

Quantenchemische Untersuchungen metallorganischer Verbindungen, ihrer Strukturen und Reaktionen



Universität Dortmund

Fachbereich Chemie

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Naturwissenschaften

Vorgelegt von:

Dipl.-Phys. Christoph Schwittek
aus Castrop-Rauxel

1. Berichterstatter: Prof. Dr. P. Bleckmann
2. Berichterstatter: Prof. Dr. A. Geiger

Diese Arbeit ist im Zeitraum Mai 1995 bis Dezember 1999 an der Universität Dortmund im Fachbereich Chemie unter der Betreuung von Prof. Dr. Paul Bleckmann entstanden. Die vorliegende Dissertation wurde vom Fachbereich Chemie der Universität Dortmund genehmigt. Die mündliche Prüfung fand statt am 7.2.2000.

The underlying physical laws necessary for the mathematical theory of a large part of physics and the whole of chemistry are thus completely known, and the difficulty is only that the exact application of these laws leads to equations much too complicated to be soluble.

P.A.M. Dirac, Proc. Roy. Soc. London 123, p.714, 1929

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Gliederung.....	6
2	Theoretische Grundlagen.....	9
2.1	Die Hartree-Fock-Näherung.....	10
2.1.1	Semiempirische Hartree-Fock-Verfahren.....	12
2.2	Dichtefunktionaltheorie.....	13
2.2.1	Basissatzentwicklung.....	15
2.2.2	Numerische Berechnung des Kohn-Sham-Potentials.....	17
2.2.3	Parallele Implementierung.....	18
2.2.4	Relativistische Berechnungen.....	22
2.2.5	Geometrieoptimierungen.....	23
2.2.6	Übergangszustände.....	24
3	Zeisesalz als Modellsubstanz.....	26
3.1	Berechnete Struktur des Zeisesalz-Anions.....	30
3.2	Einfluss der Kalium-Ionen auf die Pt-Cl-Bindungen.....	32
3.3	Bindungsverhältnisse im Zeisesalz-Anion.....	34
4	Ferrocen und Ferrocenderivate.....	37
4.1	Ferrocen.....	37
4.2	Halogenierte Ferrocene.....	39
4.3	Methylierte Ferrocene.....	42
4.4	Schlußfolgerungen.....	44
5	Untersuchungen zur Regioselektivität nucleophiler Additionsreaktionen an kationische Dienylkomplexe des Eisens.....	45
5.1	Darstellung der Problematik.....	45
5.2	Räumliche und elektronische Struktur der Komplexe.....	48
5.2.1	Das Pentadienyltricarbonyleisen– Kation $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_7)\text{Fe}(\text{CO})_3]^+$	48
5.2.2	Das Cycloheptadienyltricarbonyleisen– Kation $[(\eta^5\text{-C}_7\text{H}_9)\text{Fe}(\text{CO})_3]^+$	54
5.3	Molekülorbitalanalysen.....	58
5.4	Reaktionsprodukte.....	65
5.5	Simulation der Additionsreaktionen.....	68
5.5.1	Reaktionspfade und Übergangszustände (PM3/tm).....	69
5.5.2	Reaktionspfade und Übergangszustände (DFT).....	76

5.5.3	Diskussion der Ergebnisse.....	86
5.6	Substituierte Strukturen.....	88
6	Deutung experimenteller Daten: Vicinale NMR-Kopplungskonstanten in 1,2-Distannylcycloalkanen.....	99
7	Stabilitäten von Zinn-Silicium-Verbindungen.....	104
8	Simulated Annealing - Anpassung von Kraftkonstanten.....	110
8.1	Problem der Interpretation von Schwingungsspektren.....	110
8.2	Wasser.....	113
8.3	Ameisensäure.....	115
9	Zusammenfassung.....	119
10	Anhang.....	121
10.1	Basissätze in ADF.....	121
10.2	Verwendete Funktionale.....	123
10.3	Danksagung.....	124
10.4	Abbildungsverzeichnis.....	125
10.5	Tabellenverzeichnis.....	128
10.6	Literaturverzeichnis.....	129

1 Einleitung und Gliederung

Die Beschreibung metallorganischer Verbindungen, ihrer Eigenschaften und Reaktionsmöglichkeiten auf quantenmechanischer Basis gehört nach wie vor zu den großen Herausforderungen der theoretischen Chemie. Im Zeitalter der immer preisgünstigeren und leistungsfähigeren Rechnerressourcen ist es zwar möglich, innerhalb kurzer Zeit Berechnungen an schon relativ großen Molekülen durchzuführen, doch sind dadurch nicht die grundsätzlichen Problematiken zu umgehen, derer man bei der Beschreibung metallorganischer Verbindungen gegenübersteht. Als Beispiel sei Ferrocen genannt, auf das in Kapitel 4 eingegangen wird. Aus einfachen Hartree-Fock *ab-initio*-Berechnungen [1] [2] erhält man hier Ligand-Metallatom-Abstände, die um mehr als 0.2 Å zu groß sind gegenüber dem Experiment [3] [4] [5] [6] [7] [8] [9] [10]. Verkleinert man die verwendeten Basissätze, so wird die Übereinstimmung mit dem Experiment besser. Dies liegt jedoch an einer zufälligen gegenseitigen Auslöschung von Fehlern, wie sie von Park und Almlöf in [11] beschrieben wird. Als einzige Sandwichverbindung, bei der auf Anhieb eine Hartree-Fock *ab-initio*-Berechnung mit dem Experiment übereinstimmende Ergebnisse liefert, ist Magnesocen bekannt [12]. Das Ferrocen ist befriedigend schon mit einer Eindeterminantenreferenz zu beschreiben [11], auch erfordern die Berechnungen für eine gute Übereinstimmung mit dem Experiment prinzipiell noch keine Berücksichtigung relativistischer Effekte. Dies wird der Fall, wenn man zu metallorganischen Verbindungen mit schwereren Zentralatomen übergeht. Als Beispiel sei das Zeisesalz-Anion genannt, auf das in Kapitel 3 eingegangen wird. Auch bei der Beschreibung von Zinn-Verbindungen (Kapitel 6,7) durch die Dichtefunktionaltheorie wird im Rahmen dieser Arbeit ein skalar-relativistischer Ansatz verwendet.

Im Rahmen dieser Arbeit geht sowohl um Berechnungen an Modellsystemen als auch um Untersuchungen mit konkreter experimenteller Relevanz, die in Kooperation mit synthetisch arbeitenden Gruppen des Fachbereichs Chemie der Universität Dortmund durchgeführt wurden.

Diese Arbeit gliedert sich folgendermaßen:

Im ersten Teil (Kapitel 2) wird auf die *Verfahren* eingegangen, die dieser Arbeit zugrunde liegen. Im wesentlichen handelt es sich dabei um die Dichtefunktionaltheorie und um semiempirische Hartree-Fock-Verfahren. Darüberhinaus wird kurz auf die Struktur und die

parallele Implementierung des verwendeten Dichtefunktional-Programmpaketes ADF eingegangen. Ein Großteil der in dieser Arbeit dargestellten Berechnungen wurde auf einem Parallelrechner (IBM SP2, Hochschulrechenzentrum der Universität Dortmund) durchgeführt.

In den folgenden Kapiteln werden Systeme behandelt, deren Charakter im Rahmen dieser Arbeit der von Modellverbindungen ist. Zunächst sei hier das Zeisesalz als Prototyp der Olefin-Übergangsmetallkomplexierung (Kapitel 3) genannt. Das im Rahmen dieser Arbeit verwendete Dichtefunktionalprogramm wird auf das Zeisesalzanion $[(C_2H_4)PtCl_3]^-$ angewendet. Es wird versucht, die Bedeutung der Struktur des Zeisesalz-Anions für den transdirigierenden Effekt des Ethens herauszuarbeiten.

Weiterhin geht es um Berechnungen an Modellsystemen, anhand derer die Leistungsfähigkeit der verwendeten Verfahren zur Beschreibung von Eisenkomplexen untersucht wird. Insbesondere wird die semiempirische Parametrisierung PM3/tm näher betrachtet, welche es gestattet, semiempirische Berechnungen an Übergangsmetallverbindungen durchzuführen. In diesem Zusammenhang werden Ferrocen und Ferrocenderivate untersucht (Kapitel 4).

Nach diesen Kapiteln werden, wie oben beschrieben, Problematiken behandelt, die einer konkreten experimentellen Fragestellung entsprechen.

In diesem Kontext wird die Regioselektivität nucleophiler Additionsreaktionen an kationische Dienylkomplexe des Eisens untersucht (Kapitel 5). Die in diesem Abschnitt beschriebenen Berechnungen stehen in Zusammenhang mit Experimenten, die in der Gruppe von Prof. Dr. P. Eilbracht (FB Chemie, Universität Dortmund) durchgeführt wurden. Die Regioselektivität läßt sich im Experiment durch die Einführung verschiedener Substitutionsmuster am organischen Liganden oder durch die Variation der übrigen Liganden steuern. Die räumlichen und elektronischen Strukturen unterschiedlich substituierter Komplexe werden untersucht. Im Hinblick auf eine ladungskontrollierte nucleophile Addition werden Interpretationsmöglichkeiten von Partiaalladungen auf der Grundlage verschiedener Ladungsanalysemethoden betrachtet. Es werden Reaktionspfade modellhaft in einer Simulation nachvollzogen.

Es werden Strukturen zinnhaltiger metallorganischer Verbindungen untersucht. Dabei handelt es sich um zwei Problematiken: Im ersten Fall geht es um die theoretische Reproduktion von Diederwinkeln, welche dazu dienen, durch eine Karplus-Kurve gemessene NMR-

Kopplungskonstanten $^3J(Sn,Sn)$ zu interpretieren (Kapitel 6). Die hier bearbeitete Problematik steht in Zusammenhang mit Messungen, die in der Gruppe von Prof. Dr. T. Mitchell (FB Chemie, Universität Dortmund) durchgeführt wurden.

Nach diesen Betrachtungen über die Einflüsse struktureller Eigenschaften von Molekülen auf spektroskopische Größen werden in Kapitel 7 die Stabilitäten von Zinn-Silicium-Verbindungen untersucht. Dieser Abschnitt steht in Bezug zu experimentellen Arbeiten über die Synthese und Reaktivität von Bis(stannyl)silanen, die von Dr. F. Uhlig und Mitarbeitern (FB Chemie, Universität Dortmund) durchgeführt wurden.

In einem anderen Zusammenhang steht Kapitel 8. Hier wird beschrieben, wie mit Hilfe von Simulated Annealing harmonische Kraftkonstanten in einem Molekül bei Vorgabe eines Schwingungsspektrums angepaßt werden können. Es geht um die grundsätzliche Problematik der Zuordnung von Banden in Infrarot- und Ramanspektren zu Molekülschwingungen. Anhand zweier kleinerer Beispiele wird das um Simulated Annealing erweiterte Normalkoordinatenanalyseprogramm ausgetestet.

2 Theoretische Grundlagen

Die quantenmechanische Beschreibung der Elektronen in einem Vielteilchensystem, wie es durch ein Molekül oder einen Festkörper gegeben ist, stellt die zentrale Fragestellung der Quantenchemie dar. Eine Berechnung der Lösungen der Schrödingergleichung bei Systemen mit vielen Elektronen ist bekanntermaßen nur mit geeigneten Näherungen möglich. Die erste sehr wichtige Näherung stellt die sogenannte adiabatische Approximation dar [13]. Dabei macht man sich zu Nutze, daß die Masse eines Elektrons um mindestens einen Faktor 1836 kleiner als die Masse der Atomkerne ist. Im Rahmen der adiabatischen Approximation geht man davon aus, daß die Elektronenbewegung der Kernbewegung adiabatisch folgt, das heißt, bei jeder Konfiguration der Kerne stellt sich die Elektronenverteilung so ein, wie es die Schrödingergleichung bei jeweils festen Kernlagen vorschreibt. Es gibt aktuelle interessante Entwicklungen auf dem Gebiet der Quantenchemie, bei denen über die adiabatische Approximation hinausgegangen werden muß. Hierzu gehört z.B. die Beschreibung konischer Durchschneidungen von Potentialhyperflächen [14]. In der vorliegenden Arbeit wird die Kernwellenfunktion als von der elektronischen Wellenfunktion Ψ entkoppelt behandelt, das Eigenwertproblem der Elektronen enthält die Kernkoordinaten \vec{R} dann nur noch als Parameter:

$$\hat{H}_0 \Psi^{(\vec{R})}(\vec{r}, \sigma) = \varepsilon^{(\vec{R})} \Psi^{(\vec{R})}(\vec{r}, \sigma)$$

\vec{r} und σ sind die Orts- und Spinkoordinaten der Elektronen. Der Operator \hat{H}_0 enthält die kinetische Energie der Elektronen, die Kern-Elektron-, die Elektron-Elektron- und die Kern-Kern-Wechselwirkung:

$$\hat{H}_0 = \sum_i \left(-\frac{1}{2} \Delta_i - \sum_k \frac{Z_k}{|\vec{r}_i - \vec{R}_k|} \right) + \sum_{i,j,i < j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{k,l,k < l} \frac{Z_k Z_l}{|\vec{R}_k - \vec{R}_l|}$$

Z stellt die Kernladungszahlen dar. Es werden atomare Einheiten verwendet. Der dritte Term, der die Elektron-Elektron-Wechselwirkung beschreibt, stellt eine Herausforderung an die Theorie dar. Es handelt sich um einen Zweiteilchenoperator, was zur Lösung der Schrödingergleichung Vereinfachungen der Beschreibung der Elektron-Elektron-Wechselwirkung motiviert, welche die Hartree-Fock-Verfahren auf der einen und die Dichtefunktionaltheorie auf der anderen Seite auszeichnen.

In den folgenden Abschnitten soll auf diese Verfahren eingegangen werden.

2.1 Die Hartree-Fock-Näherung

Die Bewegung eines Elektrons hängt von der Bewegung aller anderen ab. Man hat es also hier mit einer dynamischen Korrelation der Elektronen zu tun. Im Bild der *independent particle approximation* wird diese durch eine statische ersetzt, indem die Wirkung der anderen Elektronen auf das einzelne durch ein effektives Potential ersetzt wird, welches nur noch von den Ortskoordinaten des einzelnen Elektrons abhängt. Der gesamte elektronische Hamiltonoperator \hat{H}_0 läßt sich also im Rahmen der Näherung der unabhängigen Elektronen als Summe über Einelektronenoperatoren \hat{h}_i schreiben:

$$\hat{H}_0 \rightarrow \sum_i \hat{h}_i$$

Daraus folgt, daß die elektronische Gesamtwellenfunktion im Rahmen dieser Näherung die Form eines Produktes von Einelektronwellenfunktionen ϕ_i erhält. Man berücksichtigt das Pauliprinzip, indem man als antisymmetrischen Ansatz für die Gesamtwellenfunktion Ψ eine Slaterdeterminante

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_2(1) & \dots & \phi_n(1) \\ \phi_1(2) & \phi_2(2) & \dots & \phi_n(2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \phi_1(n) & \phi_2(n) & \dots & \phi_n(n) \end{vmatrix}$$

annimmt. Die Einelektronenwellenfunktionen ϕ_i sind Produkte einer Ortswellenfunktion ψ_i und eines Spinanteils η_i . Die Koordinaten (1) bis (n) fassen die Orts- und Spinkoordinaten zusammen. Man bildet den Erwartungswert des Hamiltonoperators $E = \langle \hat{H}_0 \rangle$ für diese Ansatzwellenfunktion, so daß man durch Anwendung des Variationsprinzips die Hartree-Fock-Gleichungen [15] [16] erhält:

$$\begin{aligned}
& \left\{ -\frac{1}{2} \Delta_i + v_{nuc}(\vec{r}) \right\} \psi_i(\vec{r}) \\
& + \left\{ \int d^3 r' \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \sum_{j \neq i} |\psi_j(\vec{r}')|^2 \right\} \psi_i(\vec{r}) \\
& - \left\{ \int d^3 r' \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \sum_{j \neq i} \psi_j^*(\vec{r}') \psi_i(\vec{r}') \right\} \psi_j(\vec{r}) \delta_{\sigma_i \sigma_j} \\
& = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r})
\end{aligned}$$

$v_{nuc}(\vec{r})$ ist das Coulomb-Potential der Atomkerne. Das Kronecker-Delta $\delta_{\sigma_i \sigma_j}$ bezieht sich auf die Einstellung der Spins. Die ε_i lassen sich als die Einelektronenergien identifizieren und nach dem Koopmans-Theorem [17] als Ionisierungsenergien und Elektronenaffinitäten deuten. Sie sind eigentlich die zur Nebenbedingung der Orthonormalität der Wellenfunktionen gehörenden Lagrangeparameter bei der Variation der Energie im Rahmen der Herleitung der Hartree-Fock-Gleichungen.

Bei der Lösung der Hartree-Fock-Gleichungen handelt es sich um ein selbstkonsistentes Problem, da die Wellenfunktionen ihrerseits wieder das elektrostatische Potential über die Ladungsverteilung der Elektronen in Form des „direkten“ bzw. „Hartree-Terms“ (Term 2) bestimmen (*SCF* – „Self Consistent Field“). Die Hartree-Fock-Gleichungen enthalten weiterhin neben dem Term, der quasi eine Schrödingergleichung für ein Elektron im Potential der Kerne $v_{nuc}(\vec{r})$ darstellt (Term 1), noch den „Austausch-Term“ (Term 3), der im Rahmen der Hartree-Näherung nicht in Erscheinung tritt und gewissermaßen die Quantenmechanik (das Pauliprinzip) widerspiegelt. Dieser Term stellt ein nichtlokales Potential dar und hängt explizit von der Wellenfunktion ψ_i ab. Es muß also für jedes Elektron eine andere Hartree-Fock-Gleichung gelöst werden. Slater führte daher 1951 ein mittleres Austauschpotential $u_x \propto \rho_{el.}^{1/3}(\vec{r})$ ein [18], das für alle Elektronen gleichermaßen wirksam ist. Im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie wird diese Form des Austauschpotentials als X_α -Funktional bezeichnet und wurde in den ersten praktischen Anwendungen der Dichtefunktionaltheorie verwendet [19].

Im Roothan-Hall-Formalismus [20] [21] werden die Einelektronenwellenfunktionen ψ_i als Linearkombination von N Basisfunktionen (Atomorbitalen) entwickelt. Man erhält somit ein Problem der linearen Algebra. Dieses Verfahren geschieht analog zu den molekularen

Dichtefunktionalberechnungen dieser Arbeit, es wird detaillierter in Abschnitt 2.2.1 darauf eingegangen.

Die Grundzustandsenergie aus dem Hartree-Fock-Verfahren unterscheidet sich von der exakten Grundzustandsenergie um die Korrelationsenergie.

2.1.1 Semiempirische Hartree-Fock-Verfahren

Der Rechenaufwand von Hartree-Fock-*ab-initio*-Berechnungen steigt in der Regel mit der vierten Potenz der Anzahl der Basisfunktionen an. Bei Verfahren, die die Elektronenkorrelation berücksichtigen, ist der Anstieg des Rechenaufwandes mit der Anzahl der Basisfunktionen noch schneller. Dies führt dazu, daß größere Moleküle (bei den heute gängigen Rechnerkapazitäten sind Moleküle mit mehr als 50 schweren Atomen als groß zu bezeichnen) mit *ab-initio*-Verfahren nicht mehr mit vertretbarem Aufwand zu berechnen sind. Anwendbar sind hier jedoch immer noch semiempirische Verfahren, mit denen durchaus Moleküle mit einigen hundert Atomen zu berechnen sind. Die semiempirischen Verfahren haben die Vernachlässigung bestimmter Matrixelemente in der Fock-Matrix gemein. Der dabei gemachte Fehler wird durch die Einführung empirischer Parameter weitgehend korrigiert. In der Regel orientieren sich solche Parametrisierungen an der bestmöglichen Reproduktion experimenteller Größen, wie z.B. Molekülgeometrien.

Das einfachste und schnellste semiempirische Verfahren ist die Extended Hückel-Methode [22], eine Erweiterung der ursprünglichen Hückel-Methode [23]. Es ist jedoch auch die ungenaueste, da sie die Elektron-Elektron-Wechselwirkung nicht explizit einschließt. Etwas genauere Verfahren sind die *NDO* (*Neglect of Differential Overlap*)-Verfahren. Es werden hier einige, jedoch nicht alle Effekte der Elektron-Elektron-Wechselwirkung vernachlässigt. Die wichtigsten *NDO*-Verfahren sind CNDO [24], INDO [25], MINDO/3 [26] [27], sowie ZINDO/1 und ZINDO/S als Michael Zerners INDO-Versionen, welche Parameter für Übergangsmetalle und spektroskopische Eigenschaften beinhalten.

Das MNDO-Verfahren [26] [28] [29] [30] [31] [32] [33] [34] [35] hat die NDDO-Näherung (*Neglect of Diatomic Differential Overlap*) als Grundlage. Es werden hier im Gegensatz zu den *NDO*-Verfahren die Einzentrumsterme des differentiellen Überlapps mit berücksichtigt.

Als eine Verbesserung des MNDO-Verfahrens ist das AM1-Verfahren [26] [31] [32] [36] [37] zu betrachten, obwohl es die gleichen Approximationen wie das MNDO-Verfahren beinhaltet. Es ist in der Lage, Wasserstoffbrückenbindungen zu beschreiben, und sagt Aktivierungsbarrieren vieler Reaktionen gut voraus. Mit AM1 bestimmte Bildungsenthalpien sind mit einem im Vergleich zum MNDO-Verfahren wesentlich kleineren Fehler behaftet. Das PM3-Verfahren [38] [39] schließlich ist eine Reparametrisierung von AM1, wobei eine größere Menge an experimentellen Daten berücksichtigt worden ist. Desweiteren existiert neben diesen wichtigsten semiempirischen Verfahren eine größere Anzahl von Verfahren, die meist jeweils auf eine spezielle Problematik hin parametrisiert sind.

Die PM3/tm –Parametrisierung, welche neben anderen Verfahren in dieser Arbeit verwendet wird und im Programm SPARTAN [40] implementiert ist, ermöglicht die Berechnung an Übergangsmetallen mit teilgefüllten d -Schalen.

2.2 Dichtefunktionaltheorie

Seit ca. zehn Jahren hat sich zur Berechnung der Eigenschaften von Molekülen neben der Hartree-Fock-Theorie (HF) und Methoden zur Erfassung der Korrelationsenergie, wie z.B. der Møller-Plesset-Störungstheorie (MP2, MP3...), der Configuration Interaction (CI) oder Coupled Cluster-Methoden (CC) insbesondere eine weitere Theorie etablieren können. Die Grundzüge dieser „Dichtefunktionaltheorie“ (DFT) [41] [42] wurden bereits Mitte der dreißiger Jahre entwickelt. Die zentrale Größe dieser Theorie ist der Begriff der „Elektronendichte“, im Gegensatz zu Hartree-Fock-Verfahren, die in ihren Grundlagen auf dem Orbitalbild fußen.

Der wesentliche Vorteil der DFT liegt in der Erfassung der Korrelationsenergie unter sehr viel geringerem Zeit- und Rechenaufwand als bei alternativen Methoden.

Im Folgenden sollen kurz die Grundzüge der DFT skizziert werden.

Hohenberg und Kohn stellten 1964 zwei Theoreme für Elektronen in einem externen Potential von z.B. Atomkernen $v_{nuc}(\vec{r})$ auf, die für die Dichtefunktionaltheorie von elementarer Bedeutung sind [43]:

- Die Grundzustandsenergie ist ein eindeutiges Funktional der Elektronendichte.

- Das Variationsprinzip ist auf die Elektronendichte anwendbar.

Mit den Hohenberg-Kohn-Theoremen I und II ist die Möglichkeit gegeben, über die Elektronendichte die Grundzustandsenergie und andere Grundzustandseigenschaften eines n -Elektronensystems zu berechnen. Kohn und Sham haben im Jahre 1965 über eine Minimierung des Dichtefunktional der Gesamtenergie des elektronischen Systems im Potential von Atomkernen Einteilchengleichungen formuliert, die heute *Kohn-Sham-Gleichungen* genannt werden [44]. Hier ging die Idee ein, Einteilchenzustände nichtwechselwirkender Elektronen zu finden, die zur gleichen Elektronendichte führen, wie das wechselwirkende Elektronensystem. Die Kohn-Sham-Gleichungen

$$\left(-\frac{1}{2}\Delta_i + v_{\text{eff}}[\rho(\vec{r})](\vec{r})\right)\psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i\psi_i(\vec{r})$$

mit $v_{\text{eff}}[\rho(\vec{r})](\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' + v_{\text{nuc}}(\vec{r}) + v_{\text{xc}}[\rho(\vec{r})](\vec{r})$

und $\rho(\vec{r}) = \sum_{\text{occ}} |\psi_i(\vec{r})|^2$

werden selbstkonsistent gelöst. Sie werden dazu in Analogie zum Roothan-Hall-Formalismus für das Hartree-Fock-Verfahren über die Einführung von Basisfunktionen in ein Problem der linearen Algebra überführt. Im nächsten Kapitel soll etwas näher darauf eingegangen werden, wie dies im verwendeten Programm ADF [45] [46] [47] [19] gelöst ist. Für das Austausch-Korrelations-Potential $v_{\text{xc}}[\rho(\vec{r})](\vec{r})$ wird üblicherweise die lokale Dichte Approximation (**LDA**) [48] angenommen: Man geht davon aus, daß sich das inhomogene Elektronengas in Bezug auf Austausch und Korrelation um jeden Ort wie ein freies Elektronengas konstanter Dichte verhält. Für die konkrete Form des Austausch-Korrelations-Funktional $v_{\text{xc}}[\rho(\vec{r})](\vec{r})$ existieren viele praktikable Ansätze, auch gibt es Funktionale, in die die räumlichen Gradienten der elektronischen Dichte eingehen („Generalized Gradient Approximation“: **GGA**) [48]. Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Funktionale und ihre Notation sind im Anhang (10.2) aufgeführt.

2.2.1 Basissatzentwicklung

Für die praktische Anwendung der Dichtefunktionaltheorie werden die Kohn-Sham-Orbitale $\{\psi_i(\vec{r}), i = 1, \dots, n\}$ üblicherweise in einen Satz von Basisfunktionen $\{\chi_\mu(\vec{r}), \mu = 1, \dots, m\}$ entwickelt:

$$\psi_i(\vec{r}) = \sum_{\mu=1}^m C_{i\mu} \chi_\mu(\vec{r})$$

Zu lösen ist nun die Säkulargleichung

$$\sum_{\mu=1}^m [F_{\mu\nu} - \varepsilon_i S_{\mu\nu}] = 0, \nu = 1, \dots, m.$$

Hier bedeuten $F_{\mu\nu} = \int \chi_\mu(\vec{r}) \hat{h}_{KS} \chi_\nu(\vec{r}) d^3r$ die Matrixelemente des Kohn-Sham-Hamiltonoperators und $S_{\mu\nu} = \int \chi_\mu(\vec{r}) \chi_\nu(\vec{r}) d^3r$ die Elemente der Überlappmatrix aus den Basisfunktionen.

Am verbreitetsten sind für molekulare Berechnungen zwei Arten von Atombasisfunktionen: Gauss-Orbitale [49] (Gaussian-Type Orbitals, *GTO*) und Slater-Orbitale [50] (Slater-Type Orbitals, *STO*). Sie unterscheiden sich formell durch ihre Radialabhängigkeit (s. Abbildung 1). Der Radialanteil von Gauss-Orbitalen ist $\propto e^{-\alpha r^2}$, der von Slater-Orbitalen $\propto e^{-\zeta r}$. Die STOs beschreiben die atomaren Wellenfunktionen in Kernnähe und in der Asymptotik für große r besser, Gaussfunktionen werden jedoch oft verwendet, da sie einige Vorteile bei der analytischen Berechnung der notwendigen Integrale bieten. Um die Vorteile von STOs auch bei der Verwendung von Gaussfunktionen auszunutzen, benutzt man in der Regel feste Linearkombinationen von Gaussfunktionen zur Approximation von Slaterfunktionen, sogenannte kontrahierte Gaussfunktionen. Eine Linearkombination von z.B. N Gaussfunktionen zur Approximation einer Slaterfunktion (single- ζ Minimalbasis) wird als STO-NG bezeichnet. Eine variable Kombination einzelner Gaussfunktionen (primitive Gaussfunktionen) mit kontrahierten ist üblich. Diese werden dann z.B. mit STO3-21G bezeichnet (eine kontrahierte Basisfunktion für die inneren Schalen, eine Linearkombination aus einer kontrahierten Basisfunktion aus 2 primitiven Funktionen und einer weiteren primitiven Funktion für die Valenzschalen: *split-valence*-Basis). Auch ist die Verwendung sogenannter Polarisationsfunktionen im Basissatz üblich. Als solche bezeichnet man zusätzliche Basisfunktionen mit einer höheren Drehimpulsquantenzahl.

Polarisationsfunktionen werden üblicherweise mit “*” bezeichnet, z.B. STO6-31G*. Als Winkelanteil der Basisfunktionen verwendet man sphärische Harmonische, oft in Form ihrer kartesischen Darstellung (s. Abbildung 2).

In dem in dieser Arbeit hauptsächlich verwendeten Programm ADF kommen numerische Integrationsverfahren zum Einsatz, die prinzipiell eine freie Wahl der Art der Basisfunktionen gestatten. Aufgrund ihrer oben beschriebenen Eigenschaften, atomare Wellenfunktionen besser wiederzugeben, werden im Programm ADF STOs verwendet. Die numerische Integration ermöglicht es auch, die Berechnungen effektiv parallel durchzuführen [47]. Darauf soll in den folgenden beiden Kapiteln etwas näher eingegangen werden. Die in dieser Arbeit verwendeten Basissätze und ihre Notation werden im Anhang (10.1) beschrieben.

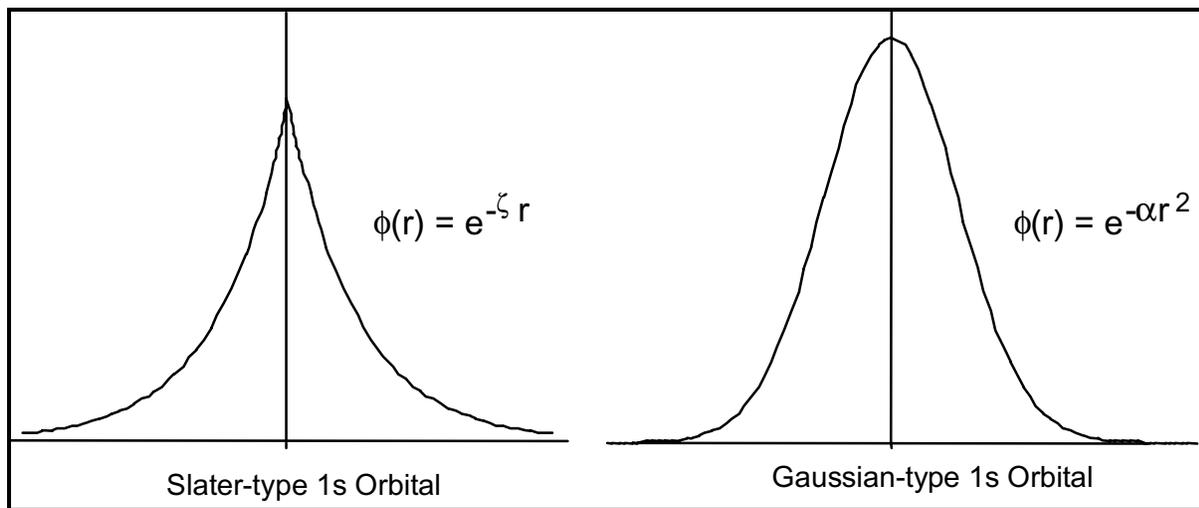


Abbildung 1: Slater- und Gauss-Orbital

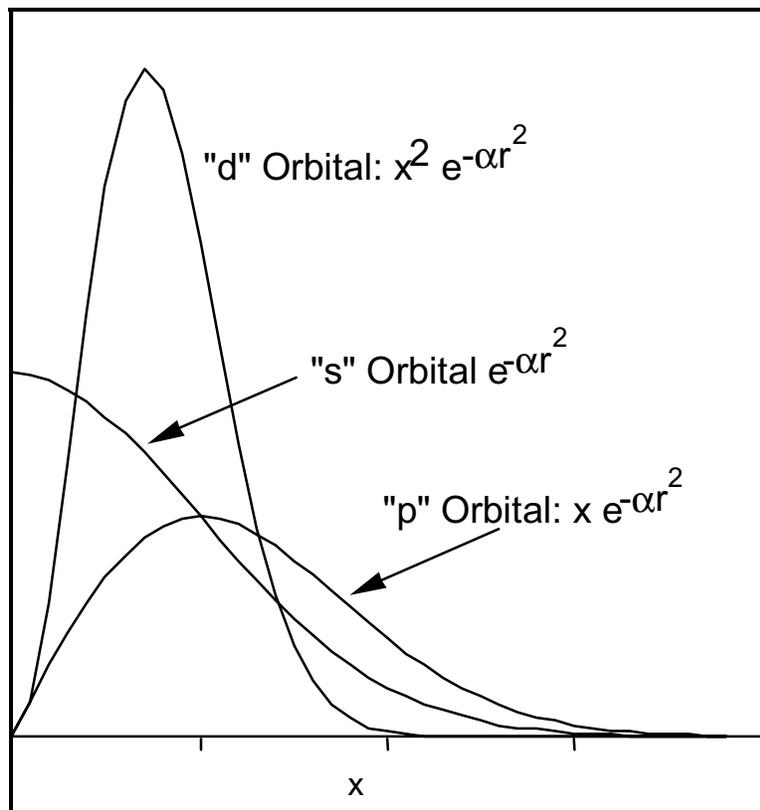


Abbildung 2: Gestalt eindimensionaler s, p und d-Gauss-Basisfunktion. In dieser Darstellung gilt $r = x$.

2.2.2 Numerische Berechnung des Kohn-Sham-Potentials

Zur numerischen Berechnung der Elemente der Kohn-Sham-Matrix wird im Programm ADF das Coulomb-Potential $v_{el}[\rho(\vec{r})](\vec{r}_k)$ der Elektronendichteverteilung $\rho(\vec{r})$ auf einem räumlichen Gitter [51] [52] mit den Gitterpunkten \vec{r}_k berechnet:

$$v_{el}[\rho(\vec{r})](\vec{r}_k) = \int \frac{\rho(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}_k|} d^3 r = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} \int \frac{\chi_\mu(\vec{r})\chi_\nu(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}_k|} d^3 r$$

$P_{\mu\nu}$ ist die Dichtematrix. Die elektronische Dichte $\rho(\vec{r})$ wird in Einzentrum-Fit-Funktionen entwickelt:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} \chi_\mu(\vec{r})\chi_\nu(\vec{r}) \approx \sum_i a_i f_i(\vec{r})$$

Die tatsächliche Dichte, eine Summe aus Produkten von Basisfunktionen, wird näherungsweise ersetzt durch eine Linearkombination der Fit-Funktionen $f_i(\vec{r})$ [19] [53] [54]. Als Fitfunktionen dienen ebenfalls STOs (s. Anhang 10.1).

Für das Coulomb-Potential in den Gitterpunkten \vec{r}_k gilt damit:

$$v_{el}(\vec{r}_k) = \sum_i a_i \int \frac{f_i(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}_k|} d^3r$$

Zur Bestimmung der Dichte-Fit-Koeffizienten a_i wird die Dichte aufgespalten in eine Summe über Atompardichten:

$$\rho = \sum_{A,B} \rho_{AB}$$

mit

$$\rho_{AB} = \sum_{\mu \in A, \nu \in B} P_{\mu\nu} \chi_{\mu}^A \chi_{\nu}^B.$$

Jedes ρ_{AB} wird nun angenähert durch eine Entwicklung in Fitfunktionen an Atom A und Atom B:

$$\tilde{\rho}_{AB} = \sum_i a_i f_i^A + \sum_j a_j f_j^B$$

$\int |\rho_{AB} - \tilde{\rho}_{AB}|^2 d\vec{r}$ wird nun unter der Nebenbedingung der Elektronenzahlerhaltung minimiert. Dies führt auf ein lineares Gleichungssystem für jedes Atompaar.

Das Austausch-Korrelations-Potential $v_{xc}[\rho(\vec{r})](\vec{r})$ wird ebenfalls aus den numerischen Werten der Elektronendichte und gegebenenfalls der Dichtegradienten in den Gitterpunkten berechnet. Die Berechnung von $v_{nuc}(\vec{r})$ ist trivial.

Die Kohn-Sham-Matrixelemente werden durch numerische Integration des Kohn-Sham-Potentials $v_{eff}[\rho(\vec{r})](\vec{r})$ auf dem Integrationsgitter bestimmt.

2.2.3 Parallele Implementierung

Die im allgemeinen bei größeren Molekülen recht aufwendigen Berechnungen machen den Einsatz von Parallelrechnern sinnvoll. An dieser Stelle soll kurz auf die parallele Implementierung des verwendeten Programms ADF eingegangen werden [47].

In Abbildung 3 ist schematisch der Ablauf einer Berechnung mit ADF dargestellt. Der SCF-Programmteil beinhaltet die rechenaufwendigsten Routinen des Programms, die aber im wesentlichen durch Loops über Integrationsgitterpunkte (numerische Integration) und Atompaare sehr gut parallelisierbar sind. Die einzelnen Funktionen im SCF-Modul sind in

Abbildung 4 dargestellt. Eine Aufteilung der Integrationspunkte und Atompaaere auf die einzelnen Nodes eines Parallelrechners in Kombination mit dem SPMD-Modell („Single-Program-Multiple-Data“) [47] stellt das Parallelkonzept des Programms ADF dar. Mit der Aufteilung der Integrationspunkte und Atompaaere zur numerischen Berechnung der Größen zur Konstruktion der Kohn-Sham-Matrix sind die rechenaufwendigsten Programmteile parallelisiert, die seriellen Programmteile machen nur noch einen geringen Teil des gesamten Rechenaufwandes aus.

Das SPMD-Konzept ist in Abbildung 5 veranschaulicht. Es beinhaltet die Idee, daß nach dem Start des Parent-Prozesses auf einem Node sogenannte Child-Prozesse auf weiteren Nodes gestartet werden, welche nunmehr eine Kopie des gesamten Programms mit den gleichen Daten haben. Die seriellen Programmteile werden von allen Child-Nodes redundant ausgeführt, was die Kommunikation zwischen den einzelnen Nodes reduziert („Daten-Replikations-Technik“). Der dadurch hervorgerufene zusätzliche Rechenaufwand fällt jedoch kaum ins Gewicht, da die aufwendigsten Programmteile parallel verarbeitet werden. Diese werden von den jeweils zugeteilten nodes bearbeitet. Im Anschluß an einen parallelen Programmabschnitt werden die Ergebnisse der einzelnen nodes kombiniert. Als Grundlage für die Kommunikation zwischen den Nodes wird PVM („Parallel Virtual Machine“) verwendet.

Die parallele Performance des Programms ADF ist als sehr gut zu bezeichnen. So zeigte sich bei in [47] durchgeführten Testrechnungen ein weitgehend linearer Anstieg des Speedups

$$S = \frac{T_S}{T_P}$$

mit der Anzahl der Nodes (T_S und T_P : Walltime des kompletten Programmdurchlaufes auf einem einzelnen Node bzw. auf mehreren Nodes). Erst bei einer größeren Anzahl von Nodes ist hier eine Abweichung von Amdahl's Gesetz

$$T_P = t_s + \frac{t_p}{n}$$

zu erkennen (theoretischer Idealfall ohne Kommunikation; t_s und t_p bezeichnen die Walltime der seriellen bzw. parallelen Programmteile auf einem sequentiellen Rechner. n ist die Anzahl der Nodes).

Auf einer IBM SP2 mit Kommunikation der Nodes über einen Switch wurde in [47] ein Speedup von 23.6 bei einer Nodeanzahl von 28 erreicht. Auf einem Workstationcluster mit

Kommunikation über Ethernet wurde am gleichen Molekül ($\text{Cu}(\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2\text{N})_2$, single-point-Berechnung mit gradientenkorrigiertem Funktional) bei 6 nodes noch ein Speedup von 5.5 erreicht [47]. Das jeweilige Speedup ist neben der vorhandenen Hardware auch abhängig von der Größe und der Symmetrie des Moleküls.

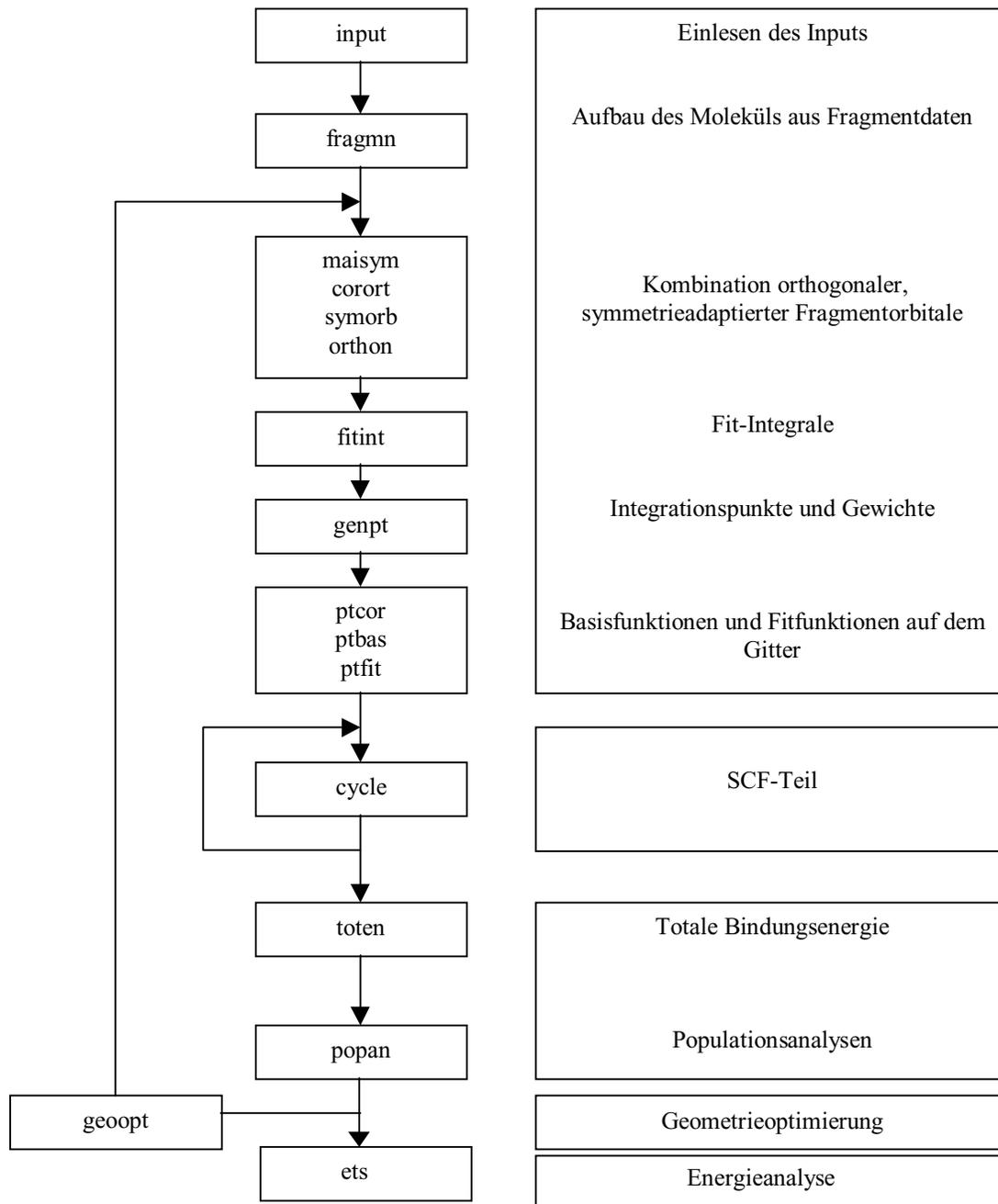


Abbildung 3: Ablaufschema ADF nach [47]

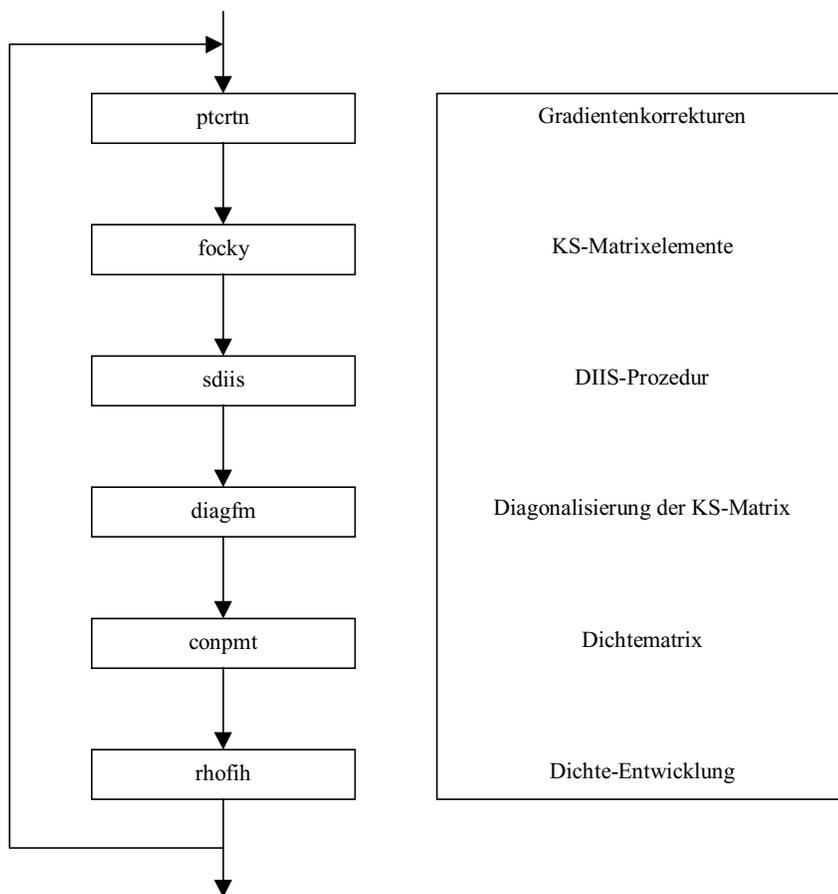


Abbildung 4: SCF-Modul in ADF nach [47]

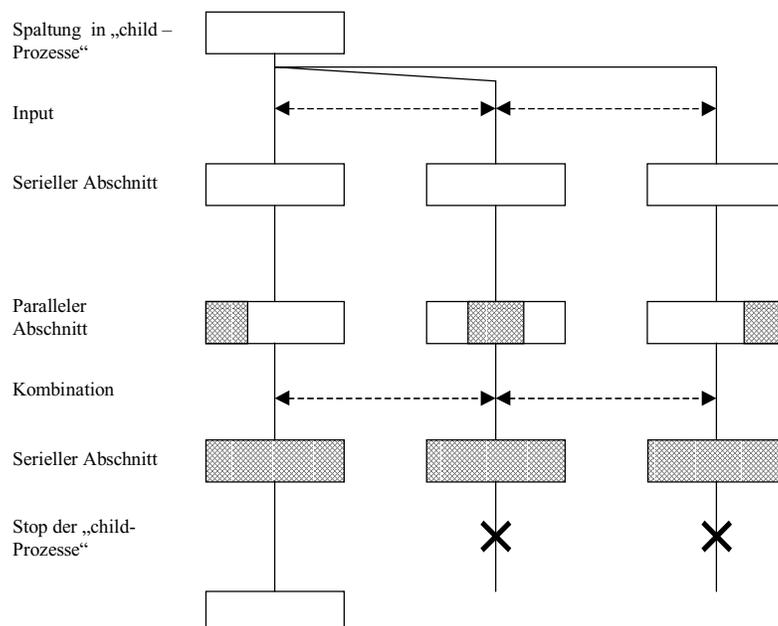


Abbildung 5: Das SPMD-Konzept [47]

2.2.4 Relativistische Berechnungen

Bei Berechnungen an Molekülen mit schwereren Elementen ist die Berücksichtigung relativistischer Effekte in Betracht zu ziehen. Das Programm ADF bietet prinzipiell zwei Möglichkeiten der Einbeziehung von relativistischen Effekten in die Berechnungen [47] [55] [56] [57]. Die erste ist eine Störungsrechnung erster Ordnung (Pauli-Hamiltonian), die zweite ist „ZORA“ („Zeroth Order Regular Approximation“). Im Rahmen dieser Arbeit wurde zur Berücksichtigung relativistischer Effekte die Störungsrechnung erster Ordnung verwendet, da die Methode ZORA erst kürzlich implementiert wurde.

Es werden relativistische Effekte berücksichtigt, die in der ersten Ordnung von $\frac{1}{c^2}$ erscheinen (c bezeichnet die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum). Im Einteilchen-Hamiltonoperator ist auf dieser Stufe der Näherung folgender zusätzlicher Term $\propto \frac{1}{c^2}$ zu berücksichtigen:

$$\hat{H}_{Pauli} = \hat{H}_{MV} + \hat{H}_D + \hat{H}_{SO}$$

Der erste Term \hat{H}_{MV} beschreibt die relativistische Massenzunahme des Elektrons, der zweite Term \hat{H}_D die nichtklassische „Zitterbewegung“ (schnelle relativistische Bewegung des Elektrons um den Ort seiner mittleren Aufenthaltswahrscheinlichkeit), der dritte Term \hat{H}_{SO} beschreibt die Spin-Bahn-Kopplung.

Die Matrixelemente der Operatoren \hat{H}_{MV} und \hat{H}_D besitzen die gleiche Symmetrie wie der nichtrelativistische Einteilchen-Hamiltonoperator und können leicht in eine Form gebracht werden, die eine numerische Integration ermöglicht.

Zusätzlicher Rechenaufwand kommt durch die Berechnung der Gradienten der Orbitale auf dem Integrationsgitter zustande, die ebenfalls benötigten Laplace-Operatoren der Orbitale auf dem Integrationsgitter stehen bereits nach der Berechnung der nichtrelativistischen kinetischen Energie-Matrixelemente zur Verfügung.

Die Matrix des Spin-Bahn-Terms \hat{H}_{SO} besitzt nicht die gewöhnliche Molekülsymmetrie. Sind Orbitale gegeben, die den entsprechenden irreduziblen Darstellungen der Punktgruppe

zugeordnet sind, so werden Spinorbitale, die die Symmetrie der Punktdoppelgruppe [47] besitzen, durch eine Kopplung des Raum- und Spinanteils der Wellenfunktionen mit den Clebsch-Gordan-Koeffizienten der Doppelgruppe konstruiert. Die Matrix des Spin-Bahn-Operators ist invariant unter der Doppelgruppe. Die Clebsch-Gordan-Koeffizienten werden aus der Kenntnis der irreduziblen Matrix-Darstellung der Doppelgruppe berechnet, die explizit im Programm generiert wird.

2.2.5 Geometrieoptimierungen

Bei quantenchemischen Berechnungen geht es neben der Beschreibung elektronischer Eigenschaften einer Verbindung um die Bestimmung von molekularen Gleichgewichtsgeometrien. In der Praxis wird aus einer vorgegebenen Molekülstruktur heraus die Kernanordnung iterativ variiert, bis ein Minimum der Energie erreicht wird. Die Energiewerte für eine vorgegebene Kernanordnung erhält man jeweils aus einer SCF-Berechnung in Abhängigkeit der Kernkoordinaten $X = (X_1, \dots, X_i, \dots, X_n)$ als Parameter. Um die energetisch günstigste Kernanordnung X_0 herum läßt sich die Energie in eine Taylorreihe entwickeln:

$$E(X) = E(X_0) + g^T(X_0)(X - X_0) + \frac{1}{2}(X - X_0)^T \cdot H(X_0) \cdot (X - X_0) + \dots$$

$g(X)$ bezeichnet den Vektor der Gradienten und hat die Komponenten

$$g_i(X) = \frac{\partial E(X)}{\partial X_i},$$

$H(X)$ ist die Matrix der zweiten Ableitungen (Hesse-Matrix) mit den Elementen

$$H_{ij}(X) = \frac{\partial^2 E(X)}{\partial X_i \partial X_j}.$$

Terme höherer Ordnung sind in der Umgebung des Minimums klein und werden hier vernachlässigt. In dieser Approximation ist die Hessematrix unabhängig von X (die Krümmung einer Parabel ist konstant), die Gradienten sind linear abhängig von X :

$$g(X) = g(X_0) + H \cdot (X - X_0)$$

Da im Minimum $g(X_0) = 0$ ist, folgt aus obiger Gleichung für den Schritt, der aus der unmittelbaren Umgebung des Minimums direkt ins Minimum führt:

$$\Delta X \equiv X_0 - X = -H^{-1}g(X).$$

In der Praxis konvergiert eine Geometrieoptimierung nicht in einem Schritt aufgrund höherer Terme in der Taylor-Reihe. Jedoch nähert sich die Kernanordnung immer mehr dem Minimum, und die Konvergenz beschleunigt sich bei Annäherung an das Minimum. Eine nicht ganz unrealistische Startgeometrie ist erforderlich, so daß man die Taylorreihe noch als funktionierende Näherung für die Minimalgeometrie bezeichnen kann.

In ADF wurde die Geometrieoptimierung von Ziegler et al. [58] [59] implementiert. Die Gradienten werden analytisch berechnet. Für die Hessematrix wird eine erste Abschätzung (Guess) verwendet. Bei jedem weiteren Geometrieschritt wird dieser Guess modifiziert. Der erste Guess der Hessematrix wird aus empirisch parametrisierten Kraftkonstanten hergeleitet. Für das Update der Hessematrix stehen in ADF die Verfahren nach Broyden, Fletcher, Goldfarb und Shanno (BFGS) [60] [61] [62] [63], nach Davidson, Fletcher und Powell [64] sowie nach Murtagh, Sargent [65] zur Verfügung. Zur Konvergenzbeschleunigung des Geometrieoptimierungsablaufes ist in ADF die DIIS („Direct Inversion in the Iterative Subspace“) –Technik [66] implementiert.

2.2.6 *Übergangszustände*

Die Bestimmung von Übergangszuständen [58] [67] ist von großem Interesse für die Beschreibung der Kinetik chemischer Reaktionsvorgänge. Aus mathematischer Sicht ist die Prozedur zur Bestimmung eines Übergangszustandes einer Geometrieoptimierung sehr ähnlich, ein stationärer Punkt auf der Potentialhyperfläche ist dann erreicht, wenn der Gradient verschwindet. Eine erste Guess-Hessematrix wird wie auch im Falle der Geometrieoptimierung verbessert, die DIIS-Technik kann angewendet werden. Der Unterschied zur Geometrieoptimierung ist die Notwendigkeit eines negativen Eigenwertes der Hessematrix als hinreichendes Kriterium bzw. mehreren negativen Eigenwerten im Falle von Übergangszuständen höherer Ordnung. Befindet man sich mit der Ausgangsstruktur nahe genug am Übergangszustand, und sind die anharmonischen Terme in der Entwicklung der Potentialhyperfläche vernachlässigbar, so können die gleichen Techniken wie bei der Geometrieoptimierung angewendet werden. Problematisch ist eine Übergangszustandssuche meist dann, wenn die Anharmonizitäten in der Umgebung zu groß sind, so daß sich selbst bei

einer relativ guten Startstruktur der Übergangszustand aus diesem Grunde nicht lokalisieren läßt.

3 Zeisesalz als Modellsubstanz

Um 1830 konnte W.C. Zeise aus ethanolischer Kaliumtetrachloroplatinat-Lösung gelbe, bei 20°C beständige Kristalle erhalten:



Die strukturelle Charakterisierung ergab, daß das Ethen (C_2H_4) die vierte Koordinationsstelle in dem planar-quadratischen Anion besetzt (Abbildung 6).

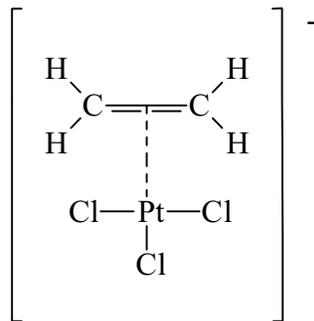


Abbildung 6: Zeisesalz-Anion

Der Ethen-Ligand steht dabei senkrecht zur PtCl_3 -Ebene. Zeisesalz stellt die erste metallorganische Verbindung dar, die rein isoliert werden konnte und ist gewissermaßen der Prototyp der Olefin-Übergangsmetall-Komplexierung. Es wurde eine Anzahl röntgenspektroskopischer Untersuchungen [68] [69] und Neutronenstreuungsexperimente [70] [71] an dieser Verbindung durchgeführt um die Struktur aufzuklären. Die Raumgruppe des Zeisesalzes wurde in [71] (Neutronenstreuung) mit $P2_1/c$ angegeben. Die Kristalldaten sind in Tabelle 1, die Bindungslängen und -winkel des Anions in Tabelle 2 zusammengefaßt. Die Kristallstruktur nach [71] ist in Abbildung 7, Abbildung 8 und Abbildung 9 dargestellt. Das Platinatom bildet zusammen mit den drei Chloratomen eine Ebene. Die C-C-Bindung bildet einen Winkel von 5.9° mit dem Normalenvektor dieser Ebene. Der Mittelpunkt zwischen beiden C-Atomen ist 0.22 \AA von der Ebene entfernt und hat einen Abstand von 2.022 \AA vom Platinatom. Die zwei Kohlenstoffatome sind äquidistant im Rahmen der Meßgenauigkeit vom Platinatom (2.128 \AA bzw. 2.135 \AA) und 1.375 \AA voneinander entfernt.

Die zum Ethen-Liganden trans-ständige Pt-Cl Bindung ist mit 2.340 Å um 0.038 Å länger als die zwei cis-Pt-Cl Bindungen, die 2.302 Å messen. Die Wasserstoffe sind vom zentralen Pt-Atom weggerichtet. Die Normalenvektoren der zwei H-C-H Ebenen bilden einen Winkel α von 32.5°.

Raumgruppe $P2_1/c$
$a = 11.212 \text{ \AA}$
$b = 8.424 \text{ \AA}$
$c = 9.696 \text{ \AA}$
$\beta = 107.52^\circ$

Tabelle 1: Kristalldaten des Zeisesalzes [71]

Die Chlorliganden der $[(C_2H_4)PtCl_3]^-$ -Ionen bilden verzerrte trigonale Prismen um die Kaliumionen aus, wobei die zwei cis-Chlorliganden jeweils einem K^+ -Ion benachbart sind während das trans-Chloratom von vier Kalium-Kationen umgeben ist. In Abbildung 9 ist die Kristallstruktur inklusive der verzerrten trigonalen Prismen dargestellt. Man erkennt, daß jeweils ein trans-Chloratom Eckpunkt von vier Prismen ist, während die cis-Chloratome Eckpunkt jeweils eines solchen Prismas sind.

Bei der Bindung des Ethenliganden an das Platinatom wird davon ausgegangen, daß das π -Orbital (HOMO im freien Ethen) mit einem Orbital des Platins eine Bindung ausbildet und über das π^* -Orbital (LUMO) eine Rückbindung zum Platin- d_{xz} -Orbital erfolgt.

Anhand der Verlängerung der C-C Bindung gegenüber dem freien Ethen und des Winkels α zwischen den Normalenvektoren der H-C-H Ebenen kann man einen partiellen sp^3 -Charakter der C-Atome erkennen. Bei dem Vergleich [72] [73] verschiedener Olefin-Komplexe wird ersichtlich, daß die Verlängerung der Bindung und die Größe des Winkels α bei Olefinen mit elektronegativen Substituenten bedeutend größer ist als bei einfachen Olefinen.

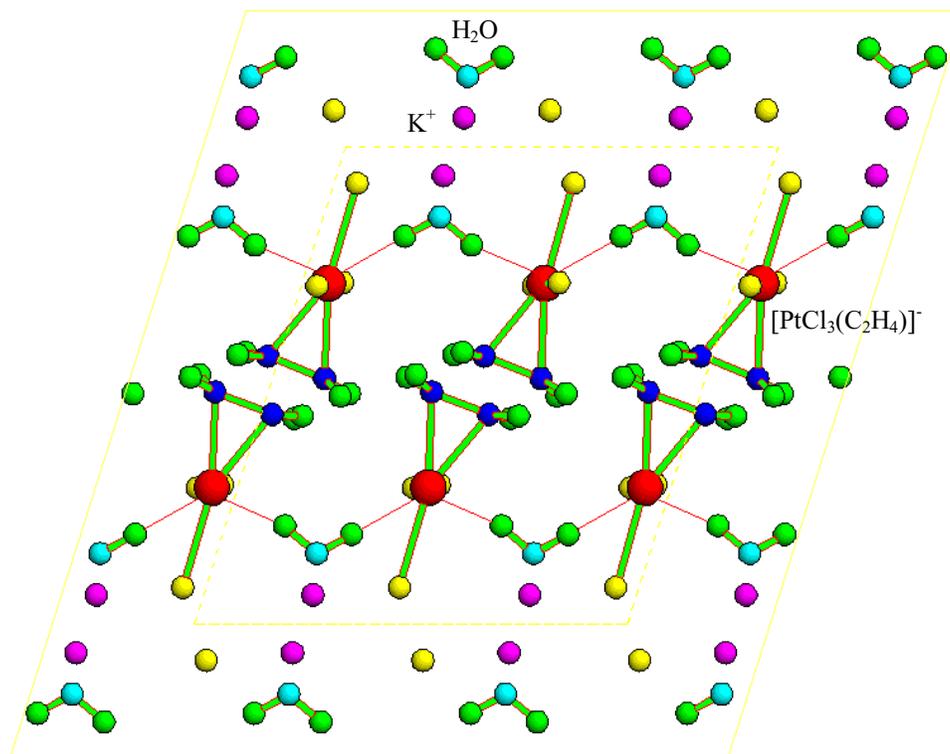


Abbildung 7: Kristallstruktur des Zeisesalzes [71], Blick entlang der *b*-Achse; Gelb: Cl, Rot: Pt, Blau: C, Grün: H, Magenta: K, Cyan: O

Abstand	[Å]	Abstand	[Å]
Pt-Cl(1)	2.340	C(1)-C(2)	1.375
Pt-Cl(2)	2.302	C(1)-H(1)	1.096
Pt-Cl(3)	2.303	C(1)-H(2)	1.087
Pt-C(1)	2.128	C(2)-H(3)	1.079
Pt-C(2)	2.135	C(2)-H(4)	1.086
Winkel	[°]	Winkel	[°]
Cl(1)-Pt-Cl(2)	90.05	H(1)-C(1)-H(2)	115.2
Cl(1)-Pt-Cl(3)	90.43	H(1)-C(1)-C(2)	121.7
Cl(2)-Pt-Cl(3)	177.65	H(2)-C(1)-C(2)	120.6
C(1)-Pt-C(2)	37.6	H(3)-C(2)-H(4)	114.6
Pt-C(1)-C(2)	71.4	H(3)-C(2)-C(1)	121.2
Pt-C(2)-C(1)	70.9	H(4)-C(2)-C(1)	120.8

Tabelle 2: Experimentelle [71] Bindungslängen und Bindungswinkel im Zeisesalz-Anion. Die Nummerierung der Atome entspricht Abbildung 10.

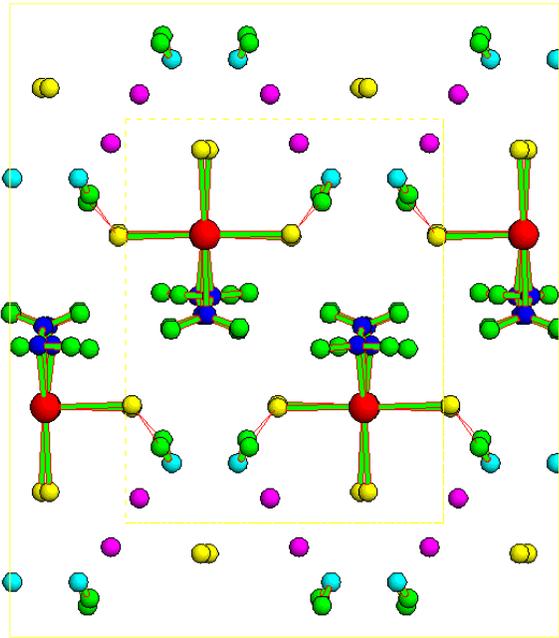


Abbildung 8: Kristallstruktur des Zeisesalzes [71]: Blick entlang der c -Achse; Gelb: Cl, Rot: Pt, Blau: C, Grün: H, Magenta: K, Cyan: O

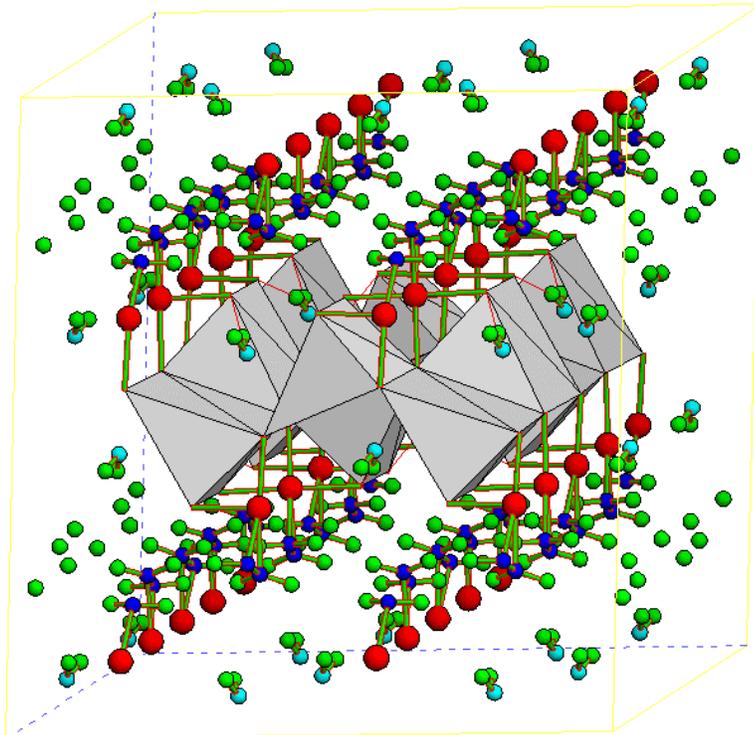


Abbildung 9: Kristallstruktur des Zeisesalzes [71]; die verzerrten trigonalen Prismen mit den Chloratomen an den Ecken umgeben die Kaliumionen; Gelb: Cl, Rot: Pt, Blau: C, Grün: H, Magenta: K, Cyan: O

3.1 Berechnete Struktur des Zeisesalz-Anions

Mit Hilfe der Dichtefunktionaltheorie wurde die Struktur des beschriebenen Zeisesalz-Anions berechnet. In Tabelle 3 ist die Molekülgeometrie dargestellt, wie sie sich aus drei Berechnungen mit unterschiedlichen Basissätzen unter Annahme der Punktgruppe C_{2v} ergibt. Die jeweils verwendeten Basissätze sind im Anhang (10.1) beschrieben. Bei der dritten Berechnung wurde der skalar quasirelativistische Ansatz (Kapitel 2.2.4) benutzt. Die Nummerierung der Atome entspricht der in Abbildung 10 dargestellten Struktur des Zeisesalz-Anions.

Bei der ersten Berechnung sind die Basissätze für Chlor, Kohlenstoff und Wasserstoff von der Qualität II, der Basissatz für Platin wurde mit einer Qualität von IV bewußt größer gewählt.

Es zeigt sich, daß schon die erste Berechnung zu einem Ergebnis führt, durch das sich einige wichtige Struktureigenschaften des Zeisesalz-Anions reproduzieren lassen. So sind die Wasserstoffatome vom Platin-Zentrum fortgeneigt. Der Winkel α wird zu 21.6° berechnet, was den partiellen sp^3 -Charakter der Kohlenstoffatome aufgrund der Bindung des Ethens zum Pt anzeigt. Die Pt-trans-Cl-Bindung erscheint im Gegensatz zum Experiment (Neutronenbeugung) [71] gegenüber den cis-Cl-Pt-Bindungen verkürzt. Insgesamt sind alle Pt-Cl-Abstände größer als in der experimentellen Struktur. Auch die C-C-Bindung wird länger berechnet als in der gemessenen Struktur.

Bei der zweiten Berechnung wurden die Größen der Basissätze der Atome Kohlenstoff, Wasserstoff und Chlor auf III erhöht. Die Umkehrung des trans-Cl-Pt und cis-Cl-Pt Bindungslängenverhältnisses gegenüber dem Experiment kann hier ebenfalls beobachtet werden. Insgesamt werden die Bindungen jedoch im Vergleich zur ersten Berechnung verkürzt. Bei der dritten in Tabelle 3 angegebenen Berechnung wurden relativistische Effekte mit einbezogen. Die Basissätze der Platin- und Chloratome blieben unverändert, die Basis für die Kohlenstoff- und Wasserstoffatome wurde auf V vergrößert. Die Struktur aus dieser Berechnung ist in Abbildung 10 dargestellt.

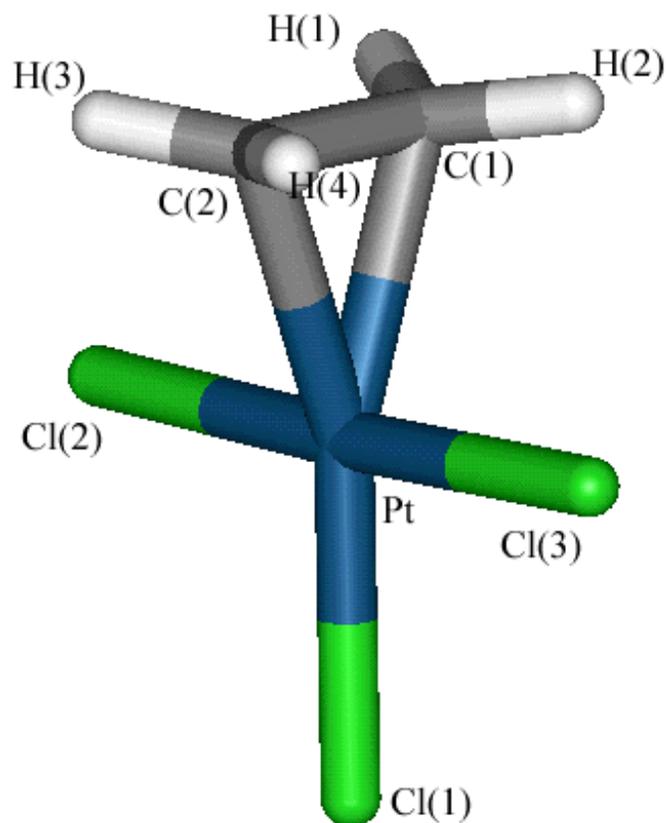


Abbildung 10: Berechnete Struktur des Zeisesalz-Anions

Der C-C -Abstand wurde hier mit 1.407 Å um 0.032 Å größer bestimmt als in der experimentellen Studie [71] angegeben. Es ist bei dieser Berechnung ebenfalls keine Verlängerung der trans-Chlor-Platin- im Verhältnis zur cis-Chlor-Platin-Bindung zu beobachten, vielmehr wird sie wieder kürzer als die berechnete cis-Chlor-Platin-Bindung. Der Winkel α ergibt sich mit 32° als nahezu identisch mit der experimentellen Struktur. Da dieser Winkel gewissermassen ein Maß für den sp^3 -Charakter der Kohlenstoffatome darstellt, kann man davon ausgehen, daß die Einwirkung des Platinatoms auf den organischen Liganden durch die Berechnung gut wiedergegeben wird.

Auffällig ist bei allen drei Berechnungen die große Differenz der berechneten und gemessenen [71] Werte der Chlor-Platin Bindungslängen. Dies wird jedoch durch die fehlende Kristallumgebung erklärbar, im nächsten Kapitel wird die Kalium-Umgebung des Zeisesalz-Anions in die Geometrieoptimierung mit einbezogen.

Bindungslängen [Å]	Pt.IV.5p, C.II.1s, Cl.II.2p, H.II, VWN+BP86	Pt.IV.5p, C.III.1s, Cl.III.2p, H.III, VWN+BP86	Pt.IV.5p, C.V.1s, Cl.III.2p, H.V, VWN+BP86, relativistisch
Pt-Cl(1)	2.526	2.455	2.412
Pt-Cl(2)	2.558	2.485	2.419
Pt-Cl(3)	2.558	2.485	2.419
Pt-C(1)	2.328	2.323	2.159
Pt-C(2)	2.328	2.323	2.159
C(1)-C(2)	1.394	1.382	1.407
C(1)-H(1)	1.093	1.092	1.090
C(1)-H(2)	1.093	1.092	1.090
C(2)-H(3)	1.093	1.092	1.090
C(2)-H(4)	1.093	1.092	1.090
Winkel [°]			
Cl(1)-Pt-Cl(2)	92.32	92.8	91.1
Cl(1)-Pt-Cl(3)	92.32	92.8	91.1
Cl(2)-Pt-Cl(3)	180.00	180.0	177.7
C(1)-Pt-C(2)	33.3	34.6	38.0
Pt-C(1)-C(2)	73.4	72.7	71.0
Pt-C(2)-C(1)	73.4	72.7	71.0
H(1)-C(1)-H(2)	118.2	118.6	117.6
H(1)-C(1)-C(2)	120.3	120.3	119.9
H(2)-C(1)-C(2)	120.3	120.3	119.9
H(3)-C(2)-H(4)	118.2	118.3	117.6
H(3)-C(2)-C(1)	120.3	120.3	119.9
H(4)-C(2)-C(1)	120.3	120.3	119.9

Tabelle 3: Zeisesalz-Anion: Berechnete Bindungslängen und –winkel

3.2 Einfluss der Kalium-Ionen auf die Pt-Cl-Bindungen

Aufgrund der Ergebnisse der Berechnungen im letzten Kapitel in Bezug auf die Chlor-Platin-Bindungslängen wurde der Versuch gemacht, die Kalium-Umgebung des Zeisesalz-Anions nachzubilden, um so den Einfluß der Kristallumgebung auf seine Struktur zu überprüfen.

Hierzu wurde ein Ausschnitt aus der Kristallstruktur [71] gewählt, der die vier Kaliumionen einschließt, die das Zeisesalz-Anion in der Kristallstruktur umgeben. Dieser Ausschnitt ist in Abbildung 11 dargestellt (vgl. Abbildung 7, Abbildung 8 und Abbildung 9). In der an diesem Ausschnitt der Kristallstruktur durchgeführten Geometrieoptimierung (Basissätze Pt.IV.5p, C.IV.1s, H.IV, Cl.IV.2p, K.IV.2p, Funktional VWN+BP86, skalar relativistisch) wurden die Bindungslängen der Kalium-Ionen zum trans-Chloratom eingefroren. Daraus ergab sich die in Abbildung 12 dargestellte Struktur.

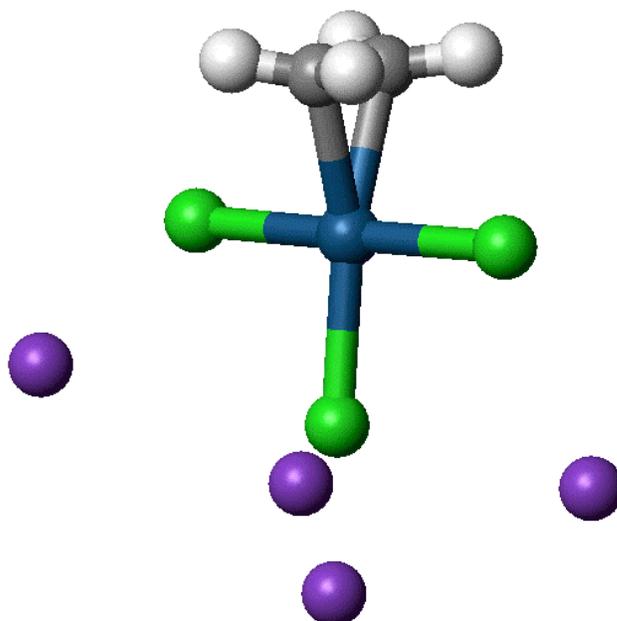


Abbildung 11: Ausschnitt aus der Kristallstruktur[71]: Zeisesalz-Anion mit den vier das trans-Chlor-Atom umgebenden Kalium-Ionen

Die Bindung des trans-Chloratoms zum Platin ergibt sich nun entsprechend der Kristallstruktur [71] als um 0.15 Å und 0.08 Å verlängert gegenüber den Bindungen der cis-Chloratome zum Platin (Verlängerung in der Kristallstruktur: 0.038 Å). Die Verlängerung der trans-Chlor-Platin-Bindung im Kristall läßt sich folglich nicht auf den Einfluß des Ethen-Liganden beziehungsweise seine Rückbindung an das Platinatom, sondern auf die Kalium-Sphäre um das trans-Chloratom zurückführen. Dies entspricht der Erwartung, daß der trans-dirigierende Effekt des C₂H₄ hauptsächlich auf die Stabilisierung des aktivierten Zustandes bei einer Substitution in trans-Stellung zum C₂H₄ zurückzuführen ist und nicht auf die Destabilisierung der Bindung des Platins zum trans-Chlor.

Die cis-Chlor-Platin-Bindungen erscheinen mit im Mittel 2.38 Å kürzer als in den Berechnungen am isolierten Anion und damit näher an der Kristallstruktur.

Für eine quantitative Übereinstimmung der berechneten Bindungslängen mit den experimentellen Daten erscheint der gewählte Ausschnitt aus der Kristallstruktur zu klein. So hat sich die Anordnung der Kaliumionen im Rahmen der Geometrieoptimierung verändert. Der Grund ist die fehlende weitere Umgebung der Kristallstruktur. Qualitativ ist der Einfluß der Kaliumionen auf die Bindungslängenverhältnisse der Pt-Cl-Bindungen deutlich zu erkennen und erklärt das in den Berechnungen am isolierten Zeisesalz-Anion (Kapitel 3.1) auftretende Bindungslängenverhältnis der Pt-Cl-Bindungen.

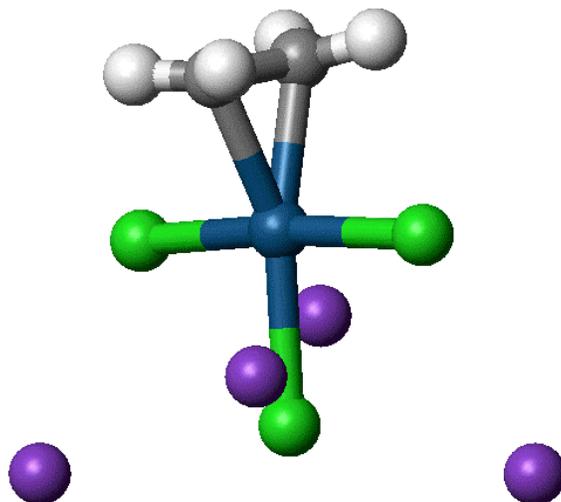


Abbildung 12: Berechnete Struktur: Zeisesalz-Anion mit den vier das trans-Chloratom umgebenden Kalium-Ionen

3.3 Bindungsverhältnisse im Zeisesalz-Anion

Bei der Bindung des Ethen-Liganden an das Platinatom wird allgemein von einer Bindung und einer Rückbindung ausgegangen. Dies konnte durch die Berechnungen am isolierten Zeisesalz-Anion bestätigt werden. Als Grundlage für die in diesem Kapitel dargestellten Analysen dient die relativistische Berechnung aus Kapitel 3.1. Durch die Berechnung der Molekülorbitale des Komplexes in den einzelnen Symmetrierassen der Punktgruppe C_{2v} und aus der Zusammensetzung der MOs aus symmetrieadaptierten Orbitalen (SOs) kann zusammen mit der Überlappungsmatrix zwischen den einzelnen symmetrieadaptierten Orbitalen ein Bild von der Bindung zwischen Liganden und Platinatom erstellt werden.

Das π -Orbital des Ethens befindet sich in der Darstellung A1, das im freien Ethen unbesetzte π^* in B1. Es kann anhand der Mulliken-Gross-Populationen im Zeisesalz-Anion für die einzelnen MOs auf die Abgabe von Elektronen vom Ethen an das Platinatom und umgekehrt geschlossen werden.

Es zeigt sich, daß in der Darstellung A1 das π -Orbital des Ethens auf 6 MOs im Zeisesalz-Anion verteilt wird (Tabelle 4), in denen signifikante Anteile der Platin-AOs d_{z^2} und $d_{x^2-y^2}$ (SO 36 und 39) vorhanden sind. An diesen MOs ist auch das p_z -Orbital des trans-Chloratoms (SO 53) beteiligt sowie p_y - und p_z -Anteile der cis-Chloratome (SO 44 und 46). Um aus den einzelnen Beiträgen an den MOs Wechselwirkungen zu erkennen, kann die

Überlappungsmatrix zwischen den einzelnen symmetrieadaptierten Orbitalen betrachtet werden (Tabelle 5). Hier wird ersichtlich, daß das Platin-AO d_{z^2} (SO 36) mit dem π -Orbital des Ethens (SO 63), dem p_z -Orbital des trans-Chloratoms (SO 53) sowie mit den p_x -Orbitalen der Kohlenstoffatome (SO 60) einen Überlapp eingeht. Weiterhin ist eine Wechselwirkung zwischen den p_y -Orbitalen der cis-Chloratome (SO 44) und C- p_z (SO 63) zu erkennen.

In B1 ist das π^* -Orbital des Ethens aus p_z -Orbitalen der Kohlenstoffatome (SO 32) signifikant in drei besetzten MOs vertreten (s. Tabelle 6), in die das d_{xz} -AO des Platinatoms (SO 16) mischt. Dies entspricht der Vorstellung der Rückbindung, die durch das d_{xz} -Orbital erfolgt. Tabelle 7 zeigt den Überlapp dieser SOs in der Darstellung B1 an.

SO	Atom/Typ	Molekülorbital Nr.:					
		4	5	6	7	8	9
36	Pt: d_{z^2}	10.34	0.84	21.46	5.54	8.61	16.13
39	Pt: $d_{x^2-y^2}$	0.00	10.42	12.49	3.41	14.45	38.21
44	c-Cl: p_y	0.00	50.00	9.36	0.01	0.10	1.58
46	c-Cl: p_z	0.02	0.00	0.14	15.01	67.57	14.92
53	t-Cl: p_z	1.75	4.69	8.67	48.45	1.98	16.49
60	C: p_x	38.59	3.05	17.51	-0.01	-0.02	2.47
63	C: p_z	14.91	16.03	20.82	24.64	4.02	1.64

Tabelle 4: Darstellung A1- Prozentuale Anteile der symmetrieadaptierten Orbitale (SO) an den Molekülorbitalen

SO	36	39	44	46	53	60	63
36	1.000						
39	0.000	1.000					
44	-0.095	-0.165	1.000				
46	0.007	0.006	0.000	1.000			
53	0.136	0.136	0.071	-0.046	1.000		
60	-0.152	0.052	-0.047	-0.039	-0.007	1.000	
63	0.117	0.037	0.134	0.046	0.039	0.000	1.000

Tabelle 5: Darstellung A1 - Überlappungsmatrix der symmetrieadaptierten Orbitale (SO)

SO	Atom/Typ	Molekülorbital Nr.:		
		2	3	4
16	Pt: d_{xz}	72.13	0.17	6.03
19	c-Cl: p_x	0.00	90.03	7.16
23	t-Cl: p_x	11.77	4.99	79.84
32	C: p_z	11.16	1.62	5.01

Tabelle 6: Darstellung B1- Prozentuale Anteile der symmetrieadaptierten Orbitale (SO) an den Molekülorbitalen

SO	16	19	23	32
16	1			
19	0.003	1		
23	-0.103	0.026	1	
32	-0.147	-0.039	-0.007	1

Tabelle 7: Darstellung B1 - Überlappungsmatrix der symmetrieadaptierten Orbitale (SO)

Die Bilanz der Bindungs- und Rückbindungsanteile lässt sich auf der Grundlage von Tabelle 4 und Tabelle 6 wie folgt aufstellen: Das besetzte π -Orbital des Ethens gibt 0.36 Elektronen in die Bindung zum Pt ab, das im isolierten Ethen unbesetzte π^* -Orbital erhält 0.36 Elektronen aus dem d_{xz} -Orbital des Pt zurück. Dies ergibt sich aus der Summe der prozentualen Kohlenstoff- p_z -Anteile an den MOs der jeweiligen Darstellung, jeweils multipliziert mit den MO-Besetzungen, und dem Vergleich der so erhaltenen Werte mit den Besetzungszahlen der π - und π^* -MOs im freien Ethen. In Abbildung 13 sind die Bindungs- und Rückbindungsanteile mit den beteiligten Orbitalen schematisch dargestellt.

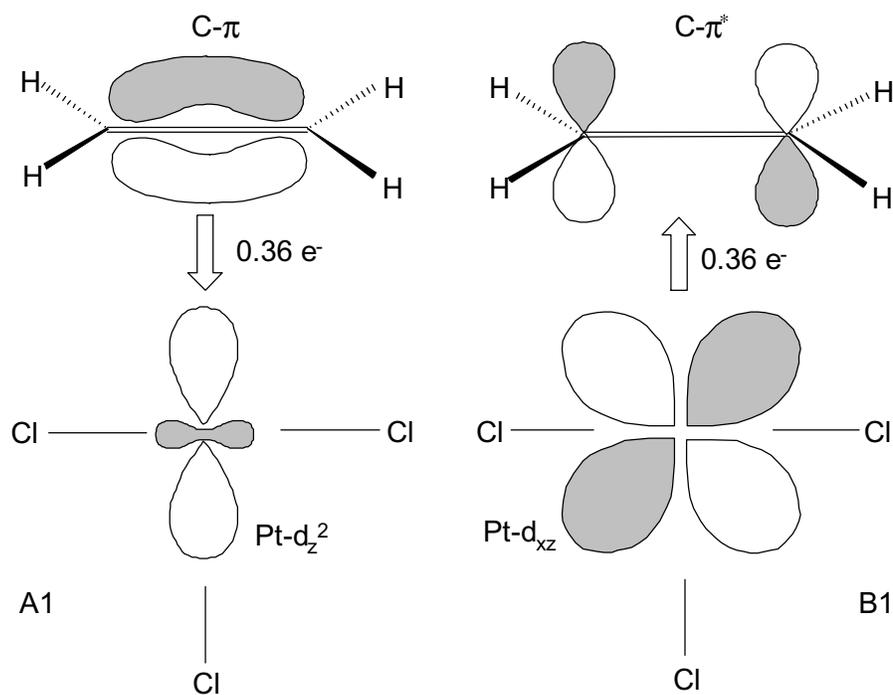


Abbildung 13: Bindung und Rückbindung im Zeisesalz-Anion

4 Ferrocen und Ferrocenderivate

4.1 Ferrocen

Die Bestimmung von Gleichgewichtsgeometrien für Übergangsmetallkomplexe ist oft mit Schwierigkeiten verbunden. Während man für manche Systeme schon gute Ergebnisse mit Hartree-Fock-SCF-Berechnungen erhält, sind selbst die besten Methoden der Quantenchemie auf andere Systeme nur mit Schwierigkeiten anzuwenden. Ferrocen $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$ (Abbildung 14) zählt nicht zur ersten Gruppe. Die einzige Sandwich-Verbindung mit durch Hartree-Fock-SCF-Berechnungen gut beschreibbaren Metall-Ligand-Abständen ist Magnesocen [12]. Es sind für Ferrocen aus der Literatur Metall-Ligand-Abstände von 1.88-1.90 Å aus Hartree-Fock-SCF-Berechnungen [1] [2] zu entnehmen, entsprechende experimentelle Werte liegen bei 1.65-1.66 Å [3] [4] [5] [6] [7] [8] [9] [10]. Mit Modified Coupled Pair Functional (*MCPF*)-Berechnungen konnte schließlich die Struktur des Ferrocens, insbesondere der Cp-Fe-Abstand bei einer Korrelation aller 66 Valenzelektronen und bei Berücksichtigung des Basissatz-Superpositionsfehlers [74] und der Dispersionswechselwirkungen zwischen den Ringen durch die Verwendung von großen Basissätzen bei einer Eindeterminantenreferenz gut beschrieben werden [11].

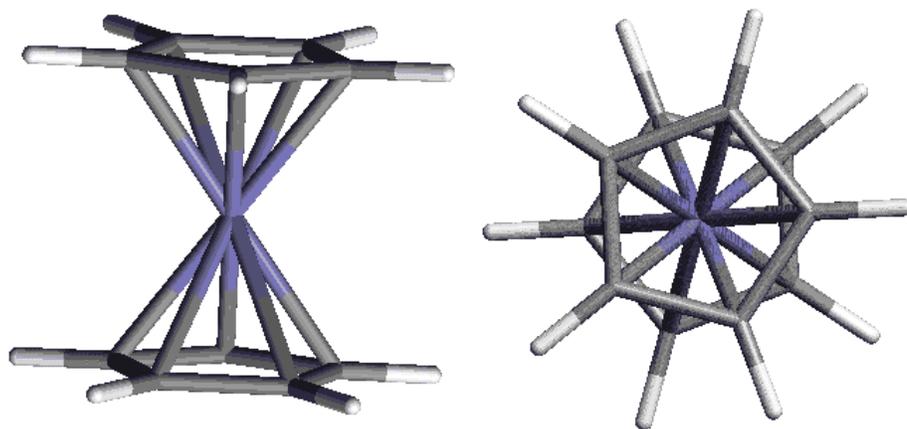


Abbildung 14: Seitenansicht (links) und Aufsicht (rechts) von Ferrocen

In Tabelle 8 sind einige Strukturmerkmale des Ferrocens dargestellt, wie sie sich aus einer PM3/tm-Berechnung ergeben. Ebenfalls aufgeführt sind Ergebnisse von Dichtefunktionalberechnungen mit unterschiedlichen Basissätzen und unterschiedlichen Funktionalen. Die Ergebnisse der Elektronenbeugungsexperimente von Bohn und Haaland [3] sind ebenfalls angegeben.

Funktional	<i>LDA</i> :	<i>LDA+GGA</i>	<i>LDA</i>	<i>LDA+GGA</i>	<i>PM3/tm</i>	<i>Exp.</i> [3]
	<i>VWN</i>	<i>VWN+BP86</i>	<i>VWN</i>	<i>VWN+BP86</i>		
Basis	Fe.II.3p, C.I.1s, H.I	Fe.II.3p, C.I.1s, H.I	Fe.IV.2p, C.III.1s, H.III	Fe.IV.2p, C.III.1s, H.III		
$d(\text{Fe-Cp})$ [Å]	1.661	1.708	1.605	1.661	1.676	1.660 ± 0.008
$d(\text{C-H})$ [Å]	1.094	1.098	1.091	1.088	1.085	1.116 ± 0.012
$d(\text{C-C})$ [Å]	1.443	1.453	1.420	1.431	1.461	1.429 ± 0.003
$d(\text{Fe-C})$ [Å]	2.064	2.108	2.009	2.059	2.087	2.056 ± 0.002
H-Position	nach außen	nach außen	nach innen	nach innen	nach außen	nach innen

Tabelle 8: Berechnete Strukturparameter für Ferrocen

Die Struktur des Ferrocens wird von der PM3/tm-Berechnung schon sehr gut wiedergegeben. Lediglich die Wasserstoffatome sind vom Eisen fortgerichtet, während das Experiment eine Struktur beschreibt, bei der die Wasserstoffatome nach innen zum Eisenatom hin gerichtet sind.

Betrachtet man den Wert für den Abstand $d(\text{Fe-Cp})$ (Cp=Cyclopentadienyl), so beschreibt die reine LDA-Berechnung mit kleinem Basissatz den Wert aus dem Experiment mit $d(\text{Fe-Cp}) = 1.661 \text{ \AA}$ nahezu perfekt. Stellt man dagegen die Berechnung mit dem gradientenkorrigierten Funktional und dem gleichen kleinen Basissatz, so erkennt man, daß man es im Falle der Kombination kleiner Basissatz + LDA offensichtlich mit einer zufälligen Fehlerrückmeldung zu tun hat. Bei der Berechnung kleine Basis + LDA + GGA erscheint der Metall-Ring-Abstand mit $d(\text{Fe-Cp})=1.708 \text{ \AA}$ als zu groß, hingegen bei der Berechnung große Basis + LDA mit $d(\text{Fe-Cp})=1.605 \text{ \AA}$ als zu klein.

Eine Verwendung der reinen lokalen Dichte-Approximation unterschätzt bekanntermaßen Bindungslängen, besonders bei Bindungen von intermolekularem Charakter [75] [76]. Dies fällt jedoch bei der Berechnung kleine Basis + LDA für $d(\text{Fe-Cp})$ nicht ins Gewicht, da die zu kleine Basis den Abstand der Cp-Ringe zum Eisenatom als Folge der mangelhaften Beschreibung von Ligand-Ligand-Wechselwirkungen als zu groß erscheinen läßt. Erst bei der Berechnung LDA + große Basis erkennt man diese Unterschätzung der Bindungslänge $d(\text{Fe-Cp})$ durch die Verwendung der reinen LDA.

Bei der Berechnung mit großem Basissatz sowie gradientenkorrigiertem Funktional erscheint der Abstand mit $d(\text{Fe-Cp})=1.661 \text{ \AA}$ wieder in guter Übereinstimmung mit dem Experiment.

Hier sind auch die Wasserstoffatome wie im Experiment zum Eisen hin gerichtet. Die Ausrichtung der Wasserstoffe entspricht dem Experiment bei Verwendung der großen Basis, unabhängig vom verwendeten Funktional.

4.2 Halogenierte Ferrocene

In Abbildung 15 sind die Strukturen halogenierter Ferrocene dargestellt, wie sie sich aus PM3/tm-Berechnungen ergeben. Abbildung 16 stellt als weiteres Ergebnis der Berechnungen die entsprechenden Standardbildungsenthalpien ΔH_f^0 dar.

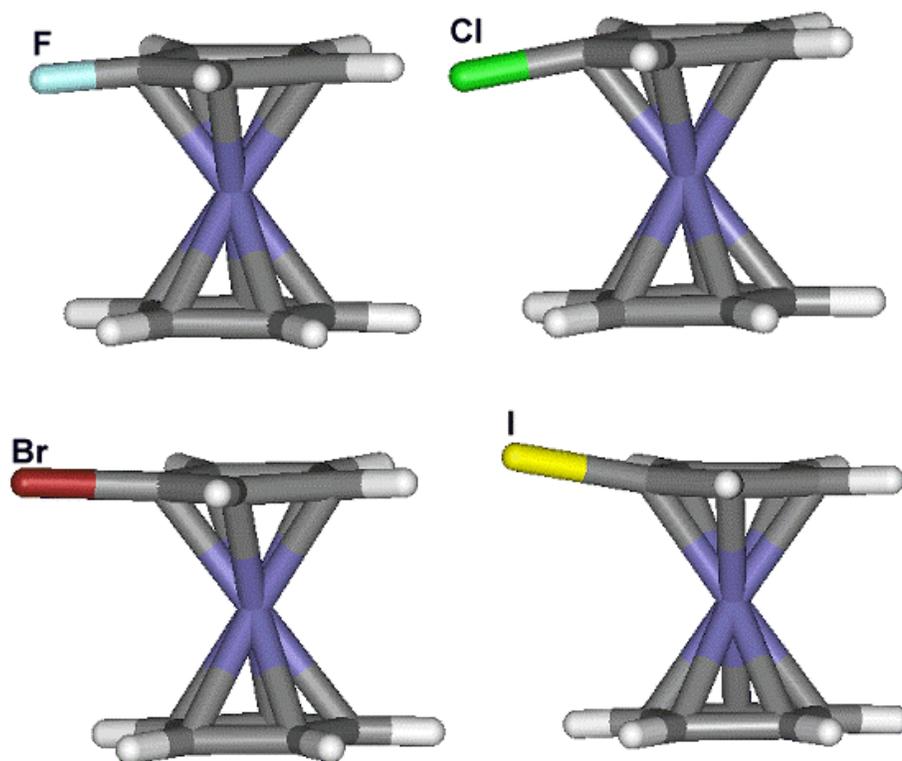


Abbildung 15: Strukturen halogener Ferrocene aus PM3/tm-Berechnungen

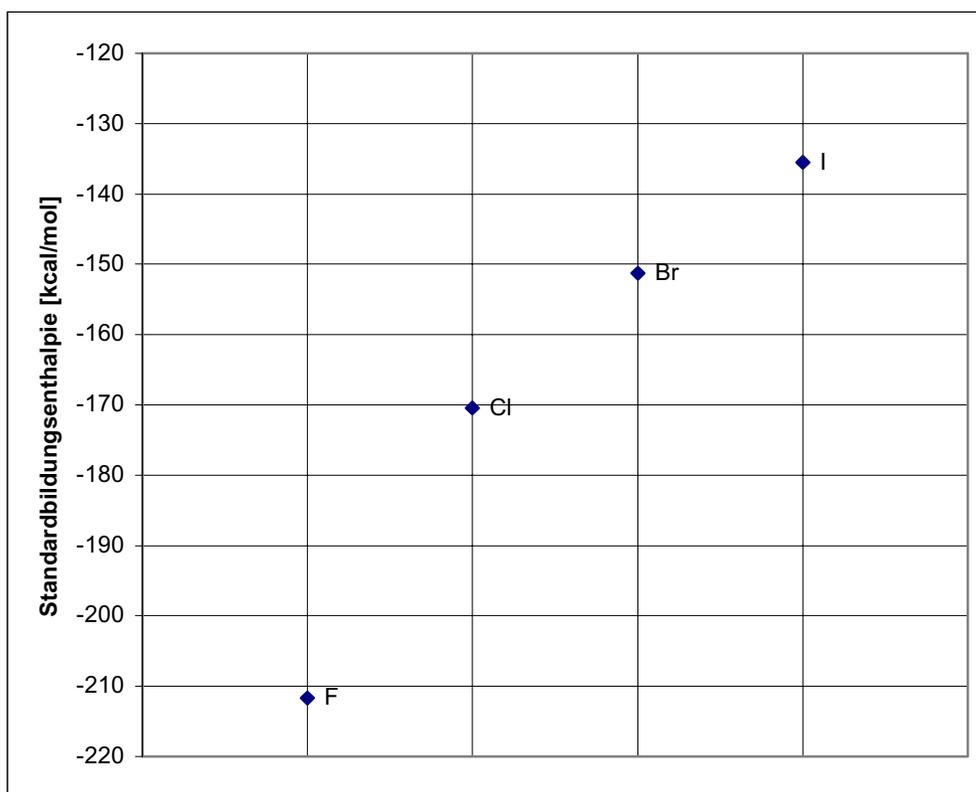


Abbildung 16: Standardbildungsenthalpien halogenerter Ferrocene aus PM3(tm)-Berechnungen

In Abbildung 17 sind die Strukturen der halogenierten Ferrocene dargestellt, wie sie sich aus Dichtefunktionalberechnungen mit den Basissätzen Fe.IV.2p,C.III.1s, H.III, F.III.1s, Cl.III.2p, Br.III.3p, I.IV.2p und einem gradientenkorrigierten Funktional (VWN+BP86) ergaben. Der augenscheinlichste Unterschied der Strukturen aus den PM3/tm und den DFT-Berechnungen ist die Lage des Halogens. Während bei den DFT-Berechnungen die Halogene sämtlich vom Eisenatom fortgerichtet sind, sind bei den PM3/tm-Berechnungen lediglich die größeren Halogene Brom und Iod ebenso vom Eisenatom fortgerichtet. Durch Mikrowellenspektroskopie sind die Strukturen von Bromferrocen [77] und Chlorferrocen [78] untersucht worden. Im Experiment erscheinen sowohl Brom als auch Chlor vom Eisenatom fortgerichtet.

Die Abstände des Eisenatoms von den Cp-Ringen sind in Tabelle 9 zusammengestellt. Aus den DFT-Berechnungen erkennt man: Je elektronegativer das Halogen ist, desto größer ist der Abstand $d(\text{Fe-CpX})$ (für Br und Cl ergeben sich gleiche Werte), der Trend entspricht dem Experiment [77] [78]. Je elektronegativer das Halogen ist, desto kleiner ist jeweils der DFT-

Abstand des Eisens zum nichthalogenierten Cp-Ring $d(\text{Fe-Cp})$, wie es sich für auch aus dem Experiment ergibt [77] [78]. Die PM3/tm-Berechnungen zeigen diese Trends nicht.

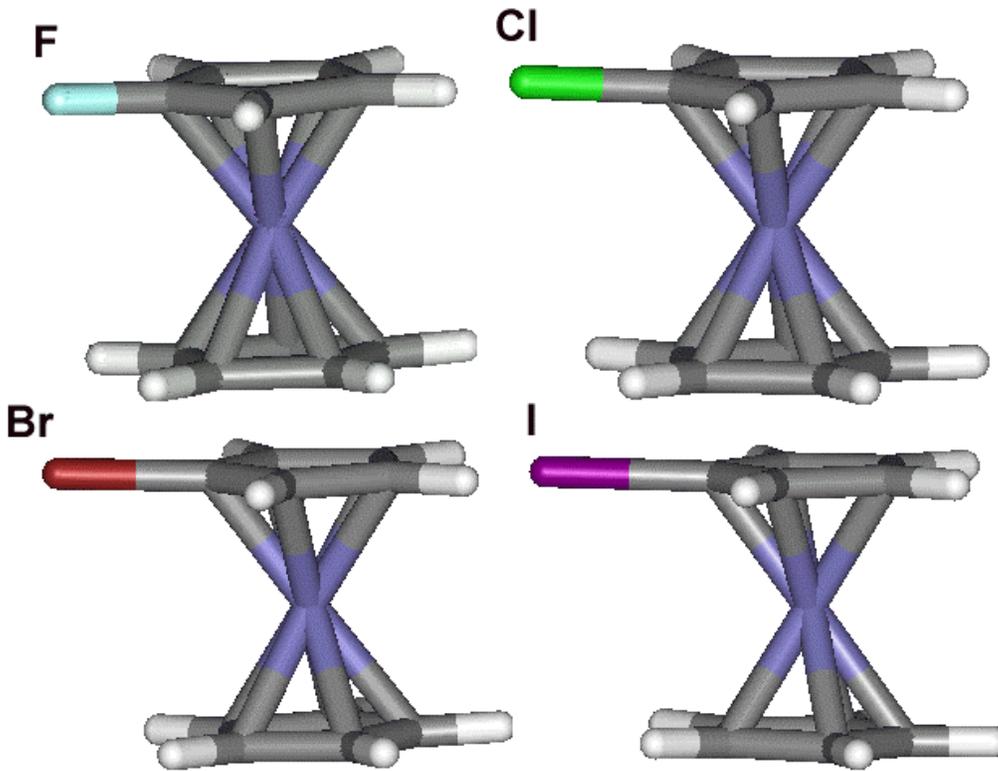


Abbildung 17: Strukturen halogenerter Ferrocene aus DFT-Berechnungen

		$X=F$	Cl	Br	I
$d(\text{Fe-Cp})$	DFT	1.662	1.663	1.664	1.664
$d(\text{Fe-CpX})$		1.657	1.652	1.652	1.647
$d(\text{Fe-Cp})$	PM3/tm	1.681	1.680	1.677	1.678
$d(\text{Fe-CpX})$		1.663	1.670	1.675	1.680
$d(\text{Fe-Cp})$	exp.[77][78]		1.610(5)	1.63(2)	
$d(\text{Fe-CpX})$			1.693(2)	1.67(3)	

Tabelle 9: Berechnete Strukturdaten halogenerter Ferrocene, alle Längen in Å.

Die absoluten Werte der Abstände $d(\text{Fe-Cp})$ und $d(\text{Fe-CpX})$ stimmen nicht mit dem Experiment überein. $d(\text{Fe-CpX})$ erscheint im Experiment gegenüber $d(\text{Fe-Cp})$ und gegen $d(\text{Fe-Cp})$ im nichthalogenierten Ferrocen verlängert, während $d(\text{Fe-Cp})$ gegenüber dem nichthalogenierten Ferrocen verkürzt erscheint. Die Berechnungen geben dies nicht wieder. Es fällt auf, daß die Differenzen der Ringabstände $|d(\text{Fe-CpX})-d(\text{Fe-Cp})|$ im Experiment wesentlich ausgeprägter sind als bei den Berechnungen. Die Differenz beträgt bei den DFT-Berechnungen im Durchschnitt 0.011 Å, bei den PM3/tm-Berechnungen nur 0.008 Å. Im

Experiment ergibt sich eine Differenz von 0.0827 Å für Ferrocenchlorid und 0.041 Å für Ferrocenbromid.

4.3 Methylierte Ferrocene

Der Einfluß der Methylierungsgrades auf die Grundstruktur des Ferrocens wurde am Beispiel des Methylferrocens (Abbildung 18 links), des 1,1'-Dimethylferrocens (Abbildung 18 rechts) und des *sym*-Octamethylferrocens (Abbildung 19) untersucht.

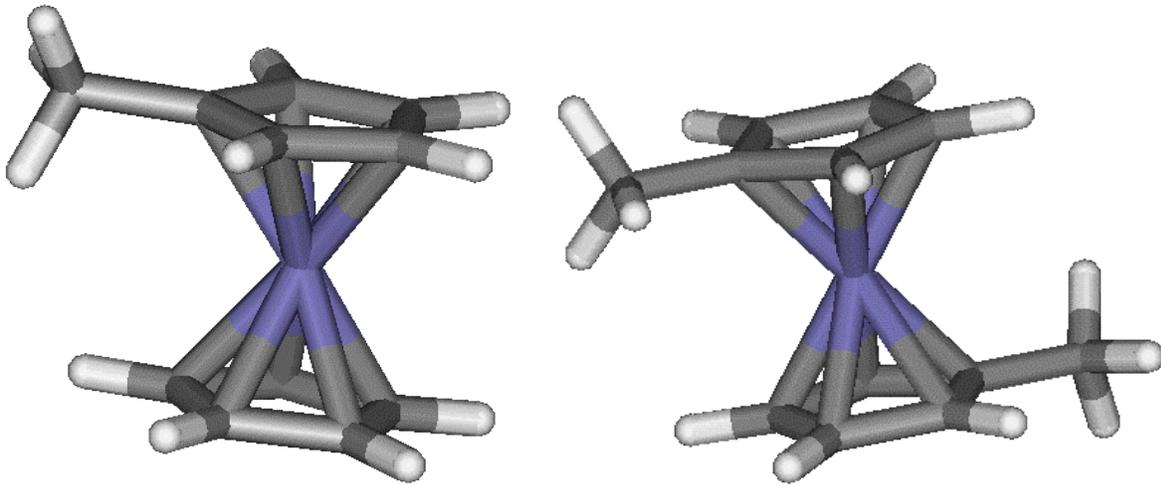


Abbildung 18: Links: Methylferrocen. Rechts: 1,1'-Methylferrocen

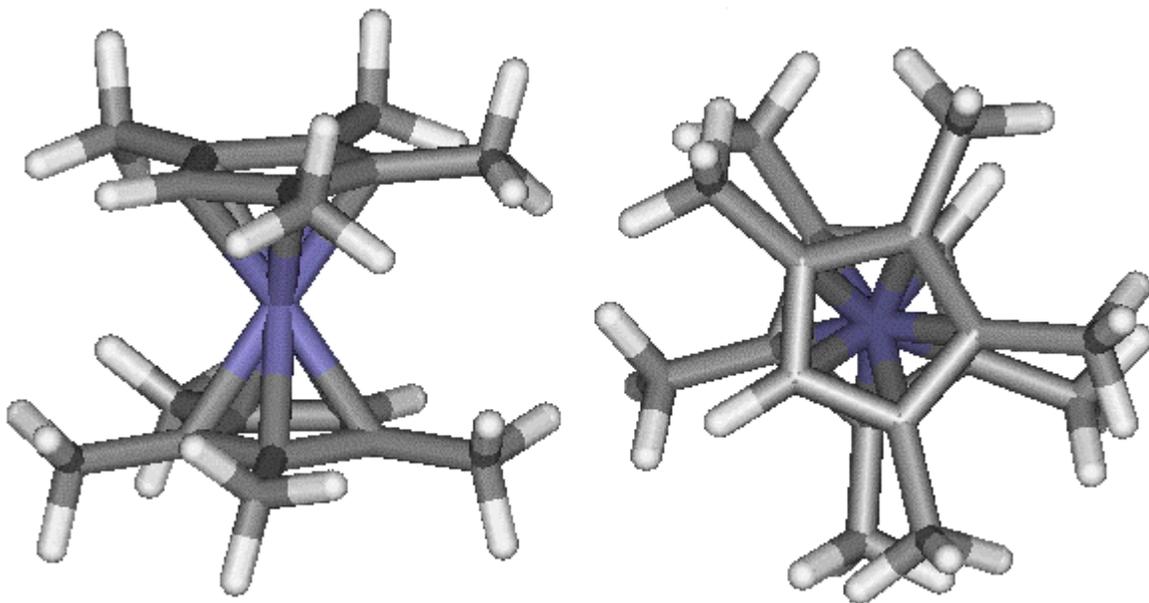


Abbildung 19: *sym*-Octamethylferrocen. Links: Seitenansicht, rechts: Aufsicht

Tabelle 10 zeigt die sich aus den Berechnungen mit unterschiedlichen Basissätzen und Funktionalen (LDA, LDA+GGA) ergebenden Metall-Ring-Abstände. Die ebenfalls aufgeführten Werte aus [79] entstammen einer Röntgenstrukturanalyse.

	sym-Octamethylferrocen	Methylferrocen	1,1'-Dimethylferrocen
Fe.II.3p; C.I.1s; H.I, LDA	$d(\text{Fe-Cp})=1.664$	$d(\text{Fe-Cp})=1.657$ $d(\text{Fe-CpMe})=1.655$	$d(\text{Fe-CpMe})=1.662$
Fe.II.3p; C.I.1s; H.I, LDA+GGA	$d(\text{Fe-Cp})=1.711$	-	-
Fe.IV.3p; C.III.1s; H.III, LDA	$d(\text{Fe-Cp})=1.629$	$d(\text{Fe-Cp})=1.627$ $d(\text{Fe-CpMe})=1.624$	$d(\text{Fe-CpMe})=1.629$
Fe.IV.3p; C.III.1s; H.III, LDA+GGA	$d(\text{Fe-Cp})=1.685$	$d(\text{Fe-Cp})=1.685$ $d(\text{Fe-CpMe})=1.681$	$d(\text{Fe-CpMe})=1.684$
Fe.IV.2p; C.III.1s; H.III, LDA+GGA	$d(\text{Fe-Cp})=1.668$	-	-
PM3/tm	$d(\text{Fe-Cp})=1.678$	$d(\text{Fe-Cp})=1.679$ $d(\text{Fe-CpMe})=1.675$	$d(\text{Fe-CpMe})=1.680$
Exp. [79]	$d(\text{Fe-Cp}) = 1.653$	-	-

Tabelle 10: Eisen-Cp-Abstände in methylierten Ferrocenen, alle Bindungslängen in Å

Wie auch im Falle des Ferrocens ist beim sym-Octamethylferrocen eine hinreichende Übereinstimmung des Abstandes $d(\text{Fe-Cp})$ mit dem Experiment bei Verwendung der lokalen Dichte Approximation in Kombination mit den kleinen Basissätzen zu erkennen. Bei Hinzunahme des gradientenkorrigierten Funktional nimmt der Fehler zu in Richtung eines zu großen Abstandes, wenn der kleinere Basissatz beibehalten wird. Das Ergebnis verbessert sich wieder bei Vergrößerung des Basissatzes, und noch weiter bei der Reduktion des Levels der Frozen Core Approximation am Eisenatom.

Im Falle des Methylferrocens wie auch des 1,1'-Dimethylferrocens sieht man ebenfalls, daß die Abstände sich ausgehend vom Falle der lokalen Dichte Approximation mit kleinem Basissatz zur LDA mit großem Basissatz hin verkürzen. Die zusätzliche Einbeziehung des gradientenkorrigierten Funktional bringt wiederum eine Verlängerung des Abstandes mit sich. Beim Methylferrocen erscheint der nichtmethylierte Ring bei allen drei DFT-Berechnungen weiter vom Eisenatom entfernt als der methylierte. Die Differenzen $d(\text{Fe-Cp})-d(\text{Fe-CpMe})$ sind sehr klein, im Falle der Berechnung mit dem gradientenkorrigierten Funktional und dem großen Basissatz beträgt die Abweichung gerade einmal 0.004 Å. Die PM3/tm-Berechnung gibt dieses Verhältnis ebenfalls wieder, die Werte sind in sehr guter Übereinstimmung mit den DFT-Ergebnissen. Auch beim sym-Octamethylferrocen und beim

1,1'-Dimethylferrocen stimmen die Fe-Cp-Abstände der PM3/tm-Berechnungen sehr gut mit der jeweils besten DFT-Berechnung überein.

Aus den experimentellen Daten [79] ergibt sich, daß die vier Methylkohlenstoffe im *sym*-Octamethylferrocen an den Cp-Ringen nicht in der Cp-Ringebene liegen, sondern in einer dazu parallelen Ebene, welche einen Abstand von 1.721 Å vom Eisenatom hat, die Methylgruppen sind vom Eisenatom fortgerichtet. Bei der Berechnung mit dem Funktional LDA+GGA und dem großen Basissatz ergibt sich ein entsprechender Abstand von 1.803 Å. In der PM3/tm-Berechnung sind die Methyl-Gruppen zum Eisen hin gerichtet.

4.4 *Schlußfolgerungen*

Insgesamt lassen sich die Ergebnisse dieses Kapitels folgendermaßen zusammenfassen:

- Das kostengünstige PM3/tm-Verfahren ist in der Lage, die Struktur von Ferrocen hinreichend zu beschreiben.
- Die Trends der Einflüsse unterschiedlicher Halogensubstituenten auf die Bindungen der Cp-Ringe zum Eisen hin werden durch die DFT-Berechnungen besser wiedergegeben, PM3/tm leistet dies nicht. Die Beschreibung der absoluten Werte der Abstände in halogenierten Ferrocenen ist mit beiden Verfahren problematisch.
- Die PM3/tm-Berechnungen an den methylierten Ferrocenen zeigen gute Übereinstimmungen der Eisen-Ring-Abstände mit den DFT-Berechnungen und den experimentellen Daten. Strukturelle Details werden durch PM3/tm jedoch zum Teil nicht wiedergegeben wie die Ausrichtung der Methylgruppen im *sym*-Octamethylferrocen vom Eisen fort, ebensowenig die entsprechende Ausrichtung der Halogene bei den halogenierten Ferrocenen.

PM3/tm ist für die betrachtete Klasse von Verbindungen als kostengünstiger Strukturgenerator zu betrachten, der durchaus in der Lage ist, wesentliche Merkmale der Strukturen und Bindungslängen richtig wiederzugeben. Dies sind Eigenschaften des Verfahrens, wie sie auch von Børve et. al. im Rahmen ihrer Studie zur übergangsmetallkatalysierten Polymerisierung von Olefinen beschrieben wurden [80].

5 Untersuchungen zur Regioselektivität nucleophiler Additionsreaktionen an kationische Dienylkomplexe des Eisens.

5.1 Darstellung der Problematik

Die Additionen verschiedener Nucleophile an kationische Dienylkomplexe des Eisens, z.B. an das Cycloheptadienyltricarbonyleisen-Kation $[(\eta^5-C_7H_9)Fe(CO)_3]^+$ (Abbildung 20), sind von besonderer Bedeutung für die präparative organische Chemie. Pearson hat zusammenfassend über die vielfältigen Möglichkeiten dieser Reaktionen berichtet [81]. Der organische Ligand erfährt einerseits über die Komplexbildung eine Stabilisierung, $Fe(CO)_3$ fungiert als Schutzgruppe gegen z.B. Diels-Alder-Reaktionen, andererseits wird eine nucleophile Addition regioselektiv steuerbar. Bei der gängigen Interpretation der Regioselektivität der genannten Reaktionen bedient man sich der Unterscheidung zwischen „harten“ und „weichen“ Nucleophilen. Es erscheint experimentell evident, daß sich weiche Nucleophile bei einer nucleophilen Addition an das koordinierte Dienyl unter Orbitalkontrolle addieren, während harte Nucleophile vorzugsweise das elektrophilste Kohlenstoffatom angreifen [82] [83] [84].

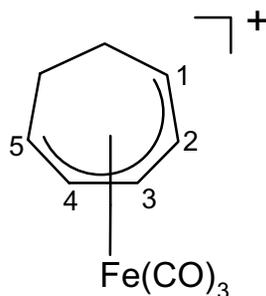


Abbildung 20: Das Kation $[(\eta^5-C_7H_9)Fe(CO)_3]^+$

Die Reaktionsmöglichkeiten sind in Abbildung 21 dargestellt. L steht für CO, $P(OPh)_3$ oder $P(Ph)_3$, welche als Liganden im Experiment eingesetzt werden.

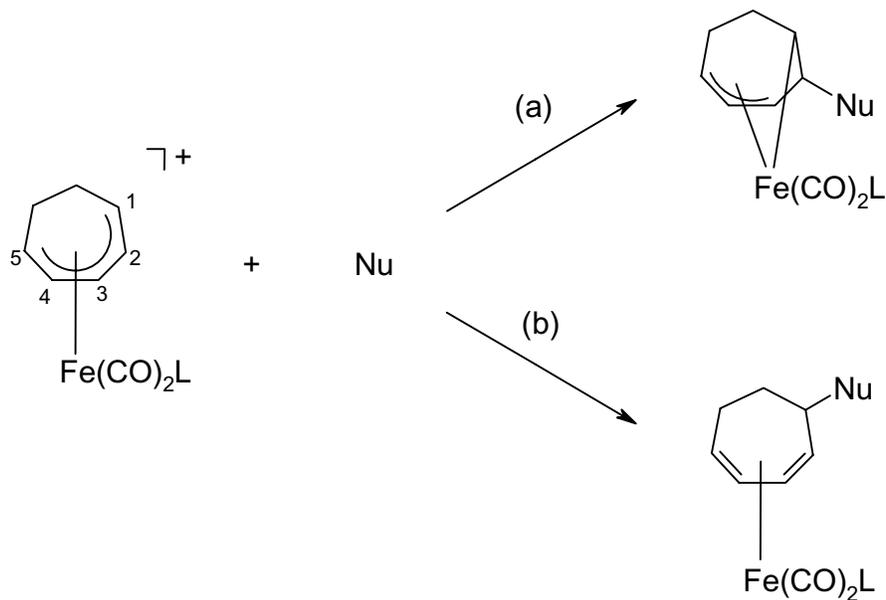


Abbildung 21: Angriff eines (a) harten und eines (b) weichen Nucleophils

Reaktionsmöglichkeit (a) führt zu einem Alkyl-Allyl-Komplex, die Reaktion (b) als C1-Angriff zu dem abgebildeten Dienkomplex.

Weiterhin läßt sich in selteneren Fällen ein Angriff eines Nucleophils an die Position C3 beobachten [85]. Diese Reaktion wird von einer Isomerisierung begleitet, und man erhält nach einer 1,3-H-Verschiebung ebenfalls einen Dienkomplex (s. Abbildung 22).

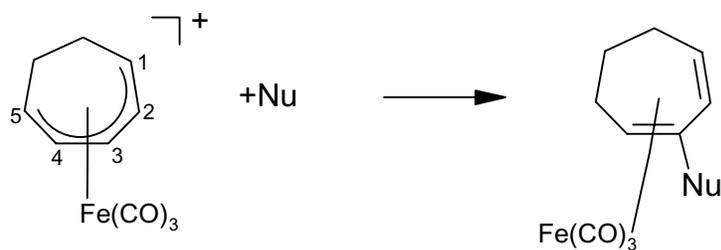


Abbildung 22: Angriff eines Nucleophils in Position C3

Die an die Addition anschließende Freisetzung des organischen Liganden kann dann in einer CO-Atmosphäre stattfinden [86] [87]. Auf diese Weise lassen sich die Alkyl-Allyl-Komplexe zu Bicyclooctenonen umsetzen (s. Abbildung 23).

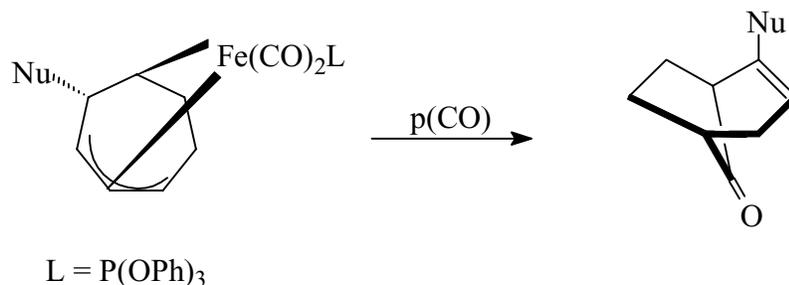


Abbildung 23: Freisetzung eines Alkyl-Allyl-Komplexes unter Kohlenmonoxid

Das Ziel der Untersuchungen ist es, mit Hilfe der Quantenchemie einen Einblick in das Reaktionsverhalten von Nucleophilen mit verschiedenen kationischen Dienylkomplexen des Eisens zu gewinnen. Auf diese Weise wird die Gültigkeit der aus der Literatur bekannten empirischen Regeln [88] [89] für diese Reaktionen untersucht, welche sich aus Grenzorbitalüberlegungen ergeben. Ausnahmefälle werden diskutiert. So ist z.B. bei bestimmten Substitutionsmustern die oben beschriebene Addition an der Position C3 im Ring [90] zu beobachten. Die Regeln zur Unterscheidung zwischen C2/C4 und C1/C5 - Addition lassen sich auf diesen Fall der C3-Addition nicht anwenden.

Neben Untersuchungen der elektronischen und geometrischen Eigenschaften der Komplexe erscheint es sinnvoll, die Additionen zu simulieren und Übergangszustände zu suchen.

Methodisch bot sich die Dichtefunktionaltheorie an, da diese im Gegensatz zu *ab-initio*-Hartree-Fock-Berechnungen besonders zur Beschreibung von Molekülen geeignet ist, die Übergangsmetalle enthalten. In Kapitel 4 wurde bereits auf diese Problematik eingegangen. Desweiteren kommt das PM3/tm-Verfahren als kostengünstige Methode zum Einsatz, die in Kapitel 4 bereits anhand der Struktur von Ferrocenen ausgetestet wurde.

Die Untersuchungen dieses Kapitels wurden in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. P. Eilbracht (FB Chemie, Universität Dortmund) durchgeführt.

5.2 Räumliche und elektronische Struktur der Komplexe

1.1.1 Das Pentadienyltricarbonyleisen– Kation $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_7)\text{Fe}(\text{CO})_3]^+$

Zunächst wurde der einfachste Fall der untersuchten Komplexe, das Pentadienyltricarbonyleisen-Kation $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_7)\text{Fe}(\text{CO})_3]^+$ (Abbildung 24) betrachtet. Die Struktur dieses Moleküls unterscheidet sich konstitutionell vom $[(\eta^5\text{-C}_7\text{H}_9)\text{Fe}(\text{CO})_3]^+$ durch die Abwesenheit der beiden sp^3 -hybrisierten Kohlenstoffatome, welche in $[(\eta^5\text{-C}_7\text{H}_9)\text{Fe}(\text{CO})_3]^+$ den Kohlenstoffring schließen.

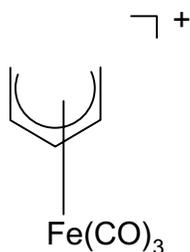


Abbildung 24: $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_7)\text{Fe}(\text{CO})_3]^+$

Abbildung 25 zeigt die Struktur, wie sie sich aus einer DFT-Berechnung mit dem Basissatz Fe.IV.3p, C.IV.1s, O.IV.1s H.IV und dem GGA-Funktional VWN+BP86 ergab. Die entsprechenden Bindungslängen sind in Tabelle 11 den Bindungslängen der PM3/tm-Berechnung gegenübergestellt. Es zeigt sich eine relativ gute Übereinstimmung der Bindungslängen aus den Verfahren DFT und PM3/tm. Lediglich bei den Abständen der terminalen Kohlenstoffatome des organischen Liganden vom Eisenatom weichen die Ergebnisse um ca. 0.13 Å voneinander ab. Ebenfalls aufgeführt sind zum Vergleich die entsprechenden experimentellen Bindungslängen in $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_7)\text{Fe}(\text{PMe}_3)_3]^+\text{BF}_4^-$ [91]. Hier sind die CO-Liganden durch PMe_3 -Liganden ersetzt. Die [91] entnommene experimentelle Struktur des $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_7)\text{Fe}(\text{PMe}_3)_3]^+$ ist in Abbildung 26 dargestellt.

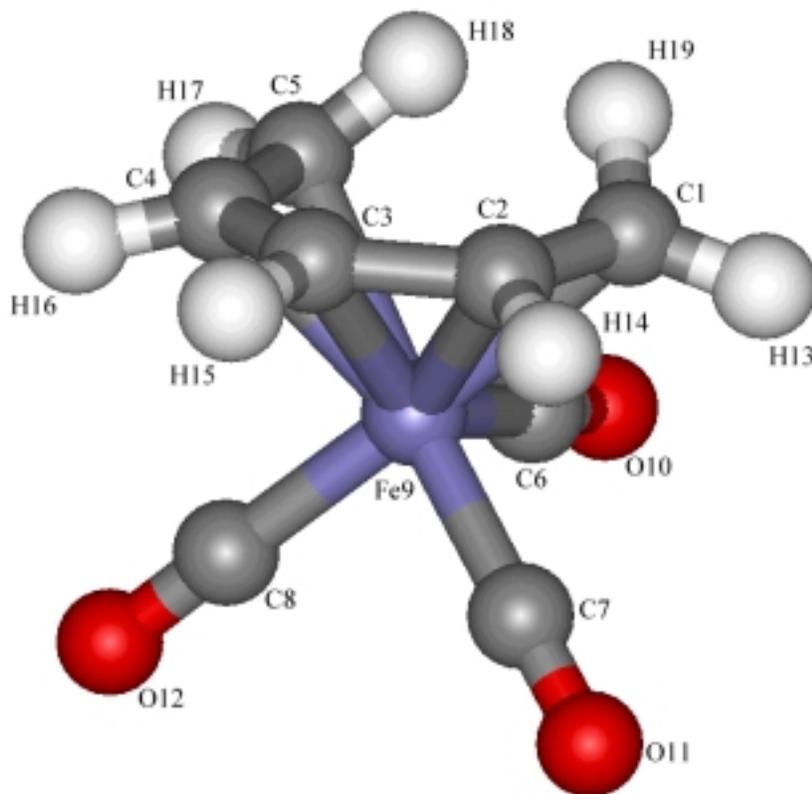


Abbildung 25: DFT-Geometrie von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_7)\text{Fe}(\text{CO})_3]^+$

Bindungslänge [Å]	DFT	PM3/tm	$\Delta(\text{DFT-PM3/tm})$	Exp. [91]	$\Delta(\text{DFT-Exp})$	$\Delta(\text{PM3/tm-Exp})$
C5-C4	1.409	1.425	0.016	1.3935	+0.015	+0.032
C4-C3	1.430	1.427	0.003	1.3932	+0.036	+0.034
C3-C2	1.428	1.432	0.004	1.4340	+0.007	+0.002
C2-C1	1.408	1.426	0.018	1.3948	+0.013	+0.031
C5-Fe9	2.230	2.105	0.125	2.1671	+0.060	-0.062
C4-Fe9	2.155	2.146	0.009	2.1030	+0.052	+0.043
C3-Fe9	2.167	2.165	0.002	2.1178	+0.049	+0.047
C2-Fe9	2.162	2.147	0.015	2.1111	+0.051	+0.0360
C1-Fe9	2.232	2.103	0.129	2.1843	+0.048	-0.081
C7-Fe9	1.826	1.832	0.006			
C6-Fe9	1.819	1.791	0.028			
C8-Fe9	1.825	1.826	0.001			
O12-C8	1.148	1.142	0.006			
O11-C7	1.146	1.140	0.006			
O10-C6	1.147	1.140	0.007			
H17-C5	1.092	1.092	0.000			
H18-C5	1.085	1.094	0.009			
H16-C4	1.093	1.100	0.007			
H15-C3	1.090	1.097	0.007			
H14-C2	1.094	1.100	0.006			
H13-C1	1.091	1.093	0.002			
H19-C1	1.084	1.092	0.008			

Tabelle 11: Berechnete Bindungslängen in $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_7)\text{Fe}(\text{CO})_3]^+$ sowie experimentelle Bindungslängen in $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_7)\text{Fe}(\text{PMe}_3)_3]^+$ [91]

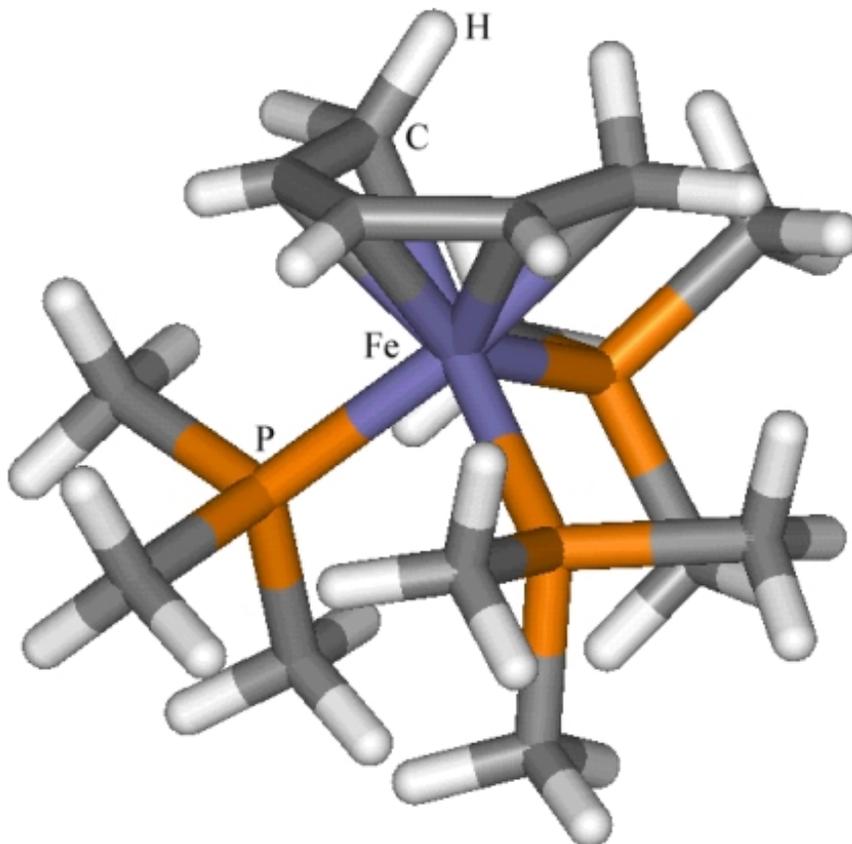


Abbildung 26: Experimentelle Struktur des $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_7)\text{Fe}(\text{PMe}_3)_3]^+$ nach [91]

Im Hinblick auf eine ladungskontrollierte Addition wurden verschiedene Ladungsanalysen verglichen. Der Erwartung nach [82] [83] [84] sollten beim $[(\eta^5\text{-C}_7\text{H}_9)\text{Fe}(\text{CO})_3]^+$ die positivsten Ladungen an den Kohlenstoffatomen C2 und C4 lokalisiert sein. Dies wird durch ^{13}C -NMR-Untersuchungen [92] bestätigt. Beim $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_7)\text{Fe}(\text{CO})_3]^+$ sollten C2 und C4 positiver geladen sein als C3. Hier fehlen die sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffatome, welche in $[(\eta^5\text{-C}_7\text{H}_9)\text{Fe}(\text{CO})_3]^+$ sicherlich auch einen Einfluß auf das Ladungsmuster in den 5 planaren C-Atomen ausüben.

In Tabelle 12 sind die Mulliken [93]-, Hirshfeld [94]- und Voronoi-Ladungen [95] der Pentadienyl-Kohlenstoffatome aus DFT-Berechnungen mit unterschiedlichen Basissätzen aufgeführt. Die Dichtefunktionalberechnungen wurden mit dem gradientenkorrigierten Funktional VWN+BP86 durchgeführt. Von Interesse sind die relativen Ladungen der Kohlenstoffatome im organischen Liganden. Die Voronoi-Ladungsanalyse besteht aus der Zuordnung der Ladungsdichte eines Punktes im Raum zum nächstgelegenen Atom. Die Voronoi-Zelle eines Atoms ist die Umgebung, die diesem Atom näher als allen anderen ist. Sie entspricht der Wigner-Seitz-Zelle in Kristallgittern. Bei den kleineren Basissätzen sind die

Berechnungen auf der Grundlage der Geometrie des großen Basissatzes als Single-Point-Berechnungen durchgeführt worden. In Tabelle 12 sind ebenfalls die entsprechenden Mulliken-Ladungen aus einer PM3/tm-Berechnung aufgeführt sowie die atomaren Ladungen Q_A (Spalte ES), die sich aus einem Fit des elektrostatischen Potentials

$$v_{Coulomb}^{approx}(\vec{r}) = \sum_A \frac{Q_A}{|\vec{R}_A - \vec{r}|}$$

an das berechnete Potential

$$v_{Coulomb}(\vec{r}) = \sum_A \frac{Z_A}{|\vec{R}_A - \vec{r}|} - \sum_{\mu} \sum_{\nu} P_{\mu\nu} \int \frac{\chi_{\mu}(\vec{r}') \chi_{\nu}(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r'$$

bestimmen lassen. Z_A ist die Ordnungszahl des Atoms A , \vec{R}_A sein Ortsvektor, $P_{\mu\nu}$ sind die Elemente der Dichtematrix und χ_{μ}, χ_{ν} stellen die Basisfunktionen dar. Hierbei wird um das Molekül ein Punktgitter aus mehreren tausend Punkten konstruiert. Das elektrostatische Potential $v_{Coulomb}(\vec{r})$ wird an jedem dieser Gitterpunkte berechnet, und schließlich wird durch ein least-squares-fit das angenäherte Potential $v_{Coulomb}^{approx}(\vec{r})$ berechnet [40].

Weitere semiempirische Verfahren, die in der Lage sind, Eisen zu berechnen, sind ZINDO/S und ZINDO/1 [96]. Mit diesen beiden Verfahren wurden ebenfalls einige Berechnungen an den genannten Eisenkomplexen durchgeführt, wobei sich Mulliken-Ladungen ergaben, die sich im Trend mit den Ladungen aus dem PM3/tm-Verfahren decken. In Tabelle 12 sind Mulliken-Ladungen aus ZINDO/1 mit aufgeführt. Die ZINDO-Verfahren waren jedoch nicht in der Lage, die räumlichen Strukturen der Eisenkomplexe im Rahmen einer Geometrieoptimierung zu beschreiben, so daß sie für weitere Berechnungen im Rahmen dieser Arbeit nicht in Betracht kamen.

DFT-Basis	Atom	Mulliken	Voronoi	Hirshfeld	ES
Fe.I.3p, C.I.1s, H.I, O.I.1s	C3	-0.12	0.4206	0.0093	-
	C2	-0.11	0.4427	0.0162	
	C4	-0.12	0.4436	0.0173	
	C5	-0.20	0.8323	-0.0401	
	C1	-0.20	0.8301	-0.0419	
Fe.II.3p, C.I.1s, H.I, O.I.1s	C3	-0.07	0.4597	0.0663	-
	C2	-0.06	0.4876	0.0794	
	C4	-0.06	0.4887	0.0810	
	C5	-0.12	0.8832	0.0320	
	C1	-0.12	0.8795	0.0285	
Fe.II.3p, C.II.1s, H.I, O.II.1s	C3	-0.02	0.4899	-0.0078	-
	C2	-0.06	0.5161	-0.0080	
	C4	-0.06	0.5158	-0.0059	
	C5	-0.19	0.9228	-0.0428	
	C1	-0.19	0.9203	-0.0460	
Fe.IV.3p, C.IV.1s, H.IV, O.IV.1s	C3	0.35	0.4791	0.0104	-
	C2	0.21	0.5073	0.0175	
	C4	0.21	0.5067	0.0178	
	C5	0.29	0.9217	-0.0349	
	C1	0.31	0.9189	-0.0387	
Semiemp. Verfahren					
PM3/tm	C3	-0.167			-0.191
	C2	0.109			0.057
	C4	0.101	-	-	0.004
	C5	-0.211			-0.209
	C1	-0.226			-0.264
ZINDO/1	C3	-0.064			-
	C2	0.112			
	C4	0.113	-	-	
	C5	-0.152			
	C1	-0.156			

Tabelle 12: Ladungen in $[(\eta^5-C_5H_7)Fe(CO)_3]^+$

Die Ladungen, die sich aus beiden semiempirischen Verfahren ergeben, entsprechen den experimentellen Erwartungen für den Fall des geschlossenen 7-Ringes [81] [82] [83] [92], wonach die Kohlenstoffatome C2 und C4 die elektrophilsten C-Atome sind, an die harte Nucleophile angreifen. Dieses relative Ladungsmuster läßt sich auch aus den Mulliken-Ladungsanalysen der DFT-Berechnung mit dem kleinen Basissatz (Fe.II.3p, C.I.1s, H.I, O.I.1s) erkennen. Bei der Voronoi-Analyse erscheinen C2 und C4 positiver geladen als C3, C1 und C5 sind jedoch hier die elektrophilsten Kohlenstoffatome des organischen Liganden. Dies ist ein Artefakt der Voronoi-Analyse, da sich die Umgebung der terminalen

Kohlenstoffatome des organischen Liganden von der Umgebung der anderen Kohlenstoffatome unterscheidet. Die räumliche Aufteilung der Ladungsdichte zwischen den Atomen C1 bzw. C5 und ihren Wasserstoffnachbarn in der Mitte der C-H-Bindungen führt zu einer künstlichen Positivierung der Atome C1 und C5 im Vergleich zu C2, C3 und C4. Den Wasserstoffatomen wird aufgrund ihres kleineren Kovalenzradius im Vergleich zum Kohlenstoffatom zuviel negative Ladung zugeordnet. Aus diesem Grunde erscheinen auch die absolute Werte der Voronoi-Ladungen der C-Atome insgesamt übertrieben [95], jedoch sind die relativen Voronoi-Ladungen von Atomen mit gleichen Nachbarn gut untereinander vergleichbar. Weiterhin sind die relativen Verhältnisse der Voronoi-Ladungen im organischen Liganden bei allen verwendeten Basissätzen identisch. Dies ist bei Mulliken-Ladungen nicht der Fall. Insbesondere für Mulliken-Ladungen ist eine starke Basissatzabhängigkeit bekannt, wobei diese bei der Verwendung von großen Basissätzen ihre Rolle als interpretationswürdige Größen verlieren. So kommt es sogar zu einer vollkommenen Umkehr des Ladungsmusters im organischen Liganden, vergleicht man die Ergebnisse der Mulliken-Ladungsanalysen aus den DFT-Berechnungen mit dem kleinsten und dem größten Basissatz. Schon bei Verwendung eines mittleren Basissatzes (Fe.II.3p, C.II.1s, O.II.1s, H.I) kann man einen starken Einfluß der Wahl der Basis auf die Mulliken-Ladungen erkennen.

Als ebenfalls weitgehend basissatzunabhängig (bis auf Atom 2 bei Verwendung der Basis Fe.II.3p, C.II.1s, O.II.1s, H.I) stellt sich das Ladungsmuster aus der Hirshfeld-Analyse dar.

Partiellladungen stellen im eigentlichen Sinne keine quantenmechanischen Observablen dar, sondern sie sind das Ergebnis einer Interpretation der Ladungsverteilung, und somit stark abhängig vom verwendeten Verfahren. Auch sollten die Ergebnisse der Ladungsanalysen vor diesem Hintergrund als qualitative Größen betrachtet werden. Keinesfalls lassen sich Ergebnisse unterschiedlicher Ladungsanalyseverfahren vergleichen, ebensowenig Ergebnisse des gleichen Verfahrens aus Berechnungen mit unterschiedlichen Basissätzen.

5.2.2 Das Cycloheptadienyltricarbonylisen– Kation $[(\eta^5\text{-C}_7\text{H}_9)\text{Fe}(\text{CO})_3]^+$

In Abbildung 27 ist die mit VWN+BP86 unter Verwendung des Basissatzes Fe.IV.3p, C.IV.1s, H.IV, O.IV.1s berechnete Struktur von $[(\eta^5\text{-C}_7\text{H}_9)\text{Fe}(\text{CO})_3]^+$ dargestellt.

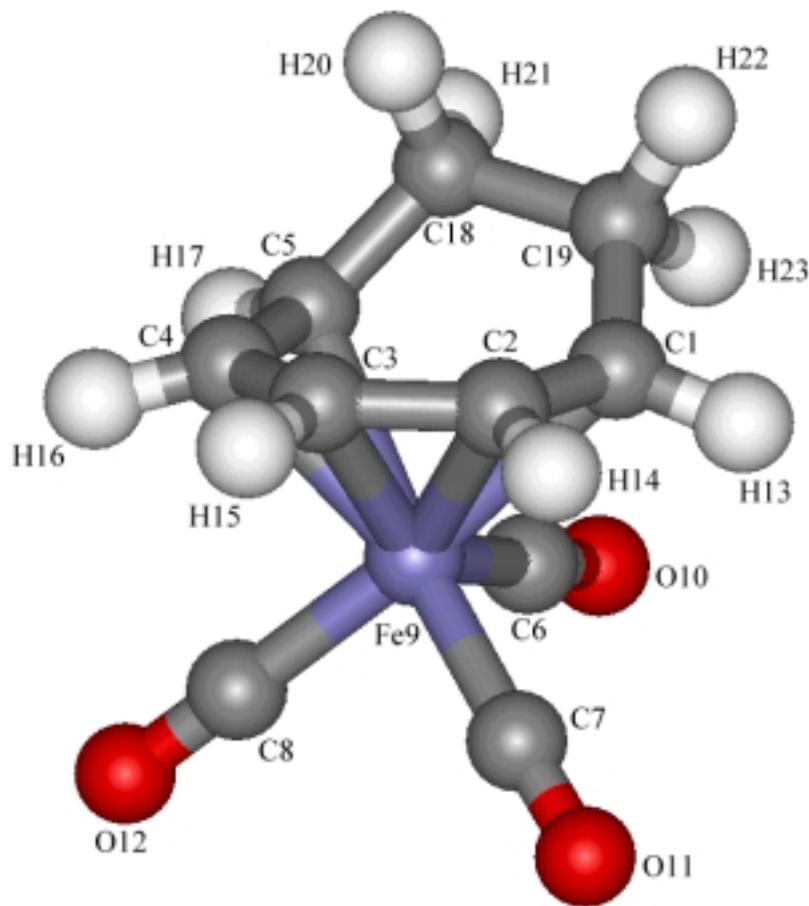


Abbildung 27: DFT-Geometrie von $[(\eta^5\text{-C}_7\text{H}_9)\text{Fe}(\text{CO})_3]^+$

Tabelle 13 zeigt den Vergleich der DFT- mit den PM3/tm-Bindungslängen. Die Bindungslängen, wie sie sich aus den verschiedenen Verfahren ergeben, entsprechen sich im Wesentlichen. Der mittlere Abweichungsbetrag ist 0.0221 Å. Die Abweichungen sind wie auch schon beim $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_7)\text{Fe}(\text{CO})_3]^+$ am größten bei der Bindung des Eisens zu C1 und C5.

Tabelle 14 stellt die entsprechenden Ladungsanalysen aus den DFT-Berechnungen sowie aus der PM3/tm-Berechnung zusammen. Die Voronoi-Ladungen ergeben hier basissatzunabhängig das gleiche Partialladungsmuster, welches dem relativen Ladungsmuster aus PM3/tm und dem Experiment [92] entspricht. Die Voronoi-Ladungen der Atome C1 und C5 sind nicht mehr von der im letzten Kapitel beschriebenen Problematik betroffen, da die Kohlenstoffatome C1 bis C5 nunmehr gleiche Nachbaratome besitzen. Die Voronoi-Ladungen

der Atome C2, C3 und C4 in $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_7)\text{Fe}(\text{CO})_3]^+$ (Tabelle 11) und $[(\eta^5\text{-C}_7\text{H}_9)\text{Fe}(\text{CO})_3]^+$ (Tabelle 14) können im jeweiligen Molekül und bei gleichen Basissätzen zwischen beiden Molekülen verglichen werden, da sich die Voronoizellen der Atome C2, C3 und C4 in ihrer Gestalt in beiden Molekülen nicht voneinander unterscheiden. Probleme der Voronoiladungsanalyse sind also in diesem Zusammenhang gut abschätzbar und lokal begrenzt.

Die Mulliken-Ladungen sind mit der schon oben beschriebenen Problematik behaftet, die Hirshfeld-Ladungen zeichnen ebenfalls kein konsistentes Bild.

<i>Bindungsabstand</i>	<i>DFT [\AA]</i>	<i>PM3/tm [\AA]</i>	<i>$\Delta(\text{DFT-PM3/tm})[\text{\AA}]$</i>
C18-C19	1.529	1.510	0.019
C19-C1	1.506	1.487	0.019
C1-C2	1.411	1.429	0.018
C2-C3	1.425	1.430	0.005
C3-C4	1.424	1.430	0.006
C4-C5	1.412	1.438	0.026
C5-C18	1.517	1.492	0.025
C5-Fe9	2.260	2.092	0.168
C4-Fe9	2.134	2.133	0.001
C3-Fe9	2.152	2.165	0.013
C2-Fe9	2.149	2.162	0.013
C1-Fe9	2.255	2.092	0.163
Fe9-C6	1.810	1.789	0.021
Fe9-C7	1.824	1.835	0.011
Fe9-C8	1.823	1.832	0.009
C6-O10	1.147	1.141	0.006
C8-O12	1.147	1.139	0.008
C7-O11	1.147	1.140	0.007
C18-H20	1.101	1.109	0.008
C18-H21	1.110	1.108	0.002
C19-H23	1.100	1.111	0.011
C19-H22	1.105	1.110	0.005
C5-H17	1.092	1.095	0.003
C4-H16	1.094	1.100	0.006
C3-H15	1.090	1.100	0.01
C2-H14	1.100	1.100	0
C1-H13	1.090	1.104	0.014

Tabelle 13: Bindungslängen in $[(\eta^5\text{-C}_7\text{H}_9)\text{Fe}(\text{CO})_3]^+$

	Atom	Mulliken	Voronoi	Hirshfeld	ES
PM3/tm	C3	-0.15			-0.093
	C2	0.08			-0.131
	C4	0.07	-	-	-0.085
	C5	-0.16			-0.147
	C1	-0.16			-0.025
Fe.I.3p, C.I.1s, H.I, O.I.1s	C3	-0.12	0.4162	0.0018	
	C2	-0.13	0.4217	0.0013	
	C4	-0.13	0.4230	-0.0025	-
	C5	-0.10	0.3851	-0.0193	
	C1	-0.10	0.3913	-0.0134	
Fe.IV.3p, C.IV.1s, H.IV, O.IV.1s	C3	0.32	0.4775	0.0047	
	C2	0.23	0.4861	0.0060	
	C4	0.23	0.4932	0.0025	-
	C5	0.19	0.4739	0.0055	
	C1	0.24	0.4776	0.0077	

Tabelle 14: Ladungen in $[(\eta^5\text{-C}_7\text{H}_9)\text{Fe}(\text{CO})_3]^+$

Eine andere Möglichkeit der Interpretation der Ladungsverteilung in den Molekülen ist durch die Betrachtung des elektrostatischen Potentials gegeben. Zur Visualisierung ist in Abbildung 28 eine Isofläche der Elektronendichte für das isolierte Kation C_7H_9^+ dargestellt, wie sie sich aus der Berechnung mit dem PM3/tm-Verfahren ergibt. Die Farben auf dieser Isofläche repräsentieren das elektrostatische Potential. Die Farbkodierung geht von blau als positivster Wert über grün und gelb bis zum rot als negativsten Wert. Man kann erkennen, daß sich die positiven Ladungen im Ring auf die Kohlenstoffatome C1, C3 und C5 (grün) verteilen, wie man es aus den mesomeren Grenzstrukturen (Abbildung 29) erwartet.

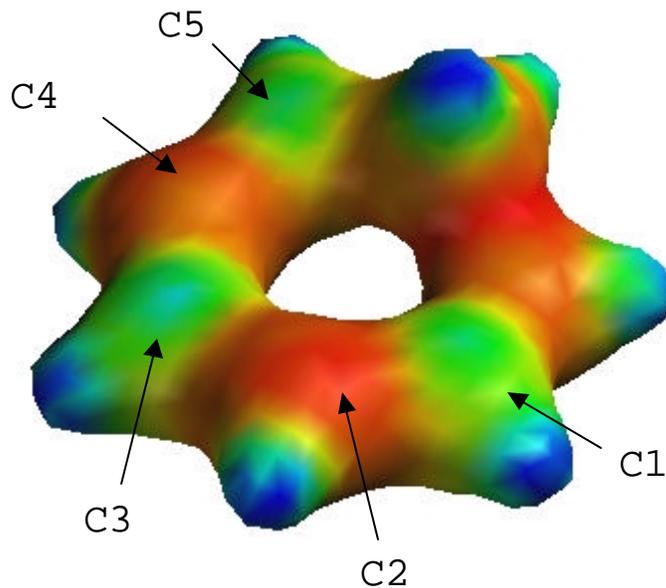


Abbildung 28: Isofläche der Elektronendichte und farbliche Kodierung des elektrostatischen Potentials

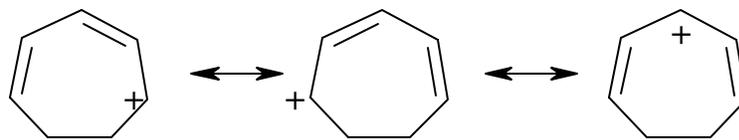


Abbildung 29: Mesomere Grenzstruktur C_7^+ von C

Abbildung 30 zeigt eine äquivalente Isofläche der Elektronendichte für $[\text{C}_7\text{H}_7]^+$. (Hier erscheinen die Kohlenstoffatome C1, C3 und C5 nicht mehr als Orte der positivsten Ladung. In der Umgebung der Kohlenstoffatome C2 und C4 in der Abbildung grünlicher gefärbt). Dies entspricht den Werten der Ladungsdichten aus PM3/tm-Berechnungen und den Voronoi-Ladungsmustern sowie der oben beschriebenen ladungskontrollierten nucleophilen Addition an C2 und C4. Die Komplexierung mit Eisen führt, wie man es hier sehr anschaulich erkennen kann, zu einer Umkehrung der Ladungsverhältnisse an den Kohlenstoffatomen im Ring.

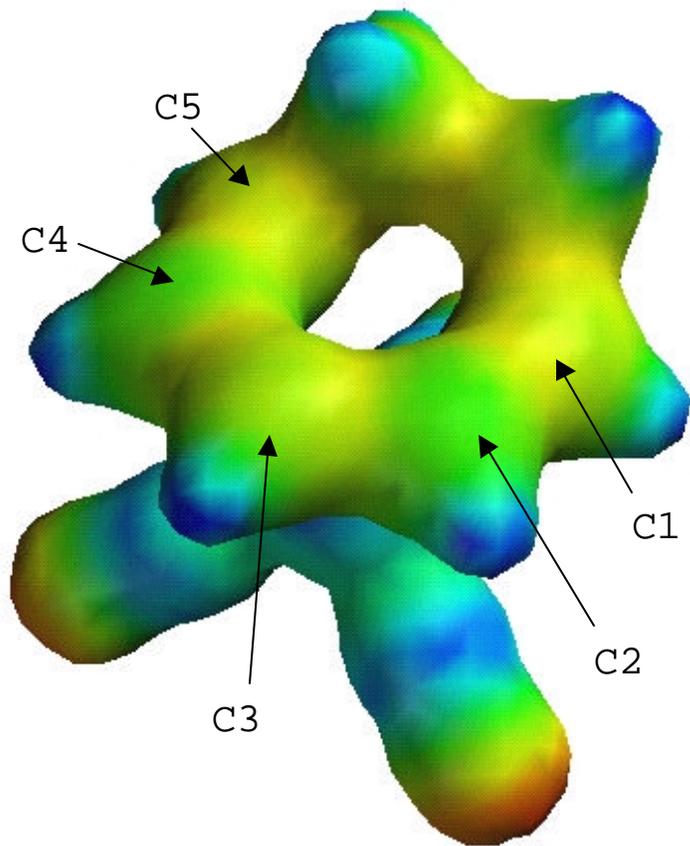


Abbildung 30: Isofläche der Elektronendichte $\rho(\mathbf{r})$ und farbliche Codierung des elektrostatischen Potentials

5.3 Molekülorbitalanalysen

Die Kohn-Sham-Orbitale, wie sie sich aus Dichtefunktionalberechnungen ergeben, sind unmittelbar klar aus der Theorie her definierte Rolle wie die Molekülorbitalberechnungen stammen. Dennoch lassen sie sich durchaus zur chemischen Diskussion heranziehen. Die Gestalt und Symmetrie der besetzten Kohn-Sham-Molekülorbitale unterscheiden sich von der Gestalt der üblichen MOs aus anderen Verfahren. Über die Bedeutung der energetischen Lage sowie der Symmetrie von Kohn-Sham-Orbitalen berichteten Kohn und Hoffmann [97].

Die nucleophile orbitalgesteuerte Addition an die genannten Komplexe ist eine ganze Reihe von Orbitalen, die eine Rolle spielen kann. Entscheidend für die Reaktion ist nicht nur ein LUMO, sondern man hat es mit einer ganzen Reihe energetischer Orbitale oberhalb der Besetzungsgrenze zu tun, mit dem das Fe

Nucleophils wechselwirkt. Ein semiempirischer Ansatz, bei dem die relevanten LUMOs als Frontier Orbitals berücksichtigt werden, wurde von Brown, Fitzpatrick und McGinn beschrieben [98].

In Abbildung 31 und Abbildung 32 sind die totalen elektronischen Zustandsdichten von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_7)\text{Fe}(\text{CO})_3]^+$ und $[(\eta^5\text{-C}_7\text{H}_9)\text{Fe}(\text{CO})_3]^+$ um die Besetzungsgrenzen herum dargestellt, wie sie sich ergeben, wenn man die elektronischen Niveaus durch Lorentzkurven verbreitert und die sich ergebenden Kurven aufsummiert:

$$n(\varepsilon) = \sum_i \frac{1}{\pi} \frac{g_i \gamma}{(\varepsilon - \varepsilon_i)^2 + \gamma^2}$$

g_i ist die Entartung des i -ten Zustandes, ε_i der Eigenwert, γ die Lorentzbreite und ε die Energie. In den Darstellungen in Abbildung 31 und Abbildung 32 wurde $\gamma = 0.3$ eV gewählt.

Man erkennt in beiden Kurven oberhalb -10 eV das Band der nicht besetzten Orbitale mit großer Zustandsdichte. Besetzte und nichtbesetzte Orbitale sind jeweils durch das deutlich zu erkennende Gap getrennt. Anhand der großen Zustandsdichten oberhalb der Besetzungsgrenze wird klar, daß es schwierig ist, zu entscheiden, welche nichtbesetzten Orbitale in eine *frontier-orbital*- Betrachtung einbezogen werden müßten bzw. welche unbesetzten Orbitale der Komplexe mit dem HOMO eines Nucleophils wechselwirken.

Eine Analyse der Molekülorbitale im $[(\eta^5\text{-C}_7\text{H}_9)\text{Fe}(\text{CO})_3]^+$ und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_7)\text{Fe}(\text{CO})_3]^+$ auf der Grundlage der DFT-Berechnungen kann zur Begründung des für das Reaktionsverhalten wichtigen Ladungsmusters in den Komplexen herangezogen werden, welches sich von dem des isolierten organischen Liganden unterscheidet (vgl. Kapitel 5.2.1 und 5.2.2). Dies wird aus der relativen Zusammensetzung der Molekülorbitale deutlich, wie sie für $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_7)\text{Fe}(\text{CO})_3]^+$ in Tabelle 15 und für $[(\eta^5\text{-C}_7\text{H}_9)\text{Fe}(\text{CO})_3]^+$ in Tabelle 16 aufgeführt ist. Die Werte entsprechen den Mulliken-Gross-Populationen der Atomorbitale, multipliziert man sie mit den Besetzungszahlen der entsprechenden Molekülorbitale. In den ersten beiden Zeilen der Tabellen ist jeweils die Nummer des MOs und seine Besetzung angegeben. Die Atomorbitale sind klassifiziert durch die Atomart, die Atomnummern nach Abbildung 25 bzw. Abbildung 27, und ihre Quantenzahlen.

Sowohl in $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_7)\text{Fe}(\text{CO})_3]^+$ als auch in $[(\eta^5\text{-C}_7\text{H}_9)\text{Fe}(\text{CO})_3]^+$ sind im wesentlichen jeweils die fünf höchsten besetzten Orbitale für die Bindung des Eisens zum organischen Liganden relevant. Gemeinsam ist diesen Molekülorbitalen eine Mischung der p_z -Orbitale der Kohlenstoffatome C1, C3 und C5 mit d-Orbitalen des Eisens. Hervorgehoben sind in Tabelle 15 und Tabelle 16 die Beiträge der Basisfunktionen zu den Molekülorbitalen, die die Bindung zwischen dem Eisen und dem organischen Liganden als Mischung von C- p_z -Funktionen und Fe-d-Funktionen ausmachen. Durch die Bindung des organischen Liganden zum Eisen partizipieren also im wesentlichen die Kohlenstoffatome C1, C3 und C5 an der Elektronendichte des Eisenatoms im Gegensatz zu den Atomen an Position C2 und C4. Auf diese Art und Weise ergibt sich das Ladungsmuster, bei dem die Kohlenstoffatome C2 und C4 die elektrophilsten Kohlenstoffatome im organischen Liganden sind.

Für den Fall des $[(\eta^5\text{-C}_7\text{H}_9)\text{Fe}(\text{CO})_3]^+$ ist das MO HOMO-3 in Abbildung 33 a) exemplarisch in Form einer Isofläche mit dem Isoflächenwert 0.1 graphisch dargestellt. Man erkennt deutlich die Anteile der p_z -Orbitale der Kohlenstoffatome C1, C3 und C5, die in diesem MO mit d-Orbitalen des Eisens mischen.

In Abbildung 33 b) dargestellt ist das HOMO in $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_7)\text{Fe}(\text{CO})_3]^+$, welches hier dominant die Bindung des organischen Liganden zum Eisenatom ausmacht. Auch hier kann man deutlich die Mischung der p_z -Orbitale der Kohlenstoffatome C1, C3 und C5 mit d-Orbitalen des Eisenatoms erkennen.

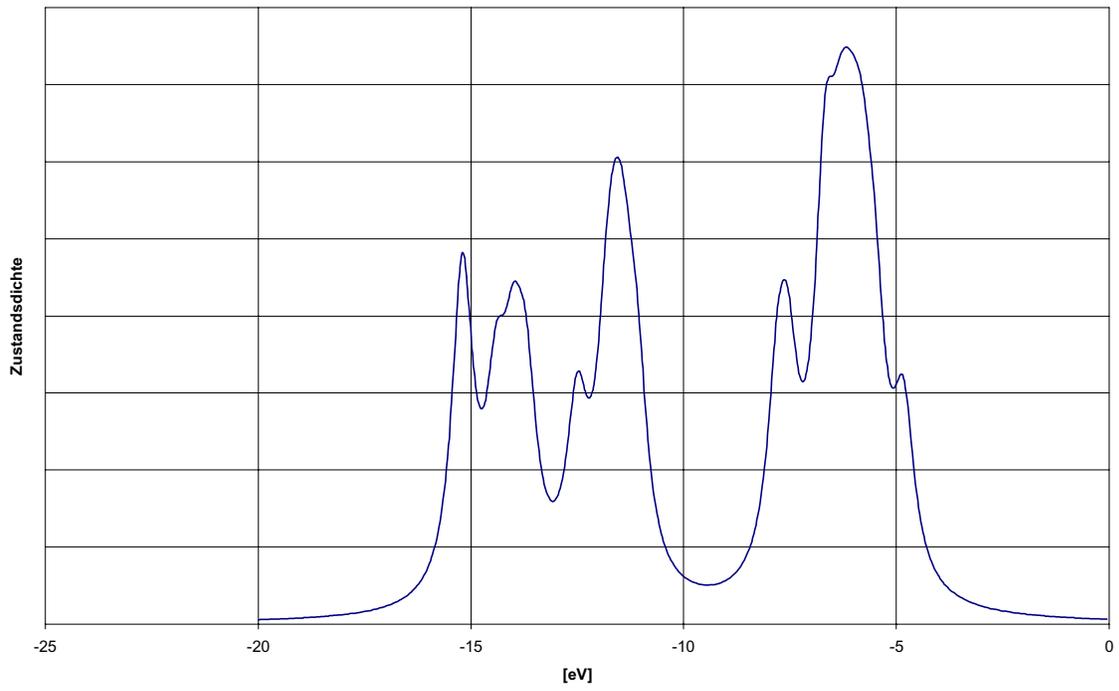


Abbildung 31: Totale Zustandsdichte von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_7)\text{Fe}(\text{CO})_3]^+$

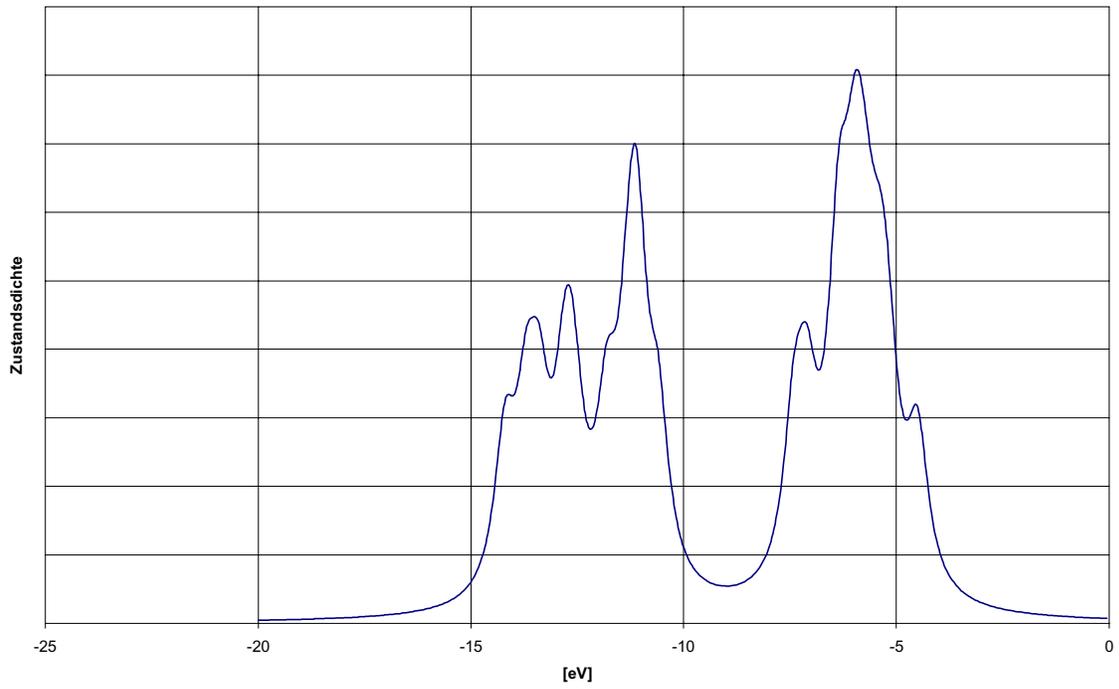
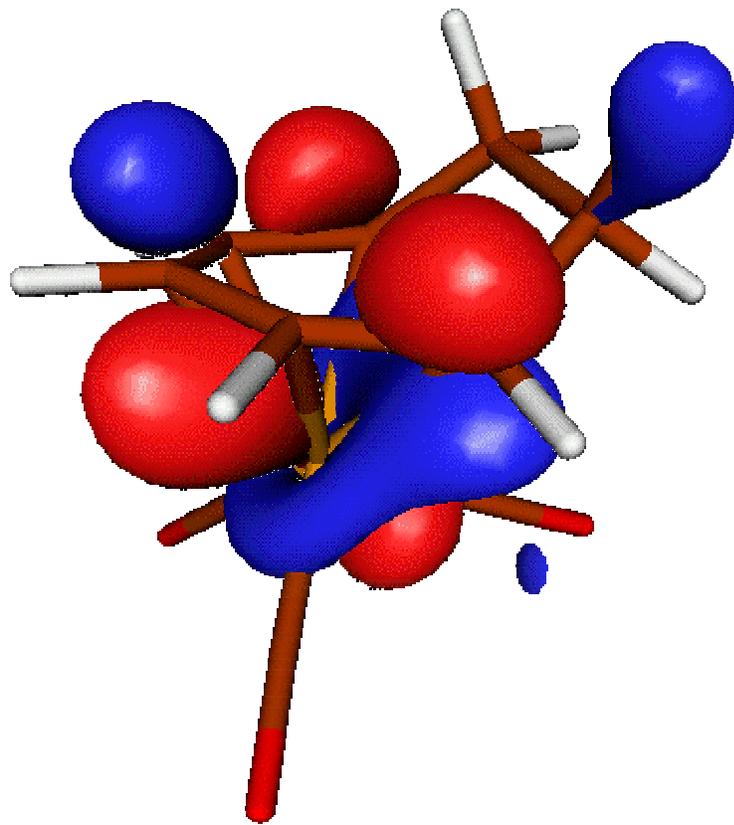
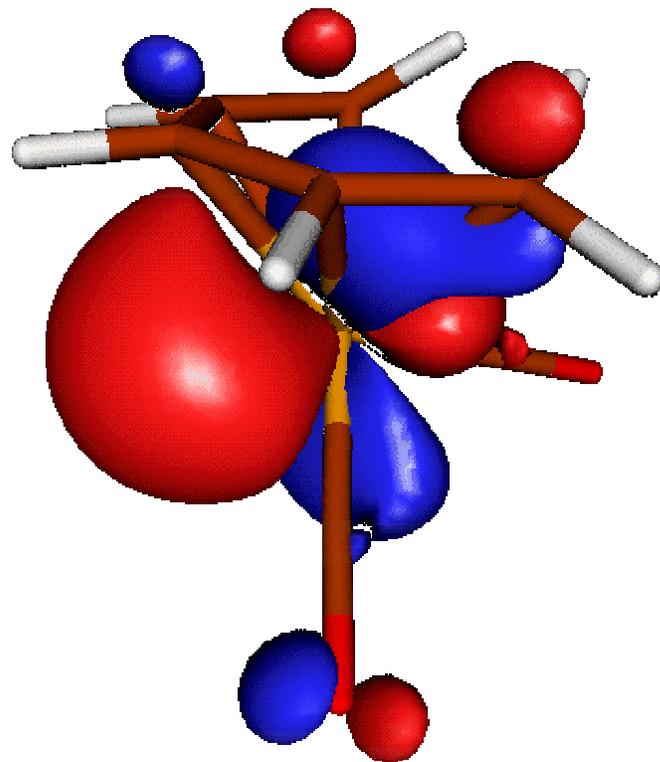


Abbildung 32: Totale Zustandsdichte von $[(\eta^5\text{-C}_7\text{H}_9)\text{Fe}(\text{CO})_3]^+$



a)



b)

Abbildung 33: Molekülorbitale, die die Bindung zwischen Eisen und dem organischen Liganden in a) $[(\eta^5\text{-C}_7\text{H}_9)\text{Fe}(\text{CO})_3]^+$ -HOMO-3 und b) $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_7)\text{Fe}(\text{CO})_3]^+$ - HOMO ausmachen

MO		23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	
Occ		2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	0	0	0	0	
Atom	Nr. Typ															
Fe	9	4p _x	0.91	0.01	0.27	1.98	0.38	2.46	0.59	1.26	0.28	2.22	1.73	0.51	-0.01	0.03
Fe	9	4p _y	0.11	0.4	0.54	0.76	0.25	0.91	1.26	0.92	0.25	5.82	0.64	1.18	0	0
Fe	9	4p _z	0.01	0.3	0.01	0.04	4.62	0.06	2.2	0.02	0.69	0	0.03	0.04	0.22	1.93
Fe	9	3d _{z²}	0.56	0.02	0.36	0.18	0.12	0.46	29.61	3.59	7.47	33.1	2.03	0.01	1.33	9.07
Fe	9	3d _{x²-y²}	3.84	0.55	0.01	0.58	0.14	1.43	3.5	34.76	24.2	1.46	1.06	0.62	9.09	2.82
Fe	9	3d _{xy}	0.63	0.75	0.13	0.01	0.21	0	2.73	18.64	13.97	15.85	1.22	10.4	4.52	0.07
Fe	9	3d _{xz}	5.07	3.08	0.08	2.96	0.28	8.5	8.16	1.37	5.81	0.54	33.08	8.78	0.27	0.2
Fe	9	3d _{yz}	2.92	0	0.21	1.17	0.89	3.6	7.83	9.84	21.34	0.11	11.12	17.9	0.58	0.87
H	19	1s	0.94	6.59	1.5	4.48	0.98	2.53	0.05	0	0.84	0.03	0.03	0	0.33	0.04
H	15	1s	0	-0.03	17.19	0	1.46	0	0.78	0.01	0.01	0	0	0.19	0.04	0.29
H	15	2s	0	-0.05	1.15	0	0.24	0	-0.05	0	0	0.11	0	0.07	0.02	0.1
H	116	1s	-0.01	6.35	2.48	4.2	0.14	3.05	0.05	0.22	0.06	0.69	-0.03	0.22	0.11	-0.15
H	14	1s	3.94	1.91	2.42	4.54	0.14	3.26	0.01	0.04	0.17	0.76	-0.04	0.22	0.28	-0.25
H	17	1s	5.54	3.41	2.39	5.38	1.99	2.06	0.05	0.09	0.25	0.01	0.2	0	0.16	0.04
H	18	1s	2.05	5.03	1.61	4.16	0.95	2.26	0.11	0.12	0.74	0.01	0.02	-0.01	0.44	0
H	13	1s	0	8.51	2.65	5.49	2.1	2.13	0	0.37	0.05	0.01	0.23	0.01	-0.01	0.11
H	13	2s	0.02	1.29	0.11	0.33	0.03	0.27	0	0.09	-0.02	0	0.07	0	-0.01	-0.1
O	12	2p _x	0.22	1.78	0.12	0.04	0.29	0	0.88	0.04	3.48	1.61	0	0.52	0.6	2.47
O	12	2p _y	2.35	0.07	0.05	0.01	1.14	0.18	0.42	1.24	0.73	1.09	0.2	0.17	0.28	0.78
O	12	2p _z	6.18	3.12	0.21	0.71	0.68	1.15	1.18	0.83	0.73	0.93	0.73	0.44	3.08	5.77
O	10	2p _x	0.03	0.71	0.21	0.28	0.22	0.03	0.36	4.78	0.32	0.18	0.27	0.34	0.92	0.12
O	10	2p _y	0.11	0.16	0.45	0.11	0.56	0.01	0.1	2.15	1.21	0.27	0.17	0.23	0.35	0
O	10	2p _z	0.54	1.27	0.11	0.04	0.19	0.03	5.17	0.14	1.82	0.19	0.01	0.08	0.05	1.02
O	11	2p _x	-0.04	1.34	0.01	0.14	1.56	0.3	2.3	0.1	0.22	0.67	0.01	0.11	0.24	4.58
O	11	2p _y	4.77	0.08	0.11	0.09	0.03	0.02	0.09	3.28	1.68	2.28	0.01	0.57	0.24	2.17
O	11	2p _z	7.59	0.97	0.15	0.67	0.18	0.89	0.98	0.05	0.55	0.97	0.99	0.43	0.06	5.76
C	7	2s	4.34	3.29	0.15	0.2	0.94	0.4	0.49	0.29	0.1	0.59	7.46	0.84	0.18	0.5
C	7	2p _x	3.97	1.4	0.06	0.11	0.26	-0.01	0.8	0.1	0.02	0.1	0	0.38	0.24	9.47
C	7	2p _y	1.6	0	0	-0.01	-0.01	0	0.03	0.89	0.5	1.13	0.05	1.2	0.54	4.64
C	7	2p _z	0.67	1.82	0.03	0.06	0.23	0.26	0.07	0.08	0.25	0.81	1.48	0.58	0.4	13.95
C	6	2s	0.17	0.34	1.66	0	1.43	0	0.13	0.02	0.01	0.97	0.02	6.55	0.03	0.3
C	6	2p _x	0.22	0.01	0.51	-0.03	0.31	-0.02	0.03	1.27	0.08	0.17	0.65	0.43	2.16	0.17
C	6	2p _z	0.02	0.07	0.15	0	0.07	0	1.07	0.02	0.49	0.01	0.03	0.04	0.06	2.5
C	8	2s	6.6	0.48	0.13	0.18	0.95	0.33	0.33	0.21	0.49	0.66	6.78	1.25	0.56	-0.01
C	8	2p _x	3.26	1.09	0	0.02	0.06	0.01	0.31	0	0.86	1.03	0.01	0.89	1.45	4.7
C	8	2p _y	3.58	0.3	0.08	0.12	0.32	0	0.19	0.47	0.49	0.21	0.26	0.58	0.88	1.09
C	8	2p _z	0.62	0.06	0	0.02	0.11	0.18	0.15	0.14	0.4	0.67	1.19	0.62	6.22	14.59
C	3	2p _x	0.07	0.16	3.88	2.23	0.35	2.16	0.01	0.03	0	0.22	-0.05	0.16	0.1	0
C	3	2p _y	0	0.06	0.51	1.42	0.03	0.38	-0.04	0.01	0	-0.02	0.16	0.01	0.04	0.12
C	3	2p _z	0	0.07	9.27	0.75	4.17	0.81	0.43	0.04	0.01	-0.01	-0.01	0.09	0	0.08
C	3	3p _y	0.01	-0.07	1.39	0.5	0.13	0.13	-0.02	-0.01	0.02	-0.07	0.11	-0.11	0.1	-0.01
C	3	2p _z	0.22	1.2	2.25	0.06	22.92	0.02	5.4	0.16	0.09	6.01	0	20.48	0.14	0.03
C	3	3p _z	0	-0.04	0.01	0.03	-0.21	0.01	0.14	0	0	-0.01	0	-1.1	-0.03	-0.02
C	2	2s	0.03	1.04	0.1	0.2	0.29	0.4	0.04	0	0	0.01	-0.13	0	-0.07	0.03
C	2	2p _x	4.47	0.55	0.86	5.61	-0.02	0.73	0.1	0	0.02	0.16	0.82	0	0.77	0.04
C	2	2p _y	0.43	0	5.71	2.06	0.07	0.46	0.66	0.09	0.12	0.31	0.15	-0.01	0.29	-0.01
C	2	3p _y	0.09	0.06	3.31	0.33	0.1	0.01	0.08	-0.01	0	0.03	0.01	0.35	-0.1	-0.03
C	2	2p _z	0.03	1.3	0.32	3.44	15.65	13.81	0	0.05	0.11	-0.01	9.5	0.06	10.86	1.39
C	4	2p _x	0	0.24	2.11	3.9	0.24	0.27	0.86	0.02	-0.01	0.06	-0.01	-0.02	0.01	0.08
C	4	3p _x	0.18	0.23	1.74	0.78	0.13	0.19	0.01	0	-0.01	-0.03	-0.02	0.18	0	0
C	4	2p _y	0.65	4.37	3.97	1.22	0.33	2.12	0.04	0.15	0.06	0.31	0.05	0.01	0	-0.01
C	4	3p _y	0	1.04	1.48	0.08	0.01	0.2	0.18	0	0	0.23	-0.02	0.06	0.02	0.04
C	4	2p _z	0.47	1.43	0.46	5.61	15.5	12.2	0	-0.03	0.04	0.03	10.45	0	13.17	2.62
C	4	3p _z	0.02	-0.1	-0.01	-0.01	-0.05	0.19	0.01	-0.06	0	-0.01	-0.3	0.05	-1.18	-0.23
C	5	2p _x	6.38	2.04	6.3	2.12	1.88	1.77	0.51	0.69	0.01	0.06	0.3	0.86	1.14	0.02
C	5	2p _y	0.98	3.71	3.46	0.89	1.25	5.9	0.78	0.2	0	0.85	0.11	0.47	2.19	0.01
C	5	2p _z	2.22	2.02	0	9.65	1.49	3.09	8.99	3.77	1.05	5.59	1.32	7.9	18.4	0.13
C	5	3p _z	0.13	-0.07	-0.01	0.16	-0.06	-0.03	0.06	0.02	0.05	0.04	0	-0.18	-1.42	0
C	1	2p _x	0.38	6.76	0.25	0.87	3.28	9.72	1.5	1.56	0.8	2.11	0.53	2.2	4.71	2.51
C	1	2p _y	0.6	1.67	9.7	0.16	0.75	0.05	0.08	0.7	0.33	0.03	0.17	0.67	0.45	0.23
C	1	2p _z	0.07	7.7	0.1	12.18	0.59	1.3	4.51	2.1	4.01	5.51	0.86	5.86	9.52	5.6

Tabelle 15: Relative Zusammensetzung der Molekülorbitale von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_7)\text{Fe}(\text{CO})_3]^+$ um die Besetzungsgrenze herum

		MO	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41
		Occ	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	0	0	0	0
Atom	Nr. Typ															
H	15 1s	10.98	0.85	0	1.2	1.17	0.01	0.42	0.01	0.07	-0.03	0.01	0.24	0	0.33	
H	16 1s	2.14	-0.01	0.47	1.66	1.48	1.03	0	0.51	0.02	0.99	-0.06	0.29	0.42	-0.29	
H	14 1s	4.27	1.35	0.08	1.76	1.18	1.36	0.02	0.03	0.21	0.88	-0.04	0.19	0.37	-0.27	
H	17 1s	0.41	0.53	0.01	0.04	10.72	0	0.36	0.02	0.07	0	0.11	-0.02	-0.01	0.12	
H	13 1s	0.49	0.61	0	11.79	0.09	0.18	0.28	0.08	0.01	0	0.16	0.02	0.04	0.11	
H	21 1s	0.38	0.08	11.08	2.26	3.49	4.97	0.16	0.09	0.04	-0.02	0.01	0.06	0.03	0.02	
H	23 1s	0.04	10.3	0.61	2.4	0.48	7.09	0.05	0.89	0.43	0.13	0.22	0.14	0.5	0.06	
H	20 1s	0.05	0	0.74	4.48	5.64	3.49	0.11	2.55	0.01	0.92	0.2	0.48	2.3	-0.01	
H	22 1s	0.51	0.42	1.15	1.08	6.72	0.62	0.94	0.12	1.84	2.03	-0.03	0.57	1.16	0.13	
C	3 2p _x	0.93	0.45	0.2	2.69	0.05	0.68	0.03	0.01	0.06	0.11	-0.03	0.05	0.01	0.02	
C	3 2p _y	7.98	1.12	2.21	1.72	5.84	0.28	0.8	0	0.01	0.35	-0.01	3.39	0.1	0.08	
C	3 2p _z	0.37	8.96	10.26	2.68	0.85	0.05	1.24	0.08	0.17	5.75	0	16.79	0.14	0.05	
C	2 2p _x	0.2	0.21	0.09	2.24	0.04	0.07	0.48	0.03	0.21	0.27	0.07	-0.03	0.2	0.03	
C	2 2p _y	0.99	4.04	2.08	0.92	0.46	5.34	0	0.11	0.34	0.46	0.74	0.04	1.06	0	
C	2 2p _z	2.66	-0.02	19.8	0.68	0.35	6.47	0.09	0.03	0.18	0.05	8.23	0.11	12.66	0.17	
C	4 2p _x	1.68	0.32	1.38	1.72	0.44	0.32	0.13	0.05	0	0.12	0.35	0.01	0.64	0.03	
C	4 2p _y	3.07	5.93	0.53	0.28	-0.02	3.56	0.44	0.93	0	0.55	1.51	-0.01	4.15	0.39	
C	4 3p _y	1.82	0.3	0.1	0.01	0.43	0.07	0.03	0.03	-0.01	0.19	0.01	0.15	-0.53	-0.01	
C	4 2p _z	4.07	11.62	0.15	1.26	4.41	8.45	-0.01	0.24	0	0.02	5.89	-0.03	12.89	0.47	
C	5 2p _x	2.57	0.26	0.51	1.67	8.18	2.46	1.62	2.45	0.03	4.05	0.99	3.11	6.6	0.12	
C	5 2p _y	9.97	0.34	1.77	0.05	1.06	0	0.59	2.93	0	1.07	1.33	2.77	4.35	0.11	
C	5 3p _y	1.24	0.02	0.43	0.32	0.14	0.23	-0.02	-0.04	0.01	-0.01	0.08	-0.01	-0.29	-0.03	
C	5 2p _z	0.46	8.63	1.05	0.12	3.58	0.54	0.8	3.92	0.08	4.1	1.41	3.66	10.09	0.29	
C	5 3p _z	0	0.04	0.04	-0.01	0.78	0.07	0	0.14	0.06	0.11	-0.06	-0.04	-1.4	-0.09	
C	1 2p _x	0.76	1.75	0.09	5.78	0	0.09	0.35	0.35	0.63	0.43	0.37	1.46	1.58	0.27	
C	1 2p _y	4.45	2.11	1.75	7.64	0.07	1.68	0.02	0	0.06	-0.01	0.01	0	-0.02	-0.03	
C	1 3p _y	1.04	0.73	0.14	0.56	0.01	0.61	-0.02	0.13	0.03	-0.1	0.15	0.08	-0.08	-0.05	
C	1 2p _z	1.29	0.06	5.32	0	3.2	1.76	2.09	0.9	5.31	8.75	1.83	7.98	18.3	3.74	
C	1 3p _z	-0.04	-0.02	0	0.06	0.01	0.19	0.03	0	0.14	0.15	-0.03	-0.38	-2.15	-0.48	
C	18 2p _x	8.82	2.53	2.83	5.41	2.04	2.19	0.37	0.15	0.03	0.21	0.02	0.02	0.69	0.01	
C	18 3p _x	0.68	0.4	0.38	0.3	1.37	0.53	0.07	0.03	0.01	0.2	0.18	0.01	-0.09	-0.01	
C	18 2p _y	0.51	0.06	8.37	8.23	1.08	2.39	0.17	0.11	0.33	0.3	0.06	0.04	0	0	
C	18 2p _z	0.94	0	1.97	1.86	12.23	1.61	0	1.19	0.06	0.14	0.01	0.02	0.14	0	
C	18 3p _z	0.26	0.04	0.02	0.26	1.28	0.32	0	0.31	0	0.1	-0.01	0.01	0.1	0.01	
C	19 2p _x	1.58	8.29	0.54	3.34	4.79	1.68	0.54	0.64	0.14	0.76	0.21	0.34	0.28	0.02	
C	19 3p _x	0.31	0.9	-0.06	1.02	0.22	0.2	0.12	0.19	0	0.05	0	-0.16	-0.07	-0.01	
C	19 2p _y	6.09	3.24	0.82	5.67	0.24	1.42	0.13	0	0.26	0.09	0.01	0.1	0.89	0.01	
C	19 3p _y	0.4	0.24	0.34	2.3	0	0.47	0	0	0.03	-0.02	0.07	-0.06	-0.13	0	
C	19 2p _z	0.14	2.29	0.03	3.48	4.97	2.58	0.47	0.37	1.02	0.84	0.01	0.07	0.17	0.02	
C	8 2s	0.66	-0.01	0.76	0.12	0.01	0.1	0.15	0.05	0.49	0.92	6.59	1.47	0.05	0.19	
C	8 2p _x	0.24	0	0.33	0.05	0	0.01	0.62	0.1	0.27	-0.02	0.13	0.24	0.86	5.44	
C	8 2p _y	0.07	0	0.02	0	0	0	0.45	-0.02	1.67	0.42	0.54	0.57	1.82	10.76	
C	8 2p _z	0.18	-0.03	0.14	-0.01	0	0.22	0.26	0.02	0.04	1.28	0.53	1.58	0.64	8.67	
C	7 2s	0.97	0.85	-0.01	0.02	0.1	0.15	0.15	0.65	0	0.83	7.39	0.63	0.03	0.23	
C	7 2p _x	0.03	0.07	0	0	-0.01	0.03	0.38	0.58	0.26	1.17	-0.01	0.9	-0.02	6.37	
C	7 2p _z	0.09	0.04	-0.09	-0.01	0.01	0.19	0.93	0.01	0.02	0.75	1.06	1.03	0	22.05	
C	6 2s	0.03	1.29	0.83	0.03	-0.01	0	0.08	0	0.02	1.3	0.04	6.05	0	0.37	
C	6 2p _x	0.02	0.31	0.14	0.01	0	0.03	0	0.86	0.78	0.09	1	0.07	0.97	0	
C	6 2p _y	0.03	0.31	0.17	0	0	0	0.24	1.19	0.06	0.23	0.24	0.24	1.18	0.99	
C	6 2p _z	0	0.16	0.18	0.02	0	0	0.7	0	0.83	0.08	0.08	0.22	0	2.17	
Fe	9 4p _x	0.03	1.8	0.2	0.08	0.26	1.22	0.16	1.76	0.53	3.23	1.56	0.75	-0.01	0	
Fe	9 4p _y	0.37	0.24	0.63	-0.04	-0.03	0.51	1.18	1.35	0.02	5.51	0.82	0.71	-0.01	0.3	
Fe	9 4p _z	0.34	1.1	2.52	0.56	0.21	0.11	1.12	0.04	1.54	0.21	0.25	0.37	0.01	1.94	
Fe	9 3d _{z²}	0	0	2.8	0.07	0.37	3.59	42.51	0.17	8.26	7.61	7.22	6.92	0.63	4.75	
Fe	9 3d _{x²-y²}	0.03	0.35	0.08	0.41	0.1	2.61	1.27	50.92	0	0.25	8.56	0.31	10.92	0.29	
Fe	9 4d _{x²-y²}	0	0	0.01	0.01	0	0.05	0	0.26	0	0	0.19	0.01	1.03	0.03	
Fe	9 3d _{xy}	0.05	0.68	0.04	0.01	0	0.7	4.2	1.97	39.48	9.56	7.87	1.6	0.07	1.2	
Fe	9 3d _{xz}	0	2.59	0.58	0.51	0.77	9.96	5.78	5.33	0	4.23	20.45	18.74	0.28	0.08	
Fe	9 3d _{yz}	0.04	0.17	2.37	0.1	0	4.87	11.2	0.48	19.77	18.78	5.13	8.85	0.76	7.02	
O	10 2p _x	0.03	0	0.16	0.21	0.09	0.3	0.03	2.93	2.23	0.05	0.44	0.09	0.49	0	
O	10 2p _y	0.06	0.26	0.02	0.01	0.01	0.03	1.24	3.82	0.15	0.22	0.1	0.21	0.5	0.49	
O	10 2p _z	0.33	0.39	0.1	0.01	0.16	0.08	2	0.07	2.54	0.03	0.04	0.29	0	0.82	
O	11 2p _x	0.76	0.05	0.21	0	0.02	0.09	1.13	2.39	0.87	1.61	0.01	0.47	0	3.05	
O	11 2p _y	0.14	0.33	0.06	0.02	0.03	0.06	0.12	1.56	0.12	0.3	0.41	0.06	0.01	0.01	
O	11 2p _z	0.01	0.01	2.08	0.02	0.04	1.1	3.51	0.09	0.14	1.1	0.62	0.58	0.01	9.28	
O	11 3p _z	0	0	0.02	0	0	-0.01	-0.04	0	0	-0.03	-0.07	-0.08	0	-1.44	
O	12 2p _x	0.36	1.02	0.24	0.1	0.03	0.42	1.78	0.25	0.3	0.13	0.16	0.04	0.27	2.86	
O	12 2p _y	0.48	0.45	0	0	0	0.03	1.58	0	4.66	0.88	0.25	0.23	0.92	4.6	
O	12 2p _z	0.06	1.33	0.03	0.02	0.09	1.17	1.18	0.17	0.38	1.55	0.42	0.98	0.41	3.28	

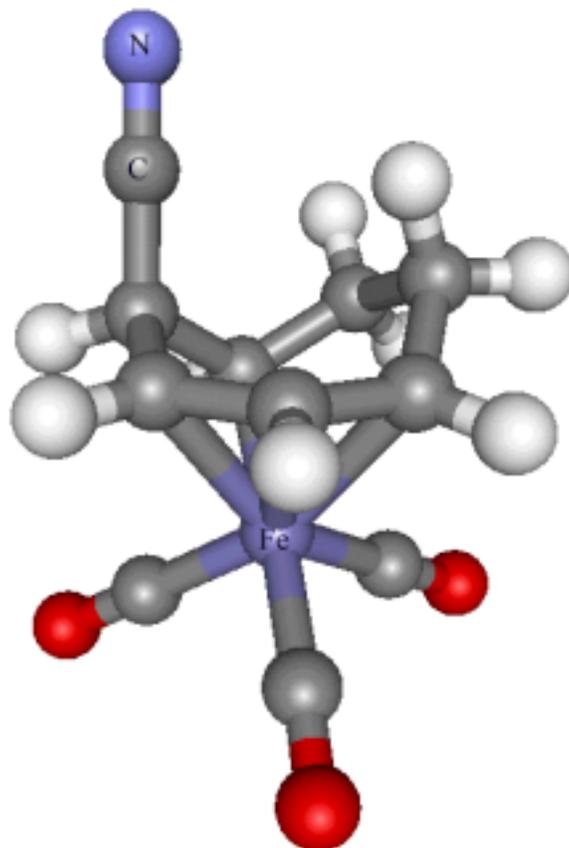
Tabelle 16: Relative Zusammensetzung der Molekülorbitale von $[(\eta^5\text{-C}_7\text{H}_9)\text{Fe}(\text{CO})_3]^+$ um die Besetzungsgrenze herum

5.4 Reaktionsprodukte

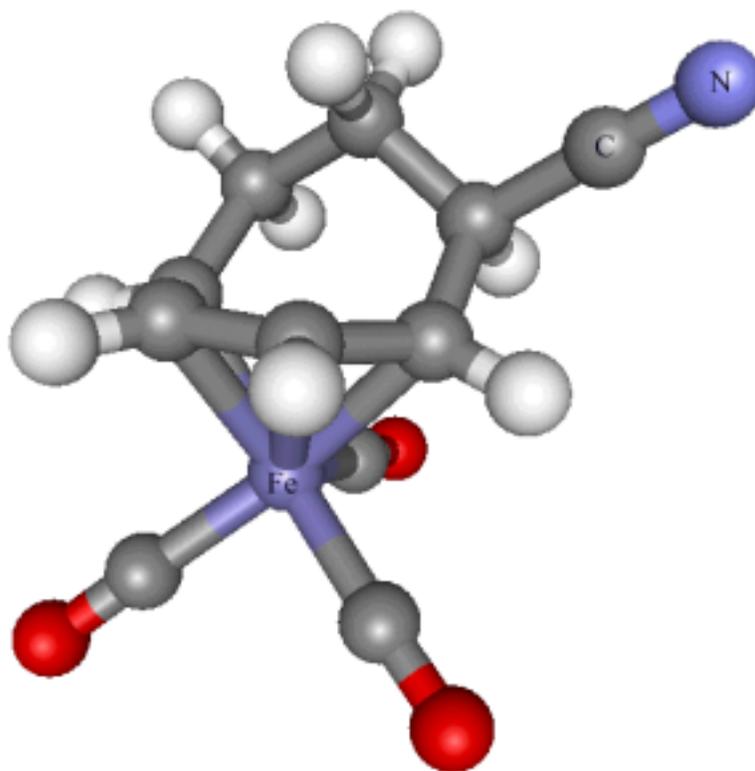
Im Hinblick auf die Simulation der Reaktionen war es zunächst notwendig, die Reaktionsprodukte in ihrer Struktur zu kennen, um dann von diesen ausgehend eine Abstraktion der Nucleophile im Rahmen von *Linear Transit*-Berechnungen durchzuführen. In Abbildung 34 sind die Reaktionsprodukte der Addition von CN^- an den Komplex $[(\eta^5\text{-C}_7\text{H}_9)\text{Fe}(\text{CO})_3]^+$ dargestellt, wie sie sich aus der PM3/tm-Berechnung mit anschließender DFT-Geometrieoptimierung ergaben. Oben a) ist das Produkt der Addition an Position C4 dargestellt (σ -Alkyl- π -Allyl-Komplex), unten b) das Produkt der Addition an Position C1 (η^4 -Dien-Komplex). Diese Moleküle entsprechen den in Abbildung 21 a) und b) dargestellten Produkten. Die Standardbildungsenthalpie aus der PM3/tm-Berechnung für den σ -Alkyl- π -Allyl-Komplex a) beträgt -362.701 kcal/mol, die Bildungsenthalpie für den Dienkomplex b) -335.061 kcal/mol. Die Koordination des organischen Liganden in a) findet über 4 Kohlenstoffatome statt, die näherungsweise in einer Ebene liegen (der Torsionswinkel beträgt 6.5°), wobei eines der koordinierten C-Atome von den übrigen dreien durch das Nitril-Kohlenstoffatom getrennt ist. An der Koordination des organischen Liganden in (b) nehmen ebenfalls 4 Kohlenstoffatome teil, die sich in einer Ebene (Torsionswinkel 2.0°) befinden und zusammenhängen.

Mit den PM3/tm-Standardbildungsenthalpien ist das Produkt der C2/C4-Addition (a) stabiler, welches sich im Experiment mit der größeren Ausbeute bildet [92]. CN^- wird dementsprechend von Pearson et. al. [92] als hartes Nucleophil klassifiziert, welches sich unter Ladungskontrolle an das elektrophilste Kohlenstoffatom des organischen Liganden addiert. Die Einstufung eines Nucleophils als hart oder weich wird hier mit der Lage des HOMO relativ zu den unbesetzten Orbitalen des Dienyl-Komplexes begründet.

Eine genauere Analyse des Reaktionsgeschehens wird in Kapitel 5.5 dargestellt.



a)



b)

Abbildung 34: Produkte der nucleophilen Addition von CN^- an $[(\eta^5\text{-C}_7\text{H}_9)\text{Fe}(\text{CO})_3]^+$. a) Addition an Position C4; b) Addition an Position C1

Analog wurden Reaktionsprodukte der Addition von OH^- an den Komplex $[(\eta^5\text{-C}_7\text{H}_9)\text{Fe}(\text{CO})_3]^+$ berechnet. Die Bildungsenthalpien betragen hier -413.398 kcal/mol für OH an Position C1 (Abbildung 35) und -442.125 kcal/mol für OH an Position C4 (Abbildung 36).

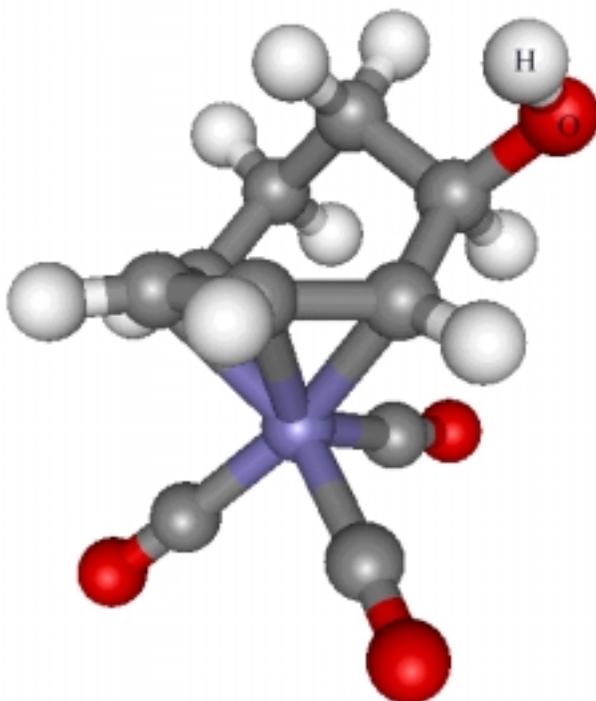


Abbildung 35: Produkt der nucleophilen Addition von OH^- an $[(\eta^5\text{-C}_7\text{H}_9)\text{Fe}(\text{CO})_3]^+$ in Position C1

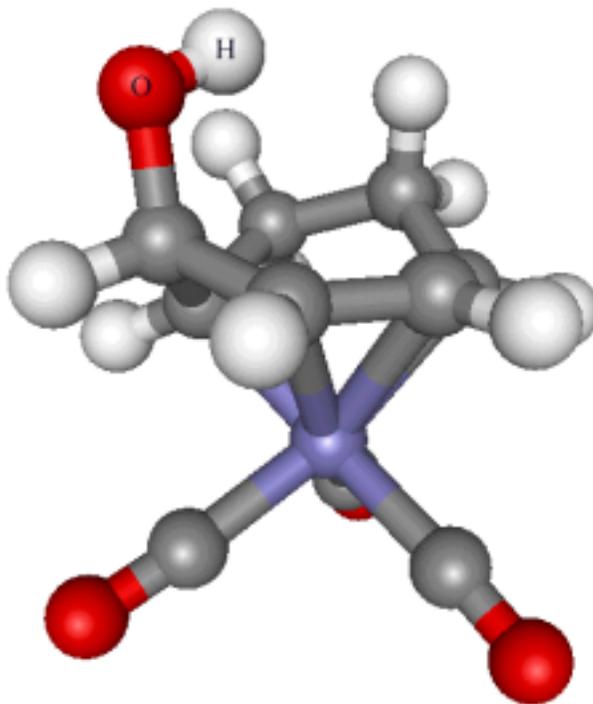


Abbildung 36: Produkt der nucleophilen Addition von OH^- an $[(\eta^5\text{-C}_7\text{H}_9)\text{Fe}(\text{CO})_3]^+$ in Position C4

Die bisher beschriebenen Reaktionsprodukte ergeben sich aus der Addition an den organischen Liganden von der den Carbonylgruppen fortgewandten Seite (exo-Produkt), wie man es für die beschriebenen Reaktionen im Experiment beobachtet [81] [86]. Ebenso wurden PM3/tm- Berechnungen zu den entsprechenden endo-Produkten der Addition von CN^- durchgeführt. Es konnte dabei jedoch nur eine stabile Struktur gefunden werden, bei der CN^- an Position C2 bzw. C4 gebunden ist. Diese Struktur ist in Abbildung 37 dargestellt. Eine Geometrieoptimierung des endo-Produktes der CN^- -Addition an C1 führte zu keiner η^4 -Geometrie.

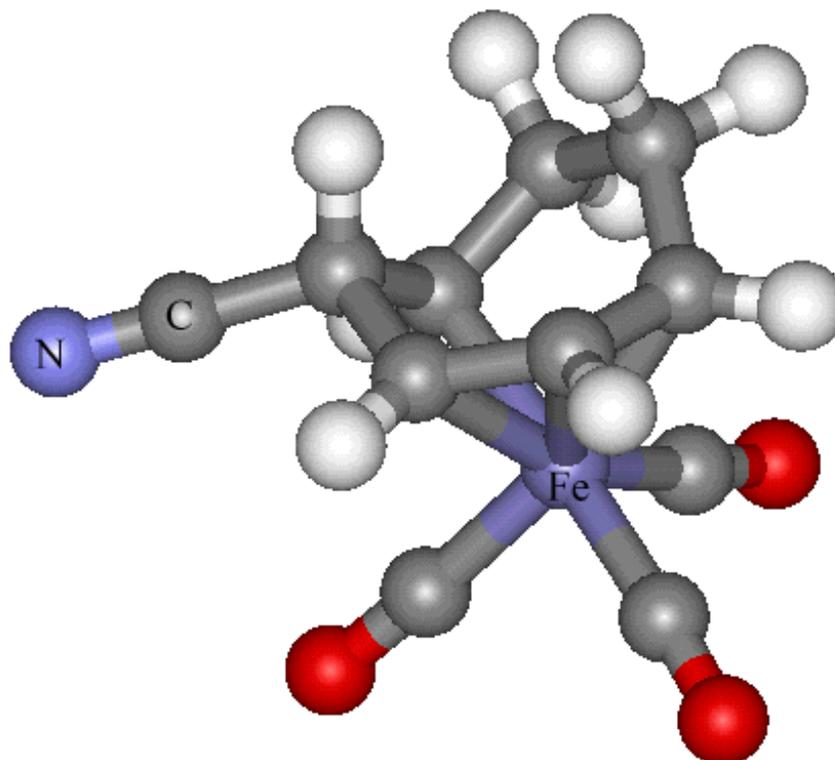


Abbildung 37: Produkt der Addition von CN^- an den Komplex $[(\eta^5\text{-C}_7\text{H}_9)\text{Fe}(\text{CO})_3]^+$ in Position C4 in endo-Stellung

5.5 Simulation der Additionsreaktionen

Um die Reaktionswege zu betrachten und daraus Rückschlüsse auf die Regioselektivität zu ziehen, wurde von den Reaktionsprodukten ausgehend das Nucleophil in Rahmen von *Linear Transit*-Berechnungen abstrahiert. Zu diesem Zweck wurde der Abstand des Nucleophilatoms, welches an den organischen Liganden gebunden ist, von der entsprechenden Bindungsstelle schrittweise verlängert, wobei bei jedem Schritt die übrigen Koordinaten (Bindungslängen, -winkel und Diederwinkel) voll optimiert wurden. Angeschlossen wurden Berechnungen zur Suche nach Übergangszuständen. Im folgenden Abschnitt 5.5.1 werden die

Ergebnisse dargestellt, wie sie sich aus PM3/tm-Berechnungen ergeben, im nächsten Abschnitt 5.5.2 werden die Ergebnisse der DFT-Berechnungen vorgestellt.

5.5.1 Reaktionspfade und Übergangszustände (PM3/tm)

Abbildung 38 zeigt die Potentialkurve der Abstraktion von CN^- aus dem Komplex in Abbildung 34a) (blaue Kurve) aus Position C4 in exo-Stellung und die analoge Abstraktion aus dem entsprechenden Komplex (Abbildung 37) mit dem Nitril in endo-Stellung (rote Kurve). Auf der x-Achse ist der Abstand des C-Atoms in CN^- von der Bindungsstelle $d(\text{C4-CN})$ aufgetragen, die y-Achse stellt die Standardbildungsenthalpie ΔH_f^0 dar. Von den stabilen Endprodukten ausgehend führt der Weg jeweils über ein Maximum, um dann jeweils in ein Minimum zu fallen. Diese Minima korrespondieren zu Strukturen, bei denen das CN^- an eine Carbonylgruppen gebunden ist (im Falle der endo-Kurve über den Stickstoff, über den Kohlenstoff im Falle der exo-Kurve). Abbildung 39 zeigt das Zwischenprodukt, bei dem CN^- über seinen Kohlenstoff an den Kohlenstoff einer Carbonylgruppe gebunden ist, Abbildung 40 das Zwischenprodukt, bei dem die Bindung des CN^- zur Carbonylgruppe über das Stickstoffatom gebildet wird. Im weiteren Verlauf der Abstraktion kommt es zu weiteren Minima, welche zu Strukturen gehören, bei denen das CN^- an eine der anderen Carbonylgruppen gewandert ist.

Brown et al. beschreiben die Existenz solcher Spezies für die nucleophile Addition an $[(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)\text{M}(\text{CO})_3]$ mit $\text{M} = \text{Cr, Mo, W}$ bei tiefen Temperaturen als generelles Phänomen und führen die experimentelle Beobachtung dieser Tieftemperatur-Addukte an [99]. In [100] gehen Brown et al. bei ihren Hartree-Fock und MP2-Berechnungen davon aus, daß ein nucleophiler Angriff an $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_3]$ zunächst über eine Anlagerung des Nucleophils an $\text{M}(\text{CO})_3$ stattfindet.

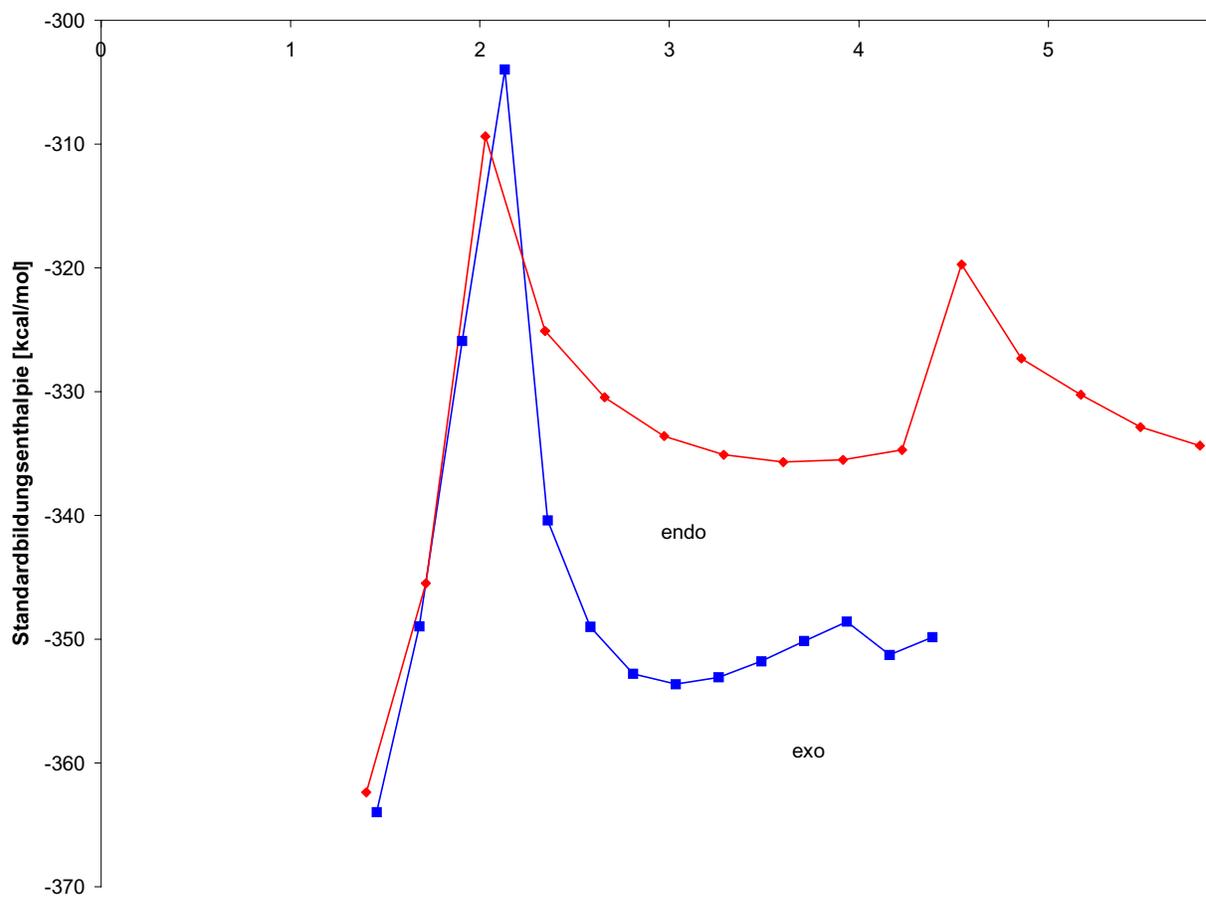


Abbildung 38: PM3/tm- Abstraktion von CN^- aus $[(\eta^{1,3}-C_7H_9CN)Fe(CO)_3]$, Position C4 aus der endo- (rote Kurve) Stellung

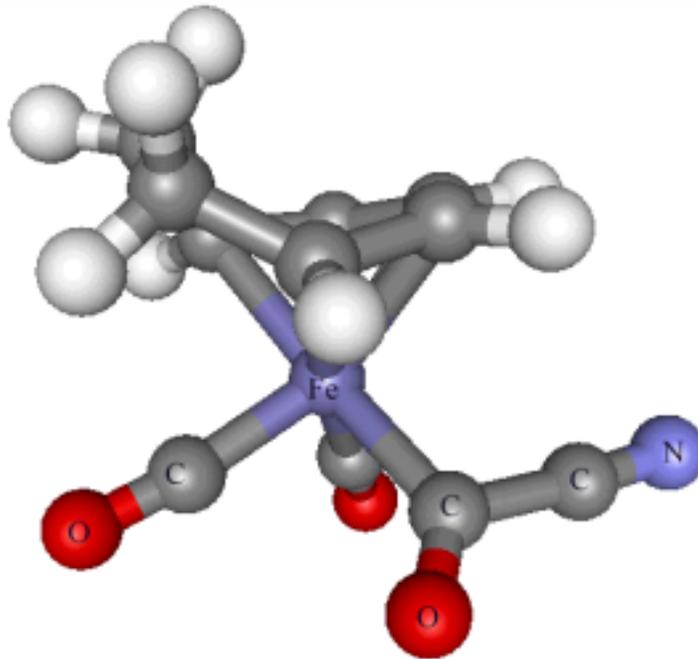


Abbildung 39: Zwischenprodukt der Addition von CN^- an $[(\eta^5\text{-C}_7\text{H}_9)\text{Fe}(\text{CO})_3]^+$, Bindung des CN^- an die Carbonylgruppe über das Kohlenstoffatom

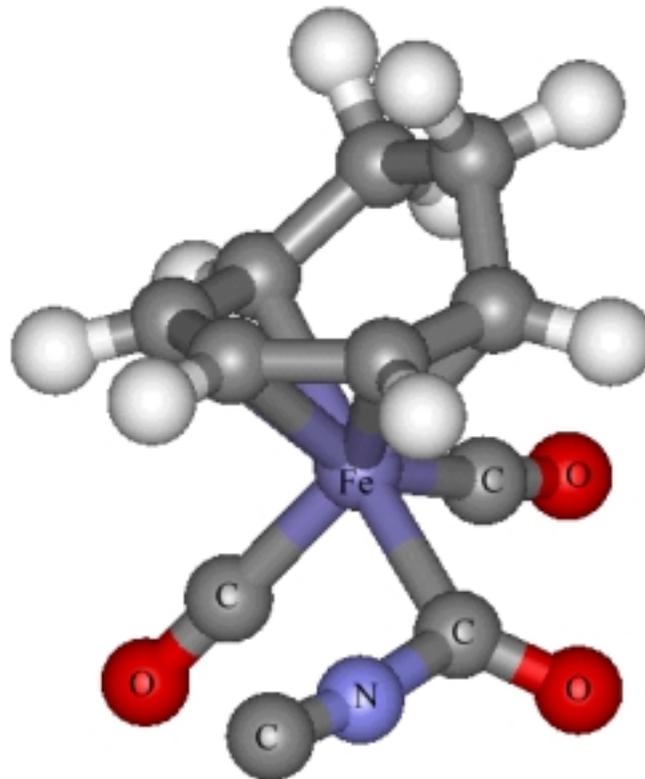


Abbildung 40: Zwischenprodukt der Addition von CN^- an $[(\eta^5\text{-C}_7\text{H}_9)\text{Fe}(\text{CO})_3]^+$, Bindung des CN^- an die Carbonylgruppe über das Stickstoffatom

Abbildung 41 zeigt die Kurve, wie sie sich aus einer entsprechenden Abstraktion von CN^- aus Position C1 (Abbildung 34b) in exo-Stellung ergab. In diesem Fall konnte, wie oben beschrieben, kein Reaktionsprodukt mit CN^- in endo-Stellung gefunden werden, die entsprechenden räumlichen Strukturen zeigten verzerrte Geometrien. Auch in der Kurve in Abbildung 41 zeigt sich im Minimum die Struktur aus Abbildung 39.

In Abbildung 42 ist der Übergangszustand dargestellt, wie er mit PM3/tm für die Addition an Position C1 in exo-Stellung lokalisiert werden konnte. Der Abstand des Kohlenstoffatoms im CN^- vom Kohlenstoffatom C1 im Komplex beträgt 2.16 Å.

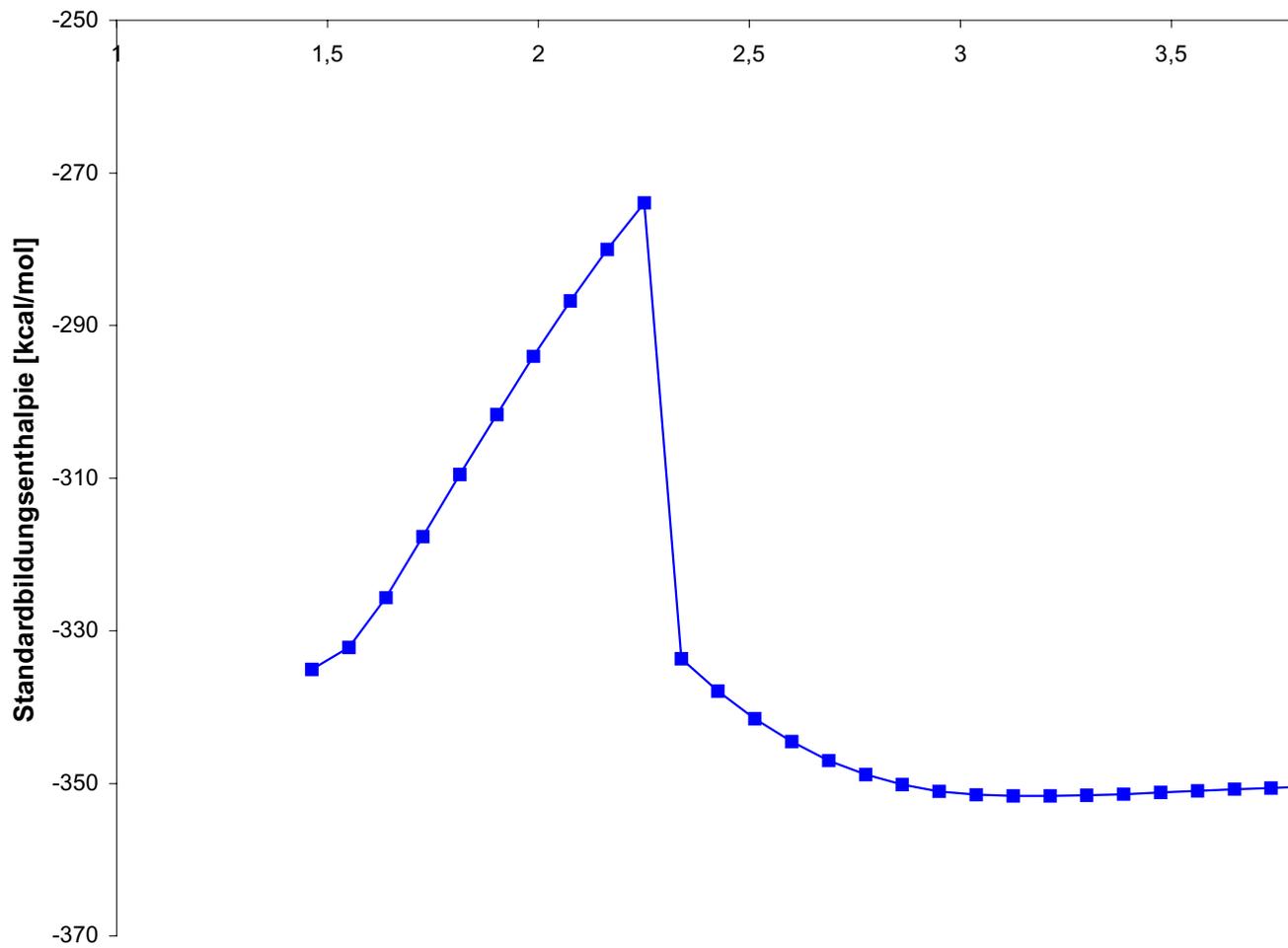


Abbildung 41: PM3/tm-Abstraktion von CN^- aus $[(\eta^4\text{-C}_7\text{H}_9\text{CN})\text{Fe}(\text{CO})_3]$, Position

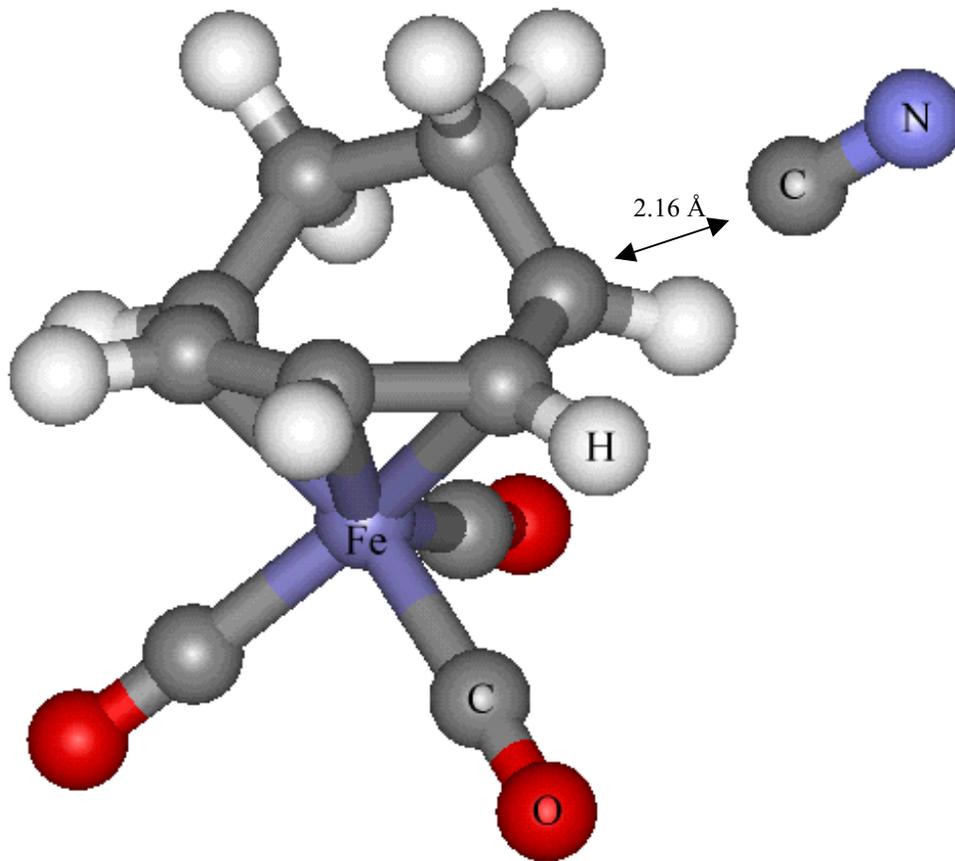


Abbildung 42: Mit PM3/tm lokalisierter Übergangszustand der Addition von CN^- an $[(\eta^5-C_7H_9)Fe(CO)_3]^+$ in Position C1

Abbildung 43 zeigt PM3/tm-Potentialkurven für die Abstraktion von OH^- aus $[(C_7H_9OH)Fe(CO)_3]$. Bei beiden Simulationen befindet sich OH^- in exo-Stellung. Die rote Kurve bezieht sich auf die Abstraktion aus Position C1, die blaue Kurve auf die Abstraktion aus Position C4.

Aus beiden Kurven resultieren wie auch schon bei den Kurven zur CN^- -Abstraktion Minima nach einem Anstieg der Energie. Diese Minima kommen jedoch im Falle der Kurven mit OH^- anders zustande: Im Falle der Abstraktion von OH^- aus Position C4 ist im Minimum der Kurve das OH^- von der Position 4 zur Position 2 gewandert, es hat sich der gespiegelte Alkyl-Allyl-Komplex gebildet.

Das Minimum der Potentialkurve zur Abstraktion von OH^- aus Position C1 ist auf die Bildung von H_2O zurückzuführen, bei der Simulation hat OH^- dem Dienyl-Liganden ein Proton entzogen, das H_2O hat sich vom organischen Liganden entfernt und an die Carbonyl-Gruppen angelagert.

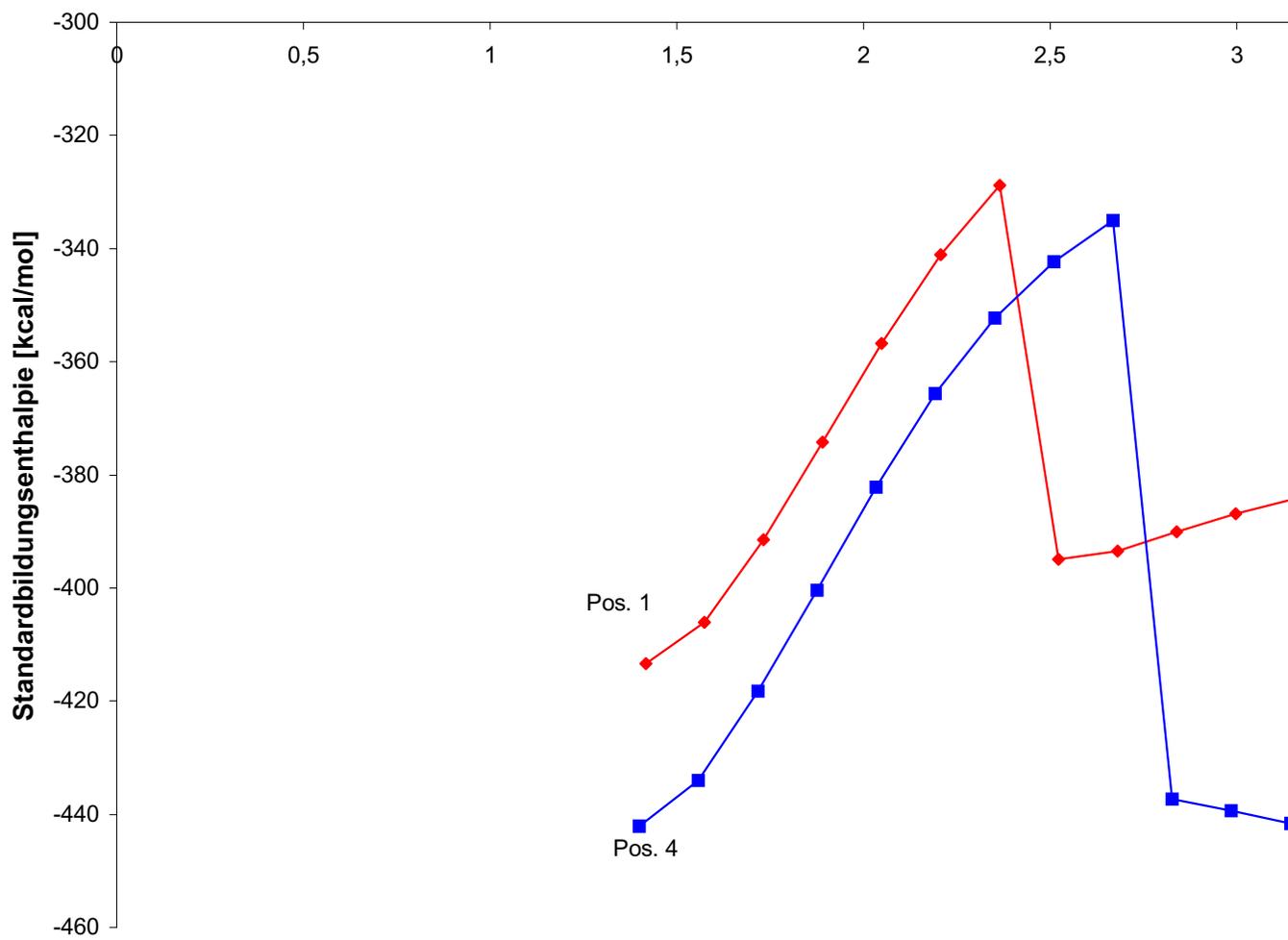


Abbildung 43: PM3/m-Abstraktion von OH^- aus $[(\text{C}_7\text{H}_9\text{OH})\text{Fe}(\text{CO})_3]$

5.5.2 *Reaktionspfade und Übergangszustände (DFT)*

Ausgehend von den Reaktionsprodukten der Addition von CN^- an $[(\eta^5\text{-C}_7\text{H}_9)\text{FeCO}]_3^+$ in Abbildung 34 wurden analog zu den voranstehenden semiempirischen Reaktionspfadberechnungen Dichtefunktionalberechnungen durchgeführt. Dazu wurde zunächst ein kleiner Basissatz verwendet: Fe.II.3p, C.I.1s, N.I.1s, O.I.1s und H.I (zur Bezeichnung siehe Anhang 10.1). Als Funktional diente VWN+BP86 (s. Anhang 10.2). Es ergaben sich aus diesen Berechnungen die in Abbildung 44 dargestellten Potentialkurven. Wie man unschwer erkennen kann, tritt hier ein scharfer Abriß wie in den PM3/tm-Berechnungen mit einer Anlagerung des Nucleophils an die Carbonylgruppierung am Eisenatom bei den abgetasteten Punkten der Potentialkurven nicht auf.

Anschließend wurden die Berechnungen der Potentialkurven mit einem größeren Basissatz (Fe.IV.2p, C.III.1s, N.III.1s, H.III, O.III.1s) durchgeführt. Die entsprechenden Kurven sind in Abbildung 45 dargestellt. Diese Kurven verlaufen insgesamt flacher, die Kurve für die Abstraktion aus Position C4 unterschneidet die Kurve für die Abstraktion aus Position C1 bei etwa 2.6 Å. In Abbildung 46 und Abbildung 47 sind einige ausgewählte Strukturen der so ermittelten Reaktionspfade dargestellt.

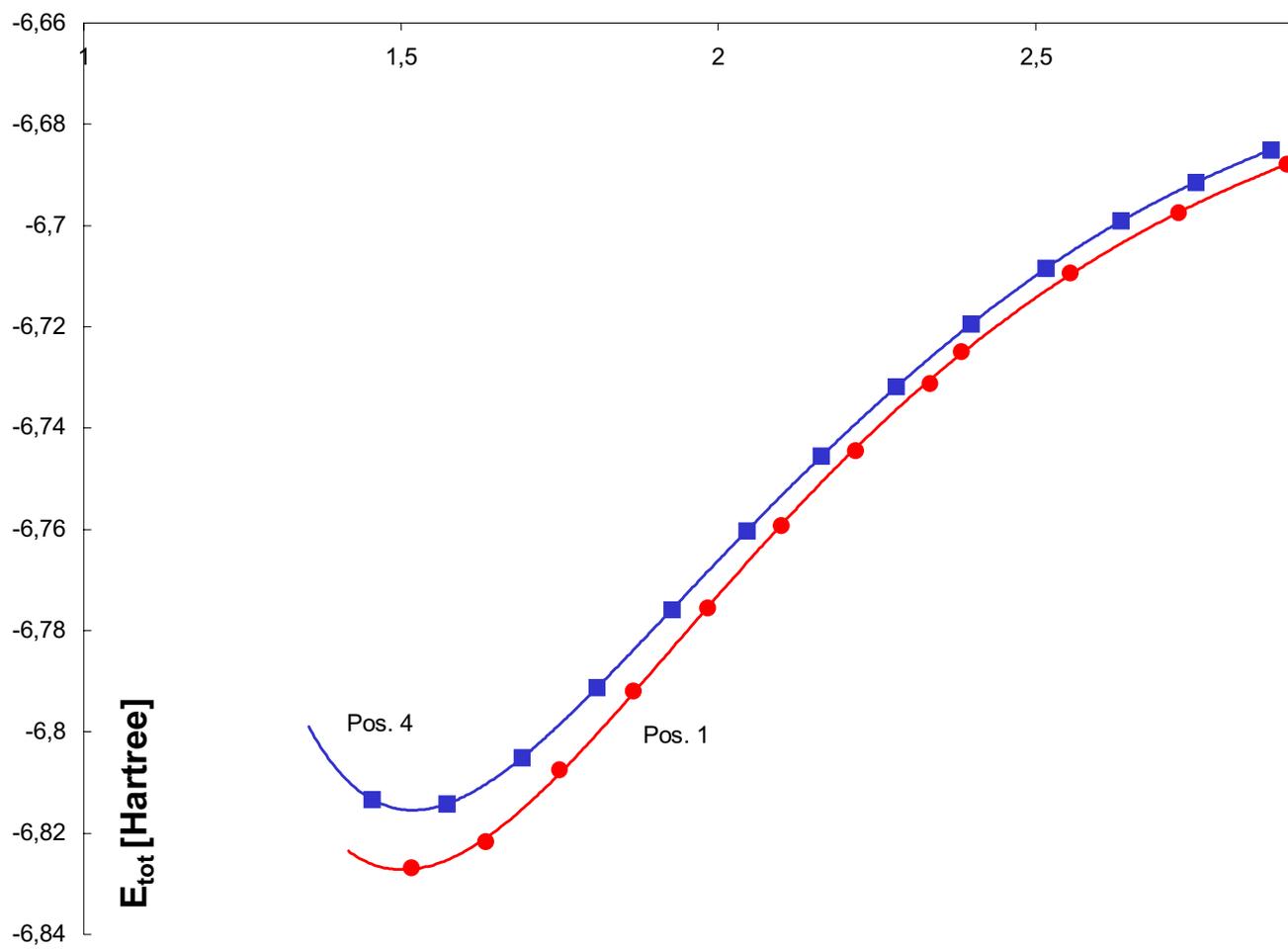


Abbildung 44: Potentialkurven DFT der Abstraktion von CN^- aus $[(\text{C}_7\text{H}_9\text{CN})\text{Fe}(\text{CO})_3]$, Berechnung

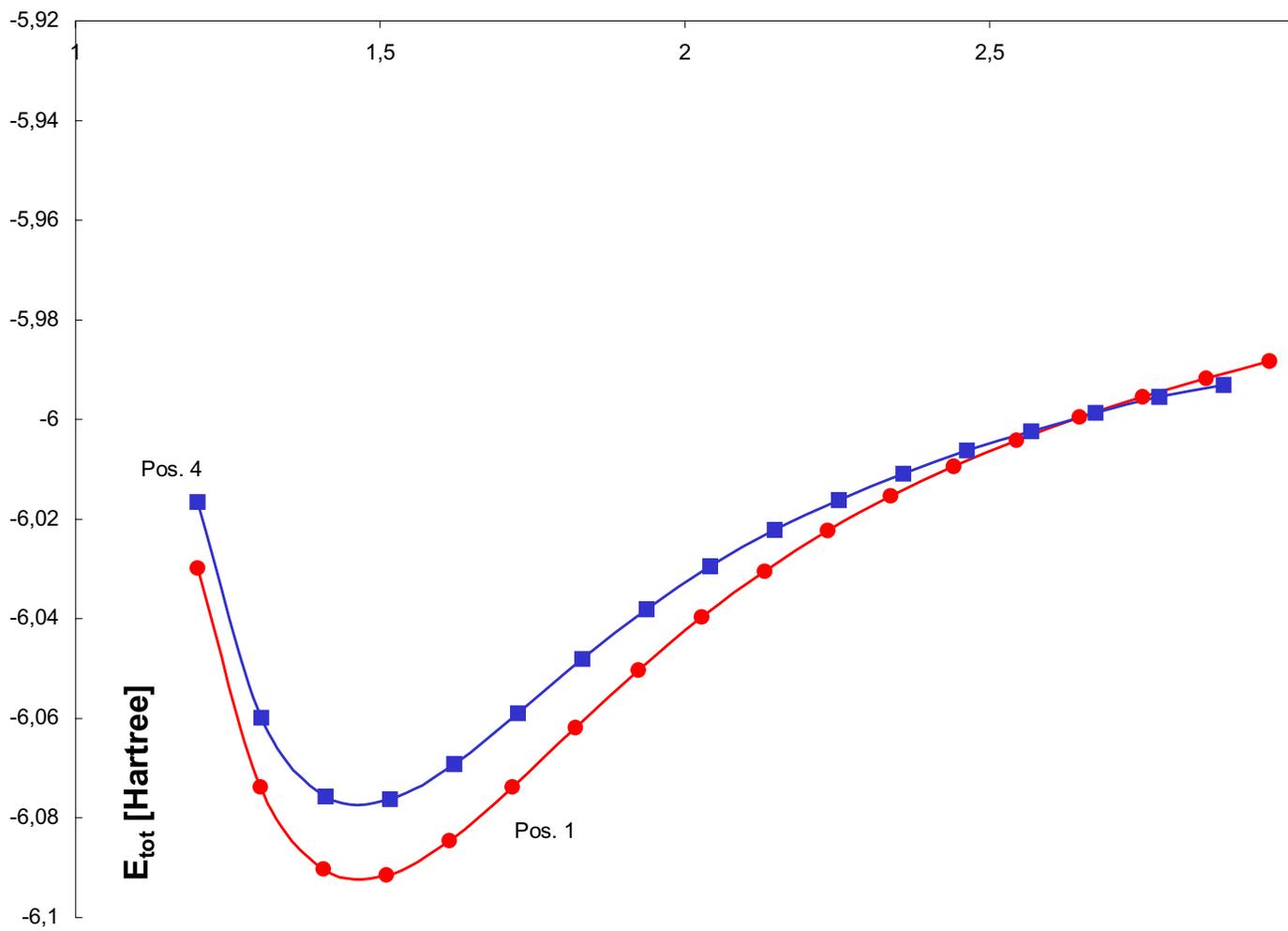


Abbildung 45: Potentialkurven DFT der Abstraktion von CN^- aus $[(\text{C}_7\text{H}_5\text{CN})\text{Fe}(\text{CO})_3]$, Berechnungen

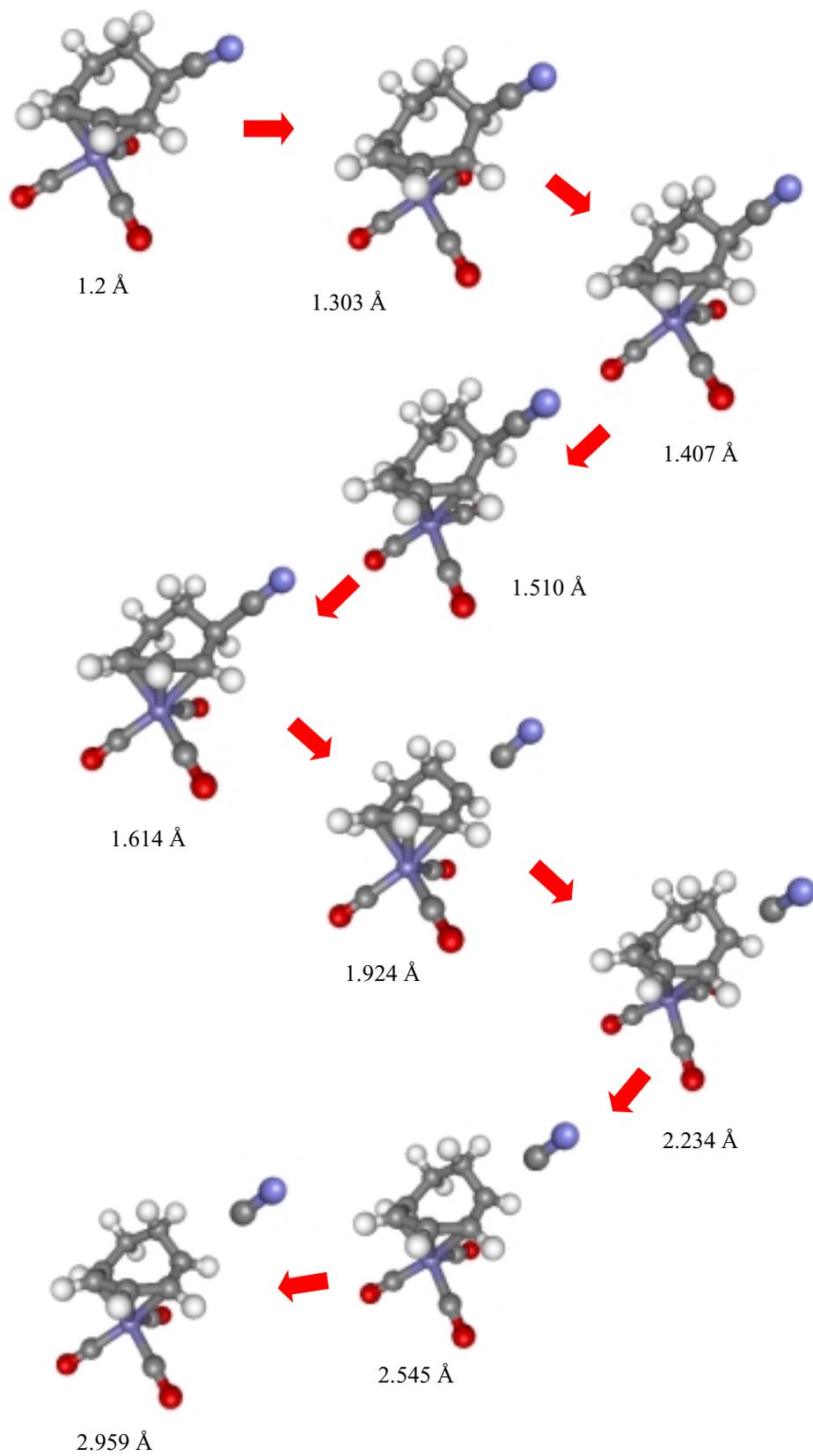


Abbildung 46: Ausgewählte Strukturen der Addition von CN an $[(\eta^5\text{-C}_7\text{H}_9)\text{Fe}(\text{CO})_3]^+$ in Position C1, Berechnungen mit größerem Basissatz. Angegeben ist der Abstand $d(\text{C1-CN})$.

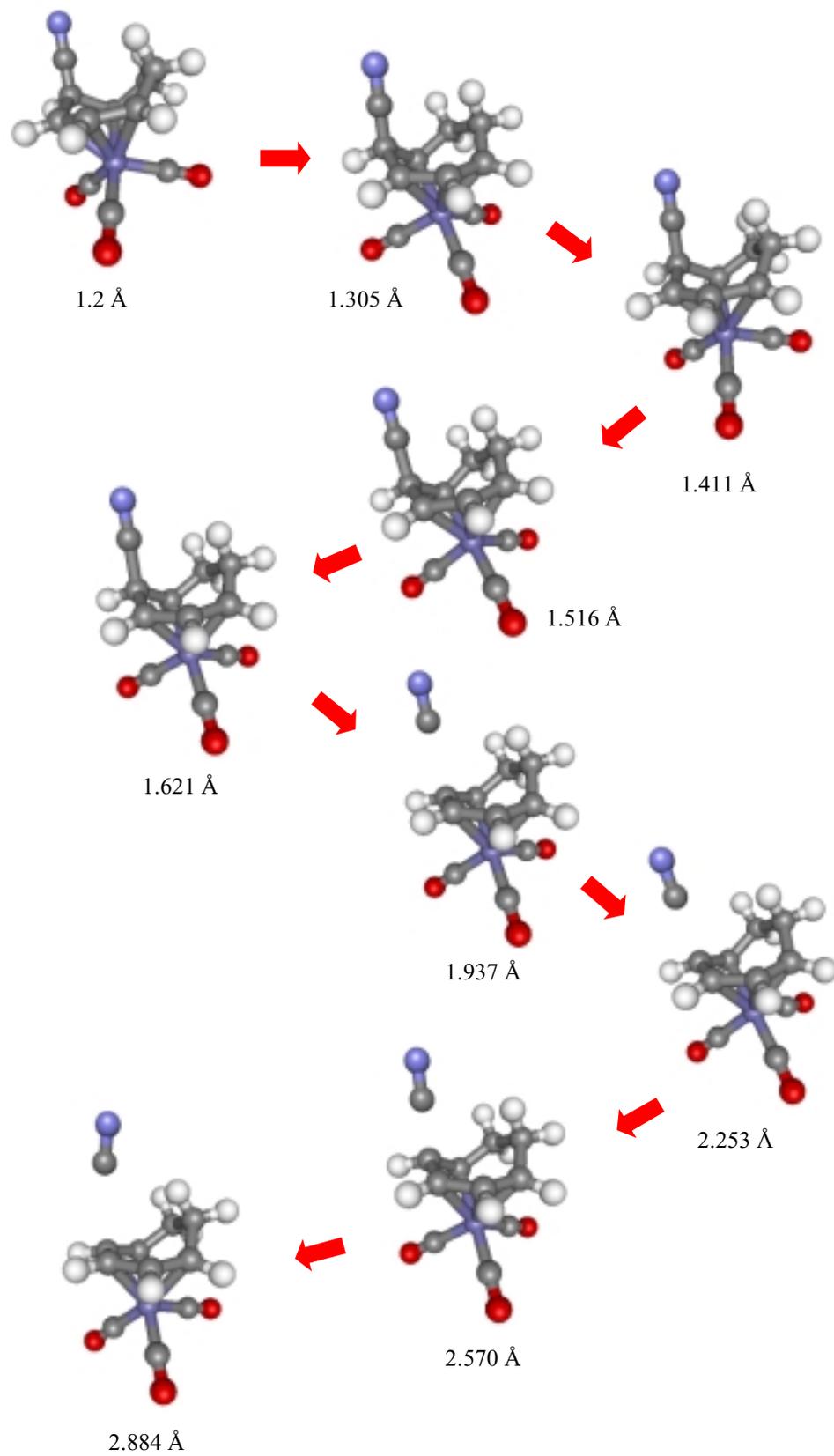


Abbildung 47: Ausgewählte Strukturen der Addition von CN^- an $[(\eta^5\text{-C}_7\text{H}_9)\text{Fe}(\text{CO})_3]^+$ in Position C4, Berechnungen mit größerem Basissatz. Angegeben ist der Abstand $d(\text{C4-CN})$.

Bei den dargestellten Strukturen des Reaktionsverlaufes erkennt man das Hineinziehen des jeweiligen Angriffspunktes im organischen Liganden C1 bzw. C4 in die Richtung der Ebene der übrigen 4 Kohlenstoffatome bei steigendem Abstand $d(\text{C-CN})$. Dies findet bei der Abstraktion aus Position C1 jedoch im dargestellten Bereich der Reaktionskoordinate noch nicht vollständig statt. Die tetraedrische Umgebung des Angriffspunktes wird in beiden Fällen deutlich aufgegeben.

Der Bindungsabstand $d(\text{C1-C2})$ für den Fall der Abstraktion von CN^- aus Position C1 ist in Abbildung 48 in Abhängigkeit von $d(\text{C1-CN})$ dargestellt. Die Punkte entsprechen den in Abbildung 46 dargestellten Strukturen. Das im Reaktionsprodukt der Addition sich in tetraedrischer Umgebung befindliche Kohlenstoffatom C1 wird im Rahmen der Abstraktion in die Ebene der 4 planar angeordneten Kohlenstoffatome hineingezogen und nimmt am delokalisierten und sich im isolierten $[(\eta^5\text{-C}_7\text{H}_9)\text{Fe}(\text{CO})_3]^+$ über 5 Kohlenstoffatome erstreckenden π -System teil. Wie in Abbildung 48 deutlich zu erkennen ist, ist für den Bereich des Produktes der Additionsreaktion um das energetische Minimum herum der Abstand $d(\text{C1-C2})$ im typischen Bