gemäß Gleichung 2.6 bzw. 2.7 wiedergeben. Die große Anzahl der Zweizentrenintegrale ist für die Tatsache verantwortlich, daß Berechnungen nach dem Hartree-Fock-Verfahren aufwendig sind. Die Anzahl der Zweielektronenintegrale steigt mit einem Faktor von N^4 an. Die Dichtematrix P_{nm} aus Gleichung 2.11 läßt sich aus den Koeffizienten c_i über die Summe aller besetzten N' Orbitale berechnen:

$$P_{nm} = 2 \cdot \sum_{\sigma=1}^{N'} c_{\sigma n} c_{\sigma m} \quad (2.12)$$

Die Roothan-Hall-Gleichung 2.9 ist nur iterativ zu berechnen, da die zur Bestimmung der Fock-Matrix \mathbf{F} notwendige Elektronendichte-Matrix \mathbf{P} von den noch unbekanntem LCAO-Koeffizienten c_i abhängt. Daher wird ausgehend von geeigneten Startwerten für die LCAO-Koeffizienten c_i eine erste Elektronendichte-Matrix \mathbf{P} bestimmt, die wiederum die Berechnung der Fock-Matrix \mathbf{F} ermöglicht. Mit Hilfe der Fock-Matrix \mathbf{F} können im nächsten Schritt verbesserte Koeffizienten c_i und damit eine verbesserte Elektronendichtematrix \mathbf{P} berechnet werden. Diese Iterationen werden so lange wiederholt, bis die Änderung der Elektronendichte unterhalb eines vorher festgelegten Wertes liegt. In diesem Fall ist die Elektronendichte selbstkonsistent. Diese Vorgehensweise wird durch die *ab initio*-SCF-Methode (Self-Consistent-Field) realisiert.

2.1.3 Basisfunktionen

Nach Gleichung 2.8 können die gesuchten Molekülorbitale Π_i aus einer Linearkombination von Atomorbitalen χ_i dargestellt werden. Dabei existieren zwei Arten von Basisfunktionen: *slater type orbitals* (STO) und *Gauss type orbitals* (GTO). Die Slaterfunktion für das 1s-Orbital hat die Form [8]:

$$\chi_{1s}^{STO} \sim \exp(-\zeta|\vec{r} - \vec{r}_A|) \quad (2.13)$$

Die Variable \vec{r}_A bezeichnet dabei den Kernort. ζ ist der Slater-Orbitalexponent, der ein Maß für die Abschirmung der Kernladung Z durch die anderen Elektronen des Atoms ist. Auf diese Weise können die abstoßenden Wechselwirkungen der Elektronen im Vielelektronenatom berücksichtigt werden. Die Gaußfunktion für ein 1s-Orbital besitzt die Form:

$$\chi_{1s}^{GTO} \sim \exp(-\alpha|\vec{r} - \vec{r}_A|^2) \quad (2.14)$$

α ist hier der Orbitalkoeffizient der GTO's. Der Unterschied zwischen den STO's und den GTO's liegt in ihrem Verhalten bei $|\vec{r} - \vec{r}_A| \rightarrow 0$ und $|\vec{r} - \vec{r}_A| \rightarrow \infty$ (siehe Abb. 2.1). Während bei den STO's das Verhalten der Wellenfunktion des Wasserstoffatoms dem der exakten Lösung der Schrödinger-Gleichung nahekommt, fallen die GTO's bei großen Radien zu schnell ab und können bei kleinen Radien den asymptotischen Verlauf der Wellenfunktion nicht korrekt wiedergeben.

Aus rechnerischen Gründen werden jedoch GTO's bevorzugt, da ein Produkt zweier Gaußfunktionen wiederum eine Gaußfunktion ergibt. Somit lassen sich die Zweizentrenintegrale aus Gleichung 2.11 vereinfachen. Um das günstige Verhalten der STO's mit der guten rechnerischen Handhabbarkeit von GTO's zu kombinieren, approximiert man Slaterfunktionen durch eine Linearkombination von Gaußfunktionen:

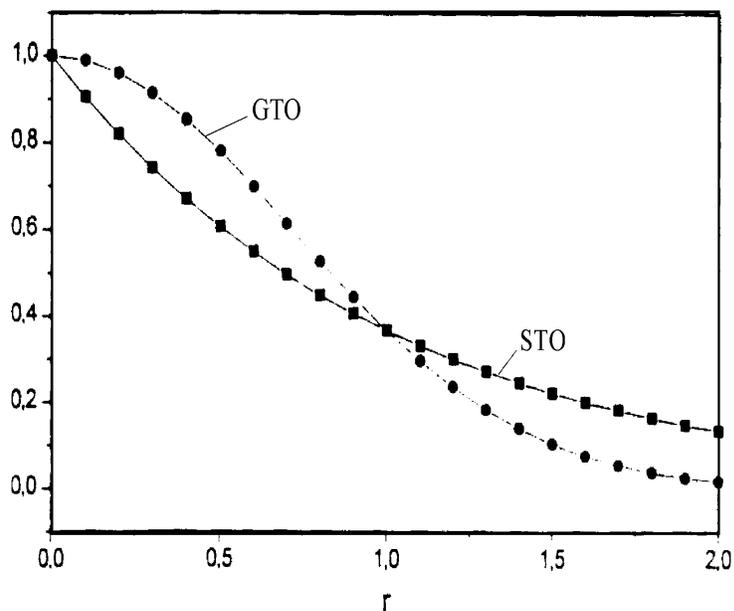


Abbildung 2.1: Verhalten von STO's und GTO's bei großen und kleinen Radien [8].

$$\chi^{STO} = \sum_{\nu} d_{\nu} \chi_{\nu}^{GTO} \quad (2.15)$$

Gleichung 2.15 gibt eine kontrahierte Gaußfunktion wieder, wobei d_{ν} der Kontraktionskoeffizient ist. Basissätze nach Gleichung 2.15, die für jedes Atomorbital eine Basisfunktion verwenden, werden Minimalbasissätze genannt. Sie werden mit der Bezeichnung STO- n G abgekürzt, wobei der Wert n angibt, wie viele Gaußfunktionen zur Approximation einer Slaterfunktion verwendet werden. Eine bessere Beschreibung der Wellenfunktionen kann durch Verwendung von Double- ζ -Basissätzen erreicht werden. Bei Double- ζ -Basissätzen wird jedes Atomorbital durch zwei Basisfunktionen mit unterschiedlichen LCAO-Koeffizienten beschrieben. Dadurch gestatten diese Basissätze eine getrennte Optimierung der Wellenfunktionen in Kernnähe und im Bindungsbereich und ermöglichen so eine bessere Bestimmung der Bindungsverhältnisse. Eine Vereinfachung der aufwendigen Double- ζ -Basissätze stellen Valence-Double- ζ -Basissätze dar. Da nur die

äußeren Atomorbitale Einfluß auf die Bindungen der Atome nehmen, werden die Coreorbitale jeweils durch eine einzelne Basisfunktion und lediglich die Valenzorbitale durch zwei Basisfunktionen beschrieben. So wird für die Valenzorbitale beim 6-31G-Basissatz eine Double- ζ -Basis mit zwei Basisfunktionen aus drei bzw. einer Gaußfunktion für jedes Orbital verwendet, während für die Coreorbitale eine Basisfunktion aus sechs Gaußfunktionen zur Verfügung steht. Der Basissatz 6-31G* besitzt noch zusätzliche Polarisationsfunktionen, bei denen Orbitale mit der jeweils nächsthöheren Drehimpulsquantenzahl in die Rechnung mit eingehen.

Nachteil dieser Basissätze besonders bei schweren Atomen ist der große Rechenaufwand, da die Koeffizienten c_i aller Coreorbitale bei der SCF-Berechnung optimiert werden müssen. Daher betrachtet man bei schweren Elementen oftmals nur noch die für Bindungen wichtigen Valenzelektronen und ersetzt die Coreorbitale durch ein effektives Corepotential $U(\vec{r})$ am Ort \vec{r} . Bestimmt wird dieses Potential $U(\vec{r})$ an Hand von Pseudoorbitalen, welche derart angepaßt werden, daß ihre orbitalen Energien denjenigen der Atomorbitale χ_i entsprechen. Dabei werden zur Justierung der Parameter atomare Anregungs- und Ionisierungsenergien verwendet [11, 12]. Der Vorteil der auf diese Weise erstellten effektiven Potentiale $U(\vec{r})$ liegt in der einfachen Einbeziehung von relativistischen Effekten in die *ab initio*-Rechnung. Als Beispiel für einen solchen ECP-Basissatz mit einem effektiven Potential $U(\vec{r})$ sei der Los Alamos-Basissatz genannt, der lediglich für die Valenzelektronen Double- ζ -Basisfunktionen bereitstellt.

2.1.4 Semiempirische Verfahren

Ein Nachteil von *ab initio*-Verfahren ist der mit der Molekülgröße rasch steigende Kostenaufwand für eine Optimierung der Geometrie. Eine Alternative zur zeitaufwendigen *ab initio*-Methode bieten semiempirische Verfahren. Sie gehen ebenfalls nach der Hartree-Fock-Roothan-Hall-Methode vor, vereinfachen diese aber durch Integralnäherungen [13]. Semiempirische Methoden berücksichtigen

nur die Valenzelektronen des betrachteten Systems. Die Rumpfelektronen werden in das Potentialfeld des Atomkerns miteinbezogen. Eine weitere Näherung von semiempirischen Verfahren ist die Gleichsetzung der Überlappungsmatrix \mathbf{S} aus Gleichung 2.9 mit der Einheitsmatrix $\mathbf{1}$. Dadurch vereinfacht sich Gleichung 2.9 zu:

$$\mathbf{F}c_i = \epsilon_i c_i \mathbf{1} \quad (2.16)$$

Die ZDO-Näherung (Zero-Differential Overlap) setzt daher die Überlappungsmatrix \mathbf{S} mit dem Kroneckerdelta δ_{kl} gleich:

$$S_{kl} = \langle \chi_k | \chi_l \rangle = \delta_{kl} \quad (2.17)$$

Als Folge entfallen alle Integrale, die das Produkt $\chi_k \chi_l$ mit $k \neq l$ enthalten. Nachteil dieser Vereinfachung ist, daß die so erhaltenen Ergebnisse nicht mehr unabhängig von der Wahl des Basissystems sind. Sie hängen vielmehr von der gewählten Linearkombination der Basisfunktionen ab. Um die Invarianz gegenüber Basistransformationen wiederherzustellen, bedient man sich der Einführung von experimentell gewonnenen Parametern.

Gute Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnissen liefert die von Pople *et al.* [14] entwickelte NDDO-Methode (Neglect of Differential Diatomic Overlap), die alle Zweizentren-Zweielektronenintegrale der Form $\langle kl|nm \rangle$ beibehält, wenn k, l und n, m sich jeweils am gleichen Atom befinden. Dadurch ergibt sich für die Berechnung der Fockelemente über die Atome A und B :

$$F_{kk} = H_{kk} + \sum_{k \text{ von } A} \left[P_{kk} \langle kk|ll \rangle - \frac{1}{2} P_{kk} \langle kl|kl \rangle \right] + \sum_{B \neq A} \sum_{n \text{ von } B} \sum_{m \text{ von } B} P_{nm} \langle kk|nm \rangle \quad (2.18)$$

$$F_{kl} = H_{kl} - \frac{3}{2}P_{kl} \langle kl|kl \rangle - \frac{1}{2}P_{kl} \langle kk|ll \rangle + \sum_{B \neq A} \sum_{n \text{ von } B} \sum_{m \text{ von } B} P_{nm} \langle kl|nm \rangle \quad (2.19)$$

Weiterentwicklungen der NDDO-Methode sind die MNDO- (Modified Neglect of Diatomic Overlap [15]), die AM1- (Austin Model 1 [16]) und die PM3-Methode (Parametric Method 3 [17]).

2.1.5 Elektronenkorrelation

Eine Schwäche der Hartree-Fock-Methode besteht darin, daß bei der SCF-Berechnung ein Elektron lediglich im mittleren Feld der anderen betrachtet wird. Daher kann der Einfluß benachbarter Elektronen nicht berücksichtigt werden. Es zeigt sich aber, daß die Elektronen in einem Vielteilchensystem die Neigung besitzen die übrigen Elektronen in stärkerem Maße zu „meiden“ als dies von der Hartree-Fock-Methode angenommen wird. Man bezeichnet die Korrelationsenergie als den Energieunterschied zwischen der „exakten“ und der Hartree-Fock-Energie.

Ein gebäuchlicher Ansatz zur Bestimmung der Korrelationsenergie ist durch die *configuration interaction*-Methode (CI) gegeben. Die CI-Methode beschreibt die Wellenfunktion eines Vielteilchensystems ψ^{CI} als Summe der Hartree-Fock-Wellenfunktion ψ_0 und angeregter Wellenfunktionen ψ_1, ψ_2 usw., die durch den Austausch eines besetzten durch ein virtuelles Orbital entstehen [13]:

$$\psi^{CI} = c_0^{CI} \psi_0 + c_1^{CI} \psi_1 + c_2^{CI} \psi_2 + \dots \quad (2.20)$$

Die Energie des Systems wird durch Variation der Koeffizienten c_i^{CI} optimiert. Nachteil dieser Methode ist, daß die Anzahl der Integrale und damit der Rechenaufwand sehr groß wird. Aus diesem Grund beschränkt man die *full*-CI-Methode, indem man die Anzahl der Konfigurationen einschränkt. So werden

bei *configuration interaction singles* (CIS) lediglich die Orbitale mit einbezogen, die sich von den Hartree-Fock-Orbitalen durch einen einzelnen Spin unterscheiden.

Eine Alternative zur Bestimmung der Elektronenkorrelation stellt die Methode nach Moller-Plesset [18] zur Verfügung. Bei der MP-Methode setzt sich der tatsächliche Hamilton-Operator aus dem Hartree-Fock-Operator \hat{F} und einer Störung \hat{V} zusammen. Die Störung \hat{V} ist gegeben durch:

$$\hat{V} = \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{i=1}^N \left(\hat{L}_i - \hat{K}_i \right) \quad (2.21)$$

Die Energien nullter und erster Ordnung entsprechen bei einer Störungsrechnung der Hartree-Fock-Energie. Eine Wellenfunktion höherer Ordnung $\psi^{(1)}$, die durch Versetzen von Elektronen in virtuelle Orbitale angeregte Zustände beinhaltet, läßt sich durch folgende Gleichung beschreiben:

$$\psi^{(1)} = \sum_j c_j^{(1)} \psi_j^{(0)} \quad (2.22)$$

Mit Hilfe der Wellenfunktion $\psi^{(1)}$ erhält man die Energie zweiter Ordnung:

$$E^{(2)} = \int \Psi^{(0)} \hat{V} \psi^{(1)} d\tau \quad (2.23)$$

Über die Störungsrechnung zweiter Ordnung hinaus sind noch Moller-Plesset-Rechnungen dritter und vierter Ordnung (MP3 und MP4) in den meisten quantenchemischen Programmen verfügbar.

2.1.6 Dichtefunktionalmethoden

Neben der Hartree-Fock-Methode bieten die Dichtefunktional-Methoden eine Alternative zur quantenmechanischen Beschreibung von Vielteilchensystemen an. Anders als bei den bisherigen Verfahren, die auf den Hartree-Fock-Gleichungen basieren, dienen bei den Dichtefunktionalmethoden nicht die Molekülorbitale als Basis für eine Berechnung der Energie des Systems. Die zentrale Größe der Dichtefunktionaltheorie ist vielmehr die Elektronendichte $\rho(\vec{r})$. Nach Hohenberg und Kohn ist die Energie E eines Vielteilchensystems ein eindeutiges Funktional der Elektronendichte [19, 20]:

$$E = T_0 + \int \rho(\vec{r}) V_{\text{eff}} d^3\vec{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r} d^3\vec{r}' + E_{XC} \quad (2.24)$$

Die Elektronenkorrelation wird bei der Dichtefunktionaltheorie durch den Austauschkorrelationsterm E_{XC} wiedergegeben.

Für die Bestimmung des Austauschkorrelationsterms E_{XC} müssen einige Approximationen gemacht werden. Die gebräuchlichste Näherung ist die *local density approximation* (LDA), welche darauf beruht, daß sich das inhomogene Elektronengas an jedem Ort wie ein freies Elektronengas mit konstanter Dichte verhält. Andere Funktionale wie die *generalised gradient approximation* (GGA) gehen auf den räumlichen Gradienten der elektronischen Dichte ein.

So beschreibt die B3Lyp-Methode den Austausch-Korrelationsterm E_{XC} durch eine Gleichung mit drei semiempirischen Parametern [21]:

$$E_{XC} = E_{XC}^{\text{LDA}} + a_0 \left(E_X^{\text{exact}} - E_X^{\text{LDA}} \right) + a_x E_X^{\text{B88}} + a_c E_c^{\text{PW91}} \quad (2.25)$$

E_{XC}^{LDA} und E_X^{LDA} sind die Austausch- bzw. Korrelationsterme nach der LDA-Näherung, E_X^{exact} ist die exakte Austauschenergie. Der Term E_X^{B88} beschreibt

den GGA Austausch nach Becke und E_C^{PW91} die Korrelation nach Perdew und Wang [22, 23]. Die semiempirischen Parameter a_0 , a_X und a_C werden an Hand experimenteller Werte angepaßt [21].

2.2 Stationäre Punkte

Die vorhergehenden *ab initio*-Methoden und semiempirischen Verfahren sind lediglich in der Lage, die Energie eines Systems nach der Born-Oppenheimer-Näherung, d.h. für eine feste Kerngeometrie zu berechnen. Gesucht werden aber meist stationäre Punkte auf der Energiehyperfläche. Die Ableitung der Energie $E^{\text{HF}} = \langle \hat{H}^{\text{HF}} \rangle$ nach den Kernkoordinaten q_i an stationären Punkten ergibt Null [24]:

$$\frac{\partial E^{\text{HF}}}{\partial q_i} = 0 \quad (2.26)$$

Gleichung 2.26 ist eine notwendige, aber nicht hinreichende Bedingung für das Vorhandensein eines stationären Punktes auf der Energiehyperfläche. Minima der Hyperfläche, die den stabilen Geometrien in der Gleichgewichtslage entsprechen, weisen eine konvexe Form auf (siehe Abb. 2.2). Aus diesem Grund muß die zweite Ableitung der Energie ebenfalls betrachtet werden. Eine hinreichende Bedingung für ein Energieminimum lautet demnach:

$$\frac{\partial^2 E^{\text{HF}}}{\partial q_i \partial q_j} > 0 \quad (2.27)$$

Die zweite Ableitung ergibt Kraftkonstanten, die auf die M Kerne der vorliegenden Geometrie wirken. Diese Kraftkonstanten werden in der Hesse-Matrix \mathbf{H} zusammengefaßt:

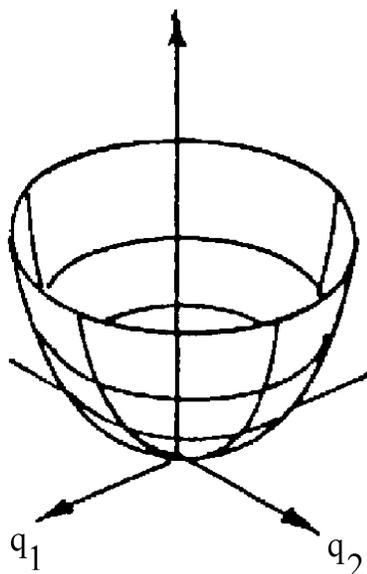


Abbildung 2.2: Das Energieminimum auf der Energiehyperfläche entspricht einer Gleichgewichtsstruktur des Moleküls.

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 E^{\text{HF}}}{\partial q_1^2} & \frac{\partial^2 E^{\text{HF}}}{\partial q_1 \partial q_2} & \cdots & \frac{\partial^2 E^{\text{HF}}}{\partial q_1 \partial q_{3M-6}} \\ \frac{\partial^2 E^{\text{HF}}}{\partial q_2 \partial q_1} & \frac{\partial^2 E^{\text{HF}}}{\partial q_2^2} & \cdots & \frac{\partial^2 E^{\text{HF}}}{\partial q_2 \partial q_{3M-6}} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial^2 E^{\text{HF}}}{\partial q_{3M-6} \partial q_1} & \frac{\partial^2 E^{\text{HF}}}{\partial q_{3M-6} \partial q_2} & \cdots & \frac{\partial^2 E^{\text{HF}}}{\partial q_{3M-6}^2} \end{pmatrix} \quad (2.28)$$

Für Minima auf der Energiehyperfläche ist damit die gesamte Hesse-Matrix positiv. Ein absolutes Maximum auf der Energiehyperfläche besitzt eine vollständig

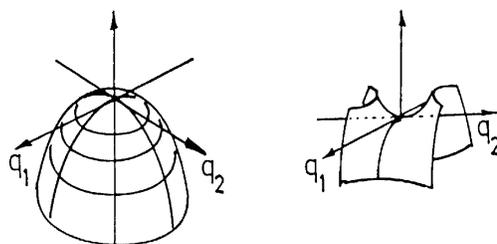


Abbildung 2.3: Maxima auf der Energiehyperfläche besitzen keine physikalische Bedeutung. Sattelpunkte dagegen charakterisieren Übergangszustände von chemischen Reaktionen.

negative Hesse-Matrix \mathbf{H} . Solche Punkte auf der Hyperfläche haben aber keine

physikalisch sinnvolle Bedeutung. Physikalisch sinnvoll dagegen sind Sattelpunkte, bei denen nur ein Wert der Hesse-Matrix einen negativen Wert annimmt. Diese entsprechen der physikalischen Gegebenheit, daß ein Maximum der Energie in Bezug auf nur eine Kernkoordinate q_i auftritt. Die Geometrie an einem Sattelpunkt erster Ordnung entspricht der des Übergangszustands einer chemischen Reaktion, die Energiedifferenz zwischen Sattelpunkt und Minimum der Aktivierungsenergie dieser Reaktion.

2.2.1 Geometrieoptimierungen

Die Optimierung einer Startgeometrie dient dem Zweck, ein Minimum auf der Energiehyperfläche zu finden. Zum Auffinden dieser Minima sind zahlreiche Verfahren bekannt. Ein einfacher Algorithmus ist die Steepest-Descent-Methode, eine Methode erster Ordnung. Die Steepest-Descent-Methode nutzt die ersten Ableitungen der Energie E^{HF} nach Gleichung 2.26 und bewegt die Atome in Richtung der größten Kraft entlang eines Vektors \vec{s} [13]:

$$s_i = \frac{\partial E^{\text{HF}} / \partial q_i}{|\partial E^{\text{HF}} / \partial q_i|} \quad (2.29)$$

Die Kernkoordinaten q_i werden mit einer Schrittlänge λ zu neuen Koordinaten q'_i hin verändert:

$$q'_i = q_i + \lambda s_i \quad (2.30)$$

Die Schrittlänge λ ist dabei während der Optimierung variabel und wird um so kleiner, je näher sich die Geometrie einem Minimum nähert. Die Steepest-Descent-Methode ist robust, d.h. sie kann ein Energieminimum auch dann finden, wenn der Startpunkt weit von diesem Minimum entfernt liegt. Der Nachteil

dieser Methode liegt in der großen Anzahl an Schritten, die zum Auffinden des Minimums erforderlich sind. Dies verteuert insbesondere die Geometrieoptimierung mittels *ab initio*-Methoden.

Durch Methoden zweiter Ordnung läßt sich ein Energieminimum in weniger Schritten erreichen. Dort wird die Hesse-Matrix nach Gleichung 2.28 verwendet, um Informationen über die Krümmung der Hyperfläche zu erhalten. Das Newton-Raphson-Verfahren ist die einfachste Methode zweiter Ordnung. Ausgehend von der harmonischen Näherung, d.h. die Funktion $E^{\text{HF}}(q_1, q_2, \dots, q_{3M-6})$ ist über der Energiehyperfläche quadratisch, kann das Minimum der Kernkoordinaten q_i^* innerhalb eines Schrittes gefunden werden:

$$\vec{q}^* = \vec{q} - \vec{E}^{\text{HF}} \mathbf{H}^{-1} \quad (2.31)$$

In der Praxis entspricht die Energiehyperfläche aber nicht einer quadratischen Funktion, so daß eine Anzahl von Schritten notwendig ist, um das Energieminimum zu erreichen. Nachteil der Newton-Raphson-Methode ist, daß die Geometrie sich bereits in der Nähe eines Minimums befinden muß, da die Hesse-Matrix nur positive Elemente enthalten darf. Beinhaltet die Matrix \mathbf{H} negative Elemente, so wird kein Minimum, sondern unter Umständen ein Sattelpunkt auf der Energiehyperfläche angesteuert. Weiterhin verliert die harmonische Näherung bei größerer Entfernung vom Energieminimum zunehmend an Gültigkeit, so daß die Methode zweiter Ordnung ihren Vorteil gegenüber den Methoden erster Ordnung einbüßt.

Die bei jedem Optimierungsschritt erforderliche neue Berechnung der Hesse-Matrix \mathbf{H} und ihrer Inversen \mathbf{H}^{-1} ist sehr rechenintensiv. Aus diesem Grund bestimmt man nach quasi-Newton-Verfahren die benötigte inverse Hesse-Matrix iterativ. Die vollständige Hesse-Matrix muß so nur noch für den ersten Optimierungsschritt berechnet werden [25].

2.2.2 Monte Carlo-Methoden

Monte Carlo-Methoden nehmen einen besonderen Platz in der Geschichte des Molecular Modelling ein, da sie die ersten Simulationen von Molekülsystemen ermöglichten. Monte Carlo-Berechnungen generieren Konfigurationen eines Systems, indem sie zufällige Bewegungen der Positionen von Teilchen oder Fragmenten vornehmen. Daher bezeichnen sich viele Methoden als Monte Carlo, wenn sie ein Zufallselement während der Rechnung (oder Optimierung) verwenden [13].

Bei Simulationen von Molekülsystemen bezieht sich der Begriff „Monte Carlo“ auf die *importance sampling* Methoden, welche in der Lage sind, Zustände geringer Energie zu finden. Es ist möglich, die Energiehyperfläche jeder Konformation eines molekularen Systems neben anderen Eigenschaften aus der Position der Atome zu berechnen, wozu die Positionen der Teilchen im $(3M - 5)$ - bzw. $(3M - 6)$ -dimensionalen Raum bestimmt werden. Dabei ist aber kein Kraftfeld wie bei molekulardynamischen Simulationen erforderlich. Thermodynamische Eigenschaften der untersuchten Systeme können bei Monte Carlo-Methoden mit Hilfe der statistischen Thermodynamik berechnet werden.

2.2.3 Basissatzsuperpositionsfehler

Ein gebräuchliches Verfahren zur Berechnung von Wechselwirkungsenergien eines Dimers D aus zwei Monomeren A und B ist die direkte Subtraktion der totalen Energien der optimierten Systeme:

$$\Delta E = E_D - (E_A + E_B) \quad (2.32)$$

Dabei stellt man aber fest, daß die Energiedifferenz ΔE , die man aus diesem Ansatz erhält, im Vergleich zu den tatsächlichen Werten überschätzt wird. Wird die Energie der beiden Monomere A und B noch mit Hilfe ihrer eigenen Basissätze

berechnet, so bestimmt man die Energie des Dimers D aus einer Kombination der beiden Basissätze. Dies führt zu einer Vergrößerung des Basissatzes, wodurch eine bessere Beschreibung der elektronischen Struktur des Dimers möglich ist. Somit wird die Energie des Dimers D kleiner, als es die Wechselwirkungen zwischen den beiden Monomeren A und B gestattet. Das durch die Kombination der beiden Basissätze verursachte Phänomen bezeichnet man als *basis set superposition error* (BSSE) [26]. Der BSSE tritt besonders stark bei Verwendung von kleinen Basissätzen auf und ließe sich lediglich durch Verwendung eines unendlich großen Basissatzes vollständig vermeiden. In der Praxis ist demnach eine Korrektur des BSSE notwendig.

Eine Korrektur des BSSE ist mit Hilfe der *counterpoise correction*-Methode (CP-Methode) nach Boys und Bernardi möglich [27]. Bei der CP-Korrektur wird die Energie E^{CP} beider Monomere A und B in der Dimerstruktur mit dem Basissatz des Dimers berechnet. Weiterhin wird die Energie E^{g} der Monomere A und B in der Dimerstruktur mit ihren eigenen Basissätzen in die Rechnung miteinbezogen. Auf diese Weise erhält man eine korrigierte Energie:

$$\Delta E^{\text{CP}} = \Delta E - \sum_i \left(E_i^{\text{CP}} - E_i^{\text{g}} \right) \quad (2.33)$$

2.2.4 Normalkoordinatenanalyse

Vergleicht man die Energien zweier Systeme identischer Größe (z.B. ein Molekül in unterschiedlichen Konformationen), so ist eine Korrektur des BSSE nicht notwendig. Neben dem BSSE muß jedoch auch die Nullpunktsschwingungsenergie beachtet werden. Mit Hilfe der Nullpunktsschwingungsenergie D_{zv}^i eines Moleküls kann die Enthalpiedifferenz ΔH^0 bei einer Temperatur von $T = 0$ K berechnet werden [24]:

$$\Delta H^0 = \Delta E + D_{zv}^p - D_{zv}^e \quad (2.34)$$

$$D_{zv}^e = \sum_{j=1}^{3M-6} \frac{1}{2} h \nu_j \quad (2.35)$$

$$D_{zv}^p = \sum_{j=1}^{3M-6} \frac{1}{2} h \nu_j \quad (2.36)$$

D_{zv}^i ist die Nullpunktsschwingungsenergie des Edukts und D_{zv}^r die des Produkts. Berechnet werden die Nullpunktsschwingungsenergien aus den Normalschwingungsfrequenzen ν_j des Edukts und des Produkts. Die Berechnung der in Gleichung 2.35 und 2.36 benötigten Schwingungsfrequenzen erfolgt durch eine Normalkoordinatenanalyse [13]. Die Normalkoordinaten entsprechen dabei den kollektiven Bewegungen in einem Molekül während einer Schwingung. Die den Normalkoordinaten zugehörigen Frequenzen lassen sich aus der Hesse-Matrix \mathbf{H} aus Gleichung 2.28 bestimmen. Im ersten Schritt muß die Hesse-Matrix in eine äquivalente Kraftkonstantenmatrix \mathbf{H}' in massengewichteten Koordinaten transformiert werden:

$$\mathbf{H}' = \mathbf{M}^{-1/2} \mathbf{H} \mathbf{M}^{-1/2} \quad (2.37)$$

Die Matrix \mathbf{M} ist dabei eine Diagonalmatrix der Dimension $3M$, die alle atomaren Massen m_i des betrachteten Systems enthält:

$$M_{ii} = m_i \quad (2.38)$$

Die Elemente der Matrix $\mathbf{M}^{-1/2}$ sind die inversen quadratischen Wurzeln der Kernmassen des Systems. Um die Eigenwerte der Matrix \mathbf{H}' zu erhalten, muß die folgende Säkulargleichung gelöst werden:

$$|\mathbf{H}' - \vec{\mu} \mathbf{1}| = 0 \quad (2.39)$$

Die Matrix $\mathbf{1}$ ist dabei die Einheitsmatrix. Die Frequenzen ν_j können mittels der aus Gleichung 2.39 erhaltenen Eigenwerte μ_j berechnet werden:

$$\nu_j = \frac{\sqrt{\mu_j}}{2\pi} \quad (2.40)$$

2.3 Populationsanalysen

Populationsanalysen unterteilen die Elektronendichte entlang der Kerne, so daß jeder Kern eine „Anzahl“ an Elektronen erhält. Auf diese Weise kann die Ladung der Kerne in einem Molekül berechnet werden. Dabei ist zu beachten, daß es keinen quantenmechanischen Operator für die Ladung eines Atoms gibt, so daß jede Einteilung willkürlich ist. Zur Bestimmung der Ladung sind verschiedene Methoden bekannt, von denen die am weitesten verbreitete die Mulliken-Ladungsanalyse ist.

2.3.1 Mulliken-Populationsanalyse

Die Mulliken-Populationsanalyse geht von der Anzahl der Elektronen des betrachteten Systems N_e aus, welche sich aus dem Integral über die Elektronendichte $\rho(\vec{r})$ ergibt [28]:

$$N_e = \int d\vec{r} \rho(\vec{r}) \quad (2.41)$$

Die Anzahl der Elektronen läßt sich damit aus der Dichtematrix \mathbf{P} und aus der Überlappungsmatrix \mathbf{S} berechnen:

$$N_e = \sum_{n=1}^N P_{nn} + 2 \sum_{n=1}^N \sum_{m=n+1}^N P_{nm} S_{nm} \quad (2.42)$$

Bei der Mulliken-Populationsanalyse wird die Elektronendichte P_{nm} dem Atom zugeordnet, an dem das zugehörige Orbital χ_n lokalisiert ist. Die verbleibende Elektronendichte (Nichtdiagonalelemente) wird mit der Überlappungspopulation $S_{nm} = \chi_n \chi_m$ in Beziehung gesetzt. Für jedes Element $\chi_n \chi_m$ der Dichtematrix wird die Elektronendichte zur Hälfte auf die Atome aufgeteilt, an denen χ_n und χ_m lokalisiert sind. Die Nettoladung eines Atoms q_A läßt sich demnach durch Einbringen der Kernladung Z_A berechnen:

$$q_A = Z_A - \sum_{n=1; n \text{ auf } A}^N P_{nn} - \sum_{n=1; n \text{ auf } A}^N \sum_{m=1; m \neq n}^N P_{nm} S_{nm} \quad (2.43)$$

Die Mulliken-Populationsanalyse ist nach der SCF-Berechnung trivial, da die Elemente der Dichte- und der Überlappungsmatrix bekannt sind. Die Mulliken-Analyse weist zahlreiche Unstimmigkeiten auf. So ist die Methode stark von einem geeigneten Basissatz abhängig, bei dem eine äquivalente Anzahl an Basissätzen für jedes Atom des Systems verfügbar ist. Wenn beispielsweise bei der Berechnung eines Wassermoleküls alle Basisfunktionen dem Sauerstoffatom zugeordnet sind, so ist die Berechnung einer Wellenfunktion möglich. Wird ein ausreichend großer Basissatz verwendet, ist diese Wellenfunktion plausibel. Dagegen wird die Mulliken-Analyse sämtliche Ladung auf das Sauerstoffatom konzentrieren, so daß es zu einer ionischen Sauerstoff-Wasserstoff-Bindung käme.

Der systematische Fehler der Mulliken-Ladungen liegt darin, daß weit entfernte p-, d- und f-Orbitale eines Atoms mit anderen Atomen Wechselwirkungen eingehen können. Die Ladung wird aber dem Atom zugerechnet, zu dem die Basisfunktionen formal zugeordnet sind. Mulliken-Populationen mit kleineren Basissätzen entsprechen daher besser der „Realität“, als dies bei Verwendung von großen Basissätzen der Fall ist. Diese Entwicklung kann so weit gehen, daß das Pauli-Prinzip verletzt wird, indem sich mehr als zwei Elektronen in einem MO zu befinden scheinen. Weiterhin kann es zu negativen Populationen kommen, bei denen die Anzahl der Elektronen in einem Orbital unter Null ist.

2.3.2 Löwdin-Ansatz

Negative Populationen und die Überbesetzung von Orbitalen der Mulliken-Analyse lassen sich durch den Ansatz nach Löwdin vermeiden. Nach Löwdin werden die Atomorbitale χ_i mit Hilfe der MO-Koeffizienten zu einem orthogonalen Satz transformiert. Dies geschieht an Hand der Überlappungsmatrix [29]:

$$\chi'_i = \sum_{n=1}^N (\mathbf{S}^{-1/2})_{ni} \chi_n \quad (2.44)$$

Da die Werte der Löwdin-Populationen näher am intuitiven Verständnis liegen und weniger anfällig für Basissatzabhängigkeiten sind, werden sie von Chemikern bevorzugt.

2.3.3 Die Theorie der *atoms in molecules* nach Bader

Die Theorie *atoms in molecules* von R.F.W. Bader (AIM) geht einen alternativen Weg, um die Elektronen in Molekülen bestimmten Atomen zuzuweisen [30]. Die Bader-Theorie basiert auf dem Konzept des *gradient vector path*, der um das Molekül herum so angelegt ist, daß er periplanar zur Kontur der Elektronendichte

ist. Einige der Pfade enden in Atomkernen, andere sind mit sogenannten kritischen Punkten verbunden, die nicht in den Kernen lokalisiert sind. Beachtenswert sind die kritischen Bindungspunkte*, die zwischen zwei aneinander gebundenen Atomen liegen. Ein anderer Typ von kritischen Punkten etwa befindet sich im Zentrum des Benzolrings.

Die kritischen Bindungspunkte sind Punkte im Raum, bei denen die elektronische Ladungsdichte zwischen zwei gebundenen Atomen minimal ist. Folgt man der Kontur, die diese Punkte im dreidimensionalen Raum aufspannen, entlang des Gradientenpfades, bei dem die Dichte am steilsten abfällt, so erhält man einen gangbaren Weg, die Elektronendichten zu unterteilen. Diese Vorgehensweise wird für jede Bindung wiederholt und man erhält so eine dreidimensionale Unterteilung der Elektronendichte. Die Elektronenpopulation kann dann durch numerische Integration der Ladungsdichte innerhalb der so bestimmten Regionen für die einzelnen Kerne berechnet werden.

Die aus der AIM-Theorie erhaltenen Ladungen sind unempfindlich gegenüber der Variation von Basissätzen. Weiterhin wird eine Konsistenz gegenüber experimentellen Ergebnissen deutlich, die bei Mulliken-Ladungen oftmals nicht zu beobachten ist.

2.3.4 NBO-Populationsanalyse

Die *natural bond orbital*-Populationsanalyse (NBO) stellt eine sehr effiziente Methode dar, um Ladungen, Bindungen und freie Elektronenpaare in einem Molekül zu beschreiben. Die NBO-Methode beruht darauf, Informationen aus der Dichtematrix unabhängig von Basissatz und Methode zu verwenden [31]. Sie nutzt die Tatsache aus, daß Energie und Eigenschaften der in einer einzelnen Determinante vorliegenden Vielteilchenwellenfunktion invariant gegenüber unitären Transformationen sind, mit denen die Informationen aus der Elektronendichte der

*im Original: bond critical points

SCF-Berechnung in lokalisierte Orbitale überführt werden können [32]. Auf diese Weise läßt sich die allgemein gebräuchliche Lewis-Struktur mit den aus *ab initio*-Rechnungen erhaltenen Wellenfunktionen in Übereinstimmung bringen. Ein Satz von orthonormalen NBOs bildet dabei eine kompakte und stabile Wiedergabe der Elektronendichte eines Moleküls und ermöglicht so eine zuverlässige Basis zur Untersuchung von Charge-Transfer- oder Hyperkonjugations-Effekten [33].

Wie bei der Löwdin-Populationsanalyse versucht die NBO-Methode ausgehend von dem angegebenen Basissatz einen optimalen Satz von orthonormalen Atomorbitalen (NAOs) zu erhalten. Diese werden dann auf „optimale“ Weise in orthonormale Hybridorbitale (NHOs) und Bindungorbitale (NBOs) überführt. „Optimal“ steht in diesem Fall für das Kriterium der maximalen Besetzung, erhalten aus der Dichtematrix. Die auf diese Weise erhaltenen Orbitale haben einen „natürlichen“ Charakter analog zu Löwdin's *natural orbitals*. Die NBOs werden dabei lokalisierten Eigenvektoren der Ein- und Zweizentren-Blöcke der Dichtematrix zugewiesen, welche die Core-, die nichtbindenden, die bindenden und die antibindenden Orbitale beschreiben. Der minimale Satz der Valenz-NBOs enthält den überwiegenden Teil der Elektronendichte des Systems und kann eine Lewis-Struktur des Moleküls erklären. Die verbleibenden Rydberg- (Einzentrums-) und antibindenden Orbitale besitzen in der Regel eine nur geringe Elektronendichte, werden aber trotzdem benötigt, um den vollständigen Bereich der besetzten Molekülorbitale auszufüllen [33].

2.3.4.1 Erstellung der natürlichen Atomorbitale

Zur Erstellung der für die Populationsanalyse notwendigen natürlichen Atomorbitale sucht man ausgehend von der Elektronendichtematrix Γ und den Basisfunktionen der Verbindung χ_i nach Orbitalen mit maximaler Besetzung, die auf einem Atom A lokalisiert sind.

$$\Gamma(\vec{r}) = \sum_{n=1}^N \sum_{m=1}^N P_{nm} \chi_n(\vec{r}) \chi_m(\vec{r}) \quad (2.45)$$

Die Ladungsdichtematrix P_{nm} läßt sich gemäß Gleichung 2.12 auf Seite 8 herleiten. Die Konstruktion der NAOs findet dann in zwei Schritten statt. Zuerst erfolgt eine Diagonalisierung eines Teils der Elektronendichtematrix Γ , woraus man einen Satz von prä-NAOs erhält. Diese pre-NAOs lassen sich in zwei Gruppen einteilen: Der „minimale“ Satz an Orbitalen läßt sich mit den besetzten Orbitalen des Atoms im Grundzustand gleichsetzen. Der „Rydberg“-Satz an Orbitalen dagegen besteht aus den restlichen geringfügig besetzten Orbitalen. Die orthonormalen NAOs eines Atoms können allerdings mit denen anderer Atome überlappen. Daher müssen die interatomaren Überlappungen in einem zweiten Schritt beseitigt werden. Dies wird durch eine vollständige besetzungsabhängige Orthonormalisierung aller NAOs auf allen Atomen des Moleküls mit Hilfe einer Transformationsmatrix \mathbf{T}_{OWSO} erreicht [34]:

$$\mathbf{T}_{\text{OWSO}} \chi_i = \tilde{\chi}_i \quad (2.46)$$

Die Transformationsmatrix \mathbf{T}_{OWSO} besitzt die mathematische Bedeutung einer Minimierung der besetzungsgewichteten quadratischen Abweichung der $\tilde{\chi}_i$ ausgehend von den nichtorthonormalisierten χ_i unter Einbeziehung eines Gewichtungsfaktors w_i und der Elektronendichtematrix Γ [35]:

$$\min \left\{ \sum_i w_i \int (\chi_i - \tilde{\chi}_i)^2 d\tau \right\} \quad (2.47)$$

$$w_i = \langle \chi_i | \Gamma | \chi_i \rangle \quad (2.48)$$

2.3.4.2 Natürliche Populationsanalyse

Die orthonormalen NAOs $\tilde{\chi}_i$ stellen eine Basis für eine fortgeschrittene „Natürliche Populationsanalyse“ dar, welche zahlreiche der bekannten Mulliken-Probleme vermeidet. Die natürliche Population q_i des Orbitals $\tilde{\chi}_i$ über einem Atom ist das diagonale Dichte-Matrix-Element in der NAO-Basis:

$$q_i = \langle \tilde{\chi}_i | \Gamma | \tilde{\chi}_i \rangle \quad (2.49)$$

Diese Population erfüllt in den meisten Fällen bereits das Pauli-Prinzip und man erhält eine natürliche atomare Population q_n , deren Summe der gesamten Anzahl der Elektronen N im Molekül entspricht:

$$q_n = \sum_i q_i \quad (2.50)$$

$$N = \sum_M q_n \quad (2.51)$$

Die NPA-Methode ist an zahlreichen chemischen Systemen angewandt worden. Es besteht eine gute numerische Stabilität und eine gute Übereinstimmung mit anderen theoretischen und experimentellen Bestimmungen der Ladungsverteilung [35].

2.3.4.3 Erstellung von natürlichen Hybridorbitalen

Hybridorbitale h_λ lassen sich aus s- und p-Atomorbitalen darstellen, wobei λ den p-Bindungsanteil und N_k eine Normalisierungskonstante darstellen [36, 37]:

$$h_\lambda = N_k(s + \lambda^{1/2}p) \quad (2.52)$$

Die Elektronendichtematrix \mathbf{P}' der orthonormalisierten Basis läßt sich mit Hilfe des reduzierten Dichteoperators \hat{d} beschreiben [38]:

$$\hat{d} = N \int \Psi \Psi^* d\tau \quad (2.53)$$

$$P'_{nm} = \int \tilde{\chi}_n \hat{d} \tilde{\chi}_m d\tau \quad (2.54)$$

Natürliche Hybridorbitale lassen sich aus der Dichtematrix \mathbf{P}' so berechnen, daß die Diagonalelemente der Dichtematrix P'_{kk} , die die Besetzung eines Orbitals wiedergeben, über alle Orbitale k eine maximale Besetzung aufweisen:

$$\sum_k P'_{kk} = \max \quad (2.55)$$

Um ein Hybridorbital eines Atoms zu erhalten, muß man die Besetzung der natürlichen Atomorbitale auf dem Atom maximieren, welche an Bindungen zu anderen Atomen beteiligt ist. Zu diesem Zweck wird die Dichtematrix \mathbf{P}' zuerst in atomare Submatrizen P'_{kl} partitioniert:

$$\mathbf{P}' = \begin{bmatrix} \mathbf{P}'_{AA} & \mathbf{P}'_{AB} & \cdots & \mathbf{P}'_{AL} & \cdots \\ \mathbf{P}'_{BA} & \mathbf{P}'_{BB} & \cdots & \mathbf{P}'_{BL} & \cdots \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \\ \mathbf{P}'_{LA} & \mathbf{P}'_{LB} & \cdots & \mathbf{P}'_{LL} & \cdots \end{bmatrix} \quad (2.56)$$

Im Falle von Gleichung 2.56 ist die Submatrix \mathbf{P}'_{AA} mit den Atomorbitalen des Atoms A assoziiert. Ist nun die Submatrix \mathbf{P}'_{AA} unter Berücksichtigung der Überlappungsmatrix \mathbf{S}_{AA} diagonalisiert, so ergeben sich Eigenwerte n_i^A und Eigenvektoren \mathbf{h}_i^A über dem Atom A :

$$\mathbf{P}'_{AA} \mathbf{h}_i^A = n_i^A \mathbf{S}_{AA} \mathbf{h}_i^A \quad (2.57)$$

Durch Diagonalisierung der 2×2 Dichtematrix \mathbf{P}'_{AL} zwischen dem Atom A und einem Liganden L ergeben sich die Eigenwerte n_i^{AL} und Eigenvektoren \mathbf{h}_i^{AL} :

$$\mathbf{P}'_{AL} = \begin{bmatrix} \mathbf{P}'_{AA} & \mathbf{P}'_{AL} \\ \mathbf{P}'_{LA} & \mathbf{P}'_{LL} \end{bmatrix} \quad (2.58)$$

$$\mathbf{P}'_{AL} \mathbf{h}_i^{AL} = n_i^{AL} \mathbf{S}_{AL} \mathbf{h}_i^{AL} \quad (2.59)$$

Man erwartet eine Besetzung $n_i^{AL} \approx 2$ für jede doppelt besetzte kovalente Bindung zwischen dem Atom A und dem Liganden L . Die auf diese Weise erhaltenen Eigenvektoren werden dann orthogonalisiert, um die natürlichen Bindungsorbitale zu erhalten. Es ist möglich, die minimale Besetzung n_i^{AL} festzusetzen, bei der eine kovalente Bindung noch als existent angesehen wird. Als Standard wird die minimale Besetzung für ein bindendes Molekülorbital auf $n_i = 1,9$ Elektronen beschränkt. Um Resonanzstrukturen (z.B. die π -Bindungen im Benzol) untersuchen zu können, kann die minimale Besetzung von Lewis-Orbitalen schrittweise herabgesetzt werden. Die Bindung $\sigma(\text{AL})$ und die Antibindung $\sigma^*(\text{AL})$ lassen sich aus den überlappenden Hybriden h_A und h_L mittels einer 2×2 Transformation aus Polarisierungskoeffizienten c_A und c_B bestimmen [39]:

$$\begin{pmatrix} \sigma(\text{AL}) \\ \sigma(\text{AL})^* \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c_A & c_B \\ -c_B & c_A \end{pmatrix} \begin{pmatrix} h_A \\ h_B \end{pmatrix} \quad (2.60)$$

Die Bindungorbitale $\sigma(\text{AL})$ zeigen sich sehr robust gegenüber Veränderungen der Bindungsverhältnisse. So läßt sich die Bentsche Regel* bei Testrechnungen mit Liganden unterschiedlicher Elektronegativität bestätigen. Auch der Einfluß sterischer Effekte bei Liganden mit unterschiedlicher räumlicher Ausdehnung auf die Art der Bindung ist zu beobachten [41].

Die Energie ϵ_{AL} einer solchen lokalisierten Bindung $\sigma(\text{AL})$ läßt sich aus der orbitalen Energie der Bindung E_i und der Besetzung n_i berechnen [42]:

$$\epsilon_{AL} = n_i E_i \quad (2.61)$$

2.3.4.4 Koordinative Wechselwirkungen

Neben elektrostatischen und ionogenen Wechselwirkungen gibt es starke elektronische Wechselwirkungen, die immer dann auftreten können, wenn zwei oder mehr Substituenten an ein gemeinsames Zentrum gebunden sind. Dieses Verhalten läßt sich insbesondere bei solchen Verbindungen beobachten, bei denen es sich weder um starke π -Donatoren noch um sehr effektive σ -Akzeptoren handelt. Man bezeichnet diese Effekte im allgemeinen als „negative Hyperkonjugation“ oder als „bindungslose Resonanz“[†] [44]. Die NBO-Analyse definiert solche *charge transfer*-Wechselwirkungen als eine intermolekulare Überlappung zwischen einem besetzten und einem unbesetzten natürlichen Orbital [45]. In Abb.

*Nach der Bentschen Regel nimmt der p-Charakter einer Bindung am Zentralatom A mit steigender Elektronegativität des Liganden L zu [40].

[†]im Original: „no bond resonance“

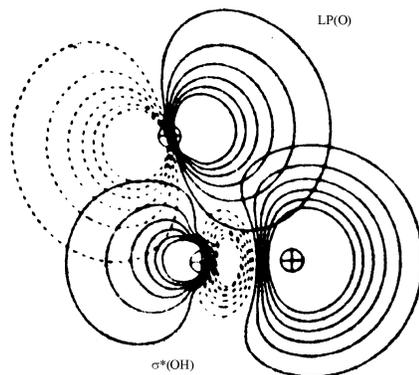


Abbildung 2.4: Energiegewinn durch Überlappung eines nichtbindenden Orbitals LP(O) am Sauerstoff mit einem antibindenden Orbital $\sigma^*(\text{OH})$ der Sauerstoff-Wasserstoff-Bindung im Wasserstoffperoxid [43].

2.4 kommt es zu einem zusätzlichen Energiegewinn beim H_2O_2 durch die Überlappung eines freien Elektronenpaares am Sauerstoff LP(O) mit einem antibindenden Sauerstoff-Wasserstoff-Orbital $\sigma^*(\text{OH})$.

Effekte solcher Art lassen sich bei verschiedenartig substituierten Fluor-Verbindungen des Methans feststellen. So sinkt der Bindungslängenunterschied $r(\text{C-F})$ der Fluor-Kohlenstoff-Bindung um $\Delta r(\text{C-F}) = 0,06 \text{ \AA}$ von Fluormethan CH_3F zu Tetrafluormethan CF_4 [46]. Erklärt wird diese Beobachtung durch eine zusätzliche Resonanzstruktur, welche eine Kohlenstoff-Fluor-Doppelbindung enthält (vergl. Abb. 2.5).



Abbildung 2.5: Negative Hyperkonjugation bei Difluormethan.

Mit Hilfe der NBO-Analyse kann die Übertragung von Elektronendichte aus besetzten natürlichen Orbitalen in unbesetzte beschrieben werden. Durch eine Störungsrechnung zweiter Ordnung in der Basis der natürlichen Bindungsorbitale können die individuellen Wechselwirkungen einzelner Orbitale quantitativ untersucht werden. Die Stabilisierungsenergie zweiter Ordnung $\Delta E_{ij}^{(2)}$ durch Übertra-

gung von Elektronendichte aus dem natürlichen Orbital h_i in h_j mit den Energien E_i bzw. E_j kann beschrieben werden durch [44]:

$$\Delta E_{ij}^{(2)} = \frac{\langle h_i | \hat{F} | h_j^* \rangle^2}{E_j - E_i} \quad (2.62)$$

Die aus der Störungsrechnung zweiter Ordnung erhaltene Energie $\Delta E_{ij}^{(2)}$ kann mit den zugehörigen Elementen der Überlappungsmatrix $S_{ij} = \langle h_i | h_j \rangle$ in Beziehung gesetzt werden [47, 48]. Durch diese Beziehung entsteht ein indirekter Zusammenhang zwischen der Besetzung eines natürlichen Bindungsorbitals und der Stabilisierungsenergie durch die Nicht-Lewis-Wechselwirkungen.

Vorteil der Beobachtung von intermolekularen Wechselwirkungen mit Hilfe der NBO-Methode ist ihre Konsistenz gegenüber Veränderungen des Systems. So sind Basissatzeffekte, die bei Mulliken-Populationen zu Artefakten führen können, bei der NBO-Analyse selten. Verwendet man an Stelle des Hartree-Fock-Verfahrens Korrelationsmethoden zur Bestimmung der Wellenfunktion, so verschieben sich zwar Ladungen, die Tendenzen bleiben aber gleich. Ebenso wenig sind Artefakte bei einer Auslenkung der Struktur des untersuchten Moleküls aus der Gleichgewichtslage zu beobachten. So können im Gegensatz zu Frequenzanalysen auch Strukturen betrachtet werden, die sich weit von einem Minimum entfernt auf der Potentialhyperfläche befinden. Die durch die Quantisierung intermolekularer Wechselwirkungen erhaltenen Energien sind lediglich untereinander, nicht jedoch mit anderweitigen Energien (z.B. Bindungsenthalpien) vergleichbar [45].

2.4 Hypervalente Bindungen

Die Oktettregel ist in der Chemie der Hauptgruppenelemente von zentraler Bedeutung. Nach der Lewis-Langmuir-Theorie besitzen diejenigen Verbindungen die höchste Stabilität, deren Elektronenkonfigurationen ein vollständiges Oktett, d.h.

acht Valenzelektronen, ergeben [49, 50]. Die Hauptgruppenelemente Iod und Xenon sind zwei gut untersuchte Abweichungen von der Oktettregel. Die Elektronenkonfiguration des Iods im Grundzustand beträgt $[\text{Kr}]s^2p_x^2p_y^2p_z^1$. Damit besitzt Iod nach der Hund'schen Regel eine chemische Wertigkeit von Eins. Xenon ist mit einer Elektronenkonfiguration von $[\text{Kr}]s^2p_x^2p_y^2p_z^2$ nicht in der Lage, kovalente Bindungen einzugehen. Trotzdem haben bereits 1933 Yost *et al.* solche Verbindungen vorhergesagt [51] und seit dieser Zeit sind sowohl vom Iod [52–55] als auch vom Xenon [42, 56–59] zahlreiche Verbindungen bekannt, bei denen mehr als die zulässigen Valenzen ausgebildet werden. Verbindungen über die von der Oktettregel vorhergesagten Valenzen hinaus bezeichnet man als „hypervalent“, da die Anzahl der von der Lewis-Langmuir-Theorie gestatteten Valenzen überschritten wird. Hypervalente Moleküle haben häufig die Struktur von Additionsprodukten eines stabilen Moleküls mit ein- oder zweiwertigen Liganden. Man bezeichnet sie daher auch als „Hypermoleküle“ oder als „Moleküle aus Molekülen“. Einige Eigenschaften dieser Liganden wie Bindungslängen, Bindungsenergien, Säurestärken, Reaktivitäten und chemische Verschiebungen unterscheiden sich von kovalent gebundenen. Allen diesen Verbindungen ist gemein, daß die erste Ionisierungsenergie des Zentralatoms gering sein muß, weshalb Xenon und Iod gute Donor-Atome für hypervalente Moleküle darstellen. Weiterhin müssen die Liganden eine hohe Elektronegativität aufweisen. Aus diesem Grund enthalten die meisten hypervalenten Verbindungen von Hauptgruppenelementen die Elemente Fluor oder Sauerstoff (z.B. XeF_2 oder HIO_4) [42, 60, 61].

Da eine exakte Lösung der Schrödinger-Gleichung für ein Vielteilchensystem nicht möglich ist, hat man in der Vergangenheit verschiedene Modelle entwickelt, um die Bindungsverhältnisse hypervalenter Moleküle anschaulich beschreiben zu können. Ein einfaches Modell zur Beschreibung von Bindungen gemäß der Oktettregel ist die *valence bond theory*. Sie betrachtet die Wellenfunktionen eines Systems als Produkt der wasserstoffähnlichen Wellenfunktionen der Atome des Moleküls. Die räumliche Anordnung der Liganden um ein Zentralatom ergibt sich aus der Orien-

tierung der beteiligten p- und d-Orbitale des Zentralatoms. Da diese Beschreibung nicht ausreicht, um die beobachtete räumliche Anordnung von Liganden korrekt wiederzugeben, wurde das Modell der Hybridisierung eingeführt. Sie ermöglicht es, die Strukturen von Molekülen aufbauend auf dem Pauli-Prinzip vorherzusagen [62]. Das Pauli-Prinzip sagt aus, daß sich zwei Elektronen mit gleichem Spin nicht im gleichen Orbital aufhalten dürfen. Aus diesem Grund sind die bindenden und die freien Elektronenpaare an einem Zentralatom bestrebt, sich so weit wie möglich voneinander entfernt anzuordnen. Bei zwei Liganden beträgt der Bindungswinkel demnach 180° , bei dreien 120° und bei vieren $109,5^\circ$. Freie Elektronenpaare werden dabei gemäß des Pauli-Prinzips wie Liganden behandelt. Auf diese Weise lassen sich die geometrischen Anordnungen beliebiger Koordinationen erhalten [63–65]. Für eine Anordnung von fünf Liganden um ein Zentralatom gibt es jedoch keine eindeutige Lösung: Sowohl eine trigonale Bipyramide als auch ein trigonales Prisma sind möglich.

Mit Hilfe der von Gillespie entwickelten Theorie [62] lassen sich auch die Strukturen von hochkoordinierten Hauptgruppenelementen vorhersagen. Läßt sich eine Bindung von maximal vier Liganden noch mit Hilfe einer Hybridbildung aus s- und p-Orbitalen erklären, so ist das Modell der Valenzbindung bei mehr als vier Liganden nicht mehr anwendbar. Im Folgenden werden fünf unterschiedliche Modelle vorgestellt, mit deren Hilfe man die Bindung von mehr als vier Liganden um ein Zentralatom erklären kann.

2.4.1 Korrelationseffekte

Das Korrelationseffekte-Modell geht von einer Aufspaltung der Elektronen mit α - und β -Spin aus, wenn man den Valenzorbitalen des Zentralatoms (z.B. Xenon) Ligandorbitale mit definiertem Spin als Bindungspartner anbietet. Besitzt der Ligand (z.B. ein Fluor-Radikal) ein Orbital mit einem α -Elektron, so wird ein Orbital des Zentralatoms mit einem α -Elektron aus der Region des Liganden

gemäß des Pauli-Prinzips verdrängt. Das zugehörige Orbital mit dem β -Elektron dagegen bildet die Bindung zwischen Zentralatom und Ligand aus [66, 67]. Für das Beispiel XeF_4 ergeben sich dann in äquatorialer Lage vier gleichwertige Elektronen, zwei mit α - und zwei mit β -Spin, welche für die Bindung mit den vier Liganden zur Verfügung stehen. Die Korrelationsenergie ΔE^{corr} , die für eine Bindung zur Verfügung steht, läßt sich aus der Differenz der Korrelationsenergien der Verbindung $E^{\text{corr}}(\text{XeF}_4)$ und der des Zentralatoms $E^{\text{corr}}(\text{Xe})$ und den Liganden $E^{\text{corr}}(\text{F})$ bestimmen:

$$\Delta E^{\text{corr}} = E^{\text{corr}}(\text{XeF}_4) - E^{\text{corr}}(\text{Xe}) - E^{\text{corr}}(\text{F}) \quad (2.63)$$

Problematisch an diesem Modell ist, daß die störende Kraft wegfällt, welche die Aufspaltung der Elektronen mit α - und β -Spin bewirkt, sobald die Bindung zu den Liganden mit gegensätzlichem Spin ausgebildet ist. Die Polarisierung ist dann zu gering für eine chemische Bindung [61]. Darüber hinaus ist die Korrelationsenergie von Größe und Elektronegativität der Atome unabhängig. Es kann also nicht erklärt werden, warum eine Verbindung wie XeF_4 existiert, während man XeI_4 nicht darstellen kann [42].

2.4.2 Weitreichende Wechselwirkungen

Schwache weitreichende Wechselwirkungen lassen sich nach der Mulliken-Ladungstransfer-Theorie beschreiben. Ausgehend von einem großen Abstand zwischen Zentralatom und Ligand von $r > 3 \text{ \AA}$ wirkt das Zentralatom als Elektronendonator und der Ligand als Elektronenakzeptor. Am Beispiel von XeF sind diese *charge transfer*-Wechselwirkungen durch die starke Überlappung des halbbesetzten 2p-Orbitals des Fluors mit einem 5p-Orbital des Xenons bedeutsam. Diese Art der Wechselwirkung läßt sich als Resonanz zwischen einer dispersions-

stabilisierten Nichtbindungsstruktur* und einer ionogenen Grenzstruktur Xe^+F^- beschreiben. Die Stabilisierungsenergie $\Delta E_{\text{CT}}^{(2)}$ läßt sich aus der Störungsrechnung zweiter Ordnung mit Hilfe der Elemente der Hamiltonmatrix H_{ij} und der Überlappungsmatrix S_{ij} ableiten [68]:

$$\Delta E_{\text{CT}}^{(2)} = -\frac{(H_{01} - S_{01}H_{00})^2}{H_{00} - H_{11}} \quad (2.64)$$

Zusätzlich zu den *charge transfer*-Wechselwirkungen besitzen Dispersionskräfte ΔE^{diss} ebenfalls eine große Reichweite. Diese können mit Hilfe der Ionisierungsenergien I_i und der Polarisierbarkeit α_i der Atome sowie dem Abstand R zwischen den wechselwirkenden Atomen errechnet werden:

$$\Delta E^{\text{diss}} = -\frac{3}{2} \frac{I_{\text{Xe}} I_{\text{F}}}{I_{\text{Xe}} - I_{\text{F}}} \frac{\alpha_{\text{Xe}} \alpha_{\text{F}}}{R^6} \quad (2.65)$$

Es zeigt sich, daß die dispersiven und in stärkerem Maße die *charge transfer*-Wechselwirkungen bei großen Atomabständen dominieren. Die Höhe dieser Wechselwirkungen ist aber zu gering, um alleine für die beobachteten Bindungsenergien im Molekül verantwortlich zu sein. Die weitreichenden Wechselwirkungen durch Ladungstransfer können also lediglich eine bereits vorhandene Bindung verstärken [69, 70].

2.4.3 Oktaedrische Hybridisierung

In oktaedrischen Molekülen wie z.B. SF_6 können die Hybride durch zusätzlichen Einsatz von d-Orbitalen gebildet werden. Für das Beispiel XeF_4 erhält man ein sp^3d^2 -Hybrid aus den insgesamt 12 Valenzelektronen, von denen vier Elektronenpaare Bindungen formen [71–75]. Dem Schwefel stehen 3d- und dem Xenon 5d-Orbitale zur Verfügung.

*im Original: „no bond structure“

Unterstützt wird diese Hypothese durch *ab initio*-Berechnungen an verschiedenen hypervalenten Verbindungen des Schwefels. Lediglich Schwefel mit zwei Substituenten verwendet keine Basisfunktionen mit d-Symmetrie zur Ausbildung von kovalenten Bindungen [76–79]. Erweitert man die Anzahl der Substituenten am Schwefel auf vier oder sechs, so finden die angebotenen d-Basisfunktionen nicht mehr länger nur als polarisierende Funktionen Verwendung sondern als vollwertige Valenzorbitale. Ähnliche Berechnungen liegen auch für hypervalente Verbindungen des Phosphors [79, 80] vor. Die Energien der untersuchten Schwefelverbindungen werden kleiner, und sowohl die Valenzen am Schwefel, als auch die Bindungsordnungen zu den Substituenten werden größer, wenn man dem Schwefel Basisfunktionen mit d-Symmetrie anbietet.

Problematisch bei dieser Vorgehensweise ist der hohe Energieaufwand, der bei der Hybridisierung von zwei 5d-Orbitalen des Beispiels XeF_4 notwendig ist. Die Größenordnung eines Übergangs von $5s^25p^6$ nach $5s^25p^55d^1$ liegt bei ca. 10 eV [61]. Eine Anregung von $5s^25p^6$ nach $5s^25p^56s^1$ ist zwar energetisch weniger aufwendig, ergibt aber nicht die notwendige Anzahl von Hybridorbitalen für Verbindungen wie XeF_4 oder XeF_6 . Weiterhin haben Experimente mit der Quadrupol-Kopplung an hypervalenten Interhalogenen ergeben, daß die Zentralatome eine zu geringe Elektronenpopulation besitzen, um ausschließlich kovalente Bindungen zu bilden [56].

2.4.4 Valenzbindungs-Resonanz

Das Modell der Valenzbindungs-Resonanz geht von einer Mischung aus ionogener und kovalenter Bindung aus. Zieht man bei einer Beispielverbindung XeF_2 mit Hilfe eines Fluoratoms ein Elektron des elementaren Xenons ab, so erhält man Xe^+ mit einer Elektronenkonfiguration von $[\text{Kr}]5s^25p^5$. Das Kation Xe^+ ist in der Lage, gemäß des Lewis-Langmuir-Modells ein Fluoratom zu binden. Das auf diese Weise gebildete XeF^+ ist ionisch an das negative Fluorion gebunden [81].

Ausgehend von einer Startstruktur $\text{F-Xe}^+ \text{F}^-$ erhält man eine Stabilisierung der Verbindung durch Resonanz (siehe Abb. 2.6).



Abbildung 2.6: Resonanz in der hypervalenten Bindung von XeF_2 .

Man bezeichnet diese durch Resonanz ermöglichte hypervalente Bindung als „negative Hyperkonjugation“ [44]. Durch die negative Hyperkonjugation erhält man die beobachteten äquivalenten Bindungslängen. Der ionogene Anteil jeder Bindung beträgt nach diesem Modell 50 % und erklärt die geringe Elektronenpopulation am Zentralatom [56]. Der Energieaufwand für die Ionisierung des Xenons durch ein Fluoratom läßt sich mit Hilfe der Ionisierungsenergie des Xenons $I(\text{Xe})$ und der Elektronenaffinität des Fluors $E(\text{F})$ sowie der Coulomb-Anziehung zwischen den beiden Ionen e^2/R im Abstand R mit $I(\text{Xe}) - E(\text{F}) - e^2/R = 1,7 \text{ eV}$ abschätzen [56, 61]. Diese Energie entspricht etwa der Bindungsenergie der kovalenten Bindung zum zweiten Fluoratom. Die Stärke der Bindung resultiert aus dem Energiegewinn durch die Resonanz. Das Valenzbindungs-Resonanz-Modell erklärt somit die Notwendigkeit eines gut ionisierbaren Zentralatoms und eines stark elektronegativen Liganden (Fluor im Vergleich mit Chlor, Brom oder Iod).

Neben den in Abb. 2.6 dargestellten Resonanzstrukturen sind drei weitere Resonanzstrukturen von Bedeutung [82]: Es sind zwei weitere ionogene Resonanzstrukturen der Form $\text{F}^- \text{Xe}^{2+} \text{F}^-$ und $\text{F}^+ \text{Xe} \text{F}^-$ sowie eine ungeladene Struktur $\overline{\text{F Xe F}}$ möglich. Die Bindungsstruktur der Beispielverbindung XeF_2 läßt sich als Superposition der Wellenfunktionen der überwiegend ionogenen Grenzstrukturen ψ_{VB} beschreiben:

$$\begin{aligned} \psi_{\text{VB}} = & 0,223 \psi(\overline{\text{F Xe F}}) + 0,270 \psi(\text{F-Xe}^+ \text{F}^-) \\ & + 0,039 \psi(\text{F}^+ \text{XeF}^-) + 0,547 \psi(\text{F}^- \text{Xe}^{2+} \text{F}^-) \end{aligned} \quad (2.66)$$

2.4.5 Delokalisierte Molekülorbitale

Das Modell der Molekülorbitale geht für eine hypervalente Verbindung von einer delokalisierten Überlappung eines einzelnen p-Orbitals des Zentralatoms mit jeweils einem Orbital beider Liganden aus (vergl. Abb. 2.7) [83, 84]. Nach der

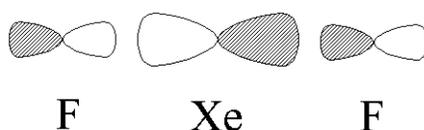


Abbildung 2.7: Die Bindungen der Beispielverbindung XeF_2 werden nach dem MO-Modell aus p-Orbitalen gebildet.

LCAO-Theorie lassen sich Molekülorbitale σ_j aus einer Linearkombination aus Atomorbitalen ϕ_i und den LCAO-Koeffizienten C_{ij} bestimmen [42]:

$$\sigma_j = \sum_i C_{ij} \phi_i \quad (2.67)$$

Auf diese Weise wird eine Dreizentren-Vierelektronen-Mangelbindung gebildet, bei der sich zwei Elektronen in einem bindenden Orbital σ und zwei Elektronen in einem nichtbindenden, energetisch höher gelegenen Orbital n befinden (vergl. Abb. 2.8). Ein antibindendes Orbital σ^* bleibt unbesetzt. Die Bindungsordnung für eine Xenon-Fluor-Bindung im Beispielmolekül XeF_2 beträgt $BO = 1/2$. Die Ladung auf den Fluor-Atomen beträgt nach diesem Modell $q_n = -1/2$, die auf dem Xenon $q_n = +1$ und erklärt die von Pimentel beobachtete geringe Elektronenpopulation am Zentralatom einer hypervalenten Verbindung [52, 56, 85].

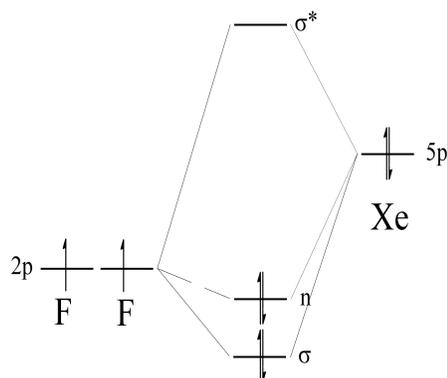


Abbildung 2.8: Vereinfachtes Schema des bindenden σ , nichtbindenden n und antibindenden Orbitals σ^* in XeF_2 nach dem MO-Modell.

2.4.6 Diskussion und Vergleich der Modelle

Sowohl das Korrelationsmodell als auch das Modell der weitreichenden Wechselwirkungen sind lediglich in der Lage, nur einen kleinen Teil der Wechselwirkungen am hypervalenten Zentralatom zu beschreiben. Obwohl es Argumente gegen die Beteiligung von d-Orbitalen an Bindungen gibt, sprechen doch *ab initio*-Rechnungen dafür, daß Basisfunktionen mit d-Symmetrie zum Teil an der Bindung beteiligt sind. Sowohl das Valenzbindungs-Resonanz- als auch das MO-Mehrzentren-Modell stehen in guter Übereinstimmung mit experimentellen Beobachtungen. Dabei ist allerdings nicht eindeutig festzulegen, welches der beiden Modelle das Experiment besser beschreibt. Eine Betrachtung der Ladungen zeigt, daß sich beide Theorien sehr ähnlich sind. Obwohl dem Valenz-Modell eine einfache und anschauliche Theorie zugrunde liegt, ist dieses Modell weniger geeignet, experimentelle Beobachtungen wie elektronische Übergänge zu erklären. Vergleicht man die Wellenfunktionen des Valenzbindungs- und des Molekülorbital-Modells, so sieht man, daß sie sich mit geringfügig voneinander abweichenden Koeffizienten ineinander überführen lassen [42]. Es ist daher davon auszugehen, daß beide Modelle auf die Bindungsverhältnisse in hypervalenten Molekülen gleichermaßen anwendbar und zutreffend sind.

Bei einer Betrachtung der fünf verschiedenen Modelle zur Beschreibung von hypervalenten Verbindungen fällt auf, daß es nicht notwendig ist, ein völlig neues Modell einer Bindung aufzubauen. Alle beobachteten Eigenschaften der Bindung in hypervalenten Verbindungen lassen sich mit Hilfe der bekannten kovalenten Bindungstheorien in ausreichender Weise beschreiben.

2.5 Wibergfragmente

Aus *ab initio*-Rechnungen ist die totale Energie eines Moleküls bei einer Temperatur von $T = 0$ K und einem Druck von $p = 0$ bar erhältlich. Die beste Übereinstimmung erhält man demnach im Vergleich von quantenchemischen Strukturen mit den experimentellen Daten aus der Gasphase. Ein großes Problem quantenchemischer Methoden liegt darin, daß die berechneten totalen Energien eine starke Basissatz- und Systemgrößenabhängigkeit besitzen. Die Energie eines Systems wird um so größer, je größer sowohl der verwendete Basissatz als auch das untersuchte System werden. Als Folge können die totalen Energien von Systemen unterschiedlicher Größe nicht direkt miteinander in Beziehung gesetzt werden. Ein Vergleich von Energien verschieden großer Moleküle und von Reaktionen verschiedener Moleküle an Hand der totalen Energien ist somit problematisch. Ein weitverbreiteter Standard zur energetisch und thermodynamisch einheitlichen Beschreibung von Verbindungen ist durch die Standardbildungsenthalpie $\Delta_f H$ gegeben. Mit Hilfe der Bildungsenthalpie $\Delta_f H$ kann die Stabilität von beliebigen Verbindungen bei einer Temperatur von $T = 298$ K und einem Druck von $p = 1$ bar miteinander verglichen werden. Unter Verwendung des ersten Hauptsatzes der Thermodynamik können aus den Bildungsenthalpien $\Delta_f H$ heraus die Reaktionsenthalpien $\Delta_r H$ beliebiger Reaktionstypen berechnet werden. Unter Berücksichtigung des Kirchhoffschen Satzes sind die Reaktionsenthalpien von Reaktionen bei beliebigen Temperaturen zugänglich. Im Zusammenhang mit dem Konzept der Bindungsenergie können Aussagen über die Stabilität von

Verbindungen durch einen Vergleich der Bildungsenthalpien $\Delta_f H$ getroffen werden [86].

Eine Brücke zwischen den totalen Energien, die aus quantenchemischen Rechnungen nach der Hartree-Fock- oder den Dichtefunktional-Methoden gewonnen werden, und den Bildungsenthalpien $\Delta_f H$ kann durch die Verwendung von Wibergfragmenten gebaut werden. Die Methode von Wiberg [87–89] stellt einen semiempirischen Ansatz dar, Bildungsenthalpien $\Delta_f H$ aus *ab initio*-Strukturen und Energien berechnen zu können. Mit Hilfe von Wibergfragmenten sind auf diese Weise thermodynamische Eigenschaften auch von Substanzen zugänglich, die zu kurzlebig oder experimentell überhaupt nicht faßbar sind.

2.5.1 Thermodynamische Grundlagen

Ausgehend von der Reaktion zur Bildung von Ethan aus den Elementen ist ein einfaches Wibergfragment für CH_3 zugänglich. Man geht von folgender Reaktion zur Bildung von Ethan aus den Elementen aus:



Die Reaktionsenthalpie dieser Darstellung von Ethan aus Wasserstoff und Graphit läßt sich aus den experimentellen Bildungsenthalpien der Edukte und Produkte abgeleitet aus dem ersten Hauptsatz der Thermodynamik bestimmen:

$$\Delta_r H = \Delta_f H^{\text{exp}}(\text{C}_2\text{H}_6) - 3 \Delta_f H^{\text{exp}}(\text{H}_2) - 2 \Delta_f H^{\text{exp}}(\text{C}) \quad (2.69)$$

Die Bildungsenthalpien der Elemente Wasserstoff $\Delta_f H^{\text{exp}}(\text{H}_2)$ und Kohlenstoff in der Graphitmodifikation $\Delta_f H^{\text{exp}}(\text{C})$ sind nach allgemeinem Übereinkommen Null. Die Reaktionsenthalpie zur Bildung von Ethan aus den Elementen $\Delta_r H$

bei einer Temperatur von $T = 298$ K und einem Druck von $p = 1$ bar ist somit nach Gleichung 2.69 identisch mit der Bildungsenthalpie von Ethan $\Delta_f H^{\text{exp}}(\text{C}_2\text{H}_6)$. In der Thermodynamik sieht man die Bildungsenthalpie oftmals als gute Approximation für die Energie der Bindungen in einem Molekül an. Die Reaktionsenthalpie $\Delta_r H$ läßt sich demnach aus einer Summe der Bindungsenergien der Kohlenstoff-Wasserstoffbindungen $E_{\text{Bdg}}(\text{C-H})$ und der Kohlenstoff-Kohlenstoffbindung $E_{\text{Bdg}}(\text{C-C})$ betrachten. Darüber hinaus muß die Energie verursacht durch nichtbindende Wechselwirkungen im Ethan $E_{\text{NB}}(\text{C}_2\text{H}_6)$ beachtet werden. Um eine Reaktionsenthalpie aus den Elementen zu erhalten, müssen die Atomisierungsenergien der Edukte mit einberechnet werden. Dies kann durch die Dissoziationsenergie des Wasserstoffs, die sich aus der Energie der Bindung $E_{\text{Bdg}}(\text{H-H})$ und den nichtbindenden Wechselwirkungen $E_{\text{NB}}(\text{H}_2)$ zusammensetzt, sowie der Sublimationsenthalpie des Graphits $\Delta_s H(\text{C})$ geschehen. Man erhält somit für die Reaktionsenthalpie:

$$\begin{aligned} \Delta_r H &= 6 E_{\text{Bdg}}(\text{C-H}) + E_{\text{Bdg}}(\text{C-C}) + E_{\text{NB}}(\text{C}_2\text{H}_6) \\ &\quad - 3 E_{\text{Bdg}}(\text{H-H}) - 3 E_{\text{NB}}(\text{H}_2) - 2 \Delta_s H(\text{C}) \end{aligned} \quad (2.70)$$

Die Bindungsenergien im Ethanmolekül, durch $E_{\text{Bdg}}(\text{C-H})$, $E_{\text{Bdg}}(\text{C-C})$ und $E_{\text{NB}}(\text{C}_2\text{H}_6)$ repräsentiert, lassen sich zu einer experimentellen totalen Energie $E_{298}^{\text{tot}}(\text{C}_2\text{H}_6)$ des Moleküls bei einer Temperatur von $T = 298$ K zusammenfassen:

$$E_{298}^{\text{tot}}(\text{C}_2\text{H}_6) = 6 E_{\text{Bdg}}(\text{C-H}) + E_{\text{Bdg}}(\text{C-C}) + E_{\text{NB}}(\text{C}_2\text{H}_6) \quad (2.71)$$

Gleichermaßen läßt sich eine totale Energie für das Wasserstoffmolekül $E_{298}^{\text{tot}}(\text{H}_2)$ aus der Bindungsenergie $E_{\text{Bdg}}(\text{H-H})$ und den nichtbindenden Wechselwirkungen $E_{\text{NB}}(\text{H}_2)$ erstellen:

$$E_{298}^{tot}(\text{H}_2) = E_{\text{Bdg}}(\text{H-H}) + E_{\text{NB}}(\text{H}_2) \quad (2.72)$$

Gleichung 2.70 läßt sich mit Hilfe der totalen Energien $E_{298}^{tot}(\text{C}_2\text{H}_6)$ und $E_{298}^{tot}(\text{H}_2)$ vereinfachen zu:

$$\Delta_r H = E_{298}^{tot}(\text{C}_2\text{H}_6) - 3 E_{298}^{tot}(\text{H}_2) - 2 \Delta_s H(\text{C}) \quad (2.73)$$

Eine *ab initio*-Berechnung der totalen Energien des Ethans und des Wasserstoffs ist problemlos möglich. Mit Hilfe der statistischen Thermodynamik sind Energien bei einer Temperatur von $T = 298$ K für diese beiden Verbindungen ebenfalls zugänglich. Nicht zugänglich aus *ab initio*-Rechnungen ist dagegen die Atomisierungsenthalpie des Graphits, da keine totalen Energien für die kristalline Modifikation des Kohlenstoffs erhältlich sind. Im Fall des Graphits muß demnach auf experimentelle Ergebnisse zurückgegriffen werden. Darüber hinaus ist der Einsatz von experimentellen Ergebnissen bei den totalen Energien des Ethans $E_{298}^{tot}(\text{C}_2\text{H}_6)$ und des Wasserstoffs $E_{298}^{tot}(\text{H}_2)$ ebenso sinnvoll, da die temperaturabhängigen Energien aus der statistischen Thermodynamik keine Phasenübergänge und keine temperaturabhängigen Wärmekapazitäten berücksichtigen können.

Zur Bestimmung eines CH_3 -Fragments aus Ethan nach der Wiberg-Methode ist demnach eine Korrekturenergie $E_{\text{T}}^{\text{korrr}}$ für die Temperaturdifferenz zwischen $T = 0$ K und $T = 298$ K erforderlich. Die empirische Korrekturenergie $E_{\text{T}}^{\text{korrr}}$ enthält neben einer Abhängigkeit von der Wärmekapazität auch die Phasenübergangsenthalpien der verschiedenen Phasen. Außerdem wird eine Energie $E_{\text{BS}}^{\text{korrr}}$ zur Korrektur der Basissatzabhängigkeit eingeführt:

$$E_{298}^{tot}(\text{C}_2\text{H}_6) = E_0^{tot}(\text{C}_2\text{H}_6) + E_{\text{T}}^{\text{korrr}} + E_{\text{BS}}^{\text{korrr}} \quad (2.74)$$

Mit Hilfe der Korrekturenergien E_T^{korrr} und $E_{\text{BS}}^{\text{korrr}}$ läßt sich aus Gleichung 2.73 eine aus der SCF-Energie der Hartree-Fock-Methode $E_0^{\text{tot}}(\text{C}_2\text{H}_6)$ berechnete Bildungsenthalpie $\Delta_f H^{\text{HF}}$ ableiten:

$$\Delta_f H^{\text{HF}}(\text{C}_2\text{H}_6) = E_0^{\text{tot}}(\text{C}_2\text{H}_6) + E_T^{\text{korrr}} + E_{\text{BS}}^{\text{korrr}} - 3 E_{298}^{\text{tot}}(\text{C}_2\text{H}_6) - 2\Delta_s H(\text{C}) \quad (2.75)$$

Nun lassen sich die empirischen Korrekturterme für Ethan E_T^{korrr} und $E_{\text{BS}}^{\text{korrr}}$ sowie die totalen Energien für Wasserstoff $E_{298}^{\text{tot}}(\text{C}_2\text{H}_6)$ und Graphit $\Delta_s H(\text{C})$ zu einem übergeordneten Korrekturterm $E^{\text{korrr}}(\text{C}_2\text{H}_6)$ zusammenfassen. Unter der Zielsetzung, daß die berechnete und die experimentelle Bildungsenthalpie von Ethan gleich sind, erhält man aus Gleichung 2.75:

$$\Delta_f H(\text{C}_2\text{H}_6) = E_0^{\text{tot}}(\text{C}_2\text{H}_6) + E^{\text{korrr}}(\text{C}_2\text{H}_6) \quad (2.76)$$

Der Korrekturterm $E^{\text{korrr}}(\text{C}_2\text{H}_6)$ enthält nach Gleichung 2.76 die Differenz der totalen Energie, berechnet aus einer Hartree-Fock-Rechnung unter Berücksichtigung der Basissatzabhängigkeit, und der experimentellen Bildungsenthalpie. Nach Wiberg enthält der Korrekturterm $E^{\text{korrr}}(\text{C}_2\text{H}_6)$ alle erforderlichen Parameter, um aus einer *ab initio*-Energie eines Moleküls, welches eine CH_3 -Gruppe enthält, die Bildungsenthalpie zu bestimmen. Zu diesem Zweck bildet man aus der Korrekturenergie $E^{\text{korrr}}(\text{C}_2\text{H}_6)$ ein Wibergfragment E_{W} [87]:

$$E_{\text{W}}(\text{CH}_3) = \frac{E^{\text{korrr}}(\text{C}_2\text{H}_6)}{2} \quad (2.77)$$

Durch Kombination von Gleichung 2.76 und 2.77 läßt sich ein CH_3 -Wibergfragment $E_{\text{W}}(\text{CH}_3)$ aus der berechneten SCF-Energie $E_0^{\text{tot}}(\text{C}_2\text{H}_6)$ und der experimentell zugänglichen Bildungsenthalpie $\Delta_f H(\text{C}_2\text{H}_6)$ von Ethan berechnen:

$$E_{\text{W}}(\text{CH}_3) = \frac{E_0^{\text{tot}}(\text{C}_2\text{H}_6) - \Delta_f H(\text{C}_2\text{H}_6)}{2} \quad (2.78)$$

Vorteil des auf diese Weise berechneten Wibergfragments $E_{\text{W}}(\text{CH}_3)$ ist, daß alle Korrekturterme in einer einfach anzuwendenden Größe untergebracht sind. Das Wibergfragment $E_{\text{W}}(\text{CH}_3)$ enthält nach Gleichung 2.75 sowohl die Energien zur Atomisierung der Edukte als auch alle Korrekturterme, welche für eine temperaturbedingte und basissatzabhängige Anpassung der SCF-Energie des Ethans an die experimentelle Bildungsenthalpie notwendig sind.

2.5.2 Wibergfragmente größerer Moleküle

Die darüberhinaus benötigten Wibergfragmente lassen sich in gleicher Weise bilden. Ausgehen kann man dabei von dem zuvor bestimmten CH_3 -Fragment $E_{\text{W}}(\text{CH}_3)$. Aus Verbindungen, über die thermodynamische Daten in der Gasphase verfügbar sind, lassen sich Wibergfragmente für alle benötigten Molekülfragmente berechnen. So ist beispielweise ein sekundär substituiertes CH_2 -Fragment $E_{\text{W}}(\text{CH}_2)$ aus Propan, ein tertiäres CH -Fragment $E_{\text{W}}(\text{CH})$ aus Isopropan und ein quartäres C -Fragment $E_{\text{W}}(\text{C})$ aus Neopentan zugänglich [89]:

$$E_{\text{W}}(\text{CH}_2) = E_0^{\text{tot}}(\text{C}_3\text{H}_8) - 2 E_{\text{W}}(\text{CH}_3) - \Delta_f H(\text{C}_3\text{H}_8) \quad (2.79)$$

$$E_{\text{W}}(\text{CH}) = E_0^{\text{tot}}(\text{C}_4\text{H}_{10}) - 3 E_{\text{W}}(\text{CH}_3) - \Delta_f H(\text{C}_4\text{H}_{10}) \quad (2.80)$$

$$E_{\text{W}}(\text{C}) = E_0^{\text{tot}}(\text{C}_5\text{H}_{12}) - 4 E_{\text{W}}(\text{CH}_3) - \Delta_f H(\text{C}_5\text{H}_{12}) \quad (2.81)$$

2.5.3 Anwendbarkeit von Wibergfragmenten

Julius Thomsen und Marcellin Berthelot haben im 19. Jahrhundert vorhergesagt, daß diejenigen Reaktionen bevorzugt ablaufen, welche die größte Reaktionswärme verursachen und daß spontane endotherme Reaktionen nicht möglich sind.

Es hat sich jedoch gezeigt, daß auch endotherme Reaktionen spontan ablaufen können. Aus dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik folgt, daß die freie Energie $\Delta_r G$ einer Reaktion und nicht die Reaktionsenthalpie $\Delta_r H$ darüber entscheidet, ob diese spontan erfolgt. Das Gleichgewicht einer chemischen Reaktion ist dann erreicht, wenn die freie Energie $\Delta_r G$ des Systems Null ist. Neben der Reaktionsenthalpie $\Delta_r H$ geht aber die Temperatur T und die Entropie $\Delta_r S$ in die freie Energie $\Delta_r G$ der Reaktion ein. Beide Größen sind aus quantenchemischen Rechnungen nicht zugänglich. Rechnungen nach den *ab initio*-Näherungen berechnen die Wellenfunktionen und damit die Eigenschaften von Molekülen bei einer Temperatur von $T = 0$ K. Es ist nach dem aktuellen Stand der Theorie nicht möglich, mit Hilfe von *ab initio*-Verfahren ein temperaturabhängiges System zu betrachten. Rechnungen dieser Art sind zur Zeit der statistischen Thermodynamik und der Molekulardynamik vorbehalten. Darüber hinaus betrachtet man bei *ab initio*-Rechnungen lediglich einzelne isolierte Moleküle, so daß entropische Effekte nicht betrachtet werden können. Aus diesem Grund sind mit Hilfe von *ab initio*-Verfahren in Kombination mit der Wibergfragmenten-Methode zur Zeit lediglich Reaktionsenthalpien zugänglich.

Einen Nachteil haben die Wibergfragmente mit anderen semiempirischen Methoden gemein: Wibergfragmente zeigen so lange eine gute Übereinstimmung mit experimentellen Werten, wie sie für die vorliegenden Bindungsverhältnisse parametrisiert sind. So sind unterschiedliche Wibergfragmente für ein sp^3 -hybridisiertes tertiäres CH-Fragment $E_W(\text{CH})$, ein sp^2 -hybridisiertes CH-Fragment $E_W(\text{CH}^{\text{DB}})$ an einer Doppelbindung und ein aromatisches CH-Fragment $E_W(\text{CH}^{\text{Ar}})$ notwendig. Dies macht die korrekte Bestimmung von Wibergfragmenten aufwendig.

Ein Verzicht auf empirische Parameter bei der Berechnung von Bildungsenthalpien aus quantenchemischen Rechnungen ist jedoch sehr schwierig. Ein Teil der empirischen Größen ist aus der statistischen Thermodynamik zugänglich. Eine Berechnung der Bildungsenthalpie von gasförmigen Elementen wie Ethan oder Wasserstoff bei Raumtemperatur und Normaldruck auf diesem Weg kann jedoch

keine Phasenübergänge berücksichtigen. Weiterhin wird durch Verwendung von Wibergfragmenten das Problem der Bestimmung der Sublimationsenthalpie von kristallinen Elementen wie dem Graphit gelöst, die sich nicht auf quantenchemischem Wege berechnen lassen. Mit Hilfe der Wiberg-Methode sind alle empirischen und basissatzabhängigen Parameter eines Fragments im Molekül in einem einzelnen Korrekturfaktor vereinigt, welcher auf diese Weise einen einfachen und unkomplizierten Zugang zu semiempirischen Bildungsenthalpien aus qualitativ hochwertigen *ab initio*-Geometrien und totalen Energien ermöglicht. Semiempirische Methoden zur Berechnung von Geometrien nach dem ZDO- oder NDDO-Modell (z.B. AM1 oder PM3) ermöglichen zwar ebenfalls den Zugriff auf Bildungsenthalpien, versagen aber häufig bereits bei der Suche nach einer optimierten Struktur. Besonders bei der Untersuchung von Borverbindungen und bei Molekülen mit hypervalenten Bindungen weichen die nach diesen semiempirischen Methoden erhaltenen Strukturen stark von den experimentellen Daten ab. Rechnungen nach der verwendeten Hartree-Fock-Näherung ergeben dagegen eine sehr gute Übereinstimmung mit experimentellen Strukturen.

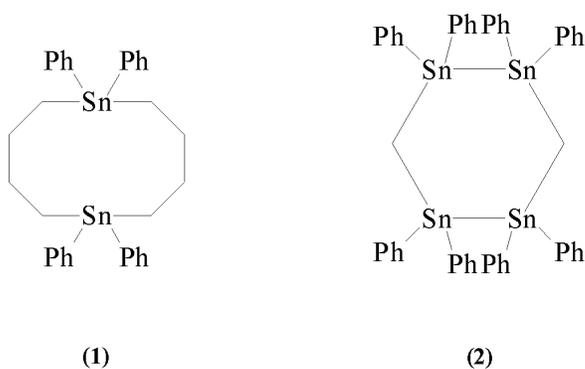
Die totalen Energien aus *ab initio*-Rechnungen hängen von der Systemgröße ab. Verändert man die Größe der Basis, so verändert sich die Energie des Systems ebenfalls. Versucht man eine Energie für eine Reaktion mit einer unterschiedlichen Anzahl von Edukten und Produkten zu berechnen, verändert man die Größe der bei einer Rechnung verwendeten Basis, was zum Basissatz-Superpositionsfehler führt. Verwendet man dagegen Wiberg-Fragmente, so ist ein basissatzabhängiger Korrekturfaktor bereits in den einzelnen Fragmenten enthalten und der durch die veränderliche Systemgröße verursachte Fehler wird vermieden. Eine aufwendige Korrektur des Basissatz-Superpositionsfehler ist nicht mehr notwendig.

Kapitel 3

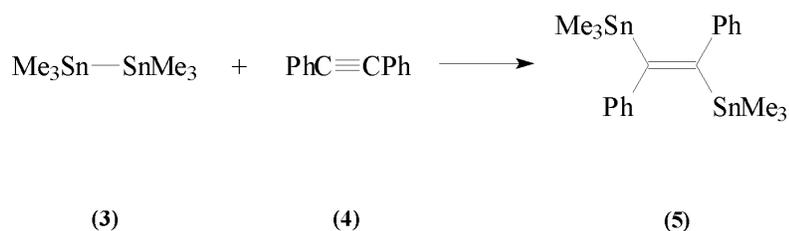
Ergebnisteil

3.1 Ringschlußsynthese von *cyclo-* $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{CH}_2)_5\text{SnMe}_2$

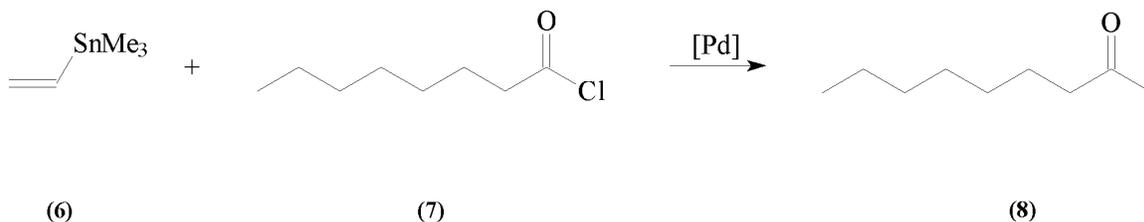
Carbocyclen, die mehrere Zinn-Ringglieder beinhalten, besitzen große präparative Bedeutung. Erste Synthesen von symmetrischen, durch Alkylbrücken verbundene Zinnorganyle wie dem *cyclo*- $[\text{Ph}_2\text{Sn}(\text{CH}_2)_4]_2$ (**1**) gelangen Davies et al. durch eine Grignard-Reaktion [90,91]. Unsymmetrische cyclische Zinnverbindungen ermöglichen es, die Ringgröße und die Anzahl der im Ring befindlichen Zinnatome zu variieren [92]. Als das erste cyclische Ringsystem mit einer Zinn-Zinn-Bindung wurde *cyclo*- $(\text{Ph}_2\text{Sn}-\text{CH}_2-\text{Ph}_2\text{Sn})_2$ (**2**) von Jurkschat *et al.* synthetisiert [93,94].



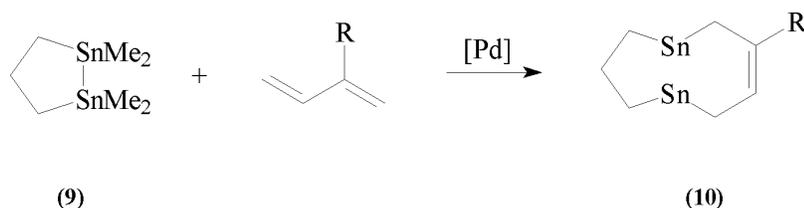
Zinnorganyle mit einer direkten Bindung zwischen den Zinnatomen besitzen die Fähigkeit, unter Einwirkung von polaren Solventien diese Bindung wieder zu lösen. Triebkraft dieser Bindungsspaltung sind sterische Effekte [95]. Auf diese Weise lassen sich Zinnorganyle an ungesättigte Verbindungen addieren [96].



So erhält man durch die Umsetzung von Hexamethyldizinn (3) mit Diphenylacetylen (4) die Vinylzinnverbindung (5). Für den Chemiker besitzen Vinylzinnverbindungen große präparative Bedeutung, da sie bei regioselektiver Reaktionsführung einen nützlichen Baustein in der organischen Synthese bereitstellen [97]. Sie finden Anwendung in der Synthese als Vinylanionide. So ist unter Umsetzung des Vinylanionids (6) mit einem Säurechlorid (7) unter Palladiumkatalyse beispielsweise das Vinylketon (8) zugänglich [98].

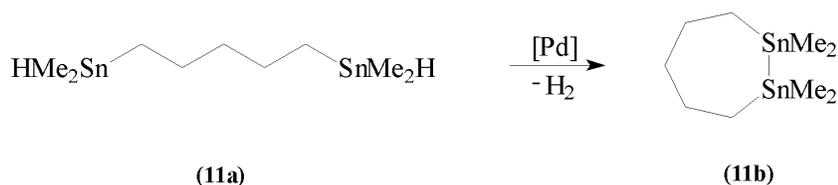


Darüber hinaus kann die cyclische Dizinnverbindung (9) durch palladiumkatalysierte Reaktion mit 1,3-Dienen unter Ringerweiterung zu Verbindungen (10) führen [99].



Die Synthese von cyclischen Dizinnorganylanen mit einer Zinn-Zinn-Bindung im Ring kann mittels Wurtz-Kupplung, Grignard-Reaktion oder einer palladiumkatalysierten Kupplungsreaktion erfolgen [97, 100, 101].

Im Gegensatz zu einer Wurtz-Kupplung und einer Grignard-Reaktion gelingt die palladiumkatalysierte Synthese von *cyclo*-1,2-Bis(dimethylstannyl)pentan *cyclo*-Me₂Sn(CH₂)₅SnMe₂ (**11b**) ausgehend von α,ω -Bis(hydridodimethylstannyl)pentan HMe₂Sn(CH₂)₅SnMe₂H (**11a**) unter Freisetzung von Wasserstoff [102]. Dieser Teil der Arbeit beschäftigt sich mit dem Mechanismus und der Triebkraft der Cyclisierungsreaktion. Es soll geklärt werden, wie und über welche Zwischenschritte die Cyclisierung abläuft und welchen Einfluß der Palladiumkatalysator ausübt.



Die Untersuchung der Cyclisierung von HMe₂Sn(CH₂)₅SnMe₂H (**11a**) wird an Hand von Grenzorbitalen durchgeführt. Grenzorbitale sind aufgrund der Verwendung des Übergangsmetallkatalysators besonders geeignet, die Übertragung von Elektronendichte eines reaktiven Teilchens auf ein anders zu beschreiben. Pericyclische Reaktionen nach Woodward und Hoffmann [103] sind in der Literatur mit Hilfe ihrer Grenzorbitale gut untersucht worden. Bei pericyclischen Reaktionen besitzen die Grenzorbitale Bedeutung, da Elektronendichte aus dem HOMO eines Reaktionspartners in das LUMO des zweiten übertragen wird [104].

Houk *et al.* haben zur Untersuchung pericyclischer Reaktionen Methoden mit Elektronenkorrelation verwendet [105, 106]. Aus diesem Grund werden alle Berechnungen in diesem Abschnitt unter Verwendung von Beckes dreiparametrischer Dichtefunktional-Methode mit Lee-Yang-Parrs Korrelationsfunktionalen ausgeführt [21, 23]. Weiterhin wird für Zinn der relativistische Los Alamos-Basissatz von Hay und Wadt [11, 107–109] sowie für Wasserstoff, Kohlenstoff und Sauerstoff der Double- ζ -Basissatz von Dunning und Hay [110] verwendet.

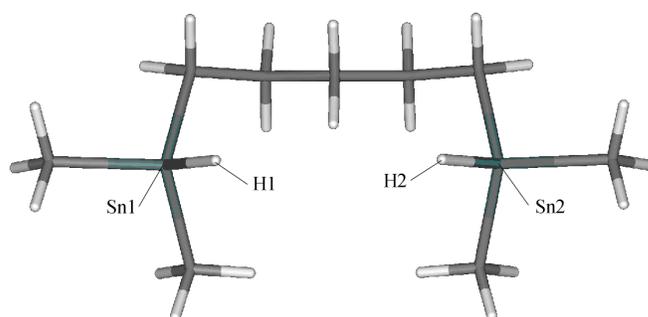


Abbildung 3.1: Optimierte Struktur der reaktiven Konformation des HMe₂Sn(CH₂)₅SnMe₂H (**11a**).

Vorversuche am HMe₂Sn(CH₂)₅SnMe₂H (**11a**) mittels semiempirischer Verfahren und *ab initio* Methoden ergeben optimierte Strukturen in verschiedenen Konformationen. Die Konformation in Abb. 3.1 zeigt dabei gute Voraussetzungen, um einen Ringschluß durchzuführen. In dieser reaktiven Konformation sind die Abstände der Zinnatome mit $r(\text{Sn1-Sn2}) = 6,03 \text{ \AA}$ und die der reaktiven Protonen mit $r(\text{H1-H2}) = 4,09 \text{ \AA}$ ungewöhnlich hoch. Eine direkte Reaktion erscheint unter diesen Bedingungen sehr schwierig, weshalb die Anwesenheit des Übergangsmetallkatalysators notwendig ist.

3.1.1 Grenzorbitale

Die optimierte Struktur der reaktiven Konformation des HMe₂Sn(CH₂)₅SnMe₂H (**11a**) besitzt ein LUMO (44), welches eine bindende Wechselwirkung zwischen den beiden Zinnatomen aufweist (vergl. Tabelle 3.1).

Basisfunktion	c_i	
	χ_i	
	Sn1	Sn2
1s	-0,00357	-0,00357
2s	-0,02348	-0,02348
3px	0,07573	-0,07573
3py	0,02933	0,02933
3pz	-0,10961	-0,10961
4px	0,66855	-0,66855
4py	0,26855	0,26855
4pz	-0,66058	-0,66058
	H1	H2
1s	0,00854	0,00854
2s	0,00856	0,00856

Tabelle 3.1: Orbitalkoeffizienten c_i des LUMO (44) von HMe₂Sn(CH₂)₅SnMe₂H⁻ (**11a**).

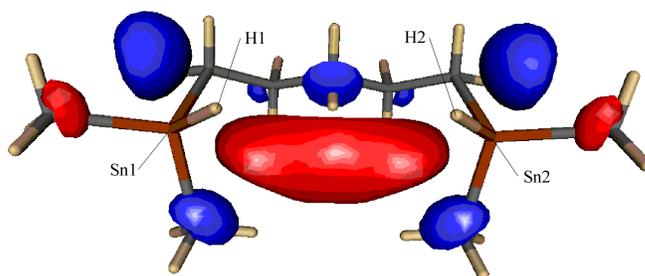


Abbildung 3.2: Isoflächendarstellung des LUMO (44) von HMe₂Sn(CH₂)₅SnMe₂H (**11a**).

Das LUMO (44) ist ein unbesetztes, d.h. virtuelles Orbital. Daher treten beim HMe₂Sn(CH₂)₅SnMe₂H (**11a**) keine bindenden Wechselwirkungen zwischen den beiden Zinnatomen auf. Durch Übertragung eines Elektrons aus dem Palladiumkatalysator ist jedoch die Ausbildung einer Bindung zwischen den beiden Zinnatomen Sn1 und Sn2 möglich. Das LUMO (44) besitzt eine für die Übertragung des Elektrons günstige orbitale Energie von $E_{\text{LUMO}(44)} = 0,02862$ a.u.

Basisfunktion	c_i	
	χ_i	
	Sn1	Sn2
1s	-0,08107	-0,08107
2s	-0,47802	-0,47802
3px	-0,06897	0,06897
3py	0,12403	0,12403
3pz	-0,00772	-0,00772
4px	-0,64290	0,64290
4py	0,77213	0,77214
4pz	-0,30995	-0,30996
	H1	H2
1s	0,02214	0,02214
2s	0,03907	0,03907

Tabelle 3.2: Orbitalkoeffizienten c_i des LUMO+1 (45) von HMe₂Sn(CH₂)₅SnMe₂H (**11a**).

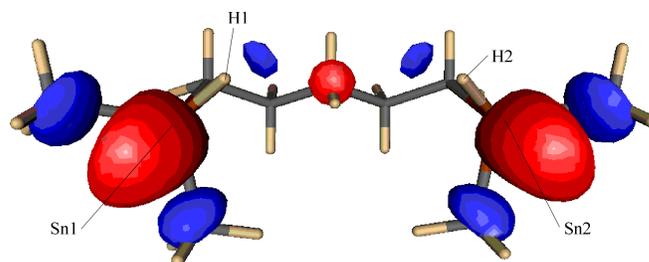


Abbildung 3.3: Isoflächendarstellung des LUMO+1 (45) von HMe₂Sn(CH₂)₅SnMe₂H (**11a**).

Die Energie des LUMO+1 (45) liegt mit $E_{\text{LUMO}(45)} = 0,04694$ a.u. um $\Delta E_i = 48,1$ kJ/mol bereits deutlich über der des LUMO (44). Beim LUMO+1 (45) können neben einer möglichen Bindung der beiden Zinnatome Sn1 und Sn2 aus Tabelle 3.2 und aus Abb. 3.3 ebenfalls geringfügige Überlappungen der Orbitale der beiden Protonen H1 und H2 festgestellt werden.

Im Folgenden kann der Einfluß des Übergangsmetallkatalysators an Hand der Übertragung eines Elektrons in das LUMO (44) ermittelt werden.

3.1.2 Elektronentransfer

Optimiert man die Struktur von HMe₂Sn(CH₂)₅SnMe₂H (**11a**) mit einer Ladung von $q = -1$ und einer Multiplizität von $S = 2$, d.h. nach Zugabe eines Elektrons, so ist in Abb. 3.4 zu erkennen, daß sich die beiden am Zinn befindlichen Protonen auf $r(\text{H1-H2}) = 0,76 \text{ \AA}$ einander annähern. Dieser Bindungsabstand liegt nur um $\Delta r = 2 \text{ pm}$ über dem Gleichgewichtsabstand im molekularen Wasserstoff von $r(\text{H-H}) = 0,74 \text{ \AA}$ [111]. Die beiden Zinnatome entfernen sich bis auf $r(\text{Sn1-Sn2}) = 6,14 \text{ \AA}$ geringfügig voneinander.

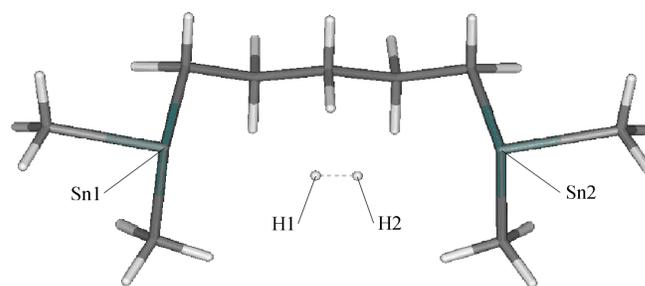


Abbildung 3.4: Optimierte Struktur des HMe₂Sn(CH₂)₅SnMe₂H⁻ nach Übertragung eines Elektrons.

Das mit einem Elektron besetzte α -HOMO (44) in Abb. 3.5 zeigt eine Bindung zwischen den beiden Wasserstoffatomen H1 und H2 auf. Darüber hinaus sind aus Abb. 3.5 und Tabelle 3.3 bindende Wechselwirkungen zwischen den beiden Zinnatomen Sn1 und Sn2 zu erkennen. Das zugehörige unbesetzte β -LUMO (44) besitzt die gleiche Struktur wie das in Abb. 3.5 dargestellte.

Das α -HOMO-1 (43) und das entsprechende β -HOMO (43) in Abb. 3.6 zeigen einen überwiegend antibindenden Charakter zwischen den beiden Zinnatomen Sn1 und Sn2 auf. Lediglich die Basisfunktionen mit px-Symmetrie verursachen eine geringfügige bindende Wechselwirkung. Dies erklärt den größer werdenden

Basisfunktion	$c_i(\alpha)$		$c_i(\beta)$	
	Sn1	Sn2	Sn1	Sn2
χ_i				
1s	0,09773	0,09773	0,10532	0,10532
2s	0,40607	0,40607	0,42828	0,42828
3px	-0,14690	0,14690	-0,13274	0,13274
3py	-0,16674	-0,16674	-0,14433	-0,14433
3pz	-0,15650	-0,15650	-0,13643	-0,13643
4px	-0,08682	0,08682	-0,09188	0,09188
4py	-0,18357	-0,18357	-0,20103	-0,20103
4pz	-0,18273	-0,18273	-0,19857	-0,19857
	H1	H2	H1	H2
1s	-0,05764	-0,05764	-0,05908	-0,05908
2s	-0,07177	-0,07177	-0,07360	-0,07360

Tabelle 3.3: Orbitalkoeffizienten c_i des besetzten α -HOMO bzw. unbesetzten β -LUMO (44) von HMe₂Sn(CH₂)₅SnMe₂H⁻.

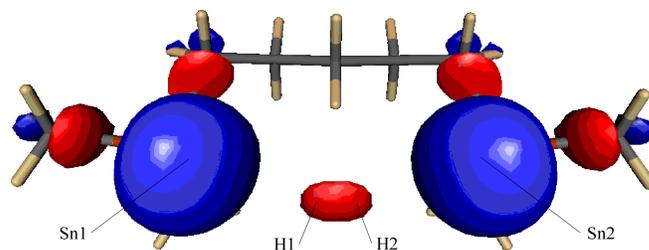


Abbildung 3.5: Isoflächendarstellung des α -HOMO (44) von HMe₂Sn(CH₂)₅SnMe₂H⁻.

Bindungsabstand $r(\text{Sn-Sn})$. Weiterhin zeigt diese Wechselwirkung, daß nicht auf direktem Wege eine Zinn-Zinn-Bindung ausgebildet werden kann. Durch Abstraktion eines Elektrons und einer erneuten Optimierung der Molekülgeometrie wird getestet, ob dann die Ausbildung einer Zinn-Zinn-Bindung möglich ist. Die Bildung eines Wasserstoffmoleküls erweist sich jedoch als reversibel. Optimierte man die Struktur aus Abb. 3.4 mit einer Ladung von $q = 0$ und einer

Basisfunktion χ_i	$c_i(\alpha)$		$c_i(\beta)$	
	Sn1	Sn2	Sn1	Sn2
1s	0,08636	-0,08636	0,09042	-0,09042
2s	0,35961	-0,35961	0,36389	-0,36389
3px	-0,14593	-0,14593	-0,13827	-0,13827
3py	-0,16489	0,16489	-0,14010	0,14010
3pz	-0,15068	0,15068	-0,12940	0,12940
4px	-0,10542	-0,10542	-0,12556	-0,12556
4py	-0,19234	0,19234	-0,20999	0,20999
4pz	-0,17116	0,17116	-0,17999	0,17999

Tabelle 3.4: Orbitalkoeffizienten c_i des α -HOMO-1 bzw. β -HOMO (43) von HMe₂Sn(CH₂)₅SnMe₂H⁻.

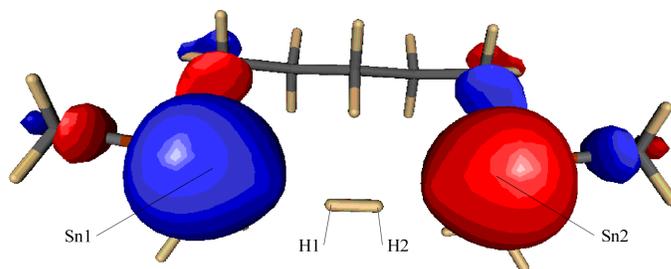


Abbildung 3.6: Isoflächendarstellung des α -HOMO-1 (43) von HMe₂Sn(CH₂)₅SnMe₂H⁻.

Multiplizität von $S = 1$ erneut, so bildet sich lediglich die Ausgangsverbindung HMe₂Sn(CH₂)₅SnMe₂H (**11a**) zurück. Die Protonen H1 und H2 werden erneut an die Zinnatome Sn1 und Sn2 gebunden. Um den weiteren Verlauf der Reaktion verfolgen zu können, muß das entstandene Wasserstoffmolekül vom Zielmolekül entfernt werden.

3.1.3 Abstraktion des Wasserstoffmoleküls

Die Entfernung des Wasserstoffmoleküls geschieht mit Hilfe des *coordinate driving*-Verfahrens. Zu diesem Zweck erhöht man den Abstand des Protons H1 systematisch vom Rest des Moleküls mit einer Schrittweite von $\Delta r = 0,1 \text{ \AA}$. Die Struktur des übrigen Systems wird bei jedem Schritt aufs neue optimiert. Bei einer Entfernung des Protons H1 vom Zinn Sn1 mit $r(\text{Sn1-H1}) = 4,70 \text{ \AA}$ und von Sn2 mit $r(\text{Sn2-H1}) = 5,27 \text{ \AA}$ erreicht man ein Minimum auf der Energiehyperfläche (vergl. Abb. 3.7).

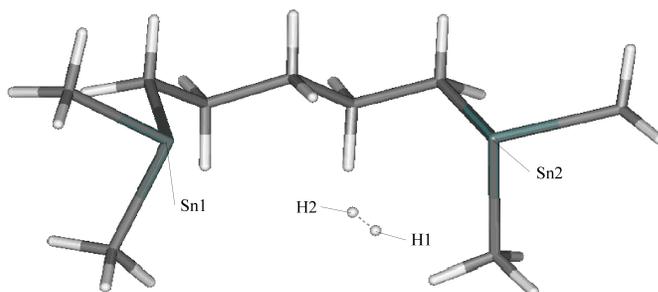


Abbildung 3.7: Gleichgewichtsabstand des Wasserstoffmoleküls zum Me₂Sn(CH₂)₅SnMe₂⁻, berechnet aus dem *coordinate driving*.

Obwohl das Proton nun nicht mehr in der Ebene einer möglichen Zinn-Zinn-Bindung liegt, kommt es nicht zu einem Ringschluß. Ursache dafür ist nun das halbbesetzte α -HOMO (44), welches eine antibindende Wechselwirkung zwischen den beiden Zinn-Atomen verursacht (vergl. Abb. 3.8).

Die Orbitale α -HOMO-1 (43) und β -LUMO (43) dagegen zeigen bindende Wechselwirkungen zwischen den beiden Zinnatomen. Offensichtlich verhindert das halbbesetzte Molekülorbital α -HOMO (44) die Annäherung der Zinnatome. Im Folgenden wird nun, ausgehend von Me₂Sn(CH₂)₅SnMe₂⁻, eine Optimierung der ungeladenen Struktur durchgeführt.

Erwartungsgemäß findet bei einer Ladung von $q = 0$ und einer Multiplizität von $S = 1$ ein Ringschluß zum *cyclo*-Me₂Sn(CH₂)₅SnMe₂ (**11b**) statt. Die Zinnatome Sn1 und Sn2 nähern sich dabei auf $r(\text{Sn1-Sn2}) = 2,85 \text{ \AA}$ an. Das HOMO (43) in

Basisfunktion χ_i	$c_i(\alpha)$		$c_i(\beta)$	
	Sn1	Sn2	Sn1	Sn2
1s	0,12073	-0,05538	-0,09983	0,10554
2s	0,50002	-0,23312	-0,40818	0,43107
3px	0,24447	0,10831	-0,16942	-0,17026
3py	0,20628	-0,08325	-0,13485	0,12570
3pz	-0,13443	0,08516	0,08935	-0,13118
4px	0,20824	0,05851	-0,14370	-0,13399
4py	0,24536	-0,09945	-0,20446	0,19463
4pz	-0,15485	0,10266	0,12763	-0,19682

Tabelle 3.5: Orbitalkoeffizienten c_i des α -HOMO bzw. β -LUMO (44) von Me₂Sn(CH₂)₅SnMe₂⁻ nach Abstraktion des Wasserstoffs.

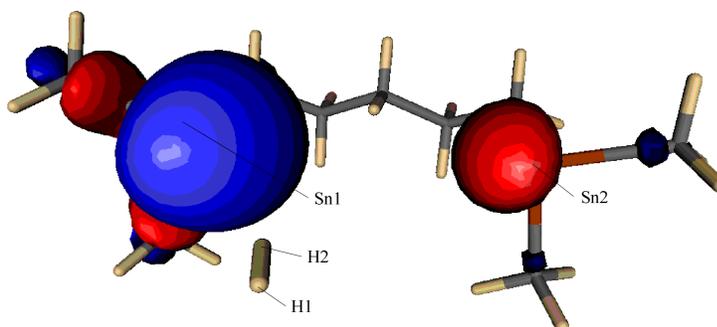


Abbildung 3.8: Isoflächendarstellung des α -HOMO (44) von Me₂Sn(CH₂)₅SnMe₂⁻ nach Abstraktion des Wasserstoffmoleküls.

Abb. 3.10 beim *cyclo*-Me₂Sn(CH₂)₅SnMe₂ zeigt eine Bindung zwischen dem Sn1 und dem Sn2.

3.1.4 Diskussion

Voraussetzung für eine erfolgreiche Cyclisierungsreaktion des HMe₂Sn(CH₂)₅SnMe₂H (**11a**) ist der Übergang in eine reaktive Konformation. In dieser reaktiven Konformation lassen bereits die beiden unbesetzten

Basisfunktion χ_i	$c_i(\alpha)$		$c_i(\beta)$	
	Sn1	Sn2	Sn1	Sn2
1s	0,12073	-0,05538	-0,09983	0,10554
2s	0,50002	-0,23312	-0,40818	0,43107
3px	0,24447	0,10831	-0,16942	-0,17026
3py	0,20628	-0,08325	-0,13485	0,12570
3pz	-0,13443	0,08516	0,08935	-0,13118
4px	0,20824	0,05851	-0,14370	-0,13399
4py	0,24536	-0,09945	-0,20446	0,19463
4pz	-0,15485	0,10266	0,12763	-0,19682

Tabelle 3.6: Orbitalkoeffizienten c_i des α -HOMO-1 (43) bzw. β -HOMO (43) von Me₂Sn(CH₂)₅SnMe₂⁻ nach Abstraktion des Wasserstoffs.

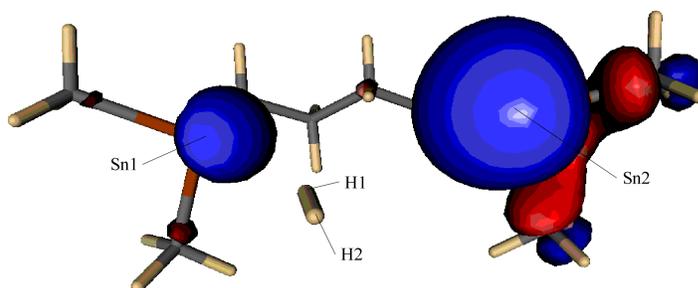


Abbildung 3.9: Isoflächendarstellung des α -HOMO-1 (44) von Me₂Sn(CH₂)₅SnMe₂⁻ nach Abstraktion des Wasserstoffmoleküls.

Orbitale LUMO (44) und LUMO+1 (45) vermuten, daß bei einer Übertragung von Elektronendichte die Cyclisierung begünstigt wird. Bei den beiden Molekülorbitalen LUMO (44) und LUMO+1 (45) handelt es sich jedoch um virtuelle Orbitale. Da diese Orbitale nicht besetzt sind, sind ihre orbitalen Energien E_i nicht mit der gleichen Exaktheit bestimmbar, wie es bei besetzten Orbitalen der Fall ist.

Daß die alleinige Betrachtung der Grenzorbitale in diesem Fall nicht ausreicht, wird deutlich, wenn man die Gleichgewichtsstruktur des geladenen

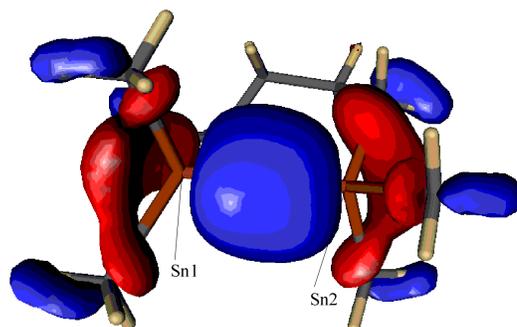


Abbildung 3.10: Isoflächendarstellung des HOMO (44) von *cyclo*-Me₂Sn(CH₂)₅SnMe₂ (**11b**) nach Übergang eines Elektrons auf des Katalysator.

Basisfunktion χ_i	c_i	
	Sn1	Sn2
1s	0,03656	0,03481
2s	0,19803	0,18499
3px	-0,20238	0,27797
3py	0,25907	-0,18262
3pz	-0,02054	0,00345
4px	-0,08568	0,12310
4py	0,11603	-0,05958
4pz	-0,01961	0,01261

Tabelle 3.7: Orbitalkoeffizienten c_i des HOMO (43) von *cyclo*-Me₂Sn(CH₂)₅SnMe₂ (**11b**) nach Übergang eines Elektrons auf den Katalysator.

HMe₂Sn(CH₂)₅SnMe₂H⁻ berechnet. Entgegen der Erwartung wird das Elektron in das LUMO+1 (45) übertragen, obwohl es um $\Delta E_i = 48,1$ kJ/mol ungünstiger ist als das LUMO (44). Eine Übertragung von Elektronendichte findet in das LUMO+1 (45) statt, da sich an Stelle einer erwarteten Zinn-Zinn-Bindung ein Wasserstoffmolekül mit einer Bindung zwischen den beiden Protonen H1 und H2 ausbildet. Diese bindende Wechselwirkung ist aber lediglich im LUMO+1 (45) des HMe₂Sn(CH₂)₅SnMe₂H (**11a**) zu finden.

Der weitere Verlauf der Reaktion wird von der Ausbildung des Wasserstoffmoleküls bestimmt. Zu einer Zinn-Zinn-Bindung kann es durch das nun halbbesetzte α -HOMO (44) alleine nicht kommen. Das voll besetzte α -HOMO-1 (43) bzw. β -HOMO (43) zeigt eine Antibindung zwischen den beiden Zinnatomen auf. Weiterhin befindet sich das gebildete Wasserstoffmolekül noch in einer möglichen Bindungsebene.

Da man bei einer Abstraktion des Elektrons die Ausgangsverbindung HMe₂Sn(CH₂)₅SnMe₂H (**11a**) erhält, muß das entstandene Wasserstoffmolekül zunächst aus der Zinn-Zinn-Bindungsebene entfernt werden. Bei einem Abstand von $r \approx 5 \text{ \AA}$ erreicht man ein Minimum auf der Energiehyperfläche. Aber auch hier bleibt die offenkettige Struktur des Me₂Sn(CH₂)₅SnMe₂⁻ erhalten.

Der Bindungsabstand im Wasserstoffmolekül weicht nur geringfügig vom Gleichgewichtsabstand ab. Daher kann man davon ausgehen, daß die negative Ladung auf dem restlichen Molekül Me₂Sn(CH₂)₅SnMe₂⁻ verbleibt. Dort verhindert die negative Ladung durch Besetzung eines antibindenden Orbitals die Ausbildung einer Zinn-Zinn-Bindung. Auch die Abstraktion des Wasserstoffmoleküls aus der Ebene einer möglichen Bindung heraus alleine bewirkt schließlich noch keine Cyclisierung. Das α -HOMO (44) des offenkettigen Me₂Sn(CH₂)₅SnMe₂⁻ zeigt noch immer eine antibindende Wechselwirkung. Erwartungsgemäß führt erst die Abstraktion dieses Elektrons zu einer Bindung. Das vollbesetzte HOMO (43) des nun erhaltenen *cyclo*-Me₂Sn(CH₂)₅SnMe₂ (**11b**) zeigt dabei eine Bindung zwischen den beiden Zinnatomen im Ring auf.

Triebkraft der Reaktion ist nach Übertragung eines Elektrons vom Übergangsmetallkatalysator somit die Bildung und die darauffolgende Abstraktion eines Wasserstoffmoleküls. Erst wenn das Wasserstoffmolekül sich ausreichend weit vom Me₂Sn(CH₂)₅SnMe₂⁻ entfernt hat, kann durch einen Übergang des Elektrons auf den Katalysator ein Ringschluß erfolgen.

3.2 Untersuchung der Bindungsverhältnisse in Organostannanen

Die Stille-Reaktion hat in der Zeit seit ihrer ersten Veröffentlichung einen unvorhersehbaren Erfolg nach sich gezogen. Aufgrund ihrer Eigenschaft, die direkte Knüpfung einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung zu ermöglichen, wurden in einem Zeitraum von nur 17 Jahren seit ihrer Entdeckung mehr als 4300 spezifische Reaktionen in über 850 Veröffentlichungen vorgestellt [112]. Übergangsmetalle wie Nickel oder Palladium können Kupplungsreaktionen von Organometallverbindungen mit organischen Halogeniden katalysieren. Die Stille-Reaktion ist leicht auszuführen, kommt mit geringen Katalysatormengen aus und gestattet das Vorhandensein einer ganzen Anzahl funktioneller Gruppen, so daß ein zwischenzeitlicher Schutz entfällt. Die verwendeten Organozinnverbindungen sind vielseitig, auf verschiedenen Wegen zugänglich und können die unterschiedlichsten funktionellen Gruppen beinhalten. Darüber hinaus sind die Edukte gut handhabbar und nicht sonderlich empfindlich gegen Sauerstoff und Feuchtigkeit [113,114]. Die Stille-Reaktion läuft nach folgendem Schema ab:



Die Abgangsgruppe X besteht bei dieser Reaktion aus einem Halogenid oder einem Trifluormethylsulfonat. Als Katalysator finden Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ und Benzylbis(triphenylphosphin)chloropalladium(II) $\text{BnPdCl}(\text{PPh}_3)_2$ Verwendung. Zu den Gruppen, die übertragen werden können, gehören Alkyl-, Alkenyl-, Aryl- und Alkynylreste, wobei die Reaktivität der organischen Reste in dieser Reihenfolge zunimmt. Ungesättigte Gruppen können so im Normalfall selektiv übertragen werden. Heute werden in der Synthese unsymmetrische Organozinnverbindungen mit drei einfachen Alkylresten wie Methyl oder Butyl und einer vierten übertragbaren Gruppe eingesetzt [113]. Das bei der Reaktion erhaltene

Nebenprodukt R_3SnX ist aber in einigen Fällen immer noch reaktiv. So kann R_3SnX in einer weiteren katalytischen Kupplung einen Alkylrest R abgeben und so zur Entstehung von unerwünschten Nebenprodukten $R-R''$ führen:



Die Bildung von doppelt halogenierten Zinnorganyle wird zur Zeit der Erstellung dieser Dissertation im Arbeitskreis von Prof. Dr. T.N. Mitchell an der Universität Dortmund untersucht [102]. Die Wirkung von Solvatationseffekten auf die Bildung und auf die Struktur dieser Verbindungen wird in diesem Zusammenhang bewertet. Auf diese Weise hofft man, Aussagen über die Stabilität der Nebenprodukte, über die Energetik der Bildungsreaktion und damit über die Triebkräfte der Nebenreaktion machen zu können. Die Energetik der penta- und hexakoordinierten Zinnorganyle wird durch die Koordination an das Solvens *N*-Methylpyrrolidon-2 (im folgenden NMP) stark beeinflusst. Die Strukturen und Bindungsverhältnisse sind von Bedeutung, da diese Nebenprodukte in nukleophilen Lösungsmitteln wie NMP bevorzugt in hochkoordinierter Form vorliegen. Die Wahl des Lösungsmittels kann auf diese Weise die Entstehung von Nebenprodukten beeinflussen.

Im Arbeitskreis von Prof. Dr. T.N. Mitchell sind das 1:1 Addukt Dibromdimethyl(*N*-methylpyrrolidin-2-on-*O*)zinn $Br_2Me_2Sn \cdot NMP$ (**12**) und die 1:2 Addukte *cis*-Dibrom-*trans*-dimethyl-*cis*-bis(*N*-methylpyrrolidin-2-on-*O*)zinn(IV) $Br_2Me_2Sn \cdot 2 NMP$ (**13**), *cis*-Diiod-*trans*-dimethyl-*cis*-bis(*N*-methylpyrrolidin-2-on-*O*)zinn(IV) $I_2Me_2Sn \cdot 2 NMP$ (**14**) und *cis*-Dichlor-*trans*-dimethyl-*cis*-bis(*N*-methylpyrrolidin-2-on-*O*)zinn(IV) $Cl_2Me_2Sn \cdot 2 NMP$ (**15**) solcher dihalogenierten Zinnorganyle synthetisiert und mittels Röntgenstrukturuntersuchungen charakterisiert worden [115,116] (vergl. Abb. 3.11).

Aber auch über ihre Rolle als unerwünschte Nebenprodukte der Stille-Reaktion hinaus sind die untersuchten hypervalenten Verbindungen (**12**) bis (**15**) von Interesse. So zeigen die untersuchten Strukturen auf, inwieweit Lösungsmittel die

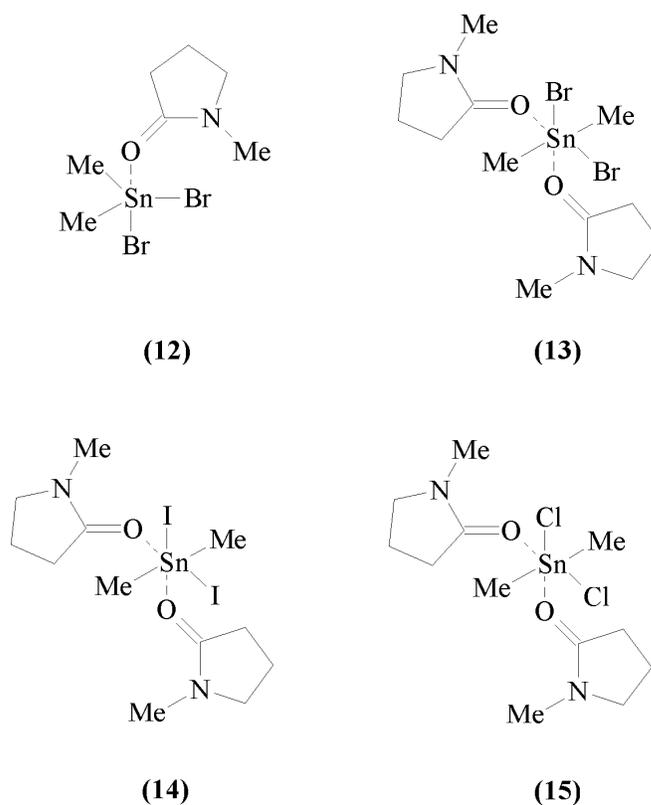


Abbildung 3.11: Mit NMP komplexierte Dimethylzinnhalogenide

Reaktivitäten und Selektivitäten von halogenierten Zinnorganyle beeinflusst werden können. Strukturuntersuchungen von solvatisierten halogenierten Zinnorganyle sind mit zahlreichen Lösungsmitteln von Tanaka und Okawa [117], von Penfold et al. [118], von Aslanov et al. [119] und von Aubke et al. [120] über viele Jahre hinweg durchgeführt worden. Gopinathan und Jug haben festgestellt, daß Atome oder Moleküle, die an ein Zentralatom hypervalent gebunden werden, existierende Bindungen schwächen und die Reaktivität von chemischen Verbindungen stark beeinflussen können [121, 122]. Da die Reaktivität von Molekülen direkt von der Valenz der reaktiven Atome abhängig ist, sind Populationsanalysen in der Quantenchemie ein geeignetes Mittel, um die Reaktivität von hypervalenten Verbindungen zu untersuchen [123].

Die hier betrachteten Zinnorganyle sind von besonderer Bedeutung, da sie sowohl Aufschluß über Reaktivitäten von Mehrzentrenbindungen als auch über den Verlauf der präparativ wichtigen Stille-Reaktion geben können. In dieser Arbeit

werden die Bindungsstrukturen der pentakoordinierten und hexakoordinierten Verbindungen (12) bis (15) mittels der NBO-Populationsanalyse [124] untersucht.

3.2.1 Verifikation der NBO-Methodik

Um die Anwendbarkeit der NBO-Methodik zur Bestimmung der Verhältnisse in Mehrzentrenbindungen in hypervalenten Molekülen zu verifizieren, wurden Testrechnungen an dem „klassischen“ hypervalenten Molekül XeF_2 durchgeführt. Bei den Rechnungen kommen die Hartree-Fock sowie Beckes dreiparametrischer DFT-Methode mit Lee-Yang-Parrs Korrelationsfunktionalen [21, 23] als Quellen für die Dichtematrix der NBO-Populationsanalyse zum Einsatz. Elektronenkorrelationen werden darüberhinaus mit der MP2-, der CIS- und der CI-Methode untersucht. Als Basissatz wird der Double- ζ -Basissatz von Dunning und Hay [110] für Wasserstoff, Kohlenstoff und Chlor sowie der relativistische Stuttgarter Basissatz von Dolg *et al.* für Zinn, Brom und Iod [12] verwendet. Im ersten Schritt wird jeweils eine Geometrieoptimierung des Beispielmoleküls durchgeführt, im zweiten eine Populationsanalyse nach der NBO-Methode.

3.2.1.1 Vergleich der Strukturen aus der Geometrieoptimierung

Für eine qualitative Einschätzung der Methoden wird ein Vergleich der Bindungslängen und Winkel der Xenondifluorid-Struktur mit experimentellen Daten aus der Gasphase und der Kristallstruktur vorgenommen. Eine Auflistung der experimentellen bzw. berechneten Bindungswinkel $\alpha(\text{F-Xe-F})$ und Bindungsabstände $r(\text{Xe-F})$ sowie die Beträge der Abweichungen von der Gasphasen- $\Delta r^g(\text{Xe-F})$ und Röntgenstruktur $\Delta r^c(\text{Xe-F})$ [42] ist in Tabelle 3.8 aufgeführt.

Die berechneten Bindungswinkel $\alpha(\text{F-Xe-F})$ aller Methoden befinden sich in Übereinstimmung mit den experimentellen Daten. Die Bindungslängen $r(\text{Xe-F})$ nach

Methode	$\frac{a(\text{F-Xe-F})}{\text{Grad}}$	$\frac{r(\text{Xe-F})}{\text{Å}}$	$\frac{\Delta r^{\text{E}}(\text{Xe-F})}{\text{Å}}$	$\frac{\Delta r^{\text{C}}(\text{Xe-F})}{\text{Å}}$
Kristallstruktur [42]	180,0	2,000		
Gasphase [42]	180,0	1,977		
Hartree-Fock	180,0	1,969	0,008	0,031
B3Lyp	180,0	2,038	0,061	0,038
MP2	180,0	2,046	0,069	0,046
CIS	180,0	2,228	0,251	0,228
CI	180,0	2,010	0,033	0,010

Tabelle 3.8: Vergleich der berechneten Strukturdaten mit experimentellen Ergebnissen.

der Hartree-Fock-Methode liegen unterhalb der Werte der Kristallstruktur und der Gasphase. Die Stärke der Bindung wird von dieser Methode überschätzt. Die Ergebnisse der Methoden mit Elektronenkorrelation liegen oberhalb der experimentellen Daten und unterschätzen die Wechselwirkung zwischen Xenon und den Fluoratomen. Die Bindungsabstände $r(\text{Xe-F})$ der CI- und der Hartree-Fock-Methode zeigen die besten Übereinstimmungen mit den experimentellen Daten.

3.2.1.2 Natürliche Atomorbitale

Die Ergebnisse der Populationsanalyse zur Bestimmung der natürlichen Atomorbitale sind in Tabelle 3.9 wiedergegeben. In Tabelle 3.10 finden sich die Partialladungen und in Tabelle 3.11 die Elektronenkonfigurationen. Die Populationsanalyse zeigt die Äquivalenz beider Fluoratome. Die für die Hartree-Fock und die Dichtefunktionalmethode angegebenen orbitalen Energien E_i beider Fluoratome sind jeweils identisch*.

*Orbitale Energien stehen bei den übrigen Korrelationsmethoden in der verwendeten Version von *GAUSSIAN* [3] nicht zur Verfügung.

Orbitale	Hartree-Fock		B3Lyp		MP2	CIS	CI
	n_i	$\frac{E_i}{\text{a.u.}}$	n_i	$\frac{E_i}{\text{a.u.}}$	n_i	n_i	n_i
Xenon							
5s	1,99232	-1,06797	1,99819	-0,86616	1,97566	1,99776	1,97507
5p _x	1,99864	-0,54964	1,99895	-0,41704	1,96467	1,54882	1,96983
5p _y	1,99864	-0,54964	1,99895	-0,41704	1,96467	1,99970	1,96983
5p _z	0,62278	-0,25357	0,81033	-0,34169	0,83381	1,32985	0,73963
5d _{xy}	0,00631	0,50904	0,00000	0,16511	0,01496	0,00002	0,01244
5d _{xz}	0,00631	0,50904	0,01421	0,25698	0,02493	0,01021	0,01968
5d _{z²}	0,00098	1,44482	0,01377	0,56214	0,02914	0,01910	0,03419
Fluor							
1s	1,99999	-26,12262	1,99999	-24,53876	1,99994	2,00000	1,99995
2s	1,96429	-1,63803	1,97627	-1,24792	1,96713	1,99139	1,96377
2p _x	1,99572	-0,63095	1,99144	-0,39738	1,97016	1,72067	1,97953
2p _y	1,99572	-0,63095	1,99144	-0,39738	1,97016	1,99741	1,97953
2p _z	1,69830	-0,53432	1,60018	-0,39063	1,57809	1,82742	1,62983

Tabelle 3.9: Vergleich der Besetzung n_i mit Elektronen und der Energie E_i der natürlichen Atomorbitale nach verschiedenen Methoden mit und ohne Korrelation.

	q_n				
	Hartree-Fock	B3Lyp	MP2	CIS	CI
Xe	1,32	1,12	1,10	1,08	1,18
F1	-0,66	-0,56	-0,55	-0,54	-0,59
F2	-0,66	-0,56	-0,55	-0,54	-0,59

Tabelle 3.10: Vergleich der natürlichen Ladungen q_n der Atome in XeF₂ nach den einzelnen Methoden.

Aus Tabelle 3.9 wird ersichtlich, daß die Besetzungen aus der Dichtematrix nach der Hartree-Fock-Rechnung und den Methoden mit Elektronenkorrelation im Wesentlichen übereinstimmen. Eine Wechselwirkung zwischen Xenon und den beiden äquivalent gebundenen Fluoratomen ist durch den Übergang von $\Delta\delta = 1,26$ Elektronen (CI) aus dem $5p_z$ -Orbital des Xenons in das $2p_z$ -Orbital des Fluors zu erkennen. Der Übergang an Elektronendichte ist auch bei den natürlichen Partialladungen zu erkennen (vergl. Tabelle 3.10), wobei beide Fluoratome äquivalent sind.

Ein Vergleich der Hartree-Fock- und der Dichtefunktional-Methode mit den Ergebnissen der CI-Methode zeigt, daß die Besetzung der $5s$, $5p_x$ und $5p_y$ -Orbitale überbewertet sind. Angeregte Zustände lassen sich mit diesen Methoden nur schlecht beschreiben. Die Unterschiede zwischen der Besetzung des $5d_{z^2}$ -Orbitals nach der Hartree-Fock- und nach der CI-Methode sind signifikant. Die an das $2p_z$ -Orbital des Fluors übertragene Elektronendichte durch das $5p_z$ ist bei der HF-Methode größer und nach B3Lyp und MP2 kleiner im Vergleich zur CI-Methode. Dies ist auch an den Partialladungen zu erkennen. Die CIS-Methode zeigt einen nur geringen Übergang $5p_z \rightarrow 2p_z$. Hier tritt eine starke Wechselwirkung zwischen $5p_x$ und $2p_x$ auf, welche sich weder durch die anderen Berechnungen noch durch eines der Bindungsmodelle aus Abschnitt 2.4 erklären läßt.

Für eine Mehrzentrenbindung $2p_z-5p_z-2p_z$ stehen nach der CI-Rechnung $n_i = 1,26$ Elektronen zur Verfügung. Neben dieser Wechselwirkung enthalten die $5d$ - und $6p$ -Orbitale des Xenons eine beachtliche Dichte von $n_i = 0,20$ Elektronen. An der Elektronenkonfiguration ist eine Mitwirkung von $6s$, $4f$ und $6d$ -Orbitalen erkennbar, die allerdings mit einer Dichte von $n_i = 0,04$ Elektronen einen nur geringen Teil der Bindung ausmachen. Die MP2-Methode ist als einzige andere Methode in der Lage, mit $n_i = 0,11$ Elektronen eine Beteiligung von $5d$ -Orbitalen und eine Besetzung von $n_i = 0,06$ für die $6s$, $4f$, $6p$ und $6d$ -Orbitale vorauszusagen. Bei allen anderen Methoden ist keine relevante Beteiligung von $5d$ - oder $6p$ -Orbitalen zu erkennen. Auch bei den Fluoratomen ist bei den CI- und MP2-

	Hartree-Fock	B3Lyp	MP2	CIS	CI
Xe	[Kr] 5s ^{1,99} 5p ^{4,62} 4f ^{0,01} 5d ^{0,04} 6p ^{0,01} 8s ^{0,01}	[Kr] 5s ^{2,00} 5p ^{4,51} 5d ^{0,04} 6p ^{0,01} 8s ^{0,01}	[Kr] 5s ^{1,98} 5p ^{4,76} 6s ^{0,01} 4f ^{0,02} 5d ^{0,11} 6p ^{0,02} 6d ^{0,01}	[Kr] 5s ^{2,00} 5p ^{4,88} 5d ^{0,03} 6p ^{0,01}	[Kr] 5s ^{1,98} 5p ^{4,68} 6s ^{0,01} 4f ^{0,02} 5d ^{0,10} 6p ^{0,10} 6d ^{0,01}
F-1	[He] 2s ^{1,96} 2p ^{5,59}	[He] 2s ^{1,98} 2p ^{5,55}	[He] 2s ^{1,97} 2p ^{5,52} 3s ^{0,01} 3p ^{0,05}	[He] 2s ^{1,99} 2p ^{5,55}	[He] 2s ^{1,96} 2p ^{5,59} 3s ^{0,01} 3p ^{0,03}
F-2	[He] 2s ^{1,96} 2p ^{5,59}	[He] 2s ^{1,98} 2p ^{5,55}	[He] 2s ^{1,97} 2p ^{5,52} 3s ^{0,01} 3p ^{0,05}	[He] 2s ^{1,99} 2p ^{5,55}	[He] 2s ^{1,96} 2p ^{5,59} 3s ^{0,01} 3p ^{0,03}

Tabelle 3.11: Elektronenkonfigurationen des Xenons und der Fluoratome nach den Näherungsverfahren.

Methoden eine Beteiligung von angeregten Zuständen an der Bindung erkennbar. Die CI-Methode sagt eine Übertragung von jeweils $n_i = 0,04$ Elektronen, die MP2-Methode von jeweils $n_i = 0,06$ Elektronen in die 3s- und 3p-Orbitale der Fluoratome voraus. Bei der Besetzung von angeregten Zuständen des Xenons kommt es bei den Hartree-Fock und B3Lyp-Methoden zu einem Artefakt. Anstelle einer Beteiligung von 6s-Orbitalen wird von diesen Methoden die Beteiligung von energetisch ungünstigen 8s-Zuständen vorhergesagt, welche bei den übrigen Methoden mit Elektronenkorrelation nicht beobachtet werden kann.

3.2.1.3 Lokalisierte Bindungen

Die CIS-Methode versagt bei der Berechnung von lokalisierten Bindungsorbitalen. Es ergeben sich Besetzungen von $n_i > 2$ Elektronen, die dem Pauli-Prinzip widersprechen. Alle übrigen Rechnungen ergeben eine einzelne Xenon-Fluor Bindung, bei der das andere Fluoratom über vier freie Elektronenpaare (LP) verfügt. Die Hybridisierungen der NBO-Analyse findet man in Tabelle 3.12. Dabei werden im folgenden die Besetzungen der Atomorbitale anteilig wiedergegeben. Die Besetzungen n_i und Energien E_i der lokalisierten Orbitale sind in Tabelle 3.13 aufgeführt.

	B3Lyp	Hartree-Fock	MP2	CI
$\sigma(\text{Xe-F1})$	Xe: $8s^{0,01} 5p_z^{0,98} 5d_{z^2}^{0,01}$ F: $2s^{0,05} 2p_z^{0,95}$	$8s^{0,01} 5p_z^{0,96} 5d_{z^2}^{0,03}$ $2s^{0,10} 2p_z^{0,90}$	$5p_z^{1,00}$ $2s^{0,05} 2p_z^{0,95}$	$5p_z^{0,97} 5d_{z^2}^{0,02}$ $2s^{0,07} 2p_z^{0,93}$
LP1(Xe)	$5p_x^{1,00}$	$5p_x^{1,00}$	$5p_x^{1,00}$	$5p_x^{1,00}$
LP2(Xe)	$5p_y^{1,00}$	$5p_y^{1,00}$	$5p_y^{1,00}$	$5p_y^{1,00}$
LP3(Xe)	$5s^{1,00}$	$5s^{1,00}$	$5s^{1,00}$	$5s^{1,00}$
LP1(F1)	$2s^{0,95} 2p_z^{0,05}$	$2s^{0,90} 2p_z^{0,10}$	$2s^{0,95} 2p_z^{0,05}$	$2s^{0,93} 2p_z^{0,07}$
LP2(F1)	$2p_x^{1,00}$	$2p_x^{1,00}$	$2p_x^{1,00}$	$2p_x^{1,00}$
LP3(F1)	$2p_y^{1,00}$	$2p_y^{1,00}$	$2p_y^{1,00}$	$2p_y^{1,00}$
LP1(F2)	$2s^{0,95} 2p_z^{0,05}$	$2s^{0,90} 2p_z^{0,10}$	$2s^{0,95} 2p_z^{0,05}$	$2s^{0,93} 2p_z^{0,07}$
LP2(F2)	$2p_x^{1,00}$	$2p_x^{1,00}$	$2p_x^{1,00}$	$2p_x^{1,00}$
LP3(F2)	$2p_y^{1,00}$	$2p_y^{1,00}$	$2p_y^{1,00}$	$2p_y^{1,00}$
LP4(F2)	$2s^{0,05} 2p_z^{0,95}$	$2s^{0,10} 2p_z^{0,90}$	$2s^{0,05} 2p_z^{0,95}$	$2s^{0,07} 2p_z^{0,93}$
Ry1(Xe)	$8s^{0,37} 5p_z^{0,02} 5d_{z^2}^{0,62}$	$8s^{0,31} 5p_z^{0,04} 5d_{z^2}^{0,65}$	$6s^{0,20} 5p_z^{0,02} 5d_{z^2}^{0,79}$	$6s^{0,20} 5p_z^{0,03} 5d_{z^2}^{0,77}$
Ry2(Xe)	$5d_{yz}^{1,00}$	$5d_{yz}^{1,00}$	$5d_{yz}^{1,00}$	$5d_{yz}^{1,00}$
Ry3(Xe)	$5d_{xz}^{1,00}$	$5d_{xz}^{1,00}$	$5d_{xz}^{1,00}$	$5d_{xz}^{1,00}$
Ry4(Xe)	$8s^{0,59} 5d_{z^2}^{0,41}$	$8s^{0,75} 5d_{z^2}^{0,25}$	$6s^{0,82} 5d_{z^2}^{0,18}$	$6s^{0,81} 5d_{z^2}^{0,19}$

Tabelle 3.12: Elektronenkonfigurationen der Bindungen und freien Elektronenpaare in Xenondifluorid nach angewandten Methoden. Die Hybridisierungen der Atomorbitale sind dabei anteilig wiedergegeben.

Obwohl das Xenon nur eine kovalente Bindung zu den Fluoratomen ausbildet, ist an Hand der CI-Rechnung zu erkennen, daß die Hybridisierung beider Fluoratome identisch ist. Die Hybridisierung LP4(F2) ist mit $2s^{0,07} 2p_z^{0,93}$ identisch mit der des $\sigma(\text{Xe-F1})$ auf Seiten des Fluors. Zusammengenommen mit dem $\sigma^*(\text{Xe-F1})$ beträgt die Besetzung $n_i = 1,9683$ Elektronen. Diese Besetzung entspricht der des $\sigma(\text{Xe-F1})$ mit $\delta = 1,9680$ Elektronen. Darüber hinaus sind sowohl die Besetzungen als auch die orbitalen Energien der übrigen freien Elektronenpaare der Fluor-

	B3Lyp		Hartree-Fock		MP2	CI
	n_i	$\frac{E_i}{\text{a.u.}}$	n_i	$\frac{E_i}{\text{a.u.}}$	n_i	n_i
$\sigma(\text{Xe-F1})$	1,99959	-0,59047	1,99920	-0,85823	1,95936	1,96800
$\sigma^*(\text{Xe-F1})$	0,38349	-0,16438	0,27795	0,02801	0,42471	0,36527
LP1(Xe)	1,99998	-0,41776	1,99970	-0,55062	1,96589	1,97106
LP2(Xe)	1,99998	-0,41176	1,99970	-0,55062	1,96589	1,97106
LP3(Xe)	1,99970	-0,86631	1,99808	-1,06970	1,97775	1,97853
LP1(F1)	1,99864	-1,18591	1,99850	-1,51313	1,98865	1,99058
LP2(F1)	1,99144	-0,39737	1,99575	-0,63105	1,97018	1,97953
LP3(F1)	1,99144	-0,39757	1,99575	-0,63105	1,97018	1,97953
LP1(F2)	1,99864	-1,18592	1,99850	-1,51313	1,98865	1,99058
LP2(F2)	1,99144	-0,39737	1,99575	-0,63105	1,97018	1,97953
LP3(F2)	1,99144	-0,39737	1,99575	-0,63105	1,97018	1,97953
LP4(F2)	1,57781	-0,45256	1,66461	-0,66140	1,55665	1,60306
Ry1(Xe)	0,03860	1,03554	0,05774	1,22174	0,04769	0,05697
Ry2(Xe)	0,01489	0,23432	0,00689	0,43050	0,02552	0,02014
Ry3(Xe)	0,01489	0,23432	0,00689	0,43050	0,02552	0,02014
Ry4(Xe)	0,00091	0,38081	0,00051	0,45689	0,00399	0,00377

Tabelle 3.13: Besetzungen und Energien von Bindungen und freien Elektronenpaaren in Xenondifluorid nach angewandten Methoden.

atome gleich. Die lokalisierten Orbitale aus den MP2- und B3Lyp-Rechnungen bestätigen im wesentlichen die Ergebnisse aus der CI-Dichtematrix.

Ein Vergleich der Hartree-Fock- mit der CI-Methode zeigt, daß die Besetzungen der Rydbergzustände des Xenons aus der Hartree-Fock-Dichtematrix geringer ausfallen, die des σ^* -Orbitals dagegen überbewertet wird. Die Besetzungen der Rydbergzustände aus der B3Lyp-Dichtematrix liegen näher an den Ergebnissen der CI-Methode, können deren Besetzungen aber nicht wiedergeben. Die MP2-Ergebnisse stimmen am besten mit denen der CI-Methode überein.

3.2.1.4 Koordinative Wechselwirkungen

Aus der Elektronendichte der Hartree-Fock- und der Dichtefunktional-Methode kann die NBO-Populationsanalyse koordinative Wechselwirkungen zwischen einzelnen Teilchen bestimmen. Mit Hilfe einer Störungsrechnung zweiter Ordnung können diese intermolekularen Wechselwirkungen quantitativ bestimmt werden (vergl. Abschnitt 2.3.4.4). Die Ergebnisse der Störungsrechnung zwischen dem XeF-Fragment und dem einzelnen Fluoratom aus der NBO-Populationsanalyse sind in Tabelle 3.14 aufgeführt.

Donor	Akzeptor	$\frac{\Delta E_{ij}^{(2)}}{kJ/mol}$	
		B3Lyp	Hartree-Fock
Cr(F3)	$\sigma^*(\text{Xe-F1})$	7,9	12,2
LP1(F2)	$\sigma^*(\text{Xe-F1})$	54,5	71,6
LP2(F2)	Ry3(Xe)	12,1	9,5
LP3(F2)	Ry2(Xe)	12,1	9,5
LP4(F2)	Ry1(Xe)	60,4	158,5
LP4(F2)	Ry4(Xe)	4,5	4,4
LP4(F2)	$\sigma^*(\text{Xe-F1})$	445,3	634,4

Tabelle 3.14: Koordinative Wechselwirkungen in Xenondifluorid aus der Störungsrechnung zweiter Ordnung.

In Tabelle 3.14 ist zu erkennen, daß Energien der Störungsrechnung $\Delta E_{ij}^{(2)}$ aus der Hartree-Fock-Elektronendichte über denen der B3Lyp-Methode liegen, wobei die Art der Wechselwirkungen bei beiden Methoden identisch ist. Der überwiegende Teil dieser Wechselwirkungen wird durch das freie Elektronenpaar LP4(F2) mit 85,5 % bei B3Lyp und 88,4 % bei Hartree-Fock auf Seiten des Fluors verursacht. An der Bindung sind die übrigen freien Elektronenpaare durch Wechselwirkungen zwischen den $2p_x \rightarrow 5d_{xz}$ und $2p_y \rightarrow 5d_{yz}$ mit einem Anteil von zusammen 4,0 % (B3Lyp) bzw. 2,2 % (Hartree-Fock) beteiligt. Die restlichen Wechselwirkung existiert zwischen den s-Orbitalen des Fluors und der Antibindung $\sigma^*(\text{Xe-F1})$

statt. Das Orbital $\sigma^*(\text{Xe-F1})$ bewirkt 85,1 % (B3Lyp) bzw. 80,9 % (Hartree-Fock) der koordinativen Wechselwirkungen und dominiert damit die Bindung auf Seiten des Xenons. Außerdem ist ein Hybrid aus dem 6s und dem $5d_{z^2}$ -Orbital zu 10,9 % (B3Lyp) bzw. zu 16,9 % (Hartree-Fock) beteiligt.

3.2.1.5 Diskussion und Vergleich mit klassischen Bindungsmodellen

Mit der NBO-Populationsanalyse läßt sich ein einzelnes Modell für die Bindungen in hypervalenten Molekülen aus Abschnitt 2.4 nicht bestätigen. Die NPA-Analysen und die Geometrieoptimierungen mit den verwendeten Methoden zeigen, daß beide Fluoratome im XeF_2 äquivalent sind. Eine Berechnung lokalisierter Bindungorbitale ergibt die Bindung eines einzelnen Fluors an das Zentralatom. Das zweite Fluoratom besitzt vier freie Elektronenpaare. Eines der freien Elektronenpaare am Fluor mit einem hohen $2p_z$ -Anteil zeigt eine geringe Besetzung, während das antibindende Orbital $\sigma^*(\text{Xe-F1})$ eine ungewöhnlich hohe Besetzung aufweist. Die Störungsrechnung zweiter Ordnung zeigt starke Wechselwirkungen zwischen dem einzelnen Fluoratom und dem XeF -Fragment auf. Weiterhin ist sowohl aus der Störungsrechnung als auch aus der NPA-Elektronenkonfiguration eine geringfügige Beteiligung von d-Orbitalen an der Bindung erkennbar. Dabei ist erwartungsgemäß das $5d_{z^2}$ besonders stark vertreten. Es treten aber auch Wechselwirkungen zu den $5d_{xy}$ - und $5d_{xz}$ -Orbitalen auf. Man erhält in Übereinstimmung mit den Rechnungen von Reed et al. eine hypervalente Bindung, die durch negative Hyperkonjugation nach dem VB-Modell gebildet wird [125]. Die starken koordinativen Wechselwirkungen eines freien Elektronenpaares des Fluors in das antibindende Orbital $\sigma^*(\text{Xe-F1})$ sowie die Äquivalenz der beiden Fluoratome nach den natürlichen Atomorbitalen weisen darüber hinaus auf eine Dreizentren-Vierelektronen-Mangelbindung nach dem MO-Modell hin. Dabei ist zu beachten, daß sich beide Modelle ineinander überführen lassen. Eine geringfügige Beteiligung von 5d und auch von 6s und 6p-Orbitalen des Xenons sowie von 3s und 3p-Orbitalen des Fluors spricht für das Modell der oktaedrischen Hybride,

auch wenn die Besetzungen der beteiligten Orbitale mit 1,4 % der 5d und mit 1,6 % der 6s und 6p-Orbitale vernachlässigbar klein ist. Damit können beide in der Literatur [42, 61] anerkannten Modelle zur Beschreibung hypervalenter Verbindungen durch die NBO-Populationsanalyse bestätigt werden. Eine Analyse dieser Art ist deshalb gut geeignet, die Bindungsverhältnisse in hypervalenten Molekülen zu bestimmen.

Die CIS-Methode hat sich als ungeeignet für die Untersuchung der Bindungsverhältnisse hypervalenter Verbindungen erwiesen. Bei der Berechnung von lokalisierten Orbitalen erhält man bei der CIS-Methode Besetzungen von $n_i > 2$ Elektronen. Bei der Bestimmung der Elektronenkonfiguration mit Hilfe der Hartree-Fock- und der Dichtefunktional-Methode B3Lyp kommt es durch die Besetzung von 8s-Orbitalen zu Artefakten. Darüber hinaus unterschätzen die B3Lyp- und in noch stärkerem Maße die Hartree-Fock-Methode die Besetzungen in den Rydberg-Orbitalen des Xenons. Die Korrelationsmethoden MP2 und CI zeigen dagegen eine relevante Beteiligung angeregter Zustände. Zusätzlich erhält man mit der CI-Methode neben der Hartree-Fock-Methode die besten Geometrien bei einer Optimierung der Struktur. Bei Betrachtung der MP2-Ergebnisse sieht man, daß die Besetzung von höheren Zuständen am ehesten denen der CI-Methode entsprechen. Beide Methoden sind aber nicht in der Lage, mittels einer Störungsrechnung zweiter Ordnung koordinative Wechselwirkungen zwischen Molekülfragmenten zu bestimmen. Weiterhin können mit diesen beiden Methoden keine orbitalen Energien berechnet werden. Aus diesem Grund werden die NBO-Populationsanalysen im folgenden parallel mit der MP2 und der B3Lyp-Methode durchgeführt. Die Anwendung der qualitativ besseren CI-Methode ist bei größeren Systemen problematisch. Die Rechenzeiten sind bei den in dieser Arbeit untersuchten Verbindungen zu lang. So stellt die parallele Anwendung der B3Lyp- und der MP2-Methode einen guten Kompromiß dar, die Bindungsverhältnisse hypervalenter Verbindungen zu untersuchen und evtl. auftretende Artefakte der Dichtefunktionalmethode zu erkennen.

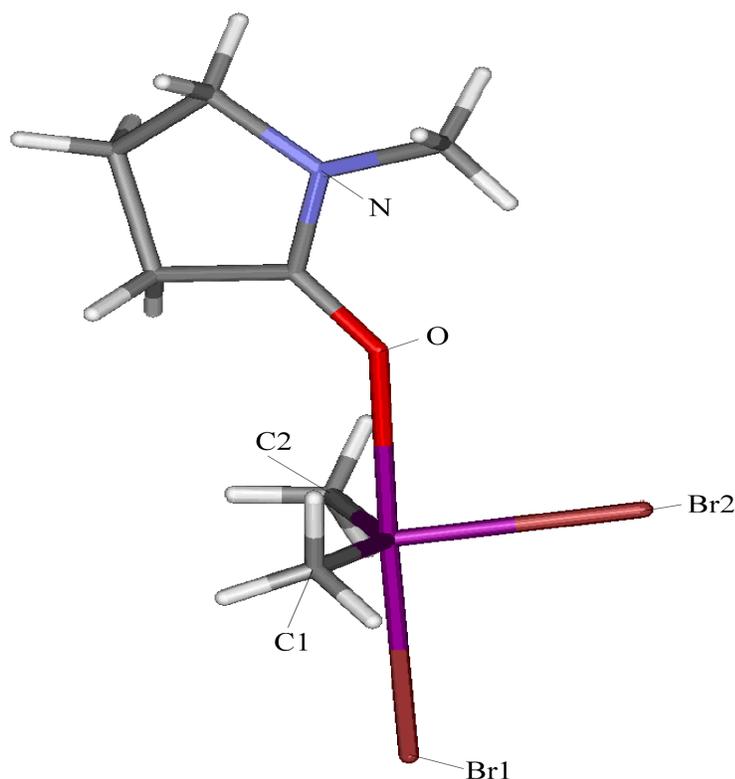
3.2.2 NBO-Analyse von Organostannanen

3.2.2.1 Einfluß von d-Orbitalen

Der Stuttgarter Basissatz von Dolg *et al.* [12] stellt für Zinn anders als für Xenon (vergl. Kapitel 3.2.1) keine Basisfunktionen mit d-Symmetrie zur Verfügung. Die NBO-Populationsanalyse von Xenon hat aber gezeigt, daß Funktionen mit der Symmetrie von d-Orbitalen in geringem Maße zu hypervalenten Bindungen von Hauptgruppenelementen beitragen können. Aus diesem Grund wurde eine zusätzliche Populationsanalyse des pentakoordinierten $\text{Br}_2\text{Me}_2\text{Sn} \cdot \text{NMP}$ (**12**) mit dem 3-21G*-Basissatz [126–131] durchgeführt. Die Hybridisierungen der Elemente Zinn und Brom besitzen aber nur einen vernachlässigbaren Anteil von d-Orbitalen an der Bindungsstruktur. Beim Zinn sind die 5d-Orbitale lediglich zu 0,8 % an der Bindung beteiligt, beim Brom die 4d-Orbitale zu 0,01 %. Da die Beteiligung von d-Orbitalen bei den hier untersuchten Zinnverbindungen vernachlässigbar ist, und der hier verwendete 3-21G*-Basissatz keine relativistischen Effekte berücksichtigen kann, wird auf eine weitere Verwendung von Basisfunktionen mit d-Symmetrie verzichtet.

3.2.2.2 $\text{Br}_2\text{Me}_2\text{Sn} \cdot \text{NMP}$

Die Röntgenstrukturanalyse des pentakoordinierten Dibromdimethyl(N-methylpyrrolidin-2-on-O)zinn $\text{Br}_2\text{Me}_2\text{Sn} \cdot \text{NMP}$ (**12**) (vergl. Abb. 3.12) zeigt unterschiedliche Bindungslängen des Zinns zu den Bromatomen Br1 und Br2 mit $r(\text{Sn-Br1}) = 2.67 \text{ \AA}$ und $r(\text{Sn-Br2}) = 2.53 \text{ \AA}$ [115]. Gemäß der VSEPR-Theorie besitzt $\text{Br}_2\text{Me}_2\text{Sn} \cdot \text{NMP}$ (**12**) die Struktur einer leicht verzerrten pentagonalen Bipyramide. Dabei befinden sich die beiden Methylgruppen und das Bromatom Br2 in der äquatorialen Ebene. Das Bromatom Br1 und das NMP stehen sich in axialer Lage gegenüber.

Abbildung 3.12: Röntgenstruktur des $\text{Br}_2\text{Me}_2\text{Sn} \cdot \text{NMP}$ (**12**)

Wie bei der Testverbindung XeF_2 ebenfalls zu beobachten, ergeben die hypervalenten Bindungsverhältnisse des $\text{Br}_2\text{Me}_2\text{Sn} \cdot \text{NMP}$ (**12**) nach der NBO-Populationsanalyse keine direkte Vierelektronen-Dreizentrenmangelbindung nach dem MO-Modell. Nach den Ergebnissen der Populationsanalyse liegen vielmehr die beiden Molekülfragmente $\text{Br}_2\text{Me}_2\text{Sn}$ und NMP ohne eine direkte Bindung zueinander vor. Das Zinnatom bildet lediglich vier kovalente Bindungen aus. Die in Tabelle 3.15 aufgeführten Hybridisierungen der antibindenden Orbitale σ^* bzw. π^* sind identisch mit denen der bindenden Orbitale σ bzw. π und werden aus diesem Grund nicht noch einmal angegeben.

Die Bindung $\sigma(\text{Sn}-\text{Br}2)$ hat eine Besetzung von $n_i = 1,9648$ (B3Lyp) bzw. $n_i = 1,9542$ (MP2) mit einer Energie von $E_i = -0,43715$ a.u. und einem relativ hohen p-Anteil von 82 % am Zinn. Damit liegt die Bindungsordnung des $\sigma(\text{Sn}-\text{Br}2)$ über denen der Bindungen zu den Kohlenstoffatomen der Methylgruppen $\sigma(\text{Sn}-\text{C}1)$ und $\sigma(\text{Sn}-\text{C}2)$ mit einem p-Anteil von 64 % am Zinn. Die Energie der Bindung

	B3Lyp			MP2	
	n_i	Hybrid	$\frac{E_i}{\text{a.u.}}$	n_i	Hybrid
$\sigma(\text{Sn-Br1})$	1,9617	Sn: $5s^{0,10}5p^{0,90}$ Br: $4s^{0,15}4p^{0,85}$	-0,37984	1,9534	$5s^{0,10}5p^{0,90}$ $4s^{0,17}4p^{0,83}$
$\sigma(\text{Sn-Br2})$	1,9648	Sn: $5s^{0,18}5p^{0,82}$ Br: $4s^{0,15}4p^{0,85}$	-0,43715	1,9542	$5s^{0,19}5p^{0,81}$ $4s^{0,17}4p^{0,83}$
$\sigma(\text{Sn-C1})$	1,9291	Sn: $5s^{0,36}5p^{0,64}$ C: $2s^{0,19}2p^{0,81}$	-0,41052	1,9171	$5s^{0,36}5p^{0,64}$ $2s^{0,20}2p^{0,80}$
$\sigma(\text{Sn-C2})$	1,9323	Sn: $5s^{0,36}5p^{0,64}$ C: $2s^{0,19}2p^{0,81}$	-0,41014	1,9193	$5s^{0,35}5p^{0,65}$ $2s^{0,19}2p^{0,81}$
$\pi(\text{C=O})$	1,9886	O: $2s^{0,08}2p^{0,91}$ C: $2s^{0,06}2p^{0,94}$	-0,54925	1,9555	$2p^{1,00}$ $2p^{1,00}$
$\sigma^*(\text{Sn-Br1})$	0,1521		0,07607	0,1518	
$\sigma^*(\text{Sn-Br2})$	0,0916		0,08076	0,0936	
$\sigma^*(\text{Sn-C1})$	0,1043		0,23519	0,1100	
$\sigma^*(\text{Sn-C2})$	0,1061		0,24645	0,1118	
$\pi^*(\text{C=O})$	0,3357		0,04623	0,4370	
LP1(O1)	1,9328	$2s^{0,42}2p^{0,58}$	-0,57752	1,9150	$2s^{0,44}2p^{0,56}$
LP2(O1)	1,8597	$2s^{0,20}2p^{0,80}$	-0,46792	1,8457	$2s^{0,18}2p^{0,82}$
LP1(N)	1,5984	$2p^{1,00}$	-0,29954	1,5707	$2p^{1,00}$
Ry1(Sn)	0,0003	$6s^{0,99}6p^{0,01}$	0,00032	0,0008	$6s^{0,99}6p^{0,01}$

Tabelle 3.15: Besetzungen der relevanten bindenden σ bzw. π und antibindenden Orbitale σ^* bzw. π^* sowie der freien Elektronenpaare LP und Rydberg-Orbitale Ry von $\text{Br}_2\text{Me}_2\text{Sn} \cdot \text{NMP}$ (**12**).

$\sigma(\text{Sn-Br2})$ liegt um $\Delta E = 69,9$ kJ/mol bzw. $\Delta E = 70,8$ kJ/mol unterhalb der Energie der Zinn-Kohlenstoff-Bindungen. Die Besetzung der Bindung $\sigma(\text{Sn-Br1})$ ist mit $n_i = 1,9617$ (B3Lyp) bzw. $n_i = 1,9534$ (MP2) annähernd identisch mit der Besetzung der Bindung $\sigma(\text{Sn-Br2})$. Der p-Anteil der Bindung ist mit 90 %

sehr hoch. Durch den geringen s-Anteil liegt die Energie der Bindung $\sigma(\text{Sn-Br1})$ mit $\Delta E = 150,3$ kJ/mol deutlich oberhalb des Wertes der Bindung $\sigma(\text{Sn-Br2})$. Weiterhin ist die Bindung mit $\Delta E = 80,5$ kJ/mol bzw. $\Delta E = 79,5$ kJ/mol ungünstiger als die Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindungen.

Mit Hilfe einer Störungsrechnung zweiter Ordnung lassen sich zwischen den beiden Molekülfragmenten $\text{Br}_2\text{Me}_2\text{Sn}$ und NMP koordinative Wechselwirkungen berechnen (vergl. Abschnitt 2.3.4.4). Der überwiegende Teil der koordinativen Wechselwirkungen wird durch die beiden freien Elektronenpaare am Sauerstoff LP1(O) und LP2(O) verursacht. Die koordinativen Wechselwirkungen zwischen dem freien Elektronenpaar LP1(O) und der Antibindung $\sigma^*(\text{Sn-Br1})$ mit $\Delta E_{ij}^{(2)} = 43,7$ kJ/mol sowie LP2(O) und $\sigma^*(\text{Sn-Br1})$ mit $\Delta E_{ij}^{(2)} = 83,4$ kJ/mol dominieren hierbei. Die koordinativen Wechselwirkungen zu den übrigen Liganden des Zinns sind mit $\Delta E_{ij}^{(2)} = 55,3$ kJ/mol zu $\sigma^*(\text{Sn-Br2})$, mit $\Delta E_{ij}^{(2)} = 53,3$ kJ/mol zu $\sigma^*(\text{Sn-C1})$ und mit $\Delta E_{ij}^{(2)} = 43,9$ kJ/mol zu $\sigma^*(\text{Sn-C2})$ nahezu gleich.

Die Bindung $\pi(\text{C=O})$ entspricht nach der NBO-Populationsanalyse einer klassischen π -Doppelbindung. Die Bindung setzt sich am Sauerstoff nach der B3Lyp-Methode zu 91 % und nach der MP2-Methode zu 100 % aus p-Orbitalen zusammen. Ungewöhnlich hoch ist die Besetzung des antibindenden Orbitals $\pi^*(\text{C=O})$ mit $n_i = 0,3357$ (B3Lyp) bzw. $n_i = 0,4370$ (MP2). Ursache dafür ist der hohe p-Charakter des freien Elektronenpaars am Stickstoff LP1 (N) des NMP erkennbar aus der Resonanzstruktur an Abb. 3.13. Dies steht in Übereinstimmung mit der Beobachtung, daß NMP ein einzähniger Ligand ist [102]. Durch diese Resonanz ist die Besetzung des freien Elektronenpaars am Stickstoff des NMP LP1(N) mit $n_i = 1,5984$ (B3Lyp) bzw. $n_i = 1,5707$ (MP2) nur gering. Es treten koordinative Wechselwirkungen zwischen den Antibindungen $\pi^*(\text{C=O})$ und $\sigma^*(\text{Sn-Br1})$ in der Höhe von $\Delta E_{ij}^{(2)} = 32,1$ kJ/mol auf. Weitere Wechselwirkungen sind mit $\Delta E_{ij}^{(2)} = 14,6$ kJ/mol zu $\sigma^*(\text{Sn-Br2})$ sowie mit $\Delta E_{ij}^{(2)} = 7,9$ kJ/mol zu $\sigma^*(\text{Sn-C1})$ und $\Delta E_{ij}^{(2)} = 1,8$ kJ/mol zu $\sigma^*(\text{Sn-C2})$ deutlich kleiner. Bedeutung besitzen die

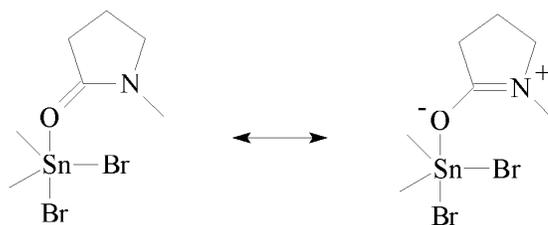


Abbildung 3.13: Die Resonanzstrukturen zeigen eine erhöhte Elektronendichte der Antibindung π^* (C=O) des NMPs auf.

vom $\pi^*(\text{C}=\text{O})$ ausgehenden Wechselwirkungen durch die außergewöhnlich hohe Besetzung des antibindenden Orbitals.

Über die Wechselwirkung in die Antibindung $\sigma^*(\text{Sn-Br1})$ hinaus ist eine geringfügige Wechselwirkung zwischen dem freien Elektronenpaar $\text{LP2}(\text{O})$ und dem Rydberg-Orbital $\text{Ry1}(\text{Sn})$ mit $\Delta E_{ij}^{(2)} = 5,6 \text{ kJ/mol}$ zu erkennen. Diese beinhaltet eine Beteiligung von $6s$ (99 %) und weniger stark auch von $6p$ -Orbitalen (1 %) des Zinns an der hypervalenten Bindung. Da die Besetzung des Rydberg-Orbitals $\text{Ry1}(\text{Sn})$ aber mit $n_i = 0,0003$ Elektronen (B3Lyp) bzw. $n_i = 0,0008$ Elektronen (MP2) minimal ist, kann man diese Wechselwirkung vernachlässigen.

Insgesamt bestehen gerichtete koordinative Wechselwirkungen von $\Delta E_{ij}^{(2)} = 178,0 \text{ kJ/mol}$ zur Antibindung $\sigma^*(\text{Sn-Br1})$. Die nichtklassischen koordinativen Wechselwirkungen zu den übrigen Liganden des Zinns sind um mehr als den Faktor drei kleiner als die zum Bromatom Br1 . Darüber hinaus ist die Besetzung der Antibindung $\sigma^*(\text{Sn-Br1})$ um ca. $1/3$ größer als die der anderen antibindenden Orbitale. Sowohl die koordinativen Wechselwirkungen in die Antibindung $\sigma^*(\text{Sn-Br2})$ als auch ihre Besetzung liegen in der Größenordnung der Zinn-Kohlenstoff-Bindungen. Aus diesen Beobachtungen läßt sich eine hypervalente Bindung nach dem VB-Modell postulieren. Im Vergleich zu der in Abschnitt 3.2.1 untersuchten Testverbindung XeF_2 sind die Wechselwirkungen zwischen dem in der erhaltenen Grenzstruktur der Resonanz nichtgebundenen Liganden NMP und dem Molekülfragment $\text{Br}_2\text{Me}_2\text{Sn}$ kleiner. Sowohl die deutlich geringeren koordinativen Wechselwirkungen als auch die geringere Besetzung der zugehörigen Antibindung

des Zinns im Vergleich zum Xenon weisen erwartungsgemäß darauf hin, daß der NMP-Ligand schwächer an das Zentralatom gebunden ist als das Bromatom Br1. An dieser Stelle liegt keine gleichwertige Bindung zu den beiden hypervalent gebundenen Liganden des Zinns vor, wie es beim XeF_2 der Fall ist. Der Sauerstoff des NMP-Liganden besitzt gemäß der in Abb. 3.13 dargestellte Resonanz über die von den freien Elektronenpaaren LP1(O) und LP2(O) hinausgehende Koordinationseigenschaften durch die Antibindung $\pi^*(\text{C}=\text{O})$ und ist demnach als lewisbasischer Ligand besonders gut geeignet. Wie bei der Testverbindung XeF_2 sind auch hier Wechselwirkungen nach dem Modell der oktaedrischen Hybridisierung zu erkennen. Diese können aber aufgrund der geringen Besetzung der beteiligten Orbitale vernachlässigt werden. Nach klassischen Modellen für hypervalente Bindungen sind die drei äquatorial gebundenen Liganden kovalent über eine sp^2 -hybridisierte Zweielektronen-Zweizentrenbindung gebunden. Die axialen Liganden sind über eine Bindung mit reinem p-Charakter je nach Modell entweder über eine Zweizentren-Vierelektronen-Mangelbindung oder über Resonanz gebunden, wobei sich das MO- und das VB-Modell ineinander überführen lassen (vergl. Abschnitt 2.4.6). Der hohe p-Anteil der Bindung $\sigma(\text{Sn}-\text{Br}2)$ erklärt die bei den Bindungswinkeln der äquatorial gebundenen Liganden beobachteten Abweichungen: So liegt der Winkel $\alpha(\text{C}1-\text{Sn}-\text{C}2) = 144,1^\circ$ deutlich oberhalb des erwarteten Winkels von $\alpha = 120,0^\circ$ einer idealen sp^2 -Hybridisierung. Die Bindungswinkel $\alpha(\text{C}1-\text{Sn}-\text{Br}2) = 109,0^\circ$ und $\alpha(\text{C}2-\text{Sn}-\text{Br}2) = 105,0^\circ$ weichen dementsprechend nach unten ab. Das Bromatom Br2 ist um $\theta = 5,7^\circ$ aus der Ebene C1-Sn-C2 heraus in Richtung des NMP-Liganden verschoben.

3.2.2.3 $\text{Br}_2\text{Me}_2\text{Sn} \cdot 2 \text{NMP}$

Dibromdimethyl-bis(N-methyl-pyrrolidin-2-on-O)zinn(IV) $\text{Br}_2\text{Me}_2\text{Sn} \cdot 2 \text{NMP}$ (**13**) besitzt im Vergleich zu $\text{Br}_2\text{Me}_2\text{Sn} \cdot \text{NMP}$ (**12**) zwei NMP-Liganden [116]. Eine Röntgenstrukturanalyse des $\text{Br}_2\text{Me}_2\text{Sn} \cdot 2 \text{NMP}$ (**13**) zeigt, daß beide NMP-Liganden jeweils in *trans*-Stellung zu je einem Bromatom stehen. Die Liganden

sind in einem schwach verzerrten Oktaeder um das zentrale Zinnatom angeordnet, wobei die beiden Methylgruppen *trans*-ständig sind (vergl. Abb. 3.14). Im Gegensatz zum $\text{Br}_2\text{Me}_2\text{Sn} \cdot \text{NMP}$ (**12**) weichen die Abstände der beiden Bromatome zum Zentralatom mit $r(\text{Sn}-\text{Br}1) = 2,67 \text{ \AA}$ und $r(\text{Sn}-\text{Br}2) = 2,68 \text{ \AA}$ nur geringfügig voneinander ab.

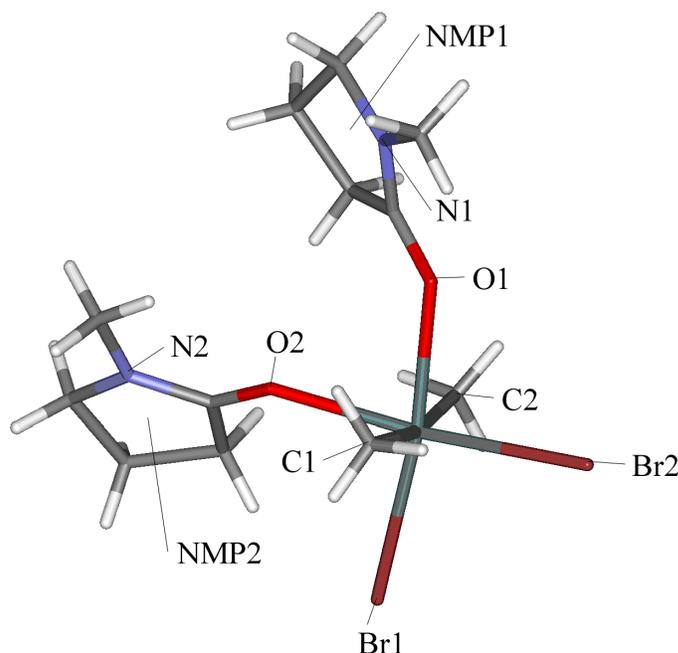


Abbildung 3.14: $\text{Br}_2\text{Me}_2\text{Sn} \cdot 2 \text{ NMP}$ (**13**)

Wie bei der NBO-Populationsanalyse von $\text{Br}_2\text{Me}_2\text{Sn} \cdot \text{NMP}$ (**12**) ergibt auch die Analyse von $\text{Br}_2\text{Me}_2\text{Sn} \cdot 2 \text{ NMP}$ (**13**) lediglich vier Bindungen des Zinns zu den beiden Bromatomen sowie den beiden Methylgruppen. Auch hier ist keine direkte Zweizentren-Vierelektronen-Mangelbindung nach dem MO-Modell zu erkennen. Die beiden *trans*-ständigen Methylgruppen sind über zwei kovalente Bindungen $\sigma(\text{Sn}-\text{C}1)$ und $\sigma(\text{Sn}-\text{C}2)$ mit einer angenäherten sp -Hybridisierung an das Zinnatom gebunden (vergl. Tabelle 3.16). Die Hybridorbitale der Bindungen $\sigma(\text{Sn}-\text{C}1)$ und $\sigma(\text{Sn}-\text{C}2)$ besitzen einen geringfügigen p -Überschuß mit einem p -Anteil zwischen 60 % und 61 %. Dies erklärt die Abweichung des Bindungswinkels $a(\text{C}1-\text{Sn}-\text{C}2) = 169,7^\circ$ vom idealen Winkel im Oktaeder mit $a = 180,0^\circ$. Die Bindungen zu den Methylgruppen unterscheiden sich in ihren orbitalen Energien E_i . Die Bindung $\sigma(\text{Sn}-\text{C}1)$ ist mit $E_i = -0,36715 \text{ a.u.}$ energetisch ungünstiger

	B3Lyp			MP2	
	n_i	Hybrid	$\frac{E_i}{\text{a.u.}}$	n_i	Hybrid
$\sigma(\text{Sn-Br1})$	1,9650	Sn: $5s^{0,09}5p^{0,91}$ Br: $4s^{0,19}4p^{0,81}$	-0,38439	1,9567	$5s^{0,10}5p^{0,90}$ $4s^{0,21}4p^{0,79}$
$\sigma(\text{Sn-Br2})$	1,9646	Sn: $5s^{0,09}5p^{0,91}$ Br: $4s^{0,19}4p^{0,81}$	-0,36797	1,9558	$5s^{0,09}5p^{0,91}$ $4s^{0,21}4p^{0,79}$
$\sigma(\text{Sn-C1})$	1,9025	Sn: $5s^{0,41}5p^{0,59}$ C: $2s^{0,20}2p^{0,80}$	-0,36715	1,8943	$5s^{0,41}5p^{0,59}$ $2s^{0,20}2p^{0,80}$
$\sigma(\text{Sn-C2})$	1,9166	Sn: $5s^{0,40}5p^{0,60}$ C: $2s^{0,20}2p^{0,80}$	-0,38462	1,9059	$5s^{0,40}5p^{0,60}$ $2s^{0,21}2p^{0,79}$
$\sigma(\text{C=O1})$	1,9909	C: $2s^{0,37}2p^{0,63}$ O: $2s^{0,32}2p^{0,68}$	-1,04442	1,9681	$2s^{0,38}2p^{0,62}$ $2s^{0,33}2p^{0,67}$
$\sigma(\text{C=O2})$	1,9894	C: $2s^{0,38}2p^{0,62}$ O: $2s^{0,30}2p^{0,70}$	-1,04628	1,9693	$2s^{0,40}2p^{0,60}$ $2s^{0,33}2p^{0,67}$
$\pi(\text{C=O1})$	1,9876	C: $2p^{1,00}$ O: $2s^{0,01}2p^{0,99}$	-0,40200	1,9506	$2p^{1,00}$ $2p^{1,00}$
$\pi(\text{C=O2})$	1,9886	C: $2s^{0,02}2p^{0,98}$ O: $2s^{0,02}2p^{0,98}$	-0,45681	1,9545	$2p^{1,00}$ $2p^{1,00}$
$\sigma^*(\text{Sn-Br1})$	0,1568		0,10089	0,1558	
$\sigma^*(\text{Sn-Br2})$	0,1457		0,11273	0,1469	
$\sigma^*(\text{Sn-C1})$	0,1287		0,29212	0,1331	
$\sigma^*(\text{Sn-C2})$	0,1361		0,30261	0,1410	
$\pi^*(\text{C=O1})$	0,3881		-0,03991	0,4209	
$\pi^*(\text{C=O2})$	0,3727		-0,01222	0,4255	

Tabelle 3.16: Besetzungen der relevanten bindenden σ bzw. π und antibindenden Orbitale σ^* bzw. π^* des $\text{Br}_2\text{Me}_2\text{Sn} \cdot 2 \text{NMP}$ (**13**).

als die Bindung $\sigma(\text{Sn-C2})$ mit $E_i = -0,38462$ a.u., verursacht durch die verzerrt oktaedrische Struktur um das Zentralatom. Die Liganden des $\text{Br}_2\text{Me}_2\text{Sn} \cdot$

	B3Lyp			MP2	
	n_i	Hybrid	$\frac{E_i}{\text{a.u.}}$	n_i	Hybrid
LP1(O1)	1,9269	$2s^{0,45}2p^{0,55}$	-0,57154	1,9089	$2s^{0,46}2p^{0,54}$
LP2(O1)	1,8656	$2s^{0,18}2p^{0,82}$	-0,42800	1,8501	$2s^{0,16}2p^{0,84}$
LP1(O2)	1,9242	$2s^{0,39}2p^{0,61}$	-0,55818	1,9062	$2s^{0,41}2p^{0,59}$
LP2(O2)	1,8662	$2s^{0,20}2p^{0,80}$	-0,46062	1,8513	$2s^{0,19}2p^{0,81}$
Ry1(Sn)	0,0005	$6s^{0,98}6p^{0,02}$	13,39123	0,0013	$6s^{0,98}6p^{0,02}$
Ry2(Sn)	0,0090	$6p^{1,00}$	0,79048	0,0121	$6p^{1,00}$

Tabelle 3.17: Besetzungen der relevanten freien Elektronenpaare LP und Rydberg-Orbitale Ry des $\text{Br}_2\text{Me}_2\text{Sn} \cdot 2 \text{NMP}$ (**13**).

2 NMP (**13**) bilden keinen idealen Oktaeder. Vielmehr sind die Sauerstoffatome O1 und O2 der NMP-Liganden um $\theta = 1,1^\circ$ bzw. $\theta = 1,4^\circ$ aus der Ebene C1-Sn-C2 heraus in Richtung des Kohlenstoffatoms C1 verschoben. Dies führt zu einem leicht vergrößerten Bindungsabstand $r(\text{Sn-C1}) = 2,11 \text{ \AA}$ im Vergleich zu $r(\text{Sn-C2}) = 2,10 \text{ \AA}$. Folge der Aufweitung der Bindung $\sigma(\text{Sn-C1})$ ist eine ungünstigere orbitale Energie E_i . Die beiden Bromatome sind über die Bindungen $\sigma(\text{Sn-Br1})$ und $\sigma(\text{Sn-Br2})$ gebunden, die eine Hybridisierung mit einem hohen p-Anteil von 91 % aufweist. Der s-Anteil von 9 % führt zu einer Abweichung von der idealen linearen Struktur von $a(\text{Br1-Sn-O1}) = 172,2^\circ$ bzw. $a(\text{Br2-Sn-O2}) = 173,7^\circ$. Ähnlich wie bei den Methylgruppen unterscheidet sich die orbitale Energie der beiden Bindungen $\sigma(\text{Sn-Br1})$ und $\sigma(\text{Sn-Br2})$, verursacht durch die verzerrte oktaedrische Struktur des $\text{Br}_2\text{Me}_2\text{Sn} \cdot 2 \text{NMP}$ (**13**). Die Bindung $\sigma(\text{Sn-Br1})$ besitzt eine orbitale Energie von $E_i = -0,38439 \text{ a.u.}$ bei einem Gleichgewichtsabstand von $r(\text{Sn-Br1}) = 2,67 \text{ \AA}$. Das zweite Bromatom Br2 ist aus der Ebene C1-Sn-C2 um $\theta = 5,8^\circ$ vom Br1 weg verschoben. Daher ist die orbitale Energie der Bindung $\sigma(\text{Sn-Br2})$ mit $E_i = -0,36797 \text{ a.u.}$ bei einem Gleichgewichtsabstand von $r(\text{Sn-Br2}) = 2,68 \text{ \AA}$ ungünstiger. Das Bromatom Br1 ist aus der Ebene C1-Sn-

C2 lediglich um $\theta = 3,3^\circ$ vom Br2 weg verschoben, so daß im Vergleich zum Br2 mehr Platz vorhanden ist und der Bindungsabstand $r(\text{Sn-Br1})$ verkürzt ist.

Die Störungsrechnung zweiter Ordnung ergibt koordinative Wechselwirkungen der NMP-Liganden sowohl zu den Bromatomen als auch zu den Methylgruppen am Zinn. Die Wechselwirkungen der NMP-Liganden zu den Methylgruppen zeigen dabei jedoch keine bevorzugte Richtung. So treten gleichmäßig koordinative Wechselwirkungen in der Höhe von $E_{ij}^{(2)} = 50,7$ kJ/mol bzw. $E_{ij}^{(2)} = 59,0$ kJ/mol der beiden NMP-Liganden zur Antibindung $\sigma^*(\text{Sn-C1})$ und von $E_{ij}^{(2)} = 52,0$ kJ/mol bzw. $E_{ij}^{(2)} = 52,6$ kJ/mol zu $\sigma^*(\text{Sn-C2})$ auf. Die von den NMP-Liganden ausgehenden koordinativen Wechselwirkungen in Richtung der Bromatome Br1 und Br2 sind jedoch gerichtet: So betragen die koordinativen Wechselwirkungen des NMP1 zum Bromatom Br1 $E_{ij}^{(2)} = 154,1$ kJ/mol, während in Richtung des Bromatoms Br2 hin keine Wechselwirkungen auftreten. Ähnlich liegen die Verhältnisse beim NMP2: Zum Bromatom Br2 werden $E_{ij}^{(2)} = 160,3$ kJ/mol übertragen, zum Bromatom Br1 dagegen nur $E_{ij}^{(2)} = 7,9$ kJ/mol. Als Folge dieser koordinativen Wechselwirkungen sind die Besetzungen aller antibindenden Orbitale sowohl zu den beiden Bromatomen $\sigma^*(\text{Sn-Br1})$ mit $n_i = 0,1568$ (B3Lyp) bzw. $n_i = 0,1558$ (MP2) und $\sigma^*(\text{Sn-Br2})$ mit $n_i = 0,1457$ (B3Lyp) bzw. $n_i = 0,1469$ (MP2) als auch zu beiden Methylgruppen $\sigma^*(\text{Sn-C1})$ mit $n_i = 0,1287$ (B3Lyp) bzw. $n_i = 0,1331$ (MP2) und $\sigma^*(\text{Sn-C2})$ mit $n_i = 0,1361$ (B3Lyp) bzw. $n_i = 0,1410$ (MP2) hoch. Insgesamt ergeben sich damit Stabilisierungsenergien von $E_{ij}^{(2)} = 269,7$ kJ/mol für NMP1 und $E_{ij}^{(2)} = 285,6$ kJ/mol für NMP2. Dies führt dazu, daß der Bindungsabstand zum NMP1 mit $r(\text{Sn-O1}) = 2,34$ Å etwas über dem Bindungsabstand zum NMP2 mit $r(\text{Sn-O2}) = 2,32$ Å liegt. Verursacht werden die koordinativen Wechselwirkungen größtenteils durch die freien Elektronenpaare LP1 und LP2 an den Sauerstoffatomen O1 und O2. Dabei übertragen die freien Elektronenpaare LP2(O1) und LP2(O2) den größten Teil der Elektronendichte, was auch an ihrer geringen Besetzung mit $n_i = 1,8656$ und $n_i = 1,8662$ zu erkennen ist. Weitere gerichtete Wechselwirkungen zu den NMP-

Liganden gehen von den Bindungen $\sigma(\text{C}=\text{O}1)$ und $\sigma(\text{C}=\text{O}2)$ aus. Die Bindung $\sigma(\text{C}=\text{O}1)$ übt eine koordinative Wechselwirkung von $E_{ij}^{(2)} = 15,9$ kJ/mol auf die Antibindung $\sigma^*(\text{Sn}-\text{Br}1)$ und die Bindung $\sigma(\text{C}=\text{O}2)$ von $E_{ij}^{(2)} = 16,3$ kJ/mol auf die Antibindung $\sigma^*(\text{Sn}-\text{Br}2)$ aus. Die beim $\text{Br}_2\text{Me}_2\text{Sn} \cdot \text{NMP}$ (**12**) beobachteten Wechselwirkungen zwischen den Antibindungen $\pi^*(\text{C}=\text{O})$ und $\sigma^*(\text{Sn}-\text{Br}1)$ haben beim $\text{Br}_2\text{Me}_2\text{Sn} \cdot 2 \text{NMP}$ (**13**) nur noch eine geringe Bedeutung. Die antibindenden Orbitale $\pi^*(\text{C}=\text{O}1)$ besitzen mit $n_i = 0,3881$ (B3Lyp) bzw. $n_i = 0,4209$ (MP2) und $\pi^*(\text{C}=\text{O}2)$ mit $n_i = 0,3727$ (B3Lyp) bzw. $n_i = 0,4255$ (MP2) eine außergewöhnlich hohe Besetzung. Die koordinativen Wechselwirkungen zu den Antibindungen $\sigma^*(\text{Sn}-\text{Br}1)$ und $\sigma^*(\text{Sn}-\text{Br}2)$ sind jedoch mit $E_{ij}^{(2)} = 1,5$ kJ/mol und $E_{ij}^{(2)} = 4,3$ kJ/mol deutlich kleiner als beim $\text{Br}_2\text{Me}_2\text{Sn} \cdot \text{NMP}$ (**12**).

Neben einer Übertragung von Elektronendichte in antibindende Orbitale findet auch beim $\text{Br}_2\text{Me}_2\text{Sn} \cdot 2 \text{NMP}$ (**13**) wieder eine Übertragung in Rydberg-Orbitale statt. Sowohl vom Sauerstoff O1 als auch vom Sauerstoff O2 kann Elektronendichte in die Rydberg-Orbitale Ry1(Sn) und Ry2(Sn) übertragen werden. Koordinative Wechselwirkungen in das Ry1-Orbital und damit in das 6s- (98%) und in das 6p_x-Orbital (2%) des Zinns sind mit $E_{ij}^{(2)} = 8,1$ kJ/mol vom LP2(O1) und mit $E_{ij}^{(2)} = 5,7$ kJ/mol vom LP2(O2) möglich. Darüber hinaus sind Wechselwirkungen mit $E_{ij}^{(2)} = 4,9$ kJ/mol in das Ry2-Orbital (6p_{xy}) zu erkennen. Durch die geringe Besetzung des Ry1-Orbitals mit $n_i = 0,0005$ (B3Lyp) bzw. $n_i = 0,0012$ (MP2) und des Ry2-Orbitals mit $n_i = 0,0090$ (B3Lyp) bzw. $n_i = 0,0121$ (MP2) sind die Wechselwirkungen in die energetisch höhergelegenen Atomorbitale aber auch hier nur von geringer Bedeutung. So liegt das energetisch günstigere Ry2(Sn)-Orbital mit $\Delta E_i = 1279,7$ kJ/mol über dem ohnehin ungünstigeren $\sigma^*(\text{Sn}-\text{C}2)$ und mit $\Delta E_i = 1777,7$ kJ/mol über dem $\sigma^*(\text{Sn}-\text{Br}2)$ -Orbital.

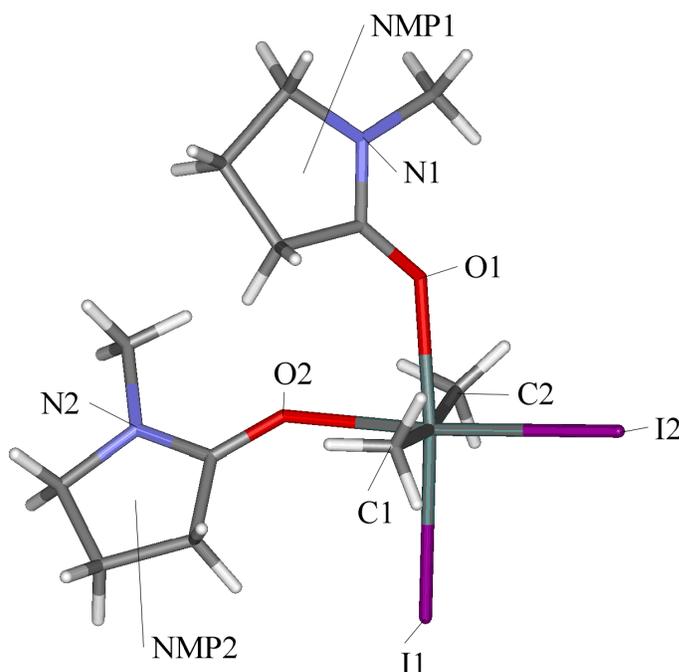
Die beiden Methylgruppen des $\text{Br}_2\text{Me}_2\text{Sn} \cdot 2 \text{NMP}$ (**13**) sind nach der NBO-Populationsanalyse mittels zweier kovalenter Zweizentren-Zweielektronen-Bindungen mit einem annähernd linearen sp-Hybrid am Zinn gebunden. Jeweils ein Bromatom und ein NMP-Ligand teilen sich ein p-Orbital nach dem VB- bzw.

MO-Modell und verfügen über eine Dreizentren-Vierelektronen-Mangelbindung. Die Bindungsverhältnisse im $\text{Br}_2\text{Me}_2\text{Sn} \cdot 2 \text{NMP}$ (**13**) sind aber weniger stark gerichtet als beim $\text{Br}_2\text{Me}_2\text{Sn} \cdot \text{NMP}$ (**12**). Es liegt immer noch eine hypervalente Bindung zwischen dem Brom, dem NMP und dem Zinn nach dem Modell der Resonanz der VB-Theorie vor. Neben den Wechselwirkungen in die Antibindungen der Bromatome ist aber auch eine bedeutsame Übertragung von Elektronendichte in die Zinn-Kohlenstoff-Antibindungen $\sigma^*(\text{Sn-C1})$ und $\sigma^*(\text{Sn-C2})$ zu beobachten. Die Besetzungen der Orbitale $\sigma^*(\text{Sn-C1})$ und $\sigma^*(\text{Sn-C2})$ des $\text{Br}_2\text{Me}_2\text{Sn} \cdot 2 \text{NMP}$ (**13**) liegen deutlich über denen des $\text{Br}_2\text{Me}_2\text{Sn} \cdot \text{NMP}$ (**12**).

3.2.2.4 $\text{I}_2\text{Me}_2\text{Sn} \cdot 2 \text{NMP}$

Der Abstand zwischen den Iodatomen und dem Zinn ist in der Röntgenstruktur des Diioddimethyl-bis(N-methyl-pyrrolidin-2-on-O)zinn(IV) $\text{I}_2\text{Me}_2\text{Sn} \cdot 2 \text{NMP}$ (**14**) erwartungsgemäß mit $r(\text{Sn-I1}) = 2,91 \text{ \AA}$ und $r(\text{Sn-I2}) = 2,93 \text{ \AA}$ groß. Die Kohlenstoff-Zinn-Bindungen der beiden *trans*-ständigen Methylgruppen entsprechen mit $r(\text{Sn-C1}) = 2,12 \text{ \AA}$ und $r(\text{Sn-C2}) = 2,11 \text{ \AA}$ denen des $\text{Br}_2\text{Me}_2\text{Sn} \cdot 2 \text{NMP}$ (**13**). Die Zinn-Sauerstoff-Abstände in Verbindung (**14**) sind mit $r(\text{Sn-O1}) = 2,33 \text{ \AA}$ und $r(\text{Sn-O2}) = 2,29 \text{ \AA}$ kürzer als beim $\text{Br}_2\text{Me}_2\text{Sn} \cdot 2 \text{NMP}$ (**13**) [116].

Wie auch beim $\text{Br}_2\text{Me}_2\text{Sn} \cdot \text{NMP}$ (**12**) und beim $\text{Br}_2\text{Me}_2\text{Sn} \cdot 2 \text{NMP}$ (**13**) zu beobachten, bildet das Zinnatom im $\text{I}_2\text{Me}_2\text{Sn} \cdot 2 \text{NMP}$ (**14**) nach der NBO-Populationsanalyse vier Bindungen aus. Die beiden *trans*-ständigen Methylgruppen sind über je eine am Zinn sp-hybridisierte Zweizentren-Zweielektronenbindung an das Zentralatom gebunden. Auch hier ist der p-Anteil der Bindung mit 58 % geringfügig größer, so daß es zu einer Abweichung des Bindungswinkels $\alpha(\text{C1-Sn-C2}) = 170,3^\circ$ von der idealen linearen Struktur kommt. Die beiden Iodatome sind nach der NBO-Populationsanalyse über die Bindungen $\sigma(\text{Sn-I1})$ und $\sigma(\text{Sn-I2})$ an das Zinn gebunden. Der p-Anteil der Bindungen $\sigma(\text{Sn-}$

Abbildung 3.15: $\text{I}_2\text{Me}_2\text{Sn} \cdot 2 \text{NMP}$ (**14**)

I1) und $\sigma(\text{Sn-I2})$ liegt mit 91 % bzw. 92 % in der Größenordnung der p-Anteile des $\text{Br}_2\text{Me}_2\text{Sn} \cdot 2 \text{NMP}$ (**13**). Die Besetzungen der antibindenden Orbitale $\sigma^*(\text{Sn-I1})$ liegen mit $n_i = 0,1611$ (B3Lyp) bzw. $n_i = 0,1596$ (MP2) und $\sigma^*(\text{Sn-I2})$ mit $n_i = 0,1524$ (B3Lyp) bzw. $n_i = 0,1528$ (MP2) etwas oberhalb der Besetzungen im $\text{Br}_2\text{Me}_2\text{Sn} \cdot 2 \text{NMP}$ (**13**). Durch die freien Elektronenpaare des Sauerstoffatoms O1 treten koordinative Wechselwirkungen in Höhe von $E_{ij}^{(2)} = 186,8$ kJ/mol zur Antibindung $\sigma^*(\text{Sn-I1})$ auf. Die freien Elektronenpaare des Sauerstoffs O2 übertragen eine Elektronendichte von $E_{ij}^{(2)} = 194,9$ kJ/mol nach $\sigma^*(\text{Sn-I2})$. Die beim $\text{Br}_2\text{Me}_2\text{Sn} \cdot 2 \text{NMP}$ (**13**) aufgetretenen Wechselwirkungen zwischen der hoch besetzten Antibindung $\pi^*(\text{C=O})$ und der Antibindung $\sigma^*(\text{Sn-Br})$ sind beim $\text{I}_2\text{Me}_2\text{Sn} \cdot 2 \text{NMP}$ (**14**) nicht mehr zu beobachten.

Aufgrund der koordinativen Wechselwirkungen liegen beim $\text{I}_2\text{Me}_2\text{Sn} \cdot 2 \text{NMP}$ (**14**) zwei hypervalente Bindungen nach dem VB- bzw. MO-Modell vor, bei denen die Bindung jeweils eines Iodatoms und eines NMP-Liganden über ein p-Orbital des Zinns mit Hilfe einer Dreizentren-Vierelektronen-Mangelbindung erfolgt. Neben den koordinativen Wechselwirkungen der freien Elektronenpaare

	B3Lyp			MP2	
	n_i	Hybrid	$\frac{E_i}{\text{a.u.}}$	n_i	Hybrid
$\sigma(\text{Sn-I1})$	1,9585	Sn: $5s^{0,09}5p^{0,91}$ I: $5s^{0,16}5p^{0,84}$	-0,33256	1,9503	$5s^{0,09}5p^{0,91}$ $5s^{0,18}5p^{0,82}$
$\sigma(\text{Sn-I2})$	1,9559	Sn: $5s^{0,08}5p^{0,92}$ I: $5s^{0,16}5p^{0,84}$	-0,31350	1,9474	$5s^{0,08}5p^{0,92}$ $5s^{0,18}5p^{0,82}$
$\sigma(\text{Sn-C1})$	1,9159	Sn: $5s^{0,42}5p^{0,58}$ C: $2s^{0,20}2p^{0,80}$	-0,39287	1,9059	$5s^{0,42}5p^{0,58}$ $2s^{0,21}2p^{0,79}$
$\sigma(\text{Sn-C2})$	1,9015	Sn: $5s^{0,42}5p^{0,58}$ C: $2s^{0,20}2p^{0,80}$	-0,37523	1,8940	$5s^{0,42}5p^{0,58}$ $2s^{0,20}2p^{0,80}$
$\sigma^*(\text{Sn-I1})$	0,1611		0,10479	0,1596	
$\sigma^*(\text{Sn-I2})$	0,1524		0,11243	0,1528	
$\sigma^*(\text{Sn-C1})$	0,1459		0,27620	0,1514	
$\sigma^*(\text{Sn-C2})$	0,1375		0,27102	0,1426	
LP1(O1)	1,9256	$2s^{0,41}2p^{0,59}$	-0,55314	1,9075	$2s^{0,43}2p^{0,57}$
LP2(O1)	1,8614	$2s^{0,21}2p^{0,79}$	-0,45515	1,8463	$2s^{0,19}2p^{0,81}$
LP1(O2)	1,9245	$2s^{0,36}2p^{0,64}$	-0,53625	1,9075	$2s^{0,43}2p^{0,56}$
LP2(O2)	1,8653	$2s^{0,26}2p^{0,74}$	-0,49825	1,8463	$2s^{0,19}2p^{0,81}$
Ry1(Sn)	0,0085	$6p^{1,00}$	0,99262	0,0116	$6p^{1,00}$
Ry2(Sn)	0,0079	$6s^{0,03}6p^{0,97}$	1,45636	0,0108	$6s^{0,02}6p^{0,98}$
Ry3(Sn)	0,0006	$6s^{0,97}6p^{0,03}$	13,15953	0,0013	$6s^{0,97}6p^{0,03}$

Tabelle 3.18: Besetzungen der relevanten Bindungen σ und Antibindungen σ^* sowie der freien Elektronenpaare LP und der Rydberg-Orbitale Ry von $\text{I}_2\text{Me}_2\text{Sn} \cdot 2 \text{NMP}$ (**14**).

LP1 und LP2 der Sauerstoffatome in die Antibindungen $\sigma^*(\text{Sn-I1})$ und $\sigma^*(\text{Sn-I2})$ ist die Übertragung von Elektronendichte in Rydberg-Orbitale des Zinns möglich. Es können dabei von den freien Elektronenpaaren der Sauerstoffatome O1 und O2 $E_{ij}^{(2)} = 6,3 \text{ kJ/mol}$ nach Ry1(Sn), $E_{ij}^{(2)} = 4,6 \text{ kJ/mol}$ nach Ry2(Sn) und

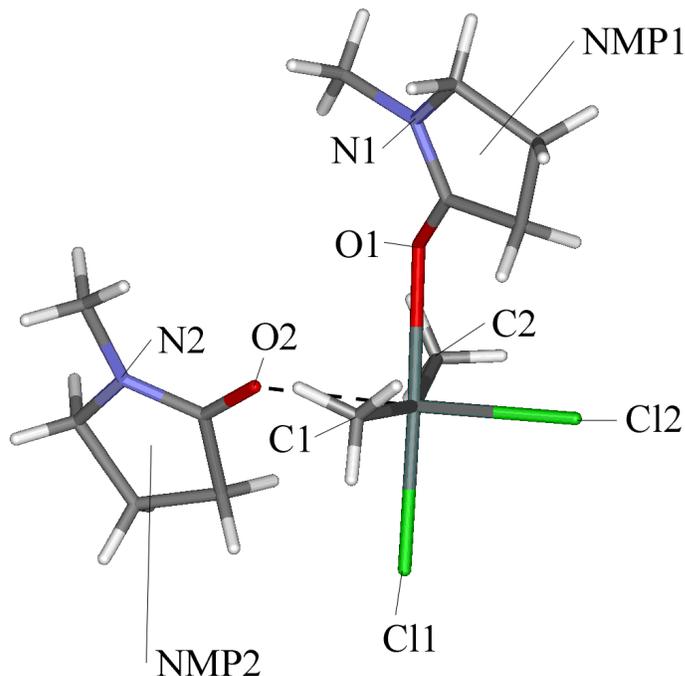
$E_{ij}^{(2)} = 11,1$ kJ/mol nach $\text{Ry3}(\text{Sn})$ übertragen werden. Da jedoch die Besetzung der drei Rydberg-Orbitale auch beim $\text{I}_2\text{Me}_2\text{Sn} \cdot 2 \text{NMP}$ (**14**) durch ihre hohen orbitalen Energien nur minimal ist, können diese Wechselwirkungen vernachlässigt werden (vergl. Tabelle 3.18).

Über die Wechselwirkungen durch klassische Mehrzentrenbindungen hinaus treten auch beim $\text{I}_2\text{Me}_2\text{Sn} \cdot 2 \text{NMP}$ nichtklassische Wechselwirkungen mit den antibindenden Orbitalen der Zinn-Kohlenstoff-Bindungen auf. Dabei tritt eine Stabilisierung des NMP-Liganden NMP1 in Höhe von $E_{ij}^{(2)} = 53,8$ kJ/mol durch die Antibindung $\sigma^*(\text{Sn-C1})$ bzw. $E_{ij}^{(2)} = 55,1$ kJ/mol durch $\sigma^*(\text{Sn-C2})$ und des NMP2 in Höhe von $E_{ij}^{(2)} = 55,7$ kJ/mol durch $\sigma^*(\text{Sn-C1})$ bzw. $E_{ij}^{(2)} = 60,6$ kJ/mol durch $\sigma^*(\text{Sn-C2})$ auf. Diese Wechselwirkungen gewinnen durch die hohen Besetzungen der Bindungen $\sigma^*(\text{Sn-C1})$ und $\sigma(\text{Sn-C2})$ an Bedeutung. Insgesamt beträgt die Stabilisierungsenergie aus der Störungsrechnung zweiter Ordnung $E_{ij}^{(2)} = 295,6$ kJ/mol für den Liganden NMP1 und $E_{ij}^{(2)} = 318,9$ kJ/mol für den Liganden NMP2.

3.2.2.5 $\text{Cl}_2\text{Me}_2\text{Sn} \cdot 2 \text{NMP}$

Die Zinn-Chlor-Abstände des Dichlordimethyl-bis(N-methyl-pyrrolidin-2-on-O)zinn(IV) $\text{Cl}_2\text{Me}_2\text{Sn} \cdot 2 \text{NMP}$ (**15**) liegen mit $r(\text{Sn-Cl1}) = 2,48$ Å und $r(\text{Sn-Cl2}) = 2,47$ Å erwartungsgemäß unterhalb der Zinn-Brom-Bindungslängen des $\text{Br}_2\text{Me}_2\text{Sn} \cdot 2 \text{NMP}$ (**13**). Die NMP-Liganden sind im $\text{Cl}_2\text{Me}_2\text{Sn} \cdot 2 \text{NMP}$ (**15**) mit $r(\text{Sn-O1}) = 2,45$ Å und $r(\text{Sn-O2}) = 2,46$ Å im Vergleich zum $\text{Br}_2\text{Me}_2\text{Sn} \cdot 2 \text{NMP}$ (**13**) deutlich weiter vom Zentralatom entfernt. Gleich geblieben sind die Zinn-Kohlenstoff-Abstände mit $r(\text{Sn-C1}) = 2,11$ Å und $r(\text{Sn-C2}) = 2,11$ Å [116].

Die NBO-Analyse des $\text{Cl}_2\text{Me}_2\text{Sn} \cdot 2 \text{NMP}$ (**15**) ergibt wie bereits beim $\text{Br}_2\text{Me}_2\text{Sn} \cdot 2 \text{NMP}$ (**13**) und $\text{I}_2\text{Me}_2\text{Sn} \cdot 2 \text{NMP}$ (**14**) jeweils vier kovalente Bindungen zu den beiden Halogenatomen und den beiden Methylgruppen. Die Methylgruppen sind

Abbildung 3.16: $\text{Cl}_2\text{Me}_2\text{Sn} \cdot 2 \text{NMP}$ (**15**)

auch hier über eine Zweizentren-Zweielektronen-Bindung mit sp -Hybridisierung des Zinns an das Zentralatom gebunden. Der im Gegensatz zum $\text{Br}_2\text{Me}_2\text{Sn} \cdot 2 \text{NMP}$ (**13**) erhöhte p -Anteil von 62 % bei der Hybridisierung des Zinns erklärt die beträchtliche Abweichung des Bindungswinkels $\alpha(\text{C1-Sn-C2}) = 159,6^\circ$ von der erwarteten linearen Anordnung des idealen Oktaeders. Die beiden Chloratome sind über die beiden Bindungen $\sigma(\text{Sn-Cl1})$ und $\sigma(\text{Sn-Cl2})$ mit einem hohen p -Anteil von 88 % an das Zinn gebunden. Wie schon beim $\text{Br}_2\text{Me}_2\text{Sn} \cdot 2 \text{NMP}$ (**13**) und beim $\text{I}_2\text{Me}_2\text{Sn} \cdot 2 \text{NMP}$ (**14**) findet die Bindung der NMP-Liganden durch koordinative Wechselwirkungen der freien Elektronenpaare der Sauerstoffatome O1 und O2 in die Antibindungen $\sigma^*(\text{Sn-Cl1})$ in Höhe von $E_{ij}^{(2)} = 125,0 \text{ kJ/mol}$ und $\sigma^*(\text{Sn-Cl2})$ in Höhe von $E_{ij}^{(2)} = 108,1 \text{ kJ/mol}$ statt. Die Besetzungen der Antibindungen $\sigma^*(\text{Sn-Cl1})$ mit $n_i = 0,1479$ (B3Lyp) bzw. $n_i = 0,1471$ (MP2) und $\sigma^*(\text{Sn-Cl2})$ mit $n_i = 0,1476$ (B3Lyp) bzw. $n_i = 0,1470$ (MP2) liegen geringfügig unter den Besetzungen der Antibindungen $\sigma^*(\text{Sn-Br1})$ bzw. $\sigma^*(\text{Sn-Br2})$ im $\text{Br}_2\text{Me}_2\text{Sn} \cdot 2 \text{NMP}$ (**13**) und deutlich unter denen von $\sigma^*(\text{Sn-I1})$ und $\sigma^*(\text{Sn-I2})$ im $\text{I}_2\text{Me}_2\text{Sn} \cdot 2 \text{NMP}$ (**14**). Man erhält demnach auch für $\text{Cl}_2\text{Me}_2\text{Sn} \cdot 2 \text{NMP}$ (**15**)

	B3Lyp			MP2	
	n_i	Hybrid	$\frac{E_i}{\text{a.u.}}$	n_i	Hybrid
$\sigma(\text{Sn-Cl1})$	1,9691	Sn: $5s^{0,12}5p^{0,88}$ Cl: $3s^{0,23}3p^{0,77}$	-0,51557	1,9598	$5s^{0,12}5p^{0,88}$ $3s^{0,24}3p^{0,75}$
$\sigma(\text{Sn-Cl2})$	1,9688	Sn: $5s^{0,12}5p^{0,88}$ Cl: $3s^{0,23}3p^{0,77}$	-0,51703	1,9598	$5s^{0,12}5p^{0,88}$ $3s^{0,24}3p^{0,76}$
$\sigma(\text{Sn-C1})$	1,9153	Sn: $5s^{0,38}5p^{0,62}$ C: $2s^{0,20}2p^{0,80}$	-0,36877	1,9053	$5s^{0,38}5p^{0,62}$ $2s^{0,20}2p^{0,80}$
$\sigma(\text{Sn-C2})$	1,9147	Sn: $5s^{0,39}5p^{0,61}$ C: $2s^{0,20}2p^{0,80}$	-0,37003	1,9049	$5s^{0,38}5p^{0,62}$ $2s^{0,20}2p^{0,80}$
$\pi(\text{C=O1})$	1,9873	O: $2s^{0,03}2p^{0,97}$ C: $2s^{0,03}2p^{0,97}$	-0,42429	1,9517	$2p^{1,00}$ $2p^{1,00}$
$\pi(\text{C=O2})$	1,8528	O: $2s^{0,20}2p^{0,80}$ C: $2s^{0,18}2p^{0,82}$	-0,65898	1,9530	$2p^{1,00}$ $2p^{1,00}$
$\sigma^*(\text{Sn-Cl1})$	0,1479		0,10033	0,1471	
$\sigma^*(\text{Sn-Cl2})$	0,1476		0,10132	0,1470	
$\sigma^*(\text{Sn-C1})$	0,1213		0,31753	0,1243	
$\sigma^*(\text{Sn-C2})$	0,1215		0,32350	0,1243	
$\pi^*(\text{C=O1})$	0,3588		0,01989	0,4143	
$\pi^*(\text{C=O2})$	0,1333		0,31241	0,4083	
LP1(O1)	1,9321	$2s^{0,48}2p^{0,52}$	-0,58072	1,9138	O: $2s^{0,50}2p^{0,50}$
LP2(O1)	1,8736	$2s^{0,14}2p^{0,86}$	-0,37767	1,8582	O: $2s^{0,13}2p^{0,87}$
LP1(O2)	1,9324	$2s^{0,49}2p^{0,51}$	-0,58895	1,9142	O: $2s^{0,50}2p^{0,50}$
LP2(O2)	1,8712	$2s^{0,13}2p^{0,87}$	-0,37306	1,8555	O: $2s^{0,12}2p^{0,88}$

Tabelle 3.19: Besetzungen der relevanten bindenden σ bzw. π und antibindenden Orbitale σ^* bzw. π^* sowie der freien Elektronenpaare LP und der Rydberg-Zustände Ry von $\text{Cl}_2\text{Me}_2\text{Sn} \cdot 2 \text{NMP}$ (**15**).

zwei Dreizentren-Vierelektronen-Mangelbindungen, welche jeweils ein Chloratom und einen NMP-Liganden durch ein p-Orbital des zentralen Zinns binden. Im Gegensatz zum $\text{Br}_2\text{Me}_2\text{Sn} \cdot 2 \text{NMP}$ (**13**) und zum $\text{I}_2\text{Me}_2\text{Sn} \cdot 2 \text{NMP}$ (**14**) ist jedoch keinerlei Beteiligung von 6s- oder 6p-Orbitalen in Form von Rydberg-Orbitalen des Zinns an der Bindungsstruktur des $\text{Cl}_2\text{Me}_2\text{Sn} \cdot 2 \text{NMP}$ (**15**) zu erkennen.

Wie bereits beim $\text{Br}_2\text{Me}_2\text{Sn} \cdot 2 \text{NMP}$ (**13**) und beim $\text{I}_2\text{Me}_2\text{Sn} \cdot 2 \text{NMP}$ (**14**) beobachtet, treten nichtklassische Wechselwirkungen der freien Elektronenpaare der Sauerstoffatome O1 und O2 in Richtung der Antibindungen $\sigma^*(\text{Sn-C1})$ und $\sigma^*(\text{Sn-C2})$ auf. Von NMP1 aus findet eine Stabilisierung von $E_{ij}^{(2)} = 38,5 \text{ kJ/mol}$ in die Antibindung $\sigma^*(\text{Sn-C11})$ und $E_{ij}^{(2)} = 39,2 \text{ kJ/mol}$ in die Antibindung $\sigma^*(\text{Sn-C2})$ statt. Bei der NBO-Populationsanalyse der Bindung $\pi(\text{C=O2})$ des $\text{Cl}_2\text{Me}_2\text{Sn} \cdot 2 \text{NMP}$ (**15**) kommt es zu Abweichungen zwischen den Ergebnissen aus der Elektronendichte der B3Lyp- und der MP2-Methode. Die Bindung $\pi(\text{C=O2})$ zeigt im Gegensatz zur Bindung $\pi(\text{C=O1})$ einen hohen s-Anteil von 20 % am Sauerstoff bei Verwendung der B3Lyp-Methode (vergl. Tabelle 3.19). Dieser Effekt ist aus der Elektronendichte der MP2-Methode nicht zu beobachten. Dort beträgt der p-Anteil an der Bindung $\pi(\text{C=O2})$ 100 %, so daß man von einer klassischen Kohlenstoff-Sauerstoff-Doppelbindung sprechen kann. Durch den hohen s-Anteil der Bindung $\pi(\text{C=O})$ aus der Elektronendichte der B3Lyp-Rechnung kommt es zu einer unerwartet großen koordinativen Wechselwirkung zur Antibindung $\sigma^*(\text{Sn-C2})$ in Höhe von $E_{ij}^{(2)} = 159,6 \text{ kJ/mol}$. Dies führt zu einer starken Verschiebung der Anteile der klassischen Mehrzentrenbindungen hin zu nichtklassischen koordinativen Wechselwirkungen auf die Antibindungen der Kohlenstoffatome am Zinn. Um dieser Diskrepanz nachzugehen wird eine NBO-Populationsanalyse der mittels B3Lyp optimierten Struktur des $\text{Cl}_2\text{Me}_2\text{Sn} \cdot 2 \text{NMP}$ (**15**) durchgeführt.

Die mittels B3Lyp optimierte Struktur befindet sich in sehr guter Übereinstimmung mit den Daten der Röntgenstruktur mit einer mittleren Abweichung von $\Delta r = 0,02 \text{ \AA}$ [132]. Die Besetzungen und Hybridisierungen von Bindungen und Antibindungen der optimierten Struktur des $\text{Cl}_2\text{Me}_2\text{Sn} \cdot 2 \text{NMP}$ (**15**)

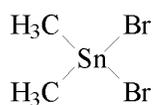
	B3Lyp			MP2	
	n_i	Hybrid	$\frac{E_i}{\text{a.u.}}$	n_i	Hybrid
$\sigma(\text{Sn-Cl1})$	1,9655	Sn: $5s^{0,11}5p^{0,89}$ Cl: $3s^{0,20}3p^{0,80}$	-0,49582	1,9556	$5s^{0,11}5p^{0,89}$ $3s^{0,22}3p^{0,78}$
$\sigma(\text{Sn-Cl2})$	1,9655	Sn: $5s^{0,11}5p^{0,89}$ Cl: $3s^{0,20}3p^{0,80}$	-0,49581	1,9556	$5s^{0,11}5p^{0,89}$ $3s^{0,20}3p^{0,80}$
$\sigma(\text{Sn-C1})$	1,9020	Sn: $5s^{0,39}5p^{0,61}$ C: $2s^{0,21}2p^{0,79}$	-0,38176	1,8922	$5s^{0,39}5p^{0,61}$ $2s^{0,22}2p^{0,78}$
$\sigma(\text{Sn-C2})$	1,9020	Sn: $5s^{0,39}5p^{0,61}$ C: $2s^{0,21}2p^{0,79}$	-0,38177	1,8922	$5s^{0,39}5p^{0,61}$ $2s^{0,22}2p^{0,78}$
$\pi(\text{C=O1})$	1,9879	O: $2s^{0,07}2p^{0,93}$ C: $2s^{0,07}2p^{0,93}$	-0,50241	1,9516	$2p^{1,00}$ $2p^{1,00}$
$\pi(\text{C=O2})$	1,8001	O: $2s^{0,07}2p^{0,93}$ C: $2s^{0,07}2p^{0,93}$	-0,42311	1,9516	$2p^{1,00}$ $2p^{1,00}$
$\sigma^*(\text{Sn-Cl1})$	0,1516		0,06605	0,1505	
$\sigma^*(\text{Sn-Cl2})$	0,1516		0,06605	0,1505	
$\sigma^*(\text{Sn-C1})$	0,1303		0,30281	0,1337	
$\sigma^*(\text{Sn-C2})$	0,1303		0,30281	0,1337	
$\pi^*(\text{C=O1})$	0,3009		0,06683	0,3990	
$\pi^*(\text{C=O2})$	0,1797		0,14857	0,3990	
LP1(O1)	1,9316	$2s^{0,52}2p^{0,48}$	-0,60653	1,9131	$2s^{0,53}2p^{0,47}$
LP2(O1)	1,8728	$2s^{0,12}2p^{0,88}$	-0,36704	1,8563	$2s^{0,10}2p^{0,90}$
LP1(O2)	1,9316	$2s^{0,52}2p^{0,48}$	-0,60652	1,9131	$2s^{0,53}2p^{0,47}$
LP2(O2)	1,8728	$2s^{0,12}2p^{0,88}$	-0,36707	1,8563	$2s^{0,10}2p^{0,90}$

Tabelle 3.20: Besetzungen der relevanten bindenden σ bzw. π und antibindenden Orbitale σ^* bzw. π^* sowie der freien Elektronenpaare LP und der Rydberg-Zustände Ry von $\text{Cl}_2\text{Me}_2\text{Sn} \cdot 2 \text{NMP}$ (**15**) nach einer Optimierung der Struktur.

aus Tabelle 3.20 entsprechen weitgehend denen der Röntgenstruktur. Der bei der NBO-Populationsanalyse der Röntgenstruktur aufgetretene hohe s-Anteil der Bindung $\pi(\text{C}=\text{O}2)$ von 20 % findet sich nach der Geometrieoptimierung nicht mehr. Dementsprechend ist auch die koordinative Wechselwirkung der Bindung $\pi(\text{C}=\text{O}2)$ zur Antibindung $\sigma^*(\text{Sn}-\text{C}2)$ nicht mehr zu erkennen. Von den freien Elektronenpaaren der Sauerstoffatome O1 und O2 findet eine Wechselwirkung von $E_{ij}^{(2)} = 113,5$ kJ/mol in das antibindende Orbital $\sigma^*(\text{Sn}-\text{Cl}1)$ statt. Vom NMP2-Liganden aus ist eine gerichtete koordinative Wechselwirkung in Höhe von $E_{ij}^{(2)} = 113,4$ kJ/mol in die Antibindung $\sigma^*(\text{Sn}-\text{Cl}2)$ beobachtbar. Die koordinativen Wechselwirkungen des NMP1-Liganden in Richtung der Antibindung $\sigma^*(\text{Sn}-\text{Cl}2)$ bzw. des NMP2 in Richtung $\sigma^*(\text{Sn}-\text{Cl}1)$ betragen jeweils $E_{ij}^{(2)} = 6,5$ kJ/mol. Nichtklassische Wechselwirkungen in Höhe von $E_{ij}^{(2)} = 79,3$ kJ/mol treten in Richtung der Antibindung $\sigma^*(\text{Sn}-\text{C}1)$ und $E_{ij}^{(2)} = 82,2$ kJ/mol in Richtung von $\sigma^*(\text{Sn}-\text{C}2)$ auf. Diese nichtklassischen Wechselwirkungen sind auch an den hohen Besetzungen der antibindenden Orbitale sowohl nach der B3Lyp- als auch nach der MP2-Methode zu erkennen (vergl. Tabelle 3.20). Aus der optimierten Struktur von Verbindung (**15**) sind keinerlei Wechselwirkungen in Rydberg-Orbitale des Zinns zu erkennen, so daß man eine hypervalente Bindung nach dem Modell der oktaedrischen Hybridisierung ausschließen kann. Insgesamt erhält man eine Stabilisierung von $E_{ij}^{(2)} = 281,4$ kJ/mol für NMP1 und $E_{ij}^{(2)} = 281,3$ kJ/mol für NMP2.

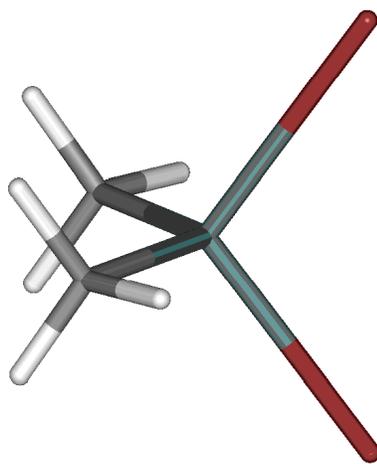
3.2.2.6 $\text{Br}_2\text{Me}_2\text{Sn}$

Da keine Strukturdaten von Dimethylzinnbromid $\text{Br}_2\text{Me}_2\text{Sn}$ (**16**) vorliegen, wird eine NBO-Populationsanalyse an Hand der mit B3Lyp optimierten Struktur vorgenommen.



(16)

Die Bindungen im tetrakoordinierten $\text{Br}_2\text{Me}_2\text{Sn}$ (**16**) lassen sich mit herkömmlichen Modellen ohne die Zuhilfenahme von Mehrzentrenbindungen oder von Orbitalen höherer Energie beschreiben. Die Zinn-Kohlenstoff-Abstände liegen mit $r(\text{Sn-C}) = 2,15 \text{ \AA}$ in der Größenordnung der Bindungslängen der Verbindungen (**12**) bis (**15**). Die Bindungslänge zwischen den Bromatomen und dem Zinn beträgt jeweils $r(\text{Sn-Br}) = 2,58 \text{ \AA}$ und liegt damit geringfügig unterhalb der des durch Zweielektronen-Zweizentrenbindung gebundenen Broms Br_2 im $\text{Br}_2\text{Me}_2\text{Sn} \cdot \text{NMP}$ (**12**).

Abbildung 3.17: Dimethylzinnbromid (**16**)

Erwartungsgemäß sind alle Liganden des Zinns im $\text{Br}_2\text{Me}_2\text{Sn}$ (**16**) mittels Zweizentren-Zweielektronenbindungen gebunden. Die Zinn-Brom-Bindungen besitzen einen hohen p-Anteil von 82 % im Vergleich zu den Zinn-Kohlenstoff-Bindungen mit 89 %. Die orbitalen Energien E_i der Bindungen $\sigma(\text{Sn-Br1})$ und $\sigma(\text{Sn-Br2})$ liegen nur geringfügig unterhalb der Energien E_i der Bindungen $\sigma(\text{Sn-C1})$ und $\sigma(\text{Sn-C2})$. Dies führt zu einer Verzerrung des erwarteten Tetraeders. Der Winkel zwischen den Bindungen der Methylgruppen ist mit $a(\text{C1-Sn-C2}) =$

	B3Lyp			MP2	
	n_i	Hybrid	$\frac{E_i}{\text{a.u.}}$	n_i	Hybrid
$\sigma(\text{Sn-Br1})$	1,9577	Sn: $5s^{0,18}5p^{0,82}$ Br: $4s^{0,11}4p^{0,89}$	-0,45418	1,9466	$5s^{0,18}5p^{0,82}$ $4s^{0,13}4p^{0,83}$
$\sigma(\text{Sn-Br2})$	1,9577	Sn: $5s^{0,18}5p^{0,82}$ Br: $4s^{0,11}4p^{0,89}$	-0,45418	1,9466	$5s^{0,18}5p^{0,82}$ $4s^{0,13}4p^{0,83}$
$\sigma(\text{Sn-C1})$	1,9390	Sn: $5s^{0,32}5p^{0,68}$ C: $2s^{0,20}2p^{0,80}$	-0,44935	1,9243	$5s^{0,32}5p^{0,68}$ $2s^{0,20}2p^{0,80}$
$\sigma(\text{Sn-C2})$	1,9390	Sn: $5s^{0,32}5p^{0,68}$ C: $2s^{0,21}2p^{0,79}$	-0,44935	1,9243	$5s^{0,32}5p^{0,68}$ $2s^{0,20}2p^{0,80}$
$\sigma^*(\text{Sn-Br1})$	0,1022		-0,00075	0,1041	
$\sigma^*(\text{Sn-Br2})$	0,1022		-0,00075	0,1041	
$\sigma^*(\text{Sn-C1})$	0,0910		0,19268	0,0995	
$\sigma^*(\text{Sn-C2})$	0,0910		0,19268	0,0995	

Tabelle 3.21: Besetzungen der relevanten bindenden σ bzw. π und antibindenden Orbitale σ^* bzw. π^* des $\text{Br}_2\text{Me}_2\text{Sn}$ (**16**) nach Optimierung der Struktur.

120,9° durch den hohen s-Anteil aufgeweitet, der Winkel der Bromatome mit $\alpha(\text{Br1-Sn-Br2}) = 107,3^\circ$ dementsprechend kleiner.

Auffällig sind die orbitalen Energien der Antibindungen $\sigma(\text{Sn-Br1})$ und $\sigma(\text{Sn-Br2})$, welche mit $E_i = -0,00075$ a.u. klein sind.

3.2.2.7 Orbitale Energien der Atome

Während das Iod im $\text{I}_2\text{Me}_2\text{Sn} \cdot 2 \text{NMP}$ (**14**) einen hohen 5p-Anteil von 92 % besitzt, sinkt dieser Anteil beim Brom geringfügig auf 91 % und bis hin zum Chlor auf 88 % ab. Um den steigenden s-Charakter der Zinn-Halogenbindung in der Reihe Iod, Brom, Chlor zu untersuchen, wurden mittels der B3Lyp-Methode die Atomorbitale der ungebundenen Zinn-, Iod-, Brom- und Chloratome berechnet.

Die Halogene besitzen bei diesen Berechnungen eine Multiplizität von $S = 2$. Beim Zinn ist der High-Spin-Zustand mit der Multiplizität von $S = 3$ erwartungsgemäß mit $\Delta E = 99,3$ kJ/mol stabiler. Im Folgenden werden die Energien für alle Orbitale getrennt für den α - und den β -Spin betrachtet.

Die Besetzung der halbbesetzten p_z -Orbitale der Halogene bzw. des unbesetzten p_z -Orbitals des Zinns sind in Tabelle 3.22 aufgeführt. Weiterhin enthält Tabelle 3.22 die s-Orbitale der Halogene und des Zinns.

	$\frac{E_i(\text{Iod})}{\text{a.u.}}$	$\frac{E_i(\text{Brom})}{\text{a.u.}}$	$\frac{E_i(\text{Chlor})}{\text{a.u.}}$	$\frac{E_i(\text{Zinn})}{\text{a.u.}}$
s^α	-0,71641	-0,82792	-0,84834	-0,44050
s^β	-0,67611	-0,77880	-0,79612	-0,38173
p_z^α	-0,33991	-0,37792	-0,40030	-0,12257
p_z^β	-0,22144	-0,23605	-0,24162	-0,10243

Tabelle 3.22: Orbitale Energien des Zinns und der Halogenatome.

Gemäß der Abb. 2.8 auf Seite 42 setzt sich eine Mehrzentrenbindung aus einem p-Orbital eines Zentralatoms und aus zwei p-Orbitalen der Liganden zusammen. Je weiter die orbitalen Energien E_i des Zentralatoms und der beiden Liganden auseinander liegen, desto geringer fällt der Energiegewinn $\Delta\epsilon$ durch eine Überlappung der Orbitale i und j aus [24]:

$$\Delta\epsilon = \frac{(H_{ij} - \epsilon_i S_{ij})^2}{E_i - E_j} \quad (3.1)$$

H_{ij} sind die Elemente der Hamilton-Matrix für die Orbitale i und j mit den orbitalen Energien E_i bzw. E_j und S_{ij} die der Überlappungsmatrix. Aus der NBO-Populationsanalyse ist zu erkennen, daß sich die Energien der p-Orbitale der Halogene von Iod zum Chlor hin in immer stärkerem Maße an die Energie des 5s-Orbitals des Zinns annähern. Daher ist eine Hybridisierung mit zunehmenden s-Anteil von Iod zum Chlor hin zu erwarten. Liegt die Energie des unbesetzten 5p_z-Orbitals mit β -Spin des Iodatoms noch bei $E_{5p_z^\beta} = -0,221$ a.u., so nähern sich die

orbitalen Energien des Bromatoms mit $E_{4p_z^\beta} = -0,236$ a.u. und Chlor mit $E_{3p_z^\beta} = 0,242$ a.u. den Energien der 5s-Orbitale des Zinns mit $E_{5p_z^\alpha} = -0,441$ a.u. und $E_{5p_z^\beta} = -0,382$ a.u. an. Bei den besetzten Orbitalen mit α -Spin ist eine ähnliche Entwicklung vom Iod mit $E_{5p_z^\alpha} = -0,340$ a.u., über das Bromatom mit $E_{4p_z^\alpha} = -0,378$ a.u. bis zum Chlor mit $E_{3p_z^\alpha} = -0,400$ a.u. zu beobachten (vergl. Abb. 3.18). Durch die zunehmende Annäherung der Energieniveaus wird der Einfluß der Orbitale aufeinander gemäß Gleichung 3.1 verstärkt und die Bindung erhält somit einen erhöhten s-Charakter.

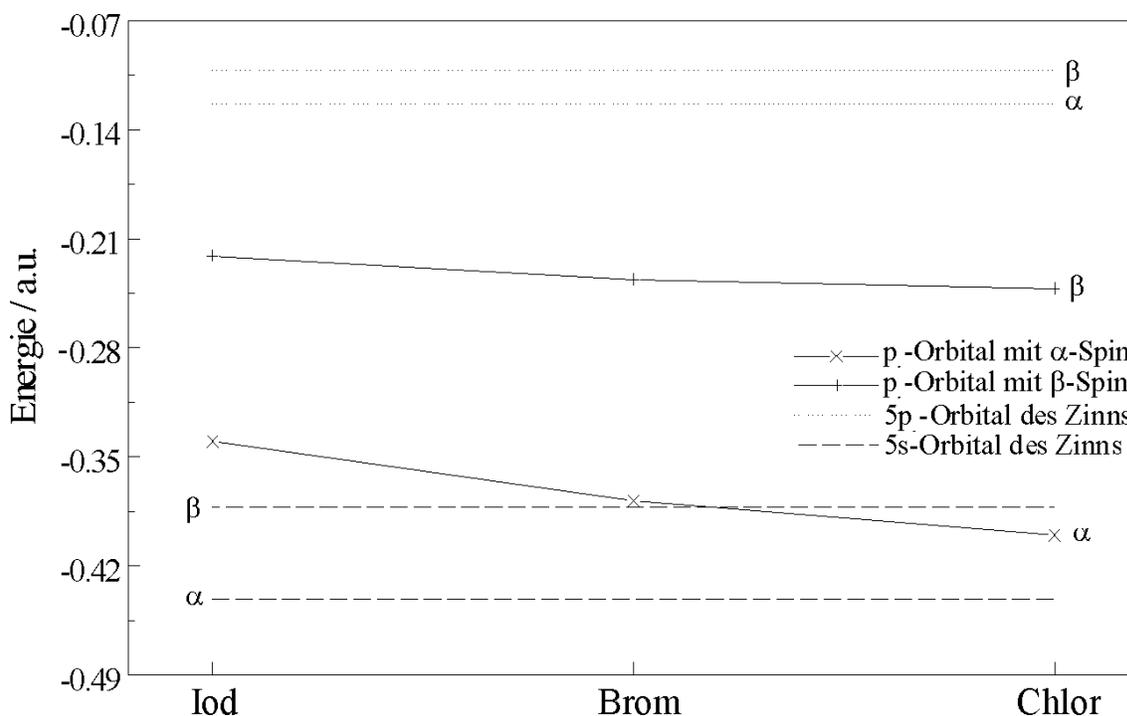


Abbildung 3.18: Auftragung der orbitalen Energien E_i in Abhängigkeit der Halogenatome. Zum Vergleich sind die orbitalen Energien E_i der 5s und 5p_z-Orbitale des Zinns aufgetragen.

3.2.3 Diskussion

Die beim Br₂Me₂Sn (**16**) beobachtete Hybridisierung des Zinns mit einem höheren p-Anteil in den Bindungen zum Brom entspricht der Bent'schen Regel [40].

Die Bent'sche Regel besagt, daß die Hybridisierung von Bindungen an einem Zentralatom einen höheren p-Anteil annimmt, wenn ein Ligand eine größere Elektronegativität als die anderen besitzt. Der gleiche Effekt ist bei der Hybridisierung des $\text{Br}_2\text{Me}_2\text{Sn} \cdot \text{NMP}$ (**12**) zu beobachten: Mit Hilfe der Bent'schen Regel läßt sich der hohe p-Anteil der Bindung $\sigma(\text{Sn-Br}_2)$ von 82 % erklären. Darüber hinaus stimmt der hier beobachtete steigende p-Charakter mit NMR-Untersuchungen von Holmes *et al.* überein, der einen ansteigenden s-Charakter der Zinn-Kohlenstoff-Bindung bei zunehmender Elektronegativität der Bindungspartner des Zinns festgestellt hat [133].

Entgegen der Bent'schen Regel verläuft die Entwicklung des p-Anteils der Bindungen zu den Halogenen beim $\text{Cl}_2\text{Me}_2\text{Sn} \cdot 2 \text{NMP}$ (**15**), $\text{Br}_2\text{Me}_2\text{Sn} \cdot 2 \text{NMP}$ (**13**) und $\text{I}_2\text{Me}_2\text{Sn} \cdot 2 \text{NMP}$ (**14**). Ursache für diese Beobachtung ist nach Abschnitt 3.2.2.7 die zunehmende Annäherung der orbitalen Energien E_i der p-Orbitale der Halogene an die Energie E_i des 5s-Orbitals des Zinns mit kleiner werdenden Ordnungszahlen.

Die aus der NBO-Populationsanalyse erhaltenen natürlichen Ladungen lassen sich mit den chemischen Verschiebungen der ^{119}Sn -NMR korrelieren. Die Abschirmung beim $\text{I}_2\text{Me}_2\text{Sn} \cdot 2 \text{NMP}$ (**14**) ist mit einer natürlichen Ladung von $q_n = 1,78$ (B3Lyp) bzw. $q_n = 1,76$ (MP2) und einer chemischen Verschiebung von $\delta_{\text{NMR}} = -284,8$ ppm [102] noch hoch. Bei zunehmend elektronegativen Bindungspartnern wird die Abschirmung vom $\text{Br}_2\text{Me}_2\text{Sn} \cdot 2 \text{NMP}$ (**13**) mit einer natürlichen Partialladung von $q_n = 1,90$ (B3Lyp) bzw. $q_n = 1,94$ (MP2) und einer chemischen Verschiebung von $\delta_{\text{NMR}} = -204,5$ ppm [102] bis hin zum $\text{Cl}_2\text{Me}_2\text{Sn} \cdot 2 \text{NMP}$ (**15**) mit $q_n = 1,97$ (B3Lyp) bzw. $q_n = 2,01$ (MP2) und $\delta_{\text{NMR}} = -154,6$ ppm [102] immer geringer.

Keine der betrachteten Zinnverbindungen läßt eine hypervalente Bindung nach dem oktaedrischen Modell zu. Auch wenn zum Teil koordinative Wechselwirkungen in 6s oder 6p-Orbitale zu erkennen sind, sind die Besetzungen dieser Orbitale

so gering, daß sie nur einen vernachlässigbaren Anteil an der Bindung besitzen. Vorversuche mittels des 3-21G*-Basissatzes schließen ebenso eine Beteiligung von 5d-Orbitalen an einer Bindung aus.

Das Modell der Valenzbindungs-Resonanz konnte jedoch sowohl für XeF_2 als auch für die zinnorganischen Verbindungen bestätigt werden. Die NMP-Liganden, welche an das $\text{Br}_2\text{Me}_2\text{Sn}$ koordiniert sind, zeigen alle überwiegend gerichtete Wechselwirkungen in Richtung des jeweils *trans*-ständigen Halogenatoms auf. Dabei sind die Besetzungen der entsprechenden Antibindungen $\sigma^*(\text{Sn-Br})$ hoch. Besonders deutlich wird diese Beobachtung beim $\text{Br}_2\text{Me}_2\text{Sn} \cdot \text{NMP}$ (**12**). Dort sind die Unterschiede in den Besetzungen der antibindenden Orbitale zwischen dem hyperkonjugativ gebundenen Brom Br1 mit $n_i = 0,1521$ (B3Lyp) bzw. $n_i = 0,1518$ (MP2) und dem über eine Zweizentren-Zweielektronen-Bindung Br2 mit $n_i = 0,0916$ (B3Lyp) bzw. $n_i = 0,0936$ (MP2) besonders deutlich. Auch die Besetzungen der Zinn-Brom-Antibindungen des $\text{Br}_2\text{Me}_2\text{Sn}$ (**16**) sind mit $n_i = 0,1022$ vergleichsweise klein. An Hand der NBO-Populationsanalyse ist keine ausgezeichnete Mehrzentrenbindung nach dem MO-Modell zu erhalten. Aus der Analyse der Bindungsstruktur aller untersuchten Verbindungen ist jedoch eine der möglichen Resonanzstrukturen nach dem VB-Modell erkennbar. Da sich die Wellenfunktionen beider Modelle ineinander überführen lassen, kann man an dieser Stelle von einer Dreizentren-Vierelektronen-Mangelbindung mit einer ($\text{sp}^2 + \text{p}$)-Hybridisierung am Zinn sprechen. Analog dazu besitzen die Verbindungen $\text{I}_2\text{Me}_2\text{Sn} \cdot 2 \text{NMP}$ (**14**), $\text{Br}_2\text{Me}_2\text{Sn} \cdot 2 \text{NMP}$ (**13**) und $\text{Cl}_2\text{Me}_2\text{Sn} \cdot 2 \text{NMP}$ (**15**) je zwei Dreizentren-Vierelektronen-Mangelbindungen mit einer ($\text{sp} + \text{p}^2$)-Hybridisierung am Zinn. Das Hybridisierungsmodell stützt sich auf Beobachtungen von Holmes *et al.*, der bei der Solvolyse von $\text{Me}_2\text{Cl}_2\text{Sn}$ einen steigenden s-Charakter der Zinn-Kohlenstoff-Bindung festgestellt hat [133].

Über die gerichteten Wechselwirkungen eines NMP-Liganden zum jeweils *trans*-ständigen Halogen hinaus sind weitere ungerichtete Wechselwirkungen in die übrigen Antibindungen am Zinn bei allen Verbindungen erkennbar: Dies ist zum einen

aus der Störungsrechnung erster Ordnung zu erkennen. Dort liegen die ungerichteten Wechselwirkungen bei etwa 30 bis 50 % der gerichteten Wechselwirkungen in Abhängigkeit der Liganden. Zum anderen ist die nichtgerichtete Übertragung von Elektronendichte an der Besetzung der Antibindungen $\sigma^*(\text{Sn-C})$ zu erkennen. Liegen beim $\text{Br}_2\text{Me}_2\text{Sn}$ die Besetzungen des $\sigma^*(\text{Sn-C})$ bei $n_i = 0,0910$ (B3Lyp) bzw. $n_i = 0,0995$, so liegen sie beim $\text{Br}_2\text{Me}_2\text{Sn} \cdot \text{NMP}$ mit $n_i = 0,1043$ (B3Lyp) bzw. $n_i = 0,1100$ des $\sigma^*(\text{Sn-C1})$ und mit $n_i = 0,1061$ (B3Lyp) bzw. $n_i = 0,1118$ des $\sigma^*(\text{Sn-C2})$. Durch einen zweiten NMP-Liganden werden diese nichtgerichteten Wechselwirkungen erwartungsgemäß verstärkt. Dabei steigen die Besetzungen n_i der antibindenden Orbitale der Zinn-Sauerstoff-Bindungen vom $\text{Cl}_2\text{Me}_2\text{Sn} \cdot 2$ NMP (**15**) über das $\text{Br}_2\text{Me}_2\text{Sn} \cdot 2$ NMP (**13**) bis hin zum $\text{I}_2\text{Me}_2\text{Sn} \cdot 2$ NMP (**14**) hin an. Dies weist darauf hin, daß die Bindungen des NMP mit steigender Ordnungszahl des Halogens stärker werden.

	$\frac{E_{ij}^{(2)}(\text{NMP1})}{\text{a.u.}}$	$\frac{E_{ij}^{(2)}(\text{NMP2})}{\text{a.u.}}$
$\text{Cl}_2\text{Me}_2\text{Sn} \cdot 2$ NMP (15)	198,0	203,5
$\text{Br}_2\text{Me}_2\text{Sn} \cdot 2$ NMP (13)	269,7	285,6
$\text{I}_2\text{Me}_2\text{Sn} \cdot 2$ NMP (14)	295,6	318,9

Tabelle 3.23: Stabilisierung $E_{ij}^{(2)}$ der NMP-Liganden der hexakoordinierten $\text{Br}_2\text{Me}_2\text{Sn} \cdot 2$ NMP (**13**), $\text{I}_2\text{Me}_2\text{Sn} \cdot 2$ NMP (**14**) und $\text{Cl}_2\text{Me}_2\text{Sn} \cdot 2$ NMP (**15**).

Die Stärke der Bindung der NMP-Liganden an das zentrale Zinnatom nimmt mit steigender Elektronegativität des Halogens ab (vergl. Tabelle 3.23). So sind beim $\text{I}_2\text{Me}_2\text{Sn} \cdot 2$ NMP (**14**) die Bindungen zum NMP am stärksten. Dies ist auch in der Röntgenstruktur an den Zinn-Sauerstoffabständen von $r(\text{Sn-O1}) = 2,33 \text{ \AA}$ und $r(\text{Sn-O2}) = 2,29 \text{ \AA}$ zu erkennen. Beim $\text{Br}_2\text{Me}_2\text{Sn} \cdot 2$ NMP (**13**) und beim $\text{Cl}_2\text{Me}_2\text{Sn} \cdot 2$ NMP (**15**) nimmt die Stärke der Bindung immer weiter ab. Deutlich

wird dieser Effekt an den zunehmenden Bindungsabständen von $r(\text{Sn-O1}) = 2,34$ Å bzw. $r(\text{Sn-O2}) = 2,32$ Å und $r(\text{Sn-O1}) = 2,46$ Å und $r(\text{Sn-O2}) = 2,45$ Å.

Die Koordination eines NMP-Liganden besitzt großen Einfluß auf die Stärke der Zinn-Brom-Bindung $\sigma(\text{Sn-Br})$. Dies ist insbesondere an der Verbindung $\text{Br}_2\text{Me}_2\text{Sn} \cdot \text{NMP}$ (**12**) zu erkennen, die zwei unterschiedlich gebundene Bromatome besitzt. Die Besetzung der Antibindung $\sigma(\text{Sn-Br1})$ des hypervalent gebundenen Bromatoms Br1 ist deutlich höher als die des Br2. Weiterhin liegt die Besetzung des $\sigma(\text{Sn-Br1})$ auch deutlich über der Besetzung der Zinn-Brom-Antibindungen im $\text{Br}_2\text{Me}_2\text{Sn}$ (**16**). Auch die Energien der Zinn-Brom-Bindungen unterscheiden sich beträchtlich. Die Bindung $\sigma(\text{Sn-Br1})$ liegt $\Delta E_i = 150,3$ kJ/mol oberhalb der Bindung $\sigma(\text{Sn-Br2})$. Darüber hinaus liegt die Bindung $\sigma(\text{Sn-Br1})$ um $\Delta E_i = 195,0$ kJ/mol oberhalb der des tetrakoordinierten $\text{Br}_2\text{Me}_2\text{Sn}$ (**16**). Dies zeigt, daß eine hyperkonjugative Brom-Zinn-Bindung wesentlich leichter gespalten werden kann als eine Zweizentren-Zweielektronen-Bindung. Somit besitzen Lösungsmittel mit der Eigenschaft von Lewis-Basen großen Einfluß auf die Reaktivität von Organozinnhalogeniden.

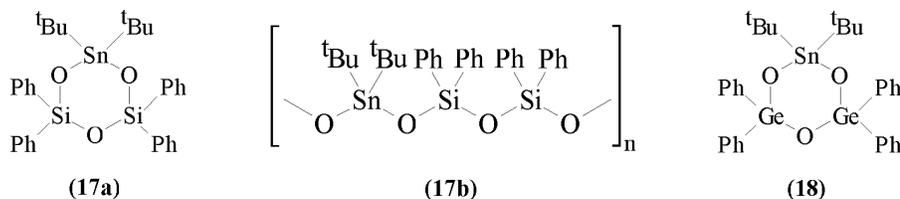
Bei der Auswertung der NBO-Analyse sowohl des XeF_2 als auch des $\text{Cl}_2\text{Me}_2\text{Sn} \cdot 2 \text{NMP}$ (**15**) hat es sich als wichtig herausgestellt, die Populationsanalyse sowohl aus der B3Lyp- als auch aus der MP2-Elektronendichte heraus durchzuführen. Für die Auswertung bedeutsame koordinative Wechselwirkungen und orbitale Energien sind ausschließlich mit der B3Lyp-Methode bestimmbar. Da diese Methode aber zu fehlerhaften Daten führt, ist eine Überprüfung der erhaltenen Daten mittels der MP2-Methode unbedingt erforderlich.

3.3 Ringöffnungspolymerisation von Stannansiloxanen

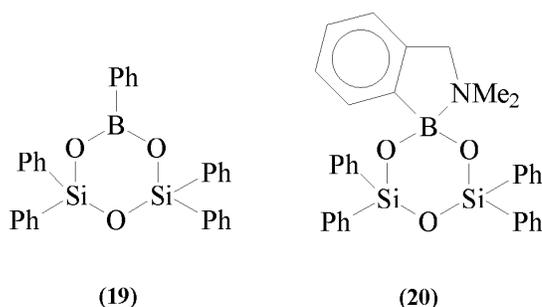
Polysiloxane, allgemein als „Silicone“ bekannt, sind die technisch wichtigsten Vertreter der Gruppe anorganischer Polymere. Seit ihrer kommerziellen Einführung im Jahr 1943 haben sich diese Polymere zu einer eigenen Klasse von Materialien mit einer Vielzahl von Anwendungsmöglichkeiten entwickelt. In der ersten Ära der Siloxane beschränkte man sich auf die klassischen Silicone, die flüssigen Polydimethylsiloxane und die Methyl- und Phenylsiloxo-Harze. Die darauf folgende Ära beschäftigte sich seit Mitte der 70er Jahre mit einer zweiten Generation von Silicium-Sauerstoff-Organen. Heute bemüht man sich, Siloxan-Strukturen maßgeschneidert auf bestimmte Anwendungsfelder anzupassen. Dies kann durch die gezielte Einführung von Endgruppen bei der Polymerisation oder durch Variation der organofunktionellen Gruppen geschehen, wodurch dem Chemiker zahlreiche Strukturparameter an die Hand gegeben werden [134].

Die Darstellung von Polysiloxanen kann nicht analog der Kohlenstoffpolymerisation erfolgen. Kohlenstoffpolymere, wie das Polyethylen, sind durch radikalische Addition an das π -Bindungssystem zugänglich. Da jenseits der zweiten Periode die Neigung zur Ausbildung von Doppelbindungen nur gering ist, müssen Silicium- π -Bindungen durch große organische Reste stabilisiert werden, welche eine Polymerisation behindern. Die Müller-Rochow-Synthese dient, ausgehend von Alkyl- oder Aryl-Halogeniden durch Umsetzung mit einer Silicium-Kupfer-Legierung, als Wegbereiter für die Darstellung von Organochlorsilanen. Die Polymerisation kann anschließend durch schwefelsäurekatalysierte Hydrolyse erfolgen [135]. Eine Reihe von Organochlorsilanen bildet aber abhängig vom organischen Rest lediglich Organosilane und zeigen keinerlei Tendenz zur Polymerisation [136]. Das bisher erfolgreichste Konzept zur Darstellung anorganischer Polymere ist das der ringöffnenden Polymerisation (ROP) kleiner gespannter Ringe [137–140].

Auf der Suche nach neuen Werkstoffen mit industriell einsetzbaren Eigenschaften wird heute versucht, weitere Heteroatome in das Polymergerüst einzubauen und spezielle Substituenten einzusetzen.



Beispielsweise führt die Reaktion von $[\text{Ph}_2(\text{OH})\text{Si}]_2\text{O}$ mit ${}^t\text{Bu}_2\text{SnCl}_2$ zu einem Sechsring ${}^t\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{O}$ (**17a**), der überraschend unter Ringöffnung zum linearen Polymer der gleichen Zusammensetzung (**17b**) kristallisiert [141]. Im Gegensatz dazu liegen die Bor-Analoga *cyclo*- $\text{PhB}(\text{OSiPh}_2)_2\text{O}$ (**19**) und *cyclo*- $(\text{C}_6\text{H}_4)\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{PhB}(\text{OSiPh}_2)_2\text{O}$ (**20**) sowohl in Lösung als auch im Festkörper als sechsgliedrige Ringe vor [142, 143]. Gleichzeitig zeigt ein Achtring *cyclo*- $({}^t\text{Bu}_2\text{Sn})_2(\text{OSiPh}_2\text{O})_2$ keinerlei Tendenzen, bei der Kristallisation eine Ringöffnung vorzunehmen [144].



Da ein Verständnis der eine Ringöffnung begünstigenden Faktoren für eine gezielte Suche nach neuen Werkstoffen elementar wichtig ist, wird eine systematische Untersuchung der Wirkung verschiedener Metalle und organischer Substituenten durchgeführt [143]. Im Rahmen dieser Studie wurde festgestellt, daß ausschließlich der Sechsring *cyclo*- ${}^t\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OSiPh}_2)_2\text{O}$ (**17a**) bei der Kristallisation in ein Polymer (**17b**) übergeht. Die analoge Germaniumverbindung *cyclo*- ${}^t\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OGepH}_2)_2\text{O}$ (**18**) dagegen liegt auch im Festkörper als Sechsring vor. Man

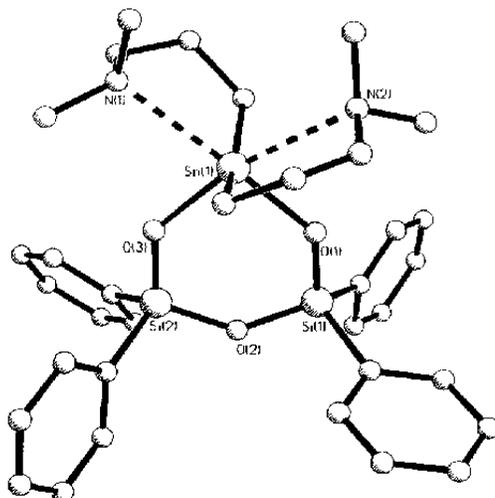
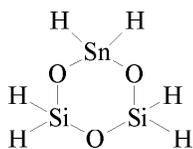


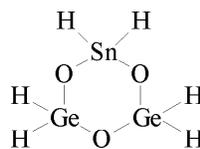
Abbildung 3.19: Kristallstruktur des oktaedrisch koordinierten Stannansiloxans
(21)

3.3.1 Untersuchung der Polymerisation an Hand von Ring-systemen

Die Untersuchung von Polymeren mittels *ab initio*-Methoden ist aufgrund ihrer Größe problematisch. Deswegen ist im Rahmen dieser Arbeit lediglich die Berechnung von kleineren Modellsystemen mit einer begrenzten Anzahl Atomen möglich. Bei diesen kleinen Modellsystemen treten durch Endgruppeneffekte Fehler auf. Ist die Wirkung von Endgruppen auf ein Polymer bedingt durch die große Kettenlänge nur minimal, haben Endgruppen signifikanten Einfluß auf die begrenzten Testsysteme.



(24)



(25)

Bei der Berechnung der Polymerisationsenthalpie linearer Teilstrukturen der geöffneten Polymere $(\text{H}_2\text{Sn}(\text{OSiH}_2)_2\text{O})_n$ und $(\text{H}_2\text{Sn}(\text{OGeH}_2)_2\text{O})_n$ müssen End-

gruppen abgesättigt werden. Bei Vorversuchen, die Ringöffnungspolymerisation von *cyclo*-H₂Sn(OSiH₂)₂O (**24**) und *cyclo*-H₂Sn(OG_eH₂)₂O (**25**) zu simulieren, wurden die jeweils offenen Valenzen mit Hilfe der Addition eines Wasser- oder Dimethylether-Moleküls abgesättigt. Damit ergibt sich für die Ringöffnung von *cyclo*-H₂Sn(OSiH₂)₂O (**24**) die folgenden Reaktionsgleichungen:



Bei der Addition von Wasser bzw. Dimethylether werden aber von den tatsächlichen im Polymer vorliegenden Verhältnissen verschiedene Bindungen ausgebildet, so daß ein systematischer Fehler durch die Endgruppen entsteht. Um diese Einflüsse bei der Berechnung von Polymerisationsenthalpien einzugrenzen, wurden die Energien größer werdender Ringsysteme von *cyclo*-H₂Sn(OSiH₂)₂O (**24**) und *cyclo*-H₂Sn(OG_eH₂)₂O (**25**) bestimmt. Auf diese Weise kann die Bindungsenergie innerhalb eines Polymers nach [145, 146] simuliert werden. Aufgrund der geringer werdenden Ringspannung der großen Ringsysteme kann die Polymerisationsenthalpie von unendlichen Ketten angenähert werden.

Die Berechnungen wurden mit Hilfe des double- ζ -Basissatzes von Dunning [110] für die Nichtmetalle sowie des Los Alamos-Basissatzes von Hay und Wadt [11, 107–109] und des Stuttgarter Basissatzes von Dolg *et al.* [12] für die Metalle durchgeführt. Bei den sukzessiv größer werdenden Ringsystemen sind ausgehend vom Sechsring zunehmend mehr Konformationen möglich, in denen die Ringe vorliegen können. Daher wurden alle hier untersuchten Ringsysteme zunächst einer Konformationsanalyse mittels der Monte-Carlo-Methode unterzogen. Die Struktur der energetisch günstigsten Konformation wurde dann durch Anwendung der Hartree-Fock-Methode optimiert. Eine Nullpunktsschwingungsenergie-Korrektur

wurde mit Hilfe der Hesse-Matrix durchgeführt. Durch die größer werdende Basis bei der Berechnung der Reaktionsenergien verschieden großer Ringsysteme kommt es zu Basissatzsuperpositionsfehlern. Daher wurden alle erhaltenen Energien gemäß Abschnitt 2.2.3 korrigiert.

3.3.1.1 Polymerisation von Ethylen

Um die Anwendbarkeit der aus den totalen Energien großer Ringsysteme berechneten Polymerisationsenthalpien $\Delta_p H^0$ zu validieren, wird diese Methode zuerst an Hand der Gasphasenpolymerisation von Ethylen durchgeführt. Zu diesem Zweck wurden Ringsysteme zwischen sechs und 18 Atomen mit dem double- ζ -Basissatz von Dunning *et al.* [110] berechnet. Die Polymerisationsenthalpie $\Delta_p H^0$ eines Sechsrings aus der Hartree-Fock-Methode bestimmt man mittels folgender Reaktionsgleichung:



Die Polymerisationsenthalpie $\Delta_p H^0$ bezieht sich im folgenden jeweils auf ein Ethylen-Molekül. Die Enthalpie wird aus den korrigierten SCF-Energien E^{SCF} nach folgender Gleichung berechnet:

$$\Delta_p H^0 = \frac{E^{SCF}(\text{Ring}) - n \cdot E^{SCF}(\text{Ethylen})}{n} \quad (3.2)$$

In Gleichung 3.2 gibt n die Anzahl der in die Reaktion eingehenden Ethylen-Moleküle an, $E^{SCF}(\text{Ring})$ die korrigierte SCF-Energie des geometrieoptimierten Rings und $E^{SCF}(\text{Ethylen})$ die des Ethylen-Moleküls.

Die Polymerisationsenthalpie $\Delta_p H^0$ wird von Sechs- zum 12-Ring zunächst größer, um dann zum 18-Ring hin wieder abzufallen. Verursacht wird der Anstieg

Ringgröße	$\frac{\Delta_p H^0}{\text{kJ/mol}}$
6	-85,6
12	-76,4
18	-81,1

Tabelle 3.24: Berechnete Polymerisationsenthalpien $\Delta_p H^0$ aus Ringsystemen.

der Polymerisationsenthalpie $\Delta_p H^0$ durch die vom Sechsring zum 12-Ring steigende Ringspannung. Zum 18-Ring fällt die Ringspannung dann wieder ab. Verglichen mit den experimentellen Polymerisationsenthalpien von $\Delta_p H^{exp} = -92,0$ kJ/mol nach [147] und $\Delta_p H^{exp} = -104,5$ kJ/mol nach [148] zeigt der spannungsfreie Sechsring mit $\Delta_p H^0 = -85,6$ kJ/mol die besten Resultate. Dies zeigt die Notwendigkeit, ein möglichst spannungsfreies Testsystem zur Berechnung von Polymerisationsenthalpien zu untersuchen. Daher wird im folgenden die Enthalpie der Ringöffnungspolymerisation von unsubstituierten Modellsystemen der Ringe *cyclo*-^tBu₂Sn(OSiPh₂)₂O (**17a**) und *cyclo*-^tBu₂Sn(OGepH₂)₂O (**18**) an Hand von Ringsystemen mit 12, 18 und 24 Atomen im Ring untersucht.

3.3.1.2 Polymerisation von *cyclo*-H₂Sn(OSiH₂)₂O und *cyclo*-H₂Sn(OGeH₂)₂O

Um den Grad der Übereinstimmung der Struktur des Modellsystems mit der Röntgenstruktur von ^tBu₂Sn(OSiPh₂)₂O (**17b**) zu bestimmen, werden Mittelwerte über die Strukturparameter Abstände Δr , Winkel Δa und Diederwinkel Δd nach Giordan *et al.* [132] gebildet.

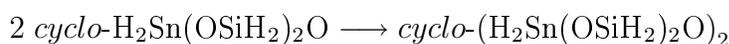
Beide Basissätze sind in der Lage, die interatomaren Abstände der Röntgenstruktur gut wiederzugeben. Der Basissatz aus Los Alamos zeigt jedoch bei der Berechnung von Bindungswinkeln Schwächen, während der Stuttgarter Basissatz eine gute Übereinstimmung der Ringstrukturen mit dem Polymer besitzt, wobei die Abweichungen insbesondere der Diederwinkel Δd bei steigender Ringgröße

Ringgröße	$\frac{\Delta r}{\text{Å}}$		$\frac{\Delta a}{\text{Grad}}$		$\frac{\Delta d}{\text{Grad}}$	
	LANL2DZ	SDD	LANL2DZ	SDD	LANL2DZ	SDD
12	0,06	0,03	23,6	4,6	89,1	51,3
18	0,06	0,03	10,4	4,5	63,4	28,4
24	0,06	0,03	10,8	3,7	40,5	16,7

Tabelle 3.25: Vergleich von Strukturdaten von Daten aus der Röntgenstruktur des Polymers (**17b**) mit denen von Modellsystemen, die mit Hilfe des Los Alamos- (LANL2DZ) und des Stuttgarter Basissatzes (SDD) berechnet wurden.

rasch abnehmen. An Hand der Abweichungen der Diederwinkel Δd aus Tabelle 3.25 ist zu erkennen, daß sich die Strukturen der Ringsysteme mit steigender Anzahl an Atomen im Ring immer stärker an die Polymerstruktur annähern. Die bei beiden Basissätzen abnehmende Abweichung der Diederwinkel Δd von der Röntgenstruktur wird durch eine zunehmende Übereinstimmung der Ringstrukturen mit der Struktur des Polymers verursacht. Besitzt der 12-Ring noch eine planare Struktur (vergl. Abb. 3.20), so liegen die 18- und 24-Ringe in verwinkelten Konformationen vor. Zusätzlich ermöglichen die Konformationen des 18- und des 24-Rings Wechselwirkungen der freien Elektronenpaare der Sauerstoffe mit den Hauptgruppenmetallen. Der Einfluß der Ringspannung unter Verwendung des Stuttgarter Basissatzes ist bei einer Ringerweiterung erkennbar an den Winkeln Δa nur gering. Die Abweichungen der Winkel von der linearen Struktur des Polymers betragen beim 12-Ring lediglich $\Delta a = 4,6^\circ$ und sinken zum 24-Ring hin nur unwesentlich auf $\Delta a = 3,7^\circ$ hin ab.

Die „Polymerisation“ zweier *cyclo*-H₂Sn(OSiH₂)₂O (**24**) kann man modellhaft nach folgender Reaktionsgleichung durchführen:



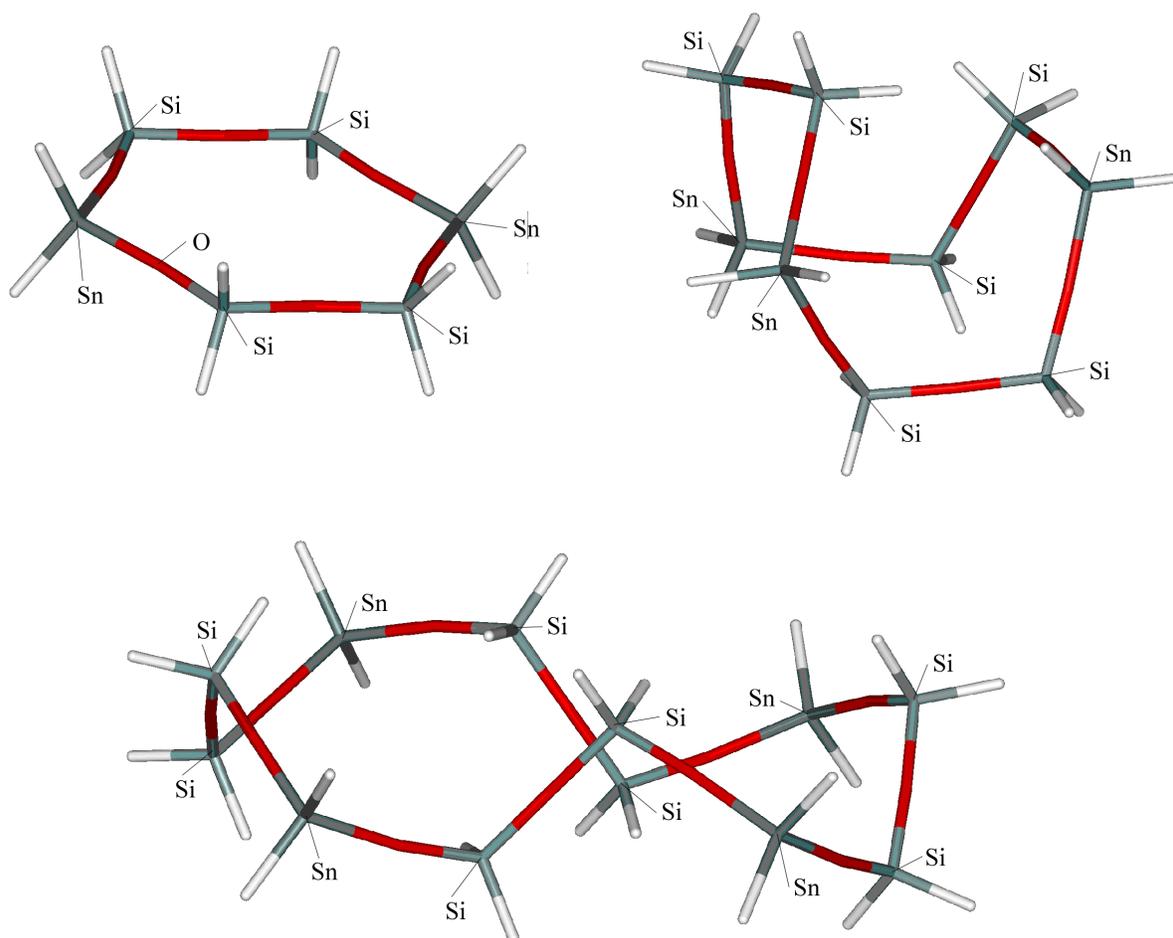


Abbildung 3.20: Berechnete Strukturen der 12-, 18- und 24-Ringe aus $\text{H}_2\text{Sn}(\text{OSiH}_2)_2\text{O}$ (**24**).

Die Polymerisationsenthalpie $\Delta_p H^0$ bezieht sich im folgenden auf jeweils einen silicium- bzw. germaniumhaltigen 6-Ring. Die Enthalpie wird aus den Hartree-Fock-Energien nach folgender Gleichung berechnet:

$$\Delta_p H = \frac{E^{SCF}(\text{Ring}) - n \cdot E^{SCF}(\text{Sechsring})}{n} \quad (3.3)$$

In dieser Gleichung gibt n die Anzahl der in die Reaktion eingehenden Sechsringe an, $E^{SCF}(\text{Ring})$ die korrigierte SCF-Energie des geometrieoptimierten Ring-systems mit 12, 18 oder 24 Atomen und $E^{SCF}(\text{Sechsring})$ die des Sechsrings. Die auf diese Weise erhaltenen Polymerisationsenthalpien $\Delta_p H^0$ sind in Tabelle 3.26 enthalten. Eine Geometrieoptimierung und damit eine Bestimmung der Po-

lymerisationsenthalpie $\Delta_p H^0$ des 24-Rings ausgehend vom $\text{H}_2\text{Sn}(\text{OGeH}_2)_2\text{O}$ (**25**) gelang mit dem Los Alamos-Basissatz aufgrund von Konvergenzproblemen nicht.

Ringgröße	$\frac{\Delta_p H^0}{\text{kJ/mol}}$			
	$\text{H}_2\text{Sn}(\text{OSiH}_2)_2\text{O}$		$\text{H}_2\text{Sn}(\text{OGeH}_2)_2\text{O}$	
	LANL2DZ	SDD	LANL2DZ	SDD
12	-51,3	-38,9	-44,5	-30,5
18	-57,7	-51,5	-41,3	-9,7
24	-66,0	-55,7		-26,3

Tabelle 3.26: Polymerisationsenthalpien $\Delta_p H^0$ für *cyclo*- $\text{H}_2\text{Sn}(\text{OSiH}_2)_2\text{O}$ (**24**) und *cyclo*- $\text{H}_2\text{Sn}(\text{OGeH}_2)_2\text{O}$ (**25**) berechnet aus größer werdenden Modellsystemen.

Die Polymerisationsenthalpie $\Delta_p H^0$ des *cyclo*- $\text{H}_2\text{Sn}(\text{OSiH}_2)_2\text{O}$ (**24**) wird kleiner, je mehr die Strukturdaten des Modellsystems sich der Polymerstruktur angleichen. Dabei ist die Änderung der Polymerisationsenthalpie $\Delta_p H^0$ vom 12- zum 18-Ring größer als vom 18- zum 24-Ring. Dies steht in Übereinstimmung mit dem Vergleich der Strukturdaten aus Tabelle 3.25. Die Polymerisationsenthalpien $\Delta_p H^0$ des Stuttgarter Basissatzes liegen bei beiden Ringsystemen oberhalb der des Los Alamos-Basissatzes. Das Modellsystem *cyclo*- $\text{H}_2\text{Sn}(\text{OGeH}_2)_2\text{O}$ (**25**) zeigt Polymerisationsenthalpien $\Delta_p H^0$, welche deutlich ungünstiger sind als die des *cyclo*- $\text{H}_2\text{Sn}(\text{OSiH}_2)_2\text{O}$ (**24**). Dabei sind die Unterschiede in den Polymerisationsenthalpien $\Delta_p H^0$ bei Verwendung des Stuttgarter Basissatzes größer als beim Los Alamos Basissatz.

Die Berechnung der Polymerisationsenthalpien $\Delta_p H^0$ an Hand der 24-Ringe ausgehend von *cyclo*- $\text{H}_2\text{Sn}(\text{OSiH}_2)_2\text{O}$ (**24**) und *cyclo*- $\text{H}_2\text{Sn}(\text{OGeH}_2)_2\text{O}$ (**18**) ergeben unter Verwendung des Stuttgarter Basissatzes mit $\Delta\Delta_p H^0 = 29,4$ kJ/mol bevorzugte Polymerisation des *cyclo*- $\text{H}_2\text{Sn}(\text{OSiH}_2)_2\text{O}$ (**24**). Bei dieser Berechnung der Polymerisationsenthalpie bleibt die Frage offen, welche Ursache dieser Unterschied in den Polymerisationsenthalpien $\Delta\Delta_p H^0$ besitzt, da sowohl die Rin-

göffnungspolymerisation des *cyclo*-H₂Sn(OSiH₂)₂O (**24**) als auch die des *cyclo*-H₂Sn(OGeH₂)₂O (**25**) eine exotherme Reaktion erwarten lassen.

Aus diesem Grund werden im folgenden die Polymerisationsenthalpien sowohl von Ethylen als auch der silicium- und germaniumhaltigen Modellsysteme mit Hilfe von Wiberg-Fragmenten unter Standardbedingungen bestimmt.

3.3.2 Verwendung von Wiberg-Fragmenten

Ein Nachteil des Verfahrens der Bestimmung einer Polymerisationsenthalpie $\Delta_p H^0$ aus einem Modellsystem liegt in der Notwendigkeit, ausreichend große Ringsysteme zu berechnen, so daß die Bindungsverhältnisse im Polymer korrekt wiedergegeben werden. Daher ist eine Untersuchung der Polymerisation der substituierten Ringsysteme *cyclo*-^tBu₂Sn(OSiPh₂)₂O (**17a**) und *cyclo*-^tBu₂Sn(OGePh₂)₂O (**18**) mit Hilfe des hier angewandten Verfahrens nicht möglich. Auch bei den unsubstituierten Modellsystemen *cyclo*-H₂Sn(OSiH₂)₂O (**24**) und *cyclo*-H₂Sn(OGeH₂)₂O (**25**) zeigen sich erst aussagekräftige Ergebnisse bei einer Ringgröße von 24 Atomen im Ring. Eine Berechnung von Ringen mit mehr als 24 Atomen im Ring ist ebenfalls nicht mehr praktikabel. Bei der Berechnung der Polymerisationsenthalpie $\Delta_p H^0$ tritt darüber hinaus ein systematischer Fehler auf, da eine Bestimmung der Enthalpie aus den totalen Energien E^{SCF} der Hartree-Fock-Methode immer bei einer Temperatur von $T = 0$ K erfolgt. Erkennbar wird dies aus der Polymerisationsenthalpie von $\Delta_p H^0 = -85,6$ kJ/mol des Polyethylens, die man aus dem Sechsring bestimmt. Diese liegt trotz des Vorhandenseins eines spannungsfreien Rings und ohne den Einfluß von Endgruppen oberhalb der experimentellen Werte. Nachteilig bei Betrachtungen der totalen Energie E^{SCF} aus *ab initio*-Rechnungen ist darüber hinaus ihre Abhängigkeit von der Systemgröße. So kann durch einen Vergleich der totalen Energien von ^tBu₂Sn(OSiPh₂)₂O (**17a**) und ^tBu₂Sn(OGePh₂)₂O (**18**) keine Aussage zur Stabilität der Verbindungen getroffen werden.

Aus diesem Grund wurden im Rahmen dieser Arbeit Voruntersuchungen mit der semiempirischen PM3-Methode an den Siloxan- und Germanoxanringen durchgeführt. Aus der PM3-Methode sind Bildungsenthalpien leicht zugänglich. Sie ermöglichen sowohl einen direkten Vergleich der Stabilität von Molekülen als auch die einfache Berechnung von praktisch bedeutsamen Reaktionsenthalpien unter Standardbedingungen. Die Voruntersuchungen mit PM3 zeigen aber, daß diese Methode nicht geeignet ist, die Strukturen der Siloxanringe in angemessener Weise zu beschreiben. Besonders bei den hyperkonjugierten Verbindungen (**21**) und (**20**) weichen die Ergebnisse sehr stark von den Röntgenstrukturen ab, so daß auch die sich daraus ergebenden Bildungsenthalpien nicht den tatsächlichen Stabilitäten entsprechen können. Rechnungen nach der Hartree-Fock-Näherung sind jedoch gut geeignet, die Bindungsverhältnisse der Ringsysteme sehr exakt wiederzugeben. Aus den totalen Energien der Hartree-Fock-Rechnungen sind dann mittels der in Abschnitt 2.5 beschriebenen Wiberg-Fragmente Bildungsenthalpien erhältlich.

Im Folgenden wird zunächst die Anwendbarkeit von Wiberg-Fragmenten auf aliphatische, aromatische und metallorganische Verbindungen untersucht. An Hand von Polyethylen wird dann die mit Hilfe von Wiberg-Fragmenten berechnete Polymerisationsenthalpie mit Daten aus der Literatur verglichen. Schließlich werden die Wiberg-Fragmente auf die Siloxan- und Germanoxan-Ringsysteme zur Bestimmung von Ringöffnungs- und Polymerisationsenthalpien angewendet. Dabei sind jetzt auch Untersuchungen an substituierten Ringsystemen möglich.

3.3.2.1 Berechnung von Wiberg-Fragmenten einfacher Kohlenwasserstoffe

Die Berechnung von Wiberg-Fragmenten erfolgt aus optimierten Strukturen und experimentellen Bildungsenthalpien einfacher Systeme wie Ethan [149], Propan [150] und 2-Methylpropan [150] unter Verwendung der Hartree-Fock-Näherung

und verschieden großer Basissätze gemäß Abschnitt 2.5. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Wiberg-Fragmente einfacher Kohlenwasserstoffe unter Verwendung verschiedener Basissätze berechnet. Zum Einsatz kamen dabei der Minimalbasissatz STO-2G von Hehre, Stewart und Pople [151] sowie der Valence-Double- ζ -Basissatz 6-31G von Hehre, Ditchfield und Pople [152]. Weiterhin wurden Wiberg-Fragmente einfacher Kohlenwasserstoffe mittels des Double- ζ -Basissatzes D95 von Dunning und Hay [110] von Tobias Brüggemann im Rahmen seiner Diplomarbeit bestimmt [153].

Zur Überprüfung der berechneten Wiberg-Fragmente wurden Testrechnungen an verschiedenen Kohlenwasserstoffen durchgeführt. Dabei wird unter Verwendung des jeweiligen Basissatzes zuerst eine Geometrieoptimierung durchgeführt und schließlich aus der totalen Energie der optimierten Struktur die Bildungsenthalpie bestimmt. Diese kann dann mit experimentellen Daten verglichen werden. Neben der aus den Wiberg-Fragmenten bestimmten Bildungsenthalpie wird auch die Bildungsenthalpie aus den semiempirischen Verfahren AM1 und PM3 berechnet und mit den experimentellen Ergebnissen verglichen.

		$\frac{\Delta_f H}{\text{kJ/mol}}$				
	exp.	STO-2G	6-31G	D95	AM1	PM3
n-Butan	$-127,1 \pm 0,67$ [154]	-125,7	-125,3	-125,4 [153]	-130,1	-121,9 [153]
n-Pentan	$-146,8 \pm 0,59$ [155]	-146,7	-145,7	-146,0 [153]	-158,7	-144,6 [153]
n-Hexan	$-167,2 \pm 0,79$ [149]	-167,7	-166,1	-166,6 [153]	-187,8	-167,4 [153]
2-Methylpentan	$-174,3 \pm 1,0$ [149]	-172,0	-170,1	-174,0 [153]	-176,9	-167,7 [153]
3-Methylpentan	$-171,6 \pm 0,96$ [149]	-168,0	-165,2	-169,1 [153]	-173,0	-163,6 [153]

Tabelle 3.27: Berechnete und experimentelle Bildungsenthalpien $\Delta_f H$ von aliphatischen Kohlenwasserstoffen.

Bei den beiden n-Alkanen in Tabelle 3.27 ist zu erkennen, daß alle *ab initio*-Methoden die Bildungsenthalpie $\Delta_f H$ korrekt wiedergeben. Die Bildungsenthalpien $\Delta_f H$ liegen dabei geringfügig oberhalb der experimentellen Werte. Beide

semiempirischen Methoden sind in der Lage, die experimentellen Bildungsenthalpien $\Delta_f H$ wiederzugeben, wobei die Abweichungen stärker ausfallen. Im zweiten Teil von Tabelle 3.27 sind drei isomere Hexane C_6H_{12} aufgeführt. Auch hier liegen die berechneten Bildungsenthalpien leicht oberhalb der experimentellen Werte. Die Tendenz einer ansteigenden Stabilität von n-Hexan über 3-Methylhexan zum 2-Methylhexan wird jedoch von den *ab initio*-Rechnungen mit dem STO-2G und dem D95-Basissatz korrekt wiedergeben. Die beiden semiempirischen Methoden AM1 und PM3 sowie der 6-31G-Basissatz versagen bei einer Vorhersage des stabilsten C_6H_{12} -Isomers.

3.3.2.2 Berechnung von Wiberg-Fragmenten aromatischer Systeme

Bei der Bestimmung von Wiberg-Fragmenten ist nicht nur die Art und Anzahl der Atome im Fragment von Bedeutung. Weiteren Einfluß auf die Größe eines Wiberg-Fragments üben die Bindungsverhältnisse und Hybridisierungen der einzelnen Atome im Fragment aus. So unterscheiden sich die CH-Fragmente $E_W(CH)$ und $E_W(CH_{ar})$ beträchtlich. Aus diesem Grund müssen für die aromatischen Fragmente eigene Fragmente $E_W(CH_{ar})$ und $E_W(C_{ar})$ ausgehend von Benzol und Toluol [156] berechnet werden. Alternativ zu den beiden aromatischen Fragmenten $E_W(CH_{ar})$ und $E_W(C_{ar})$ wird ausgehend von Toluol auch ein C_6H_5 -Fragment $E_W(Ph)$ bestimmt. Berechnet man die Bildungsenthalpien von Phenylethan und 1,2-Diphenylethan, so erhält man aus den Fragmenten $E_W(CH_{ar})$ bzw. $E_W(C_{ar})$ und den Ergebnisse aus $E_W(Ph)$ unter Verwendung des STO-2G und des 6-31G Basissatzes identische Ergebnisse (vergl. Tabelle 3.28). Da die Fragmente $E_W(CH_{ar})$ und $E_W(C_{ar})$ einen flexibleren Einsatz erlauben (z.B. bei der Berechnung der Bildungsenthalpien isomerer Xylole), werden im folgenden ausschließlich diese eingesetzt.

Die Übereinstimmung der aus den *ab initio* Methoden berechneten Bildungsenthalpien der aromatischen Systeme mit experimentellen Ergebnissen ist gut.

	$\frac{\Delta_f H}{\text{kJ/mol}}$					
	exp.	STO-2G	6-31G	D95	AM1	PM3
Phenyl-ethan	$29,8 \pm 0,84$ [156]	29,6	29,9	27,4	36,1	39,0
1,2-Diphenyl-ethan	$135,6 \pm 0,84$ [157]	141,9	143,0	149,8	144,9	168,4
<i>o</i> -Xylol	$19,0 \pm 1,1$ [156]	18,7	19,4	20,2 [153]	31,1	21,9 [153]
<i>m</i> -Xylol	$17,2 \pm 0,75$ [156]	17,2	16,9	17,0 [153]	27,7	19,4 [153]
<i>p</i> -Xylol	$17,9 \pm 1,00$ [156]	17,1	17,7	18,0 [153]	28,4	19,3 [153]

Tabelle 3.28: Berechnete und experimentelle Bildungsenthalpien $\Delta_f H$ von aromatischen Kohlenwasserstoffen.

Mit Ausnahme von 1,2-Diphenylethan liegen die berechneten Bildungsenthalpien $\Delta_f H$ innerhalb der Fehlertoleranzen der experimentellen Ergebnisse. Mit Ausnahme des STO-2G-Basissatzes sind alle aus *ab initio*-Rechnungen erhaltenen Enthalpien in der Lage, die Reihenfolge der Stabilitäten von isomeren Xylole korrekt wiederzugeben. In Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen kann vorhergesagt werden, daß *o*-Xylol das am wenigsten stabile Isomer ist, gefolgt von *p*-Xylol. Auch die geringe Differenz der Bildungsenthalpien $\Delta_f H$ von *p*-Xylol hin zum stabilsten *m*-Xylol wird korrekt berechnet. Eine Ausnahme stellt der STO-2G-Basissatz dar. Der Minimalbasissatz STO-2G ist nicht in der Lage, die unterschiedlichen Bildungsenthalpien $\Delta_f H$ des *m*-Xylols und des *p*-Xylols korrekt zu bestimmen.

Die Bildungsenthalpien $\Delta_f H$ aus der semiempirischen PM3-Methode können die Tendenzen zwischen dem *o*-Xylol und dem *p*-Xylol noch korrekt wiedergeben. Bei *m*-Xylol und *p*-Xylol wird jedoch eine den experimentellen Ergebnisse gegenläufige Reihenfolge der Stabilität vorhergesagt. Erhält man aus der semiempirischen AM1-Methode bei den Bildungsenthalpien von Phenylethan und Diphenylethan noch akzeptable Ergebnisse, sind die Abweichungen zu den experimentellen Enthalpien bei den Xylole mit ca. 30 % sehr hoch. Die Methode AM1 ist damit

nicht geeignet, die Bildungsenthalpien komplexer aromatischer Systeme korrekt zu beschreiben. Aus diesem Grund wird im folgenden auf eine weitere Anwendung der AM1-Methode verzichtet.

3.3.2.3 Wiberg-Fragmente sauerstoffhaltiger Kohlenwasserstoffe

Das Sauerstoff-Fragment $E_W(O)$ ist aus Dimethylether [158] zugänglich. Berechnet man jedoch aus der Bildungsenthalpie $\Delta_f H$ von Dimethylether das Wiberg-Fragment $E_W(O)$, so ist eine durchgehende Abweichung von $\Delta\Delta_f H \approx 5$ kJ/mol zwischen den aus den beiden hochwertigen Basissätzen 6-31G und D95 berechneten und den experimentellen Bildungsenthalpien zu beobachten [153] (vergl. Tabelle 3.29).

	exp.	$\frac{\Delta_f H}{\text{kJ/mol}}$			
		STO-2G	6-31G	D95	PM3
Ethylmethylether	$-216,4 \pm 0,67$ [158]	-213,1	-221,4	$-220,6$ [153]	-211,5
Methylpropylether	$-237,7 \pm 1,1$ [158] $-238,02 \pm 0,85$ [159]	-234,3	-242,4	$-241,9$ [153]	-243,8
Diethylether	$-252,7 \pm 1,1$ [160] $-252,2 \pm 0,79$ [161]	-242,1	-258,3	$-256,8$ [153]	-240,5
2-Methoxypropan	$-252,0 \pm 0,96$ [158]	-245,4	-258,4	$-256,6$ [153]	-245,9

Tabelle 3.29: Berechnete und experimentelle Bildungsenthalpien $\Delta_f H$ verschiedener Ether mit Wiberg-Fragmenten $E_W(O)$ ausgehend von Dimethylether.

Bei Verwendung eines Wibergfragments $E_W(O)$ aus Diethylether [160, 161] ist diese Abweichung nicht mehr zu beobachten (siehe Tabelle 3.30). Dort liegen die Bildungsenthalpien aus den 6-31G bzw. D95-Basissätzen innerhalb der Fehlergrenzen der experimentellen Werte. Ausnahme ist dabei lediglich die Bildungsenthalpie $\Delta_f H$ von Dimethylether. Schlechte Ergebnisse erhält man bei Verwendung des Minimalbasissatzes STO-2G mit teilweise beträchtlichen Abweichungen.

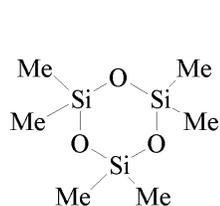
	$\frac{\Delta_f H}{\text{kJ/mol}}$				
	exp.	STO-2G	6-31G	D95	PM3
Ethylmethyl- ether	$-216,4 \pm 0,67$ [158]	-223,8	-215,8	-216,2	-211,5
Methylpropyl- ether	$-237,7 \pm 1,1$ [158] $-238,02 \pm 0,85$ [159]	-244,9	-236,9	-237,8 [153]	-243,8
Dimethylether	$-252,7 \pm 1,1$ [160] $-252,2 \pm 0,79$ [161]	-194,7	-178,5	-180,0 [153]	-202,2
2-Methoxy- propan	$-252,0 \pm 0,96$ [158]	-246,1	-252,8	-252,4 [153]	-245,9

Tabelle 3.30: Berechnete und experimentelle Bildungsenthalpien $\Delta_f H$ verschiedener Ether mit Wiberg-Fragmenten $E_W(\text{O})$ ausgehend von Diethylether.

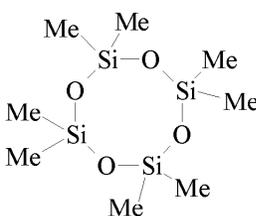
3.3.2.4 Wiberg-Fragmente metallorganischer Verbindungen

Vorversuche mit dem STO-2G-Basissatz für die Elemente Wasserstoff und Kohlenstoff, dem D95-Basissatz für Sauerstoff und Silicium sowie dem relativistischen Los Alamos-Basissatz (LANL2DZ) [11, 107–109] für Germanium und Zinn ergeben große Abweichungen zwischen den berechneten Bildungsenthalpien und experimentellen Ergebnissen. So erhält man aus einem Tetramethylsilan [162] stammenden Fragment $E_W(\text{Si})$ des Siliciums mit dem Testsystem $(\text{H}_3\text{CO})_4\text{Si}$ unter Verwendung des 6-31G-Basissatzes mit einer Bildungsenthalpie von $\Delta_f H = -1427,2$ kJ/mol noch eine gute Übereinstimmung mit der experimentellen Bildungsenthalpie von $\Delta_f H = (-1368,8 \pm 2,1)$ kJ/mol [163, 164]. Diese Abweichung wird bei Verwendung eines Germanium-Fragments $E_W(\text{Ge})$ aus Tetramethylgermanan [165] mit einer Bildungsenthalpie aus $(\text{H}_3\text{CO})_4\text{Ge}$ [166] von $\Delta_f H = -2044,2$ kJ/mol im Vergleich zur experimentellen Bildungsenthalpie von $\Delta_f H = (-817,6 \pm 1,7)$ kJ/mol jedoch deutlich größer. Mit Hilfe des 6-31G-Basissatzes für Wasserstoff- und Kohlenstoffatome erhält man mit $\Delta_f H = -1052,7$ kJ/mol eine Bildungsenthalpie, die erheblich näher an den experimentellen Daten liegt. Erhält man aus dem 6-31G-Basissatz für Silicium- und Germanium-Organyle noch sinnvolle Bildungsenthalpien $\Delta_f H$, so ist er bei Anwendung auf zinnorganische Verbindungen ungeeignet. Bei weiteren Vorversuchen

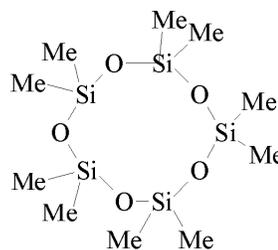
mit organischen Zinnverbindungen unter Verwendung des 6-31G-Basissatzes für Kohlenstoff und Wasserstoff kommt es zu Konvergenzproblemen bei der iterativen SCF-Berechnung. Diese Probleme lassen sich nicht durch die Anwendung des relativistischen Stuttgarter Basissatzes von Dolg *et al.* für Zinn [12] vermeiden. Erst bei einer Kombination des D95-Basissatzes mit den beiden relativistischen Basissätzen kann wieder Konvergenz bei den SCF-Iterationen erreicht werden. Somit ist auch der 6-31G Basissatz nicht für die Berechnung von Bildungsenthalpien metallorganischer Zinnverbindungen geeignet. Weiterhin zeigen diese Vorversuche, daß die chemische Umgebung der Hauptgruppenmetalle für eine korrekte Bestimmung der Wiberg-Fragmente von großer Bedeutung ist. Die beiden an das Metallatom gebundenen Sauerstoffatome der Zielverbindungen müssen bei der Berechnung der Wiberg-Fragmente miteingerechnet werden.



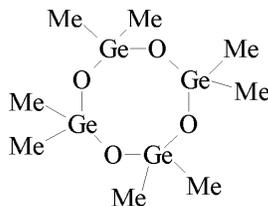
(26)



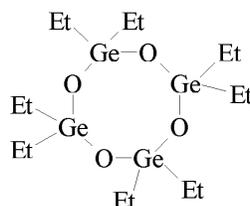
(27)



(28)



(29)



(30)

Im Folgenden wurden in der Diplomarbeit von Herrn Brüggemann [153,167] geeignete Wiberg-Fragmente für metallorganische Silicium-, Germanium- und Zinnverbindungen bestimmt und an Hand von Testverbindungen überprüft (vergl. Tabelle 3.31). Bei diesen Berechnungen wird nicht mehr alleine vom Tetramethylsilan zur Bestimmung des Silicium-Fragments ausgegangen, da die Bindungsstruktur

erheblichen Einfluß auf das Wiberg-Fragment $E_W(\text{Si})$ aus dem Tetramethylsilan [162] besitzt. Die in dieser Arbeit untersuchten Siliciumatome sind jeweils an zwei Sauerstoffe gebunden. Dadurch auftretende, vom Tetramethylsilan abweichende Wechselwirkungen werden durch die Bestimmung eines Wiberg-Fragments $E_W(\text{SiO})$ kompensiert. Die dazu notwendigen Wechselwirkungen werden der Verbindung Octamethyl-*cyclo*-tetrasiloxan (**27**) [168] entnommen, welche eine analoge Bindungsstruktur am Silicium aufweist. Im Fragment $E_W(\text{SiO})$ sind somit alle Wechselwirkungen enthalten, wie sie auch in den untersuchten Ringsystemen auftreten [153, 167].

Das auf diese Weise erstellte Wiberg-Fragment $E_W(\text{SiO})$ wird mit Hilfe der experimentellen Bildungsenthalpien von Hexamethyl-*cyclo*-trisiloxan (**26**) und Decamethyl-*cyclo*-pentasiloxan (**28**) [168] überprüft (vergl. Tabelle 3.31). Dabei ergeben sich gute Übereinstimmungen der berechneten mit den experimentellen Bildungsenthalpien. Die berechneten Bildungsenthalpien liegen nur geringfügig außerhalb der Fehlergrenzen der kalorimetrisch bestimmten Daten. Die Abweichungen der PM3-Bildungsenthalpien sind geringfügig größer als die aus den *ab initio*-Rechnungen bestimmten Werte.

	$\frac{\Delta_f H}{\text{kJ/mol}}$		
	exp.	D95	PM3
Hexamethyl- <i>cyclo</i> -trisiloxan (26)	-1568 ± 11 [168]	-1536 [153]	-1650 [153]
Decamethyl- <i>cyclo</i> -pentasiloxan (28)	-2708 ± 13 [168]	-2682 [153]	-2753 [153]

Tabelle 3.31: Berechnete und experimentelle Bildungsenthalpien $\Delta_f H$ von *cyclo*-Siloxanen ausgehend von Octamethyl-*cyclo*-tetrasiloxan (**27**).

Die Germanium- $E_W(\text{GeO})$ und Zinn-Fragmente $E_W(\text{Sn})$ werden auf gleiche Weise aus Tetramethylgermanan [165], Tetramethylstannan [165, 169, 170] und Octamethyl-*cyclo*-germanoxan (**29**) [171] bestimmt. Die berechneten Bildungsenthalpien von Octaethyl-*cyclo*-tetragermanoxan (**30**) liegen mit $\Delta_f H = -1599$

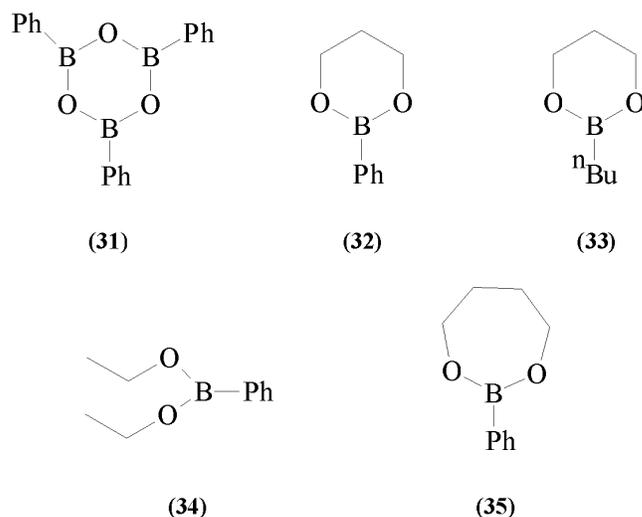
kJ/mol (LANL2DZ) und mit $\Delta_f H = -1589$ kJ/mol (SDD) innerhalb der Fehler-toleranzen der experimentell bestimmten von $\Delta_f H = (-1590 \pm 23)$ kJ/mol [172]. Die Bildungsenthalpie aus der PM3-Rechnung liegt mit $\Delta_f H = 1673$ kJ/mol etwas weiter außerhalb der experimentell ermittelten. Von Zinn sind keine experi-mentellen Bildungsenthalpien für Zinn-Sauerstoff-Wechselwirkungen verfügbar. Aus diesem Grund werden die Zinn-Sauerstoff-Wechselwirkungen des Fragments $E_W(\text{Sn})$ aus den Daten der übrigen Hauptgruppen-Metalle hergeleitet [153, 167]. Die berechnete Bildungsenthalpie einer Testverbindung $(\text{Et}_3\text{Sn})_2\text{O}$ [173] liegt mit $\Delta_f H = 369,6$ kJ/mol innerhalb der Fehlertoleranzen der experimentellen Ergeb-nisse mit $\Delta_f H = (-374,5 \pm 12,5)$ kJ/mol.

3.3.2.5 Wiberg-Fragmente von Heteroatomen

Für *cyclo*-PhB(OSiPh₂)₂O (**19**) wird ein Bor-Fragment $E_W(\text{B})$ benötigt, wel-ches an einen aromatischen Ring und an zwei Sauerstoffatome gebunden ist. Das dem *cyclo*-PhB(OSiPh₂)₂O ähnliche *cyclo*-(Ph₃BO)₃ (**31**) [174] besitzt aromati-schen Charakter am Boratom und weist damit einen unterschiedlichen Bindungs-charakter auf. Somit ist das Fragment $E_W(\text{B})$ aus 2-Phenyl-[1,3,2]dioxaborinan (**32**) [175] erhältlich. An Hand von Verbindung (**33**) bis (**35**) kann das Bor-Fragment $E_W(\text{B})$ validiert werden, wobei die errechneten Bildungsenthalpien $\Delta_f H$ nur geringfügig außerhalb der Fehlergrenzen der Experimente liegen (vergl. Tabelle 3.32).

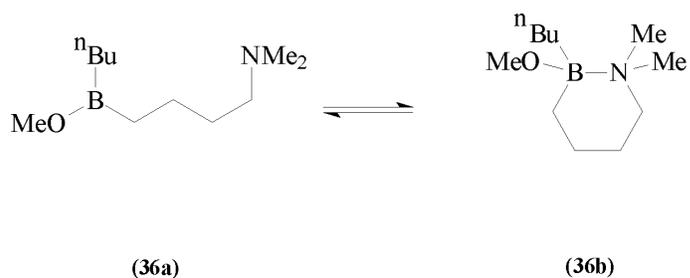
	$\frac{\Delta_f H}{\text{kJ/mol}}$	
	exp.	D95
2-Butyl-[1,3,2]dioxaborinan (33)	$-715,2 \pm 2,9$ [175]	709,6
Diethoxyphenylboran (34)	$-601,9 \pm 4,5$ [175]	600,4
2-Phenyl-[1,3,2]dioxaborepan (35)	$-560,1 \pm 3,7$ [175]	553,5

Tabelle 3.32: Berechnete und experimentelle Bildungsenthalpien $\Delta_f H$ für das Bor-Fragment $E_W(\text{B})$ ausgehend von 2-Phenyl-[1,3,2]dioxaborinan (**32**).



Das für *cyclo*-(C₆H₄)CH₂N(CH₃)₂PhB(OSiPh₂)₂O (**20**) notwendige Stickstofffragment $E_W(\text{N})$ ist zunächst aus Trimethylamin [176] erhältlich. Ein Vergleich der berechneten Bildungsenthalpie von Triethylamin mit $\Delta_f H = 85,9$ kJ/mol mit der experimentellen $\Delta_f H = (-90,0 \pm 0,6)$ kJ/mol [177, 178] validiert das Fragment $E_W(\text{N})$.

Für einen Stickstoff-Bor-Chelatkomplex wie in *cyclo*-(C₆H₄)CH₂N(CH₃)₂PhB(OSiPh₂)₂O (**20**) sind keine direkten thermodynamischen Daten verfügbar. Bogdanov *et al.* haben jedoch die Reaktionsenthalpie für eine Chelatbildung des (ω -Dimethylaminobutan)borans (**36**) mittels NMR bestimmt [179]:

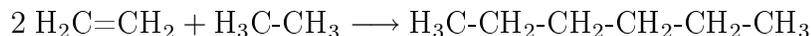


Ausgehend von der berechneten Bildungsenthalpie $\Delta_f H$ der offenkettigen Verbindung (**36a**) kann mit Hilfe der Reaktionsenthalpie der Chelatbildung nach [179] die Bildungsenthalpie des Chelats (**36b**) bestimmt werden. Aus der so ermittelten Bildungsenthalpie $\Delta_f H$ ist dann ein Wiberg-Fragment $E_W(\text{BN})$ zu-

gänglich, welches die Wechselwirkungen eines Chelats beinhaltet. Mit Hilfe des Wiberg-Fragments $E_W(\text{BN})$ kann nun die Bildungsenthalpie $\Delta_f H$ von *cyclo*-(C_6H_4) $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{PhB}(\text{OSiPh}_2)_2\text{O}$ (**20**) berechnet werden.

3.3.2.6 Validierung der errechneten Polymerisationsenthalpien

Wie in Abschnitt 3.3.1.1 wird die Eignung von Wiberg-Fragmenten, Polymerisationsenthalpien zu berechnen, an Hand der Polymerisation von Polyethylen aus Ethylen überprüft [153]. Die Endgruppen können mittels der Wiberg-Fragmenten-Methode aus der Polymerisationsenthalpie durch die Bildungsenthalpie von Ethan $\Delta_f H(\text{Ethan})$ kompensiert werden: Zu diesem Zweck kann die stark verkürzte Polymerkette mit zwei CH_3 -Gruppen terminiert werden, so daß sich die Polymerisation aus den Bildungsenthalpien von n-Alkanen beschreiben läßt. Problematisch ist auf diese Weise lediglich die Energie der Bindungen beider terminierender Gruppen an das kurze Polymer-Fragment. Eine Polymerisation läßt sich im Falle des Hexans als Modell durch folgende Reaktionsgleichung beschreiben:



Die unerwünschte Bindungsenergie der terminierenden Methylgruppen ist auf beiden Seiten der Reaktionsgleichung zum einen an den Enden des Modellpolymers und zum anderen in der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung des Ethans enthalten. Berechnet man jetzt eine Reaktionsenthalpie $\Delta_r H$ für diese Reaktion, so fällt die Bindungsenergie unter der Näherung, daß beide Bindungen sich ähnlich sind, weg. Man erhält die gesuchte Enthalpie:

$$\Delta_r H = \Delta_f H(\text{Hexan}) - 2 \Delta_f H(\text{Ethylen}) - \Delta_f H(\text{Ethan}) \quad (3.4)$$

Die Polymerisationsenthalpie $\Delta_p H$ von Polyethylen ist im folgenden immer auf ein Monomer bezogen. Daher muß man die aus Gleichung 3.4 erhaltene Reaktionsenthalpie $\Delta_r H$ durch die Anzahl der beteiligten Ethylen-Moleküle teilen:

$$\Delta_p H = \frac{\Delta_r H}{2} \quad (3.5)$$

Allgemein erhält man für eine Polymerisation aus n Ethylen-Molekülen eine Polymerisationsenthalpie $\Delta_p H$:

$$\Delta_p H = \frac{\Delta_f H(\text{Kette}) - n \cdot \Delta_f H(\text{Ethylen}) - \Delta_f H(\text{Ethan})}{n} \quad (3.6)$$

Butan ist das einfachste mögliche Modellpolymer, in welches ein Ethylen eingeht. Bereits dort ist die Übereinstimmung der Enthalpie von $\Delta_p H = -93,9$ kJ/mol mit experimentellen Daten von $\Delta_p H^{exp} = -92,0$ kJ/mol nach [147] und $\Delta_p H^{exp} = -104,5$ kJ/mol nach [148] sehr gut. Berechnet man eine Teilstruktur aus zwei Ethylen-Molekülen, ergibt sich eine Enthalpie von $\Delta_p H = -93,7$ kJ/mol. Eine weitere Verlängerung der Kette durch Aufnahme weiterer Ethen-Moleküle bis zu 30 Kohlenstoff-Atomen ergibt keine signifikante Änderung der Polymerisationsenthalpie mehr. Für ein Teilpolymer aus 30 Kohlenstoff-Atomen beträgt die Polymerisationsenthalpie $\Delta_p H = -93,6$ kJ/mol (vergl. Tabelle 3.33).

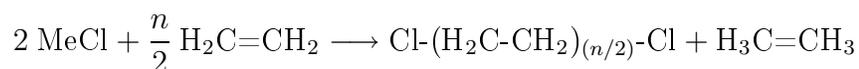
Es zeigt sich, daß bereits eine Polymerteilstruktur, die eine Monomer-Einheit enthält, unter Verwendung von Wiberg-Fragmente die Polymerisationsenthalpie $\Delta_p H$ in ausreichender Form wiedergeben kann. Auf diese Weise läßt sich die Polymerisationsenthalpie $\Delta_p H$ der Ringsysteme *cyclo*-H₂Sn(OSiH₂)₂O (**24**) und *cyclo*H₂Sn(OG_eH₂)₂O (**25**) mit vertretbarem Rechenaufwand ermitteln.

n	$\frac{\Delta_p H}{\text{kJ/mol}}$
2	-93,9
3	-93,7
4	-93,7
5	-93,6
6	-93,6
10	-93,6
15	-93,6

Tabelle 3.33: Berechnete Polymerisationsenthalpien $\Delta_p H$ nach Wiberg-Fragmenten in Abhängigkeit von der Anzahl der in das Modell eingehenden Ethylenmoleküle n .

3.3.2.7 Endgruppeneffekte

Die Endgruppen des Polyethylens besitzen bei Verwendung einer terminierenden Methylgruppe nur geringen Einfluß auf die Polymerisationsenthalpie $\Delta_p H$. Die Ursache dafür liegt in der gleichartigen Bindungsstruktur zwischen einer Bindung im Polymer und der Bindung zur Endgruppe. Um die Robustheit des hier angewendeten Verfahrens zur Bestimmung der Polymerisationsenthalpie $\Delta_p H$ mit Hilfe von Wiberg-Fragmenten zu überprüfen, wird in diesem Abschnitt eine andere terminierende Gruppe eingesetzt. Dabei wird absichtlich eine terminierende Gruppe verwendet, die von der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung unterschiedliche Eigenschaften besitzt. Als terminierende Gruppe wird Chlor eingesetzt. Die Polymerisation von Ethylen läßt sich an Hand von Modellsystemen unterschiedlicher Kettenlängen n mittels folgender Reaktionsgleichung beschreiben:



Die Polymerisationsenthalpien $\Delta_p H$ dieser Reaktionen mit $n = 2$ bis $n = 5$ Ethylenmolekülen sind in Tabelle 3.34 aufgeführt. Man erkennt, daß die Polyme-

risationsenthalpie beim 1,4-Dichlorbutan mit $\Delta_p H = -106,0$ kJ/mol höher liegt als die der n-Alkane (vergl. Tabelle 3.33). Die Polymerisationsenthalpie $\Delta_p H$ wird mit steigender Kettenlänge n größer, bis sie beim 1,10-Dichlordecan einen Wert von $\Delta_p H = -99,9$ kJ/mol erreicht.

n	$\frac{\Delta_p H}{\text{kJ/mol}}$
2	-106,0
3	-103,3
4	-101,3
5	-99,9

Tabelle 3.34: Berechnete Polymerisationsenthalpien $\Delta_p H$ nach Wiberg-Fragmenten in Abhängigkeit von der Anzahl der Methylenmoleküle n .

Chlor als terminierende Gruppe ist erwartungsgemäß weniger geeignet als eine Methylgruppe, erkennbar an der deutlich langsameren Konvergenz der Polymerisationsenthalpien $\Delta_p H$. Trotz der an sich ungeeigneten Modellverbindung liegen die mit Hilfe der terminierenden Chlor-Gruppe bestimmten Polymerisationsenthalpien $\Delta_p H$ innerhalb der experimentellen Ergebnisse von $\Delta_p H^{exp} = -92,0$ kJ/mol nach [147] und $\Delta_p H^{exp} = -104,5$ kJ/mol nach [148]. Das Verfahren zur Bestimmung von Polymerisationsenthalpien $\Delta_p H$ aus Wiberg-Fragmenten zeigt sich demnach sehr flexibel gegenüber Endgruppeneffekten.

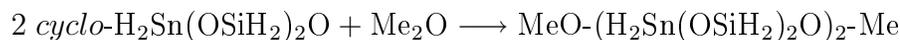
3.3.2.8 $\text{H}_2\text{Sn}(\text{OSiH}_2)_2\text{O}$ und $\text{H}_2\text{Sn}(\text{OGeH}_2)_2\text{O}$

Unter Anwendung von Wiberg-Fragmenten lassen sich die Bildungsenthalpien $\Delta_f H$ der Ringe *cyclo*- $\text{H}_2\text{Sn}(\text{OSiH}_2)_2\text{O}$ (**24**) bzw. *cyclo*- $\text{H}_2\text{Sn}(\text{OGeH}_2)_2\text{O}$ (**25**), der offenkettigen Monomere $\text{MeO-H}_2\text{Sn}(\text{OSiH}_2)_2\text{OMe}$ bzw. $\text{MeO-H}_2\text{Sn}(\text{OGeH}_2)_2\text{OMe}$ sowie der Dimere $\text{MeO}(\text{H}_2\text{Sn}(\text{OSiH}_2)_2\text{O})_2\text{-Me}$ und $\text{MeO}(\text{H}_2\text{Sn}(\text{OGeH}_2)_2\text{O})_2\text{-Me}$ berechnen. Die Bildungsenthalpien $\Delta_f H$ sind sowohl für eine Ringöffnung am Zinn als auch für eine Ringöffnung am Silicium bzw. Germanium verfügbar (vergl. Tabelle 3.35).

Verbindung	$\frac{\Delta_f H(\text{Ring})}{\text{kJ/mol}}$	$\frac{\Delta_f H(\text{Monomer})}{\text{kJ/mol}}$	$\frac{\Delta_f H(\text{Dimer})}{\text{kJ/mol}}$
Ringöffnung am Zinn			
H ₂ Sn(OSiH ₂) ₂ O	-768,4	-943,8	-1745,9
H ₂ Sn(OG _e H ₂) ₂ O	-554,1	-704,2	-1269,1
Ringöffnung am Silicium/Germanium			
H ₂ Sn(OSiH ₂) ₂ O	-768,4	-961,0	-1803,2
H ₂ Sn(OG _e H ₂) ₂ O	-554,1	-737,6	-1348,2

Tabelle 3.35: Bildungsenthalpien $\Delta_f H$ der Ringe *cyclo*-H₂Sn(OSiH₂)₂O bzw. *cyclo*-H₂Sn(OG_eH₂)₂O sowie der offenkettigen Monomere MeO-H₂Sn(OSiH₂)₂OMe bzw. MeO-H₂Sn(OG_eH₂)₂OMe und der Dimere MeO(H₂Sn(OSiH₂)₂O)₂-Me und MeO(H₂Sn(OG_eH₂)₂O)₂-Me.

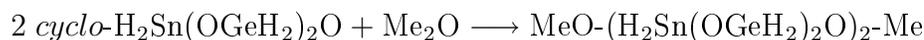
Die Berechnung der Enthalpie der Ringöffnungspolymerisation des *cyclo*-H₂Sn(OSiH₂)₂O (**24**) und des *cyclo*-H₂Sn(OG_eH₂)₂O (**25**) verläuft analog zu der des Polyethylens. Das Modellpolymer kann ebenfalls durch Methylgruppen terminiert werden. Anders als beim Polyethylen geht aber nicht Ethan in die Reaktionsgleichung mit ein, sondern Dimethylether, da eine Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung der terminierenden Endgruppen vorliegt. Es ergibt sich für die Polymerisation unter Ringöffnung am Zinn von *cyclo*-H₂Sn(OSiH₂)₂O (**24**) die folgende Reaktionsgleichung:



Ähnlich wie im Fall des Polyethylens fällt die Bindungsenergie der beiden terminierenden Gruppen unter Zuhilfenahme der Bildungsenthalpie des Dimethylethers $\Delta_f H$ (Me₂O) bei der Berechnung der Polymerisationsenthalpie $\Delta_p H$ weg:

$$\Delta_p H = \frac{\Delta_f H(\text{Dimer}) - 2 \Delta_f H(\text{Ring}) - \Delta_f H(\text{Me}_2\text{O})}{2} \quad (3.7)$$

Die Polymerisationsenthalpie $\Delta_p H$ bezieht sich hier auf einen eingesetzten Sechsering *cyclo*-H₂Sn(OSiH₂)₂O (**24**). Unter Verwendung der berechneten Bildungsenthalpie $\Delta_f H = 180,0$ kJ/mol für Dimethylether erhält man für die Polymerisation von *cyclo*-H₂Sn(OSiH₂)₂O (**24**) eine Polymerisationsenthalpie von $\Delta_p H = -14,5$ kJ/mol. Für das *cyclo*-H₂Sn(OG_eH₂)₂O (**25**) gilt die folgende Reaktionsgleichung:



Gemäß Gleichung 3.7 ist die Polymerisation von *cyclo*-H₂Sn(OG_eH₂)₂O (**25**) bei einer Ringöffnung am Zinn eine mit $\Delta_p H = 9,6$ kJ/mol endotherme Reaktion. Neben einer Ringöffnung am Zinn ist auch die Ringöffnung am Silicium bzw. am Germanium möglich. In diesem Fall ist die Polymerisationsenthalpie mit $\Delta_p H = -86,4$ kJ/mol für *cyclo*-H₂Sn(OSiH₂)₂O (**24**) und $\Delta_p H = -60,0$ kJ/mol für *cyclo*-H₂Sn(OG_eH₂)₂O (**25**) energetisch bevorzugt.

Über die Polymerisationsenthalpien $\Delta_p H$ hinaus kann man mittels der Bildungsenthalpien $\Delta_f H$ auch die Reaktionsenthalpien für Ringöffnungen $\Delta_r H$ betrachten. Mit Hilfe der Bildungsenthalpien $\Delta_f H$ des Monomers MeO-H₂Sn(OSiH₂)₂OMe ist die Ringöffnungsenthalpie $\Delta_r H$ des Rings *cyclo*-H₂Sn(OSiH₂)₂O zugänglich:



Auf diese Weise erhält man für die Ringöffnung am Zinn eine Enthalpie von $\Delta_r H = 4,6$ kJ/mol und für die am Silicium $\Delta_r H = -12,6$ kJ/mol. Die Ringöffnungsenthalpie $\Delta_f H$ des *cyclo*-H₂Sn(OG_eH₂)₂O läßt sich gemäß folgender Reaktionsgleichung bestimmen:



Man erhält eine Enthalpie von $\Delta_r H = 30,0$ kJ/mol für die Ringöffnung am Zinn und $\Delta_r H = -3,5$ kJ/mol für die Ringöffnung am Germanium.

Ein Vergleich der Polymerisations- und Ringöffnungsenthalpien $\Delta_p H$ und $\Delta_r H$ am Zinn zeigt, daß die bevorzugte Polymerisation des *cyclo*-H₂Sn(OSiH₂)₂O (**24**) durch die geringere Ringöffnungsenthalpie $\Delta_r H$ im Vergleich zum *cyclo*-H₂Sn(OGeH₂)₂O (**25**) verursacht wird. So unterscheiden sich die Enthalpien aus der Modellpolymerisation eines Dimers aus zwei Monomeren mit $\Delta_d H = -38,2$ kJ/mol beim MeO-H₂Sn(OSiH₂)₂OMe und $\Delta_d H = -40,8$ kJ/mol beim MeO-H₂Sn(OGeH₂)₂OMe gemäß folgender Reaktionsgleichungen nur unwesentlich:



Bei einer Ringöffnung am Silicium- bzw. Germaniumatom ist zu erkennen, daß auch hier die Ringöffnung des *cyclo*-H₂Sn(OSiH₂)₂O (**24**) mit $\Delta_r H = -12,6$ kJ/mol gegenüber der des *cyclo*-H₂Sn(OGeH₂)₂O (**25**) mit $\Delta_r H = -3,5$ kJ/mol bevorzugt ist. Dies zeigt, daß die Ringspannung des *cyclo*-H₂Sn(OSiH₂)₂O (**24**) größer ist als die des *cyclo*-H₂Sn(OGeH₂)₂O (**25**), unabhängig vom Ort der Ringöffnung. Die Polymerisation ist thermodynamisch bei der Ringöffnung am Silicium mit einer Polymerisationsenthalpie von $\Delta_p H = -86,4$ kJ/mol und am Germanium mit $\Delta_p H = -60,0$ kJ/mol gegenüber einer Ringöffnung am Zinn bevorzugt. Dabei wird für MeO-H₂Sn(OSiH₂)₂OMe eine Reaktionswärme von $\Delta_d H = -61,2$ kJ/mol und beim MeO-H₂Sn(OGeH₂)₂OMe eine Reaktionswärme von $\Delta_d H = -53,0$ kJ/mol erzeugt.

3.3.2.9 ${}^t\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OSiPh}_2)_2\text{O}$ und ${}^t\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OGePh}_2)_2\text{O}$

Ein Vergleich der Polymerisationsenthalpien aus dem Ring $\Delta_p H$ und aus dem Monomer $\Delta_d H$ heraus haben in Abschnitt 3.3.2.8 ergeben, daß die beobachteten unterschiedlichen Tendenzen der Ringöffnungspolymerisation bei einer Ringöffnung am Zinn stark von den Ringspannungen abhängen. Die Ringspannungen lassen sich mit Hilfe der Bildungsenthalpien aus den Strukturen der *cyclo*- ${}^t\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OSiPh}_2)_2\text{O}$ (**17a**) bzw. *cyclo*- ${}^t\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OGePh}_2)_2\text{O}$ (**18**) und den mit Methylgruppen terminierten Monomeren $\text{MeO}-{}^t\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OSiPh}_2)_2\text{OMe}$ bzw. $\text{MeO}-{}^t\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OGePh}_2)_2\text{OMe}$ bestimmen. Auf die zeitintensive Berechnung von substituierten Dimerstrukturen wird daher im folgenden verzichtet.

Verbindung	$\frac{\Delta_f H(\text{Ring})}{\text{kJ/mol}}$	$\frac{\Delta_f H(\text{Monomer})}{\text{kJ/mol}}$
Ringöffnung am Zinn		
${}^t\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OSiPh}_2)_2\text{O}$	-750,2	-930,2
${}^t\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OGePh}_2)_2\text{O}$	-486,0	-635,4
Ringöffnung am Silicium/Germanium		
${}^t\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OSiPh}_2)_2\text{O}$	-750,2	-931,7
${}^t\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OGePh}_2)_2\text{O}$	-486,0	-667,4

Tabelle 3.36: Bildungsenthalpien $\Delta_f H$ der Ringe *cyclo*- ${}^t\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OSiPh}_2)_2\text{O}$ (**17a**) bzw. *cyclo*- ${}^t\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OGePh}_2)_2\text{O}$ (**18**) und der offenkettigen Monomere $\text{MeO}-{}^t\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OSiPh}_2)_2\text{OMe}$ bzw. $\text{MeO}-{}^t\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OGePh}_2)_2\text{OMe}$.

Bei einer Ringöffnung am Zinn ist die gleiche Tendenz wie bei den unsubstituierten Ringsystemen zu erkennen. Die Ringöffnungsenthalpie ist beim *cyclo*- ${}^t\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OSiPh}_2)_2\text{O}$ (**17a**) mit $\Delta_r H = 0,0$ kJ/mol deutlich günstiger als die des *cyclo*- ${}^t\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OGePh}_2)_2\text{O}$ (**18**) mit $\Delta_r H = 30,7$ kJ/mol. Der Unterschied in den Ringöffnungsenthalpien $\Delta_r H$ ist deutlich größer als bei den unsubstituierten Ringsystemen. Dies weist darauf hin, daß die sterisch anspruchsvollen Phenyl- und t Butyl-Substituenten gerade beim kleineren *cyclo*- ${}^t\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OSiPh}_2)_2\text{O}$ (**17a**) die Ringspannung noch einmal erhöhen.

Bei einer Ringöffnung am Silicium- bzw. Germaniumatom sind nur geringfügige Unterschiede erkennbar. Beträgt die Ringöffnungsenthalpie beim ${}^t\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OSiPh}_2)_2\text{O}$ (**17a**) $\Delta_r H = -1,5$ kJ/mol, ist die des ${}^t\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OGePh}_2)_2\text{O}$ (**18**) mit $\Delta_r H = -1,4$ kJ/mol nur unwesentlich kleiner. Die Ringspannung der substituierten Ringsysteme wird offensichtlich durch Wechselwirkungen der sterisch sehr anspruchsvollen t Butyl-Substituenten dominiert. Die Abstoßungen der Phenylgruppen am Silicium und am Germanium haben dabei nur sekundären Charakter. Im weiteren Verlauf muß unter diesem Aspekt der Ort der Ringöffnung ermittelt werden, da nur eine Ringöffnung am Zinnatom ein unterschiedliches Polymerisationsverhalten des *cyclo*- ${}^t\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OSiPh}_2)_2\text{O}$ (**17a**) und *cyclo*- ${}^t\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OGePh}_2)_2\text{O}$ (**18**) erklärt. Aus diesem Grund wird in Abschnitt 3.3.2.11 mittels einer NBO-Populationsanalyse die voraussichtliche Position eines nukleophilen Angriff ermittelt.

3.3.2.10 $\text{PhB}(\text{OSiPh}_2)_2\text{O}$ und $(\text{C}_6\text{H}_4)\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{PhB}(\text{OSiPh}_2)_2\text{O}$

Die räumliche Ausdehnung der Germaniumatome ist größer als die der Siliciumatome. Aus diesem Grund ist die Ringspannung im *cyclo*- ${}^t\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OSiPh}_2)_2\text{O}$ (**17a**) größer als die im *cyclo*- ${}^t\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OGePh}_2)_2\text{O}$ (**18**). Die Ringe *cyclo*- $\text{PhB}(\text{OSiPh}_2)_2\text{O}$ (**19**) und *cyclo*- $(\text{C}_6\text{H}_4)\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{PhB}(\text{OSiPh}_2)_2\text{O}$ (**20**) besitzen ein gegenüber dem Zinn kleines Boratom im Ring. Die Ringspannung sollte demnach größer als bei den beiden bisher untersuchten zinnhaltigen Ringen sein. Sowohl *cyclo*- $\text{PhB}(\text{OSiPh}_2)_2\text{O}$ (**19**) als auch *cyclo*- $(\text{C}_6\text{H}_4)\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{PhB}(\text{OSiPh}_2)_2\text{O}$ (**20**) zeigen jedoch keine Tendenzen zu einer Polymerisation. Aus diesem Grund werden im folgenden die Ringöffnungsenthalpien beider Verbindungen bestimmt und mit den vorherigen Ergebnissen verglichen.

Die Ringöffnungsenthalpien der Ringe *cyclo*- $\text{PhB}(\text{OSiPh}_2)_2\text{O}$ (**19**) mit $\Delta_r H = -17,2$ kJ/mol und *cyclo*- $(\text{C}_6\text{H}_4)\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{PhB}(\text{OSiPh}_2)_2\text{O}$ (**20**) mit $\Delta_r H =$

Verbindung	$\frac{\Delta_f H(\text{Ring})}{\text{kJ/mol}}$	$\frac{\Delta_f H(\text{Monomer})}{\text{kJ/mol}}$
Ringöffnung am Bor		
PhB(OSiPh ₂) ₂ O	-801,9	-999,1
(C ₆ H ₄)CH ₂ N(CH ₃) ₂ PhB(OSiPh ₂) ₂ O	-842,9	-1045,9
Ringöffnung am Silicium		
PhB(OSiPh ₂) ₂ O	-801,9	-985,3
(C ₆ H ₄)CH ₂ N(CH ₃) ₂ PhB(OSiPh ₂) ₂ O	-842,9	-1025,9

Tabelle 3.37: Bildungsenthalpien $\Delta_f H$ der Ringe *cyclo*-PhB(OSiPh₂)₂O (**19**) bzw. *cyclo*-(C₆H₄)CH₂N(CH₃)₂PhB(OSiPh₂)₂O (**20**) sowie der offenkettigen Monomere MeO-PhB(OSiPh₂)₂OMe bzw. MeO-(C₆H₄)CH₂N(CH₃)₂PhB(OSiPh₂)₂OMe.

-23,0 kJ/mol liegen bei einer Ringöffnung am Boratom erwartungsgemäß unterhalb der Enthalpien der zinnhaltigen Ringsysteme. Dabei ist die Ringspannung des *cyclo*-(C₆H₄)CH₂N(CH₃)₂PhB(OSiPh₂)₂O (**20**) kleiner als die des *cyclo*-PhB(OSiPh₂)₂O (**19**), verursacht durch eine sp³-Hybridisierung am Boratom mit einem Bindungswinkel von $a(\text{O-B-O}) = 113,1^\circ$. Dagegen besitzt das Boratom im *cyclo*-PhB(OSiPh₂)₂O (**19**) eine günstigere sp²-Hybridisierung mit einem Bindungswinkel von $a(\text{O-B-O}) = 117,7^\circ$, welche näher an einem idealen Bindungswinkel von 120° liegt.

Die Ringöffnung des *cyclo*-PhB(OSiPh₂)₂O (**19**) und des *cyclo*-(C₆H₄)CH₂N(CH₃)₂PhB(OSiPh₂)₂O (**20**) am Silicium ergibt die gleichen Tendenzen wie in Abschnitt 3.3.2.9. Beide Ringöffnungsenthalpien sind mit $\Delta_r H = -3,4$ kJ/mol für *cyclo*-PhB(OSiPh₂)₂O (**19**) und mit $\Delta_r H = -3,0$ kJ/mol für *cyclo*-(C₆H₄)CH₂N(CH₃)₂PhB(OSiPh₂)₂O (**20**) annähernd gleich. An dieser Stelle dominieren der Phenylrest bzw. der Chelatzyklus am kleinen Bor-Atom die sterischen Wechselwirkungen.

Ein Vergleich der Ringöffnungsenthalpien mit denen des *cyclo*-^tBu₂Sn(OSiPh₂)₂O (**17a**) und *cyclo*-^tBu₂Sn(OGepH₂)₂O (**18**) zeigt, daß die Ringöffnungsent-

halprien $\Delta_r H$ der Borverbindungen *cyclo*-PhB(OSiPh₂)₂O (**19**) und *cyclo*-(C₆H₄)CH₂N(CH₃)₂PhB(OSiPh₂)₂O (**20**) bei einer Ringöffnung am Bor deutlich günstiger sind als die des *cyclo*-^tBu₂Sn(OSiPh₂)₂O (**17a**). Dies widerspricht jedoch der Beobachtung, daß ausschließlich *cyclo*-^tBu₂Sn(OSiPh₂)₂O (**17a**) bei der Kristallisation spontan polymerisiert. Die Ringspannung kann demnach nicht die einzige Ursache für das unterschiedliche Verhalten bei der Ringöffnungspolymerisation sein.

3.3.2.11 NBO-Populationsanalyse

Abschnitt 3.3.2.9 hat gezeigt, daß eine selektive Polymerisation nur dann stattfinden kann, wenn die Ringöffnung des *cyclo*-^tBu₂Sn(OSiPh₂)₂O (**17a**) am Zinn stattfindet. Weiterhin ist nach Abschnitt 3.3.2.10 eine Polymerisation des *cyclo*-PhB(OSiPh₂)₂O (**19**) und des *cyclo*-(C₆H₄)CH₂N(CH₃)₂PhB(OSiPh₂)₂O (**20**) zu erwarten. Die Ringöffnungsenthalpien alleine sind demnach nicht in der Lage zu erklären, warum ausschließlich das *cyclo*-^tBu₂Sn(OSiPh₂)₂O (**17a**) eine Tendenz zur spontanen Ringöffnungspolymerisation zeigt. In diesem Abschnitt werden die Bindungsverhältnisse der verschiedenen Ringsysteme an Hand der NBO-Populationsanalyse [124] untersucht.

Ein Nukleophil besetzt zunächst das antibindende Orbital der Bindung, die aufgebrochen werden soll. Bei der Ringöffnung des *cyclo*-^tBu₂Sn(OSiPh₂)₂O (**17a**) und *cyclo*-^tBu₂Sn(OGepH₂)₂O (**18**) kann dies am Zinn- oder an den Silicium- bzw. Germanium-Atomen geschehen, beim *cyclo*-PhB(OSiPh₂)₂O (**19**) und *cyclo*-(C₆H₄)CH₂N(CH₃)₂PhB(OSiPh₂)₂O (**20**) am Bor- oder am Silicium-Atom. In Tabelle 3.38 sind Bindungsparameter aus der NBO-Populationsanalyse wie die Besetzung n_i und die orbitalen Energien E_i von bindenden σ bzw. π und antibindenden Orbitalen σ^* bzw. π^* aufgeführt.

Die NBO-Populationsanalyse der Bindungsstruktur des *cyclo*-^tBu₂Sn(OSiPh₂)₂O (**17a**) ergibt eine „natürliche“ Partiaalladung von $q_n = 2,46$ am Zinn und

Bindung	B3Lyp				MP2	
	$n_i(\sigma/\pi)$	$\frac{E_i(\sigma/\pi)}{\text{a.u.}}$	$n_i(\sigma^*/\pi^*)$	$\frac{E_i(\sigma^*/\pi^*)}{\text{a.u.}}$	$n_i(\sigma/\pi)$	$n_i(\sigma^*/\pi^*)$
<i>cyclo</i> - ^t Bu ₂ Sn(OSiPh ₂) ₂ O (17a)						
$\sigma(\text{Si-O1})$	1,98107	-0,81548	0,07791	0,21704	1,95983	0,09464
$\sigma(\text{Si-O2})$	1,98025	-0,81468	0,06909	0,23970	1,95838	0,08634
$\sigma(\text{Sn-O})$	1,96277	-0,64812	0,08207	0,21541	1,93779	0,09776
$\sigma(\text{Si-C})$	1,94119	-0,49193	0,07700	0,27101	1,91624	0,09376
$\sigma(\text{Sn-C})$	1,85948	-0,35205	0,11047	0,32561	1,83860	0,12251
<i>cyclo</i> - ^t Bu ₂ Sn(OGepH ₂) ₂ O (18)						
$\sigma(\text{Ge-O1})$	1,97285	-0,69675	0,07979	0,42137	1,94824	0,09934
$\sigma(\text{Ge2-O2})$	1,97060	-0,69246	0,07505	0,39927	1,94575	0,09482
$\sigma(\text{Sn-O})$	1,96479	-0,64866	0,08232	0,28922	1,93954	0,09848
$\sigma(\text{Ge-C})$	1,93222	-0,44442	0,07330	0,56579	1,90791	0,09128
$\sigma(\text{Sn-C})$	1,85989	-0,34560	0,11255	0,35162	1,83940	0,12529
<i>cyclo</i> -PhB(OSiPh ₂) ₂ O (19)						
$\sigma(\text{B-O3})$	1,98562	-0,88193	0,03014	0,43934	1,96518	0,04938
$\sigma(\text{B-O2})$	1,98563	-0,88179	0,20828	0,44010	1,96518	0,04938
$\pi(\text{B-O2})$	1,96214	-0,34627	0,03028	0,05632		
$\sigma(\text{Si-O1})$	1,97905	-0,79150	0,07680	0,18756	1,95704	0,08803
$\sigma(\text{Si-O2})$	1,97863	-0,82223	0,07185	0,19347	1,95651	0,09322
<i>cyclo</i> -(C ₆ H ₄)CH ₂ N(CH ₃) ₂ PhB(OSiPh ₂) ₂ O (20)						
$\sigma(\text{B-O})$	1,98113	-0,82912	0,05156	0,37687	1,96277	0,06370
$\sigma(\text{B-N})$	1,94397	-0,52408	0,11946	0,24185	1,91913	0,13569
$\sigma(\text{B-C})$	1,93936	-0,46685	0,05216	0,46091	1,91527	0,06873
$\sigma(\text{Si-O1})$	1,97791	-0,79741	0,07565	0,20994	1,95358	0,08894
$\sigma(\text{Si-O2})$	1,97663	-0,76024	0,07117	0,22994	1,95603	0,09250

Tabelle 3.38: Besetzungen n_i und orbitale Energien E_i von bindenden σ und π sowie antibindenden lokalisierten Lewis-Orbitalen σ^* und π^* .

$q_n = 2,14$ am Silicium. Damit ist Zinn das bevorzugte Atom für einen nukleophilen Angriff. Betrachtet man die Besetzungen n_i und die orbitalen Energien E_i der Zinn-Sauerstoff- und der Silicium-Sauerstoff-Bindungen, so fällt auf, daß $\sigma^*(\text{Sn-O})$ die niedrigste Energie aller antibindenden Orbitale der Verbindung besitzt. Unter der Voraussetzung, daß ein Nukleophil zuerst Elektronendichte in das antibindende Orbital σ^* überträgt, ist die Aktivierungsenergie für eine Substitutionsreaktion um $\Delta E_i = 4,3$ kJ/mol bzw. $\Delta E_i = 63,7$ kJ/mol kleiner als bei Trennung einer Silicium-Sauerstoff-Bindung. Dabei ist die Energiedifferenz von $\Delta E_i = 63,7$ kJ/mol entscheidend für eine weitere Betrachtung des Mechanismus, da die Öffnung der Bindung $\sigma(\text{Si-O1})$ zu einer Ringöffnung am Zinn führt.

Die Partialladungen des Germaniums sagen gleichfalls einen bevorzugten nukleophilen Angriff am Zinnatom voraus. Eine Betrachtung der Energieniveaus der antibindenden Orbitale σ^* zeigt auch hier eine deutliche Bevorzugung des antibindenden Orbitals $\sigma^*(\text{Sn-O})$ bei einer nukleophilen Substitutionsreaktion. Das antibindende Orbital $\sigma^*(\text{Ge-O})$ ist mit $\Delta E_i = 346,6$ kJ/mol deutlich ungünstiger, so daß auch beim *cyclo*-^tBu₂Sn(OGePh₂)₂O (**18**) eine Ringöffnung am Zinnatom bevorzugt ablaufen wird und die Ringöffnung am Germanium kinetisch gehemmt ist. Für eine Ringöffnung von *cyclo*-^tBu₂Sn(OSiPh₂)₂O (**17a**) und *cyclo*-^tBu₂Sn(OGePh₂)₂O (**18**) durch ein Nukleophil Nu läßt sich ein Übergangszustand gemäß Abb. 3.22 postulieren. Die Ringöffnungsenthalpie beider Ringsysteme läßt sich somit aus einer offenkettigen Struktur mit einer Ringöffnung am Zinnatom beschreiben.

Ersetzt man das Zinn- durch ein Boratom, so ändern sich die Partialladungen. Beim *cyclo*-PhB(OSiPh₂)₂O (**19**) ist das Siliciumatom mit einer Partialladung von $q_n = 2,14$ im Vergleich zum Boratom mit $q_n = 1,21$ bei einem nukleophilen Angriff begünstigt. Die Bindungsstruktur von *cyclo*-PhB(OSiPh₂)₂O (**19**) weicht jedoch stark von der des *cyclo*-^tBu₂Sn(OSiPh₂)₂O (**17a**) ab. Das Boratom im *cyclo*-PhB(OSiPh₂)₂O (**19**) bildet nach der NBO-Populationsanalyse mit Hilfe der B3Lyp-Methode eine Doppelbindung mit zwei Resonanzstrukturen zu den

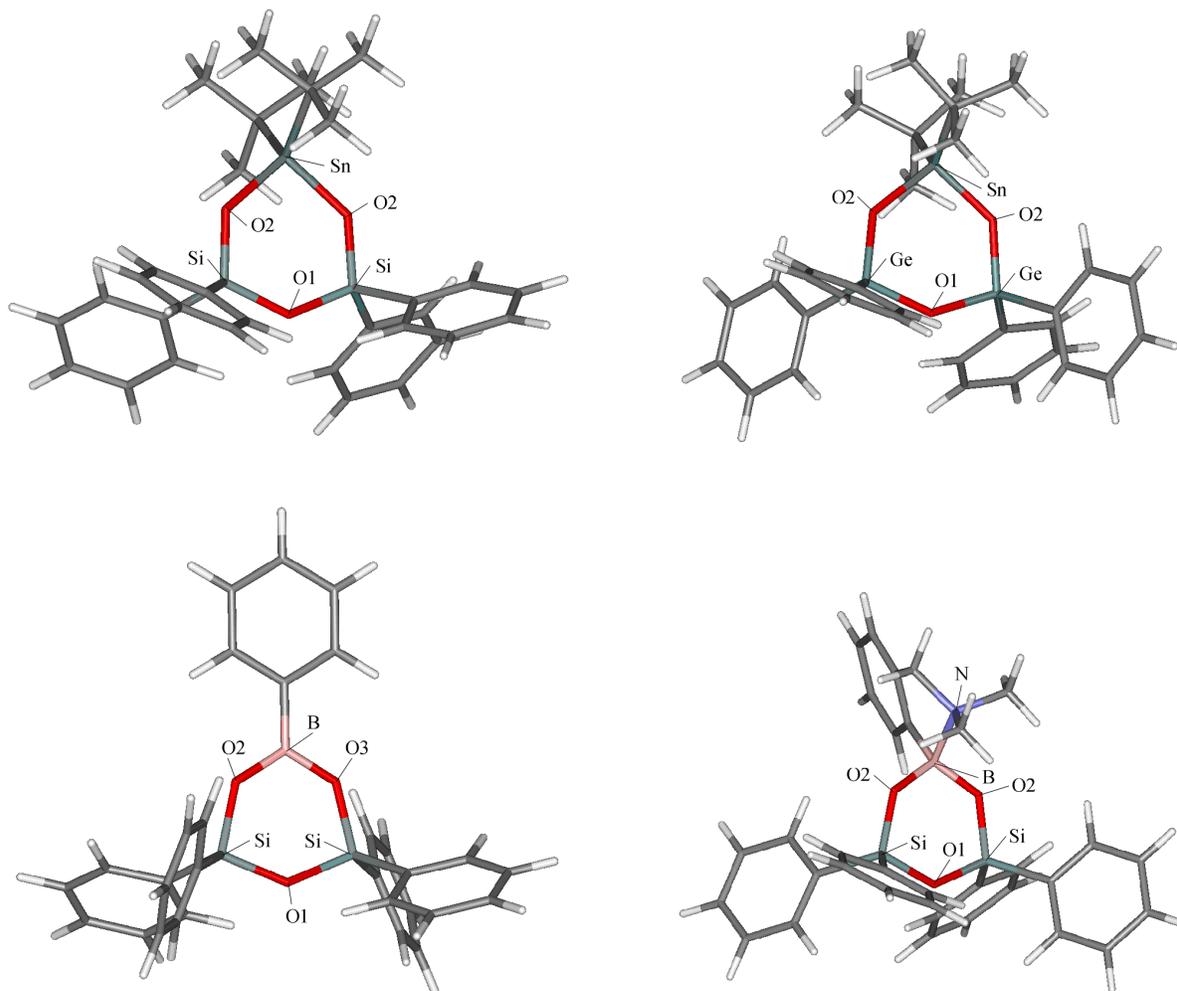


Abbildung 3.21: Berechnete Strukturen von *cyclo*-^tBu₂Sn(OSiPh₂)₂O (**17a**), *cyclo*-^tBu₂Sn(OGepH₂)₂O (**18**), *cyclo*-PhB(OSiPh₂)₂O (**19**) und *cyclo*-(C₆H₄)CH₂N(CH₃)₂PhB(OSiPh₂)₂O (**20**).

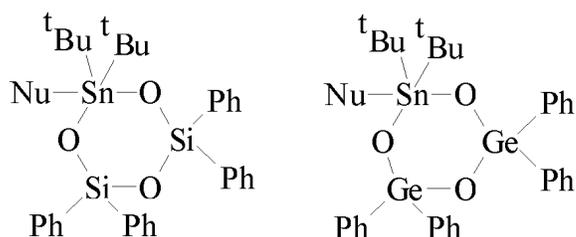


Abbildung 3.22: Intermediate bei der Ringöffnung von *cyclo*-^tBu₂Sn(OSiPh₂)₂O (**17a**) und *cyclo*-^tBu₂Sn(OGepH₂)₂O (**18**).

benachbarten Sauerstoffatomen aus. Die zugehörige π^* -Bindung besitzt die geringste orbitale Energie E_i , so daß ein nukleophiler Angriff bevorzugt dort stattfinden wird. Es bildet sich ein stabiles Addukt gemäß Abb. 3.23, welches keine

Tendenz zu einer Ringöffnung besitzt. Nach einer Populationsanalyse mittels der MP2-Methode liegt ein freies Elektronenpaar mit hohem p-Charakter vor, welches durch Wechselwirkungen mit dem π -System des Aromaten mit $n_i = 0,33801$ eine hohe Besetzung aufweist. Auch hier kann sich ein stabiles Addukt gemäß Abb. 3.23 ausbilden.

Die Partialladungen am *cyclo*-(C₆H₄)CH₂N(CH₃)₂PhB(OSiPh₂)₂O (**20**) schließlich sagen mit $q_n = 2,14$ mit $q_n = 1,26$ auf dem Siliciumatom und dem Boratom ebenfalls einen nucleophilen Angriff am Silicium voraus. Eine Ringöffnung am Boratom ist durch den sterisch sehr anspruchsvollen Chelatkomplex schwierig. Betrachtet man die antibindenden Orbitale am Bor und Silicium, so ist lediglich eine Substitutionsreaktion am Silicium unter Öffnung der Silicium-Sauerstoff-Silicium-Bindung und unter Erhalt der tetraedrischen Bindungsstruktur am Boratom wahrscheinlich. Es ergibt sich ein Intermediat wie in Abb. 3.23 dargestellt.

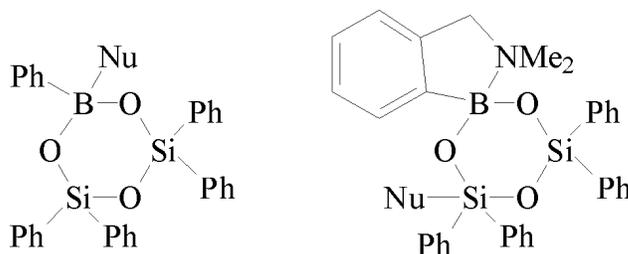


Abbildung 3.23: Intermediate bei der Ringöffnung von *cyclo*-PhB(OSiPh₂)₂O (**19**) und *cyclo*-(C₆H₄)CH₂N(CH₃)₂PhB(OSiPh₂)₂O (**20**).

3.3.3 Diskussion

Die Vermeidung von Endgruppeneffekten gelingt mit Hilfe der Berechnung von Polymerisationsenthalpien $\Delta_p H^0$ aus großen Modellsystemen. Die Struktur des 24-Rings von *cyclo*-H₂Sn(OSiH₂)₂O (**24**) zeigt bei Verwendung des Stuttgarter Basissatzes gute Übereinstimmungen mit der Röntgenstruktur des Polymeren (**17b**). Ein Vergleich der aus den 24-Ringen berechneten Polymerisationsenthalpie $\Delta_p H^0$ sagt eine deutlich günstigere Enthalpie für die Polymerisation

von *cyclo*-H₂Sn(OSiH₂)₂O (**24**) voraus. Die Polymerisationsenthalpie des *cyclo*-H₂Sn(OG_eH₂)₂O (**25**) dagegen ist um $\Delta\Delta_p H^0 = 29,4$ kJ/mol ungünstiger.

Eine NBO-Populationsanalyse der untersuchten Ringe in Abschnitt 3.3.2.11 zeigt, daß die Öffnung des *cyclo*-^tBu₂Sn(OSiPh₂)₂O (**17a**) und des *cyclo*-^tBu₂Sn(OG_ePh₂)₂O (**18**) kinetisch kontrolliert am Zinn stattfindet. Ringöffnungen am Silicium bzw. am Germanium sind kinetisch gehindert.

Problematisch bei einer Betrachtung der Ringöffnungspolymerisation ist, daß keine allgemein akzeptierte Definition für die Ringspannung vorliegt. Eine isolierte Betrachtung der Ringöffnung und der Ausbildung einer neuen Zinn-Sauerstoff-Silicium-Bindung ist durch Anwendung der Bildungsenthalpien möglich, die aus den Wibergfragmenten zugänglich sind. Die Berechnung der Polymerisationsenthalpien $\Delta_d H$ ausgehend von Monomeren in Abschnitt 3.3.2.8 zeigt, daß die Ausbildung einer neuen Bindung zwischen den Monomeren keinen Einfluß auf die Polymerisationstendenz von *cyclo*-H₂Sn(OSiH₂)₂O (**17a**) und *cyclo*-H₂Sn(OG_eH₂)₂O (**18**) besitzt. Die Polymerisationsenthalpien $\Delta_d H$ beider Verbindungen sind gleichermaßen exotherm. Daraus ist zu erkennen, daß die in Tabelle 3.39 aufgeführten Ringöffnungsenthalpien $\Delta_r H$ dominieren. Die Ringöffnungsenthalpien $\Delta_r H$ der Verbindungen sind jedoch in beiden Fällen endotherm. Die Triebkraft der Reaktion, betrachtet an Hand der Reaktionsenthalpien, kommt demnach aus der Polymerisation $\Delta_d H$, die Selektivität aus der Ringöffnung $\Delta_r H$. Eine Betrachtung von Ringöffnungs- und Polymerisationsenthalpie $\Delta_p H = \Delta_r H + \Delta_d H$ zeigt eine endotherme Reaktion bei einer Polymerisation des *cyclo*-H₂Sn(OG_eH₂)₂O (**25**) aus dem Ring heraus. Beim *cyclo*-H₂Sn(OSiH₂)₂O (**24**) kann die geringere endotherme Ringöffnungsenthalpie $\Delta_r H$ dagegen kompensiert werden und die Polymerisationsenthalpie $\Delta_p H$ ist exotherm. Der Unterschied zwischen den Polymerisationsenthalpien $\Delta_p H$ des *cyclo*-H₂Sn(OSiH₂)₂O (**24**) und des *cyclo*-H₂Sn(OG_eH₂)₂O (**25**) entspricht mit $\Delta\Delta_p H = 24,1$ kJ/mol der des in Abschnitt 3.3.1.2 untersuchten 24-Rings.

Verbindung	$\frac{\Delta_r H}{\text{kJ/mol}}$
cyclo-H ₂ Sn(OSiH ₂) ₂ O	4,6
cyclo-H ₂ Sn(OGeH ₂) ₂ O	30,0
cyclo- ^t Bu ₂ Sn(OSiPh ₂) ₂ O	0,0
cyclo- ^t Bu ₂ Sn(OGePh ₂) ₂ O	30,7
cyclo-PhB(OSiPh ₂) ₂ O	-17,2
cyclo-(C ₆ H ₄)CH ₂ N(CH ₃) ₂ PhB(OSiPh ₂) ₂ O	-23,0

Tabelle 3.39: Ringöffnungsenthalpien $\Delta_r H$

In Abschnitt 3.3.2.9 wird der Einfluß von Substituenten auf die Ringspannung bestimmt. Beim *cyclo*-^tBu₂Sn(OGePh₂)₂O (**18**) ist kein signifikanter Unterschied zwischen der Ringöffnungsenthalpie $\Delta_r H$ des substituierten und des unsubstituierten Rings zu erkennen (vergl. Tabelle 3.39). Dagegen zeigt eine Differenz der Ringöffnungsenthalpien von $\Delta\Delta_r H = 4,6$ kJ/mol im kleineren *cyclo*-^tBu₂Sn(OSiPh₂)₂O (**17a**), daß die ^tButyl-Substituenten am Zinn dort zu einer Verstärkung der Ringspannung beitragen. Durch Einbeziehen der Substituenten verstärken sich demnach Unterschiede der Ringspannungen und eine Ringöffnung des *cyclo*-^tBu₂Sn(OSiPh₂)₂O wird stärker begünstigt.

Eine weitergehende Verkleinerung des Rings kann durch Austausch des räumlich ausgedehnten Zinns gegen ein kleineres Boratom erreicht werden, wobei die Ringspannungen ansteigen sollten. Dies kann in Abschnitt 3.3.2.10 durch die Bestimmung der Ringöffnungsenthalpien $\Delta_r H$ von *cyclo*-PhB(OSiPh₂)₂O (**19**) und in noch stärkerem Maße von *cyclo*-(C₆H₄)CH₂N(CH₃)₂PhB(OSiPh₂)₂O (**20**) bestätigt werden. Erwartungsgemäß liegen die Ringöffnungsenthalpien $\Delta_r H$ beider Verbindungen deutlich unter denen der Ringe *cyclo*-^tBu₂Sn(OSiPh₂)₂O (**17a**) und *cyclo*-^tBu₂Sn(OGePh₂)₂O (**18**). Dennoch kann keine Ringöffnungspolymerisation bei den beiden borhaltigen Ringsystemen beobachtet werden. Beim *cyclo*-PhB(OSiPh₂)₂O (**19**) bildet ein Nukleophil lediglich mit der resonanzstabilisierten π -Bindung zwischen dem Bor und den beiden benachbarten Sauerstoffatomen

ein stabiles Adukt. Das *cyclo*-(C₆H₄)CH₂N(CH₃)₂PhB(OSiPh₂)₂O (**20**) dagegen bevorzugt unter kinetischen Betrachtungen eine Ringöffnung am Silicium. Eine Silicium-Sauerstoff-Bindung ist jedoch schwieriger aufzubrechen, als es bei der Zinn-Sauerstoff-Bindung der Fall ist. Dies zeigt ein Vergleich der orbitalen Energien $E_i(\text{Sn-O}) = -0,64812$ a.u. des *cyclo*-^tBu₂Sn(OSiPh₂)₂O (**17a**) und $E_i(\text{Si-O2}) = -0,76024$ a.u. des *cyclo*-(C₆H₄)CH₂N(CH₃)₂PhB(OSiPh₂)₂O (**20**). Die kinetisch labile Zinn-Sauerstoff-Bindung ist demnach für eine Ringöffnungspolymerisation von zentraler Bedeutung.

Die Tendenzen bei den Ringöffnungsenthalpien $\Delta_r H$, verursacht durch die unterschiedlichen Ringspannungen der Systeme, liegen in Übereinstimmung mit den aus Bindungswinkeln am Ring bestimmaren Ringspannungen. Bei diesem Verfahren wird die qualitative Ringspannung mittels *coordinate driving* berechnet, bei welchem der Bindungswinkel einer Testverbindung schrittweise verändert wird [180]. An Hand der Abweichungen vom optimalen Bindungswinkel kann dann aus der Differenz der totalen Energien beider Strukturen eine Ringspannung E_r ermittelt werden. Der Ring *cyclo*-^tBu₂Sn(OGPh₂)₂O (**18**) besitzt mit $E_r = 9,6$ kJ/mol erwartungsgemäß eine geringere Ringspannung als *cyclo*-^tBu₂Sn(OSiPh₂)₂O (**17a**) mit $E_r = 14,6$ kJ/mol. Die borhaltigen Systeme *cyclo*-PhB(OSiPh₂)₂O (**19**) und *cyclo*-(C₆H₄)CH₂N(CH₃)₂PhB(OSiPh₂)₂O (**20**) besitzen mit $E_r = 17,1$ kJ/mol und $E_r = 17,3$ kJ/mol nach [180] eine annähernd identische Ringspannung.

Kapitel 4

Zusammenfassung

Die Cyclisierung des 1,2-Dizinnorganyls $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{CH}_2)_5\text{SnMe}_2$ mittels einer palladiumkatalysierten Kupplungsreaktion konnte mit Hilfe von Grenzoritalbetrachtungen aufgeklärt werden. Triebkraft dieser Reaktion ist die Ausbildung eines Wasserstoffmoleküls nach Übertragung eines Elektrons vom Übergangsmetallkatalysator. Die auf dem Molekül zurückbleibende Ladung verhindert im weiteren Verlauf der Reaktion die Ausbildung einer Zinn-Zinn-Bindung. Im zweiten Schritt der Reaktion muß zunächst das entstandene Wasserstoffmolekül entfernt werden. Erst dann kann das zusätzliche Elektron zurück auf den Katalysator übertragen werden. Nach Abgabe des Elektrons ist die Ausbildung einer Bindung zwischen den beiden möglich und die Reaktion abgeschlossen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Bindungsverhältnisse verschieden substituierter Zinnorganyle mit hypervalenter Koordination untersucht. Um die Tauglichkeit der verwendeten NBO-Populationsanalyse zu verifizieren, wurden die Bindungsverhältnisse des in der Literatur ausführlich behandelten XeF_2 bestimmt. Die Populationsanalyse zeigt, daß beide Fluoratome äquivalent sind. Man erhält darüber hinaus aber nur eine kovalente Zweizentren-Zweielektronen-Bindung zwischen dem $5p_z$ -Orbital des Xenons und dem $2p_z$ -Orbital eines der Fluoratome. Das zweite Fluor ist über koordinative Wechselwirkungen, erhältlich aus einer

Störungsrechnung zweiter Ordnung, an das Zentralatom gebunden. Dabei findet eine Übertragung von Elektronendichte in die Fluor-Xenon-Antibindung durch ein freies Elektronenpaar statt. Das Modell der Valenzbindungsresonanz mit einer Bindung des zweiten Fluors mittels negativer Hyperkonjugation kann somit bestätigt werden, wobei die NBO-Populationsanalyse lediglich eine der beiden möglichen Resonanzstrukturen aufzeigt. Da sich die Modelle der Valenzbindungsresonanz und das MO-Modell ineinander überführen lassen, kann man ebenso von einer Vierelektronen-Dreizentren-Mangelbindung sprechen. Nicht bestätigen läßt sich dagegen das Modell der oktaedrischen Hybridisierung unter Verwendung von 5d-Orbitalen. Die Störungsrechnung zweiter Ordnung zeigt zwar koordinative Wechselwirkungen des Fluors in verschiedene 5d-Orbitale des Xenons auf, die Besetzung dieser Orbitale ist jedoch vernachlässigbar gering. Weiterhin konnte mit dieser Berechnungen ermittelt werden, daß eine Kombination aus Verwendung der B3Lyp- und der MP2-Methode die besten Ergebnisse bei einer NBO-Populationsanalyse auch größerer Systeme ergibt.

Die Populationsanalyse von Dibromdimethyl(N-methylpyrrolidin-2-on-O)zinn(IV) zeigt sehr gute Übereinstimmungen mit den klassischen Modellen für Mehrzentrenbindungen. Die pentakoordinierte Zinnverbindung besitzt drei Zweielektronen-Zweizentren-Bindungen, die sich in äquatorialer Position befinden. Das äquatoriale Bromatom und die beiden Methylgruppen sind über Zweizentren-Zweielektronen-Bindungen durch ein verzerrtes sp^2 -Hybrid gebunden, wobei die Bindung zum äquatorialen Brom einen erhöhten p-Anteil am Zinn besitzt. Das NMP weist in der aus der Populationsanalyse erhältlichen Resonanzstruktur starke koordinative Wechselwirkungen durch Übertragung von Elektronendichte in die Antibindung zwischen dem Zinn und dem axialen Brom auf. Die annähernd lineare hypervalente Bindung wird demnach durch ein 5p-Orbital des Zinns mittels einer Vierelektronen-Dreizentren-Mangelbindung nach dem MO- bzw. nach dem VB-Modell ermöglicht, wobei die Zinn-Sauerstoff-

Bindung im Vergleich zum Fluor im XeF_2 deutlich schwächer ist. Am zentralen Zinnatom liegt eine $(\text{sp}^2 + \text{p})$ -Hybridisierung vor.

Das hexakoordinierte Dibromdimethyl-bis(N-methyl-pyrrolidin-2-on-O)zinn(IV) verfügt über zwei Bindungen dieser Art mit jeweils einem hohen p-Anteil am zentralen Zinnatom. Wie beim pentakoordinierten Dibromdimethyl(N-methylpyrrolidin-2-on-O)zinn(IV) liegen nach der NBO-Populationsanalyse auch hier Mehrzentrenbindungen nach dem VB- bzw. MO-Modell vor. Die beiden beim Dibromdimethyl-bis(N-methyl-pyrrolidin-2-on-O)zinn(IV) auftretenden Mehrzentrenbindungen sind bei Hexakoordination am Zentralatom deutlich schwächer. Die beiden Methylgruppen sind mittels eines linearen sp-Hybrids durch Zweizentren-Zweielektronenbindungen gebunden, wobei am Zinn eine $(\text{sp} + \text{p}^2)$ -Hybridisierung vorliegt.

Die $(\text{sp} + \text{p}^2)$ -Hybridisierung findet sich ebenfalls bei den hexakoordinierten Dichlordimethyl-bis(N-methyl-pyrrolidin-2-on-O)zinn(IV) und Diioddimethyl-bis(N-methyl-pyrrolidin-2-on-O)zinn(IV). Dabei nimmt die Stärke der Bindung zu den NMP-Liganden mit steigender Elektronegativität des Halogens ab. Gleichzeitig ist eine Zunahme des s-Charaktes der Zinn-Halogenbindung mit steigender Elektronegativität, verursacht durch die zunehmende Annäherung der Energie der p-Orbitale der Halogene an das $5s$ -Orbital des Zinns, zu erkennen.

Über die gerichteten Wechselwirkungen der NMP-Liganden in die *trans*-ständigen Antibindungen hinaus sind weniger starke Wechselwirkungen in die übrigen Antibindungen am Zinn zu beobachten. Diese Wechselwirkungen sind durch eine erhöhte Besetzung der antibindenden Orbitale der übrigen Bindungspartner von Bedeutung.

Die Koordination eines Solvensmoleküls besitzt großen Einfluß auf die Stärke der Zinn-Halogen-Bindung. So wird einerseits die Bindungsordnung durch die Besetzung des antibindenden Orbitals reduziert. Darüber hinaus sinkt die Energie der Zinn-Brom-Bindung des Dibromdimethyl(N-methylpyrrolidin-2-on-O)zinn(IV)

durch die Ausbildung einer Dreizentren-Vierelektronen-Mangelbindung um 150,3 kJ/mol bis 195,0 kJ/mol und erleichtert somit eine Reaktion am Zinnatom beträchtlich.

Thermodynamische Daten aus *ab initio*-Rechnungen sind durch die Anwendung des Wiberg-Fragmenten-Verfahrens zugänglich. Wiberg-Fragmente ermöglichen es, aus der totalen Energie der Hartree-Fock-Methode Bildungsenthalpien zu berechnen. Die Anwendung von Wiberg-Fragmenten auf aliphatische und aromatische Ringsysteme zeigt eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den berechneten Bildungsenthalpien und experimentellen Daten. Dabei sind nicht nur die absoluten Beträge der Bildungsenthalpien in vielen Fällen innerhalb der Fehlergenauigkeit der experimentellen Ergebnisse, es können darüber hinaus auch Tendenzen in der Stabilität von isomeren Hexanen oder Xylolen korrekt vorhergesagt werden. Weiterhin sind die Bildungsenthalpien von organischen Verbindungen mit den Heteroatomen Bor, Stickstoff und Sauerstoff sowie von metallorganischen Verbindungen mit den Hauptgruppenmetallen Silicium, Germanium und Bor mittels Wiberg-Fragmenten erhältlich. Rechnungen an Beispielverbindungen haben ergeben, daß eine Kombination aus dem double- ζ -Basissatz von Dunning für die Nichtmetalle und das Silicium sowie dem relativistischen Stuttgarter Basissatz von Dolg die besten Übereinstimmungen mit experimentellen Daten ergeben.

Im Rahmen dieser Arbeit konnte der Mechanismus der Ringöffnungspolymerisation des Stannansiloxans $cyclo\text{-}^t\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OSiPh}_2)_2\text{O}$ aufgeklärt werden. Unter Anwendung von cyclischen Modellpolymeren und aus Wiberg-Fragmenten berechneten Bildungsenthalpien kann die Polymerisationstendenz unabhängig voneinander mit der eines Stannangermanoxans $cyclo\text{-}^t\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OGePh}_2)_2\text{O}$ verglichen werden. Sowohl mit Hilfe der cyclischen Modellpolymere als auch mittels der Wiberg-Fragmente ist die Ringöffnungspolymerisation des Stannansiloxans mit 29,4 kJ/mol bzw. mit 24,1 kJ/mol gegenüber dem Stannangermanoxan bevorzugt.

Mit Hilfe der Wiberg-Fragmente konnte außerdem festgestellt werden, daß die beobachtete Selektivität durch unterschiedliche Ringspannungen des $cyclo\text{-}^t\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OSiPh}_2)_2\text{O}$ und des $cyclo\text{-}^t\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OGePh}_2)_2\text{O}$ verursacht wird. Die Ringspannung des $cyclo\text{-}^t\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OSiPh}_2)_2\text{O}$, bestimmbar aus den Ringöffnungsenthalpien, liegt 30,7 kJ/mol über der des $cyclo\text{-}^t\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OGePh}_2)_2\text{O}$. Weiterhin zeigt sich, daß die Bildung eines Polymers aus linearen Monomeren für beide Systeme eine gleichermaßen exotherme Reaktion mit einer annähernd gleichen Reaktionsenthalpie ist. Die endotherme Ringöffnung des $cyclo\text{-}^t\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OSiPh}_2)_2\text{O}$ ist jedoch günstiger als die des $cyclo\text{-}^t\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OGePh}_2)_2\text{O}$, so daß es zu einer Polymerisation kommen kann.

Eine Erhöhung der Ringspannung kann durch einen Austausch des räumlich ausgedehnten Zinns durch ein kleineres Boratom erfolgen. Erwartungsgemäß liegt die Ringspannung der Verbindungen $cyclo\text{-PhB}(\text{OSiPh}_2)_2\text{O}$ und $cyclo\text{-}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{PhB}(\text{OSiPh}_2)_2\text{O}$ um 17,2 kJ/mol bzw. 23,0 kJ/mol oberhalb der des Stannansiloxans $cyclo\text{-}^t\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OSiPh}_2)_2\text{O}$. Trotzdem kommt es nicht zu einer Ringöffnungspolymerisation der borhaltigen Ringsysteme.

Durch eine NBO-Populationsanalyse wurde nachgewiesen, daß die Ringöffnung durch eine Übertragung von Elektronendichte in das antibindende Orbital einer Zinn-Sauerstoff-Bindung eingeleitet wird. Die Element-Sauerstoff-Bindungen der borhaltigen Verbindungen $cyclo\text{-PhB}(\text{OSiPh}_2)_2\text{O}$ und $cyclo\text{-}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{PhB}(\text{OSiPh}_2)_2\text{O}$ sind jedoch durch ihre orbitalen Energien viel stärker als eine Zinn-Sauerstoff-Bindung. Aus diesem Grund ist keine Ringöffnungspolymerisation der Verbindungen $cyclo\text{-PhB}(\text{OSiPh}_2)_2\text{O}$ und $cyclo\text{-}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{PhB}(\text{OSiPh}_2)_2\text{O}$ beobachtbar.

Damit konnte qualitativ belegt werden, daß die Ringöffnungspolymerisation des $cyclo\text{-}^t\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OSiPh}_2)_2\text{O}$ sowohl durch die hohe Ringspannung als auch durch die labile Zinn-Sauerstoff-Bindung ermöglicht wird.

Literaturverzeichnis

- [1] N. Krause. *Metallorganische Chemie*. Spektrum Akademischer Verlag GmbH, Heidelberg, Berlin, Oxford, 1996.
- [2] A.G. Davies, P.J. Smith. *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 23 (1980) 1.
- [3] 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, A.G. Baboul, 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. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P.M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, J.L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E.S. Replogle, J.A. Pople. *Gaussian 98, Revision A.7*. Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998.
- [4] *Spartan, Version 4.1.1*. Wavefunction Inc., Irvine, 1991-1996.
- [5] M. Born, R. Oppenheimer. *Ann. Physik* 20 (1927) 30.
- [6] A. Messiah. *Quantenmechanik Bd. 2*. de Gruyter, Berlin, 1979.

- [7] A. Szabo, N.S. Ostlund. *Modern Quantum Chemistry*. Macmillan Publishing Company, New York, 1982.
- [8] T. Klapöttke, A. Schulz. *Quantenmechanische Methoden in der Hauptgruppenchemie*. Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, Berlin, Oxford, 1996.
- [9] G.C. Hall. *Proc. R. Soc. London B* 205 (1951) 5413.
- [10] C.C.J. Roothan. *Rev. Mod. Phys.* 23 (1951) 69.
- [11] P.J. Hay, W. R. Wadt. *J. Chem. Phys.* 82 (1985) 270.
- [12] A. Bergner, M. Dolg, W. Küchle, H. Stoll, H. Preuß. *Mol. Phys.* 80 (1993) 1431.
- [13] A.R. Leach. *Molecular Modelling - Principles and Applications*. Addison Wesley Longman Limited, Edinburgh Gate, Harlow, 1996.
- [14] J.A. Pople, G.A. Segal. *J. Chem. Phys.* 43 (1965) S136.
- [15] M.J.S. Dewar, W. Thiel. *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 4899.
- [16] M.J.S. Dewar, E.G. Zoebisch, E.F. Healy, J.P. Stewart. *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 3902.
- [17] J.P. Stewart. *J. Comp. Chem.* 99 (1977) 4899.
- [18] C. Moller, M.S. Plesset. *Phys. Rev.* 46 (1934) 618.
- [19] P. Hohenberg, W. Kohn. *Phys. Rev.* 136 (1964) B864.
- [20] A.D. Becke. *J. Chem. Phys.* 96 (1992) 2155.
- [21] A.D. Becke. *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 5648.
- [22] A.D. Becke. *Phys. Rev.* 38 (1988) A3098.
- [23] J.P. Perdew, Y. Wang. *Phys. Rev.* B45 (1993) 13244.

- [24] V.I. Minkin, B.Y. Simkin, R.M. Minyaev. *Quantum Chemistry of Organic Compounds*. Spriger-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1990.
- [25] P. Culot, G. Dive, V.H. Nguyen, J.M. Ghuysen. *Theor. Chim. Acta* 82 (1992) 189.
- [26] N.R. Kester, J.E. Combariza. *Rev. Comp. Chem.* 13 (1999) 99.
- [27] S.F. Boys, F. Bernardi. *Mol. Phys.* 19 (1970) 553.
- [28] R.S. Mulliken. *J. Chem. Phys.* 23 (1955) 1833.
- [29] P.-Q. Löwdin. *Adv. Quantum Chem.* 5 (1970) 185.
- [30] R.F.W. Bader. *Acc. Chem. Res.* 18 (1985) 9.
- [31] A.E. Reed, F. Weinhold. *J. Chem. Phys.* 83 (1985) 1736.
- [32] V. Fock. *Z. Phys.* 61 (1930) 126.
- [33] J.E. Carpenter, F. Weinhold. *Theochem.* 169 (1988) 41.
- [34] A.E. Reed, R.B. Weinstock, F. Weinhold. *J. Chem. Phys.* 83 (1985) 735.
- [35] A.E. Reed, L.A. Curtis, F. Weinhold. *Chem. Rev.* 88 (1988) 899.
- [36] L. Pauling. *J. Am. Chem. Soc.* 53 (1931) 1367.
- [37] J.C. Slater. *Phys. Rev.* 37 (1931) 481.
- [38] J.P. Foster, F. Weinhold. *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 7211.
- [39] F. Weinhold, J.E. Carpenter. *J. Mol. Struct.* 165 (1988) 189.
- [40] H.A. Bent. *Chem. Rev.* 61 (1961) 275.
- [41] J.E. Carpenter, F. Weinhold. *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 369.
- [42] J.G. Malm, H. Selig, J. Jortner, S.A. Rice. *Chem. Rev.* 65 (1965) 199.
- [43] J.E. Carpenter, F. Weinhold. *J. Phys. Chem.* 92 (1988) 4295.

- [44] A.E. Reed, P. von Ragué Schleyer. *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 7363.
- [45] A.E. Reed, F. Weinhold, L.A. Curtis, D.J. Pochatka. *J. Chem. Phys.* 84 (1986) 5687.
- [46] H.O. Jenkins L.O. Brockway. *J. Am. Chem. Soc.* 58 (1936) 2036.
- [47] L.A. Curtis, D.J. Pochatka, A.E. Reed, F. Weinhold. *J. Chem. Phys.* 82 (1985) 2679.
- [48] J.E. Carpenter, F. Weinhold. *J. Mol. Struct.* 169 (1987) 41.
- [49] G.N. Lewis. *J. Am. Chem. Soc.* 38 (1916) 762.
- [50] I. Langmuir. *J. Am. Chem. Soc.* 41 (1919) 868.
- [51] D.M. Yost, A.L. Kaye. *J. Am. Chem. Soc.* 55 (1933) 3890.
- [52] R.J. Hach, R.E. Rundel. *J. Am. Chem. Soc.* 73 (1951) 4321.
- [53] C.D. Cornwell, R.S. Yamasaki. *J. Chem. Phys.* 27 (1957) 1060.
- [54] R.S. Yamasaki, C.D. Cornwell. *J. Chem. Phys.* 30 (1959) 1265.
- [55] E.H. Wiebenga, E.E. Havinga, K.H. Boswijk. *Adv. Inorg. Radiochem.* 3 (1961) 133.
- [56] K.S. Pitzer. *Science* 139 (1963) 414.
- [57] C.L. Chernik, H.H. Claassen, P.R. Fields, H.H. Hyman, J.G. Malm, W.M. Manning, M.S. Matherson, L.A. Quaterman, F. Schreiner, H.H. Selig, I. Schott, S. Siegel, E.N. Sloth, L. Stein, M.H. Studier, J.L. Weeks, M.H. Zirin. *Science* 138 (1962) 136.
- [58] J.L. Weeks, C.L. Chernik, M.S. Matheson. *J. Am. Chem. Soc.* 84 (1962) 4612.
- [59] A.D. Kirshenbaum, L.V. Streng, A.G. Streng, A.V. Grosse. *J. Am. Chem. Soc.* 85 (1963) 360.

- [60] J.I. Musher. *Angew. Chem.* 81 (1969) 68.
- [61] C.A. Coulson. *J. Chem. Soc.* 1964, 1442.
- [62] R.J. Gillespie. *Angew. Chem.* 79 (1967) 885.
- [63] J. Leech. *Math. Gazette* 41 (1957) 81.
- [64] H.S.M. Coxeter. *Trans New York Acad.* 24 (1962) 320.
- [65] K. Schutte, B.L. van de Waerden. *Math. Ann.* 123 (1951) 96.
- [66] L.C. Allen. *Science* 138 (1962) 892.
- [67] L.C. Allen. *Nature* 197 (1963) 897.
- [68] J. Jortner, E.G. Wilson, S.A. Rice. *Noble-Gas Compounds*. University of Chicago Press, Chicago Ill., 1963.
- [69] R.S. Mulliken. *J. Am. Chem. Soc.* 74 (1952) 811.
- [70] R.S. Mulliken, W.B. Pearson. *Am. Rev. Phys. Chem.* 13 (1962) 107.
- [71] L.C. Allen, W.DeW. Horrocks. *J. Am. Chem. Soc.* 84 (1962) 4344.
- [72] Y.J. Ismaeli. *Bull. Soc. chim. France* 1963, 1336.
- [73] I. Mayer. *Chem. Phys. Lett.* 97 (1983) 270.
- [74] Y.G. Smeyers, J.J. Randez, F.J. Randez, M.D. Haro-Ruiz, A. Hernandez-Languna. *J. Mol. Struc.* 166 (1988) 141.
- [75] J.G. Angyán, R.A. Poirier, A. Kucsman, I.G. Csizmadia. *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 2237.
- [76] I. Mayer. *J. Mol. Struc.* 149 (1987) 81.
- [77] A. Yadav, P.R. Surján, R.A. Poirier. *J. Mol. Struc.* 165 (1988) 297.

- [78] J.G. Angy'an, C. Bonnelle, R. Daudel, A. Kucsman, I.G. Csizmadia. *J. Mol. Struct.* 165 (1988) 273.
- [79] I. Mayer, M. Révész. *Inorg. Chim. Acta* 77 (1983) L205.
- [80] Y. Maouche, M.C. Brioso, B. Maouche. *J. Mol. Struct.* 166 (1988) 449.
- [81] D.F. Smith. *J. Chem. Phys.* 38 (1963) 270.
- [82] J. Bilham, J.W. Linett. *Nature* 201 (1964) 1323.
- [83] R.E. Rundle. *Surv. Prog. Chem.* 1 (1963) 81.
- [84] J. Jortner, E.G. Wilson, S.A. Rice. *J. Am. Chem. Soc.* 85 (1963) 814.
- [85] G.C. Pimentel. *J. Chem. Phys.* 19 (1951) 446.
- [86] W.M. Moore. *Physical Chemistry*. Longman Group Limited, London, 1962.
- [87] K.B. Wiberg. *J. Comp. Chem.* 5 (1984) 197.
- [88] K.B. Wiberg. *J. Am. Chem. Soc.* 50 (1985) 5285.
- [89] M.R. Ibrahim, P. v. Ragué Schleyer. *J. Comp. Chem.* 6 (1985) 157.
- [90] A.G. Davies, M.-W. Tse, J.D. Kennedy, W. McFarlane, G.S. Pyne, M.F.C. Ladd, D.C. Povey. *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* 1978, 791.
- [91] A.G. Davies, M.-W. Tse, J.D. Kennedy, W. McFarlane, G.S. Pyne, M.F.C. Ladd, D.C. Povey. *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* 1981, 369.
- [92] K. Jurkschat, M. Gielen. *Bull. Soc. Chim. Belg.* 94 (1985) 299.
- [93] K. Jurkschat, H.G. Kuivila, S. Liu, J.A. Zubieza. *Organomet.* 8 (1989) 2755.
- [94] K. Jurkschat, A. Rühlemann, A. Tzaschach. *J. Organomet. Chem.* 381 (1990) C53.
- [95] E.J. Bulten, H.A. Budding. *J. Organomet. Chem.* 78 (1974) 385.

- [96] E.J. Bulten, H.A. Budding, J.G. Noltes. *J. Organomet. Chem.* 22 (1970) C5.
- [97] T.N. Mitchell, A. Amamria, H. Killing, D. Rutschow. *J. Organomet. Chem.* 304 (1986) 257.
- [98] J.A. Sonderquist, W. Leong. *Tetr. Lett.* 24 (1984) 2361.
- [99] H. Sakurai, Y. Kamiyama, Y. Nakaraira. *Chem. Lett.* 1975, 887.
- [100] U. Hermann, M. Schürmann, F. Uhlig. *J. Organomet. Chem.* 585 (1999) 211.
- [101] N.A. Bugmagin, Y.V. Gulevich, I.P. Beletskaya. *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim.* 1984 1137.
- [102] U.-C. König. *Dissertation, Universität Dortmund, 2000*.
- [103] R.B. Woodward, R. Hoffmann. *Angew. Chem. Int. Ed.* 8 (1969) 781.
- [104] K. Fukui. *Acc. Chem. Res.* 4 (1971) 57.
- [105] K.N. Houk, Y. Li, J.D. Evanseck. *Angew. Chem. Int. Ed.* 31 (1992) 682.
- [106] K.N. Houk, J. Gonzales, Y. Li. *Acc. Chem. Res.* 28 (1995) 81.
- [107] P.J. Hay, W. R. Wadt. *J. Chem. Phys.* 82 (1985) 284.
- [108] P.J. Hay, W. R. Wadt. *J. Chem. Phys.* 82 (1985) 299.
- [109] J.V. Ortiz, P.J. Hay, R.L. Martin. *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 2736.
- [110] H. F. Schaefer (Ed.). *Modern Theoretical Chemistry*. Plenum, New York, 1976.
- [111] R.T. Morrison, R.N. Boyd. *Lehrbuch der Organischen Chemie, 3. Auflage*. VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1986.
- [112] J.C. Cochran. *J. Chem. Edu.* 76 (1999) 1344.

- [113] J.K. Stille. *Angew. Chem.* 98 (1986) 504.
- [114] T.N. Mitchell. *Synthesis* 1992, 413.
- [115] U.-C. König, M. Berkei, F. Neikes, H. Preut, T.N. Mitchell. *Acta Cryst. C* C56 (2000) e53.
- [116] U.-C. König, M. Berkei, F. Neikes, H. Preut, T.N. Mitchell. *Acta Cryst. C* C56 (2000) 324.
- [117] G. Matsubayashi, Y. Kaeasaki, T. Tanaka, R. Okawara. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 40 (1967) 1566.
- [118] E.A. Blom, B.R. Penfold, W.T. Robinson. *J. Chem. Soc.* 1969, 913.
- [119] L.A. Aslanov, V.M. Ionov, V.M. Attiya, A.B. Permin, V.S. Petrosyan. *J. Struct. Chem.* 19 (1978) 91.
- [120] T.H. Tan, J.R. Dalziel, P.A. Yates, J.R. Sams, R.C. Thombson, F. Aubke. *Can. J. Chem.* 50 (1972) 1843.
- [121] M.S. Gopinathan, K. Jug. *Theo. Chim. Acta* 63 (1983) 511.
- [122] M.S. Gopinathan, K. Jug. *Theo. Chim. Acta* 63 (1983) 497.
- [123] O.P. Singh, J.S. Yadav. *J. Mol. Struct.* 149 (1987) 91.
- [124] A.E. Reed, F. Weinhold. *QCPE Bull* 1985, 141.
- [125] A.E. Reed, P. von Ragué Schleyer. *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 1434.
- [126] J.S. Binkley, J.A. Pople, W.J. Hehre. *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 939.
- [127] M.S. Gordon, J.S. Binkley, J.A. Pople, W.J. Pietro, W.J. Hehre. *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 2797.
- [128] W.J. Pietro, M.M. Francl, W.J. Hehre, D.J. Defrees, J.A. Pople, J.S. Binkley. *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 5039.

- [129] K.D. Dobbs, W.J. Hehre. *J. Comp. Chem.* 7 (1986) 359.
- [130] K.D. Dobbs, W.J. Hehre. *J. Comp. Chem.* 8 (1987) 861.
- [131] K.D. Dobbs, W.J. Hehre. *J. Comp. Chem.* 8 (1987) 880.
- [132] M. Giordan, R. Custodio, J.R. Trigo. *J. Comp. Chem.* 17 (1996) 156.
- [133] J.R. Holmes, H.D. Kaesz. *J. Am. Chem. Soc.* 83 (1961) 3903.
- [134] D.R. Weyenberg. *E.R. Corey: Silicon Chemistry*. International Union of Pure and Applied Chemistry IUPAC, Oxford, 1988.
- [135] Ch. Elschenbroich, A. Salzer. *Organometallics*. VCH, Weinheim, 1989.
- [136] *Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry, 8th Edition, Part 15C*. Springer Verlag, Berlin, 1958.
- [137] D.P. Gates, I. Manners. *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* 1997, 2525.
- [138] I. Manners. *Angew. Chem.* 108 (1996) 1713.
- [139] M.I. Buzin, M.V. Gerasimov, E.S. Obolonkova, V.S. Papkov. *J. Poly. Sci. Part. A, Poly. Chem.* 35 (1997) 1973.
- [140] B.H. Harkness, M. Tachikawa, H. Yue, I. Mita. *Chem. Mater* 10 (1998) 1700.
- [141] J. Beckmann, K. Jurkschat, D. Schollmeyer, M. Schürmann. *J. Organomet. Chem.* 543 (1997) 229.
- [142] D.A. Foucher, A.J. Lough, I. Manners. *Inorg. Chem.* 31 (1992) 3034.
- [143] K. Jurkschat. *pers. Mitteilung*.
- [144] J. Beckmann, B. Mahieu, W. Nigge, D. Schollmeier, M. Schürmann, K. Jurkschat. *Organomet.* 17 (1998) 5697.
- [145] T. Kudo, S. Nagase. *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 2589.

- [146] R.G.A.R. Maclagan, M. Nieuwenhuyzen, C.J. Wilkins, B.E. Williamson. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1998, 2697.
- [147] *Handbook of Polymere Science and Technology Vol. 2*. Marcel Dekker Inc., New York, Basel, 1990.
- [148] *Kunststoff-Handbuch Band IV - Polyolefine*. Carl Hanser Verlag, München, 1969.
- [149] E.J. Prosen, F.D. Rossini. *J. Res. NBS* 1945 263.
- [150] D.A. Pittam, G. Pilcher. *J. Chem. Soc. Far. Trans. 1* 68 (1972) 2224.
- [151] W.J. Hehre, R.F. Stewart, J.A. Pople. *J. Chem. Phys.* 1969, 2657.
- [152] W.J. Hehre, R. Ditchfield, J.A. Pople. *J. Chem. Phys.* 1972, 2257.
- [153] T. Brüggemann. *Diplomarbeit, Universität Dortmund.* 2000.
- [154] E.J. Prosen, F.W. Maron, F.D. Rossini. *J. Res. NBS* 46 (1951) 106.
- [155] W.D. Good. *J. Chem. Thermodyn.* 2 (1970) 237.
- [156] E.J. Prosen, R. Gilmont, F.D. Rossini. *J. Res. NBS* 45 (1945) 65.
- [157] D.J. Coleman, G. Pilcher. *Trans. Faraday Soc.* 62 (1966) 821.
- [158] G. Pilcher, A.S. Pell, D.J. Coleman. *Trans. Faraday Soc.* 60 (1964) 499.
- [159] J.O. Fenwick, D. Harrop, A.J. Head. *J. Chem. Thermodyn.* 7 (1975) 943.
- [160] K. Pihlaja, J. Heikkil. *Acta Chem. Scand.* 22 (1968) 2731.
- [161] G. Pilcher, H.A. Skinner, A.S. Pell, A.E. Pope. *Trans. Faraday Soc.* 59 (1963) 316.
- [162] M.W. Chase. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 9 (1998) 1.
- [163] M.G.M. van der Vis, E.H.P. Cordfunke. *J. Chem. Thermodyn.* 25 (1993) 1205.

- [164] T. Takatani. *J. Chem. Soc. Jpn.* 74 (1953) 890.
- [165] M.F. Lappert, J.B. Peddeley, J. Simpson, T.R. Spalding. *J. Organomet. Chem.* 29 (1971) 195.
- [166] Yu.Kh. Shaulov, A.K. Fedorov, G.Ya. Zueva, G.V. Borisyyuk, V.G. Genchel. *Russ. J. Phys. Chem.* 44 (1970) 1181.
- [167] T. Brüggemann. *pers. Mitteilung.*
- [168] M.G. Voronkon, V.A. Klyuchnikov, E.V. Mironenko, G.N. Shvets, T.H. Danilova, Yu.I. Khudobin. *J. Organomet. Chem.* 406 (1991) 2731.
- [169] T.R. Spalding. *J. Organomet. Chem.* 55 (1973) C65.
- [170] J.V. Davies. *Trans. Faraday Soc.* 59 (1963) 2233.
- [171] E.A. Volchkova, D.D. Smol'yaninova, V.G. Genchel', I.L. Loputkina, Yu.Kh. Shanlov. *Russ. J. Phys. Chem.* 46 (1972) 1053.
- [172] V.G. Genchel', A.I. Toporkova, Yu.Kh. Shanlov, D.D. Smol'yaninova. *Russ. J. Phys. Chem.* 48 (1974) 1085.
- [173] I.B. Rabinovich, E.G. Kiparisova, Yu.A. Aleksandrov. *Dokl. Chem. (Engl. Trans.)* 200 (1971) 842.
- [174] A. Finch, P.J. Gardner. *Trans. Faraday Soc.* 62 (1962) 3314.
- [175] A. Finch, P.J. Gardner, P.M. McNamara, G.R. Wellum. *J. Chem. Soc. (A)* 1970, 3339.
- [176] J. Isoire, C. Long. *Bull. Soc. Chim. France* 1960, 2004.
- [177] N.D. Lebedeva. *Russ. J. Phys. Chem. (Engl. Transl.)* 40 (1966) 1465.
- [178] I. Wadso. *Acta Chem. Skand.* 23 (1969) 2061.

- [179] V.S. Bogdanov, V.G. Kiselev, A.D. Naumov, L.S. Vasil'ev, V.P. Dmitrikov, V.A. Dorokhov, B.M. Mikhailov. *J. Gen. Chem. (Engl. Transl.)* 42 (1972) 1539.
- [180] J. Beckmann. *pers. Mitteilung.*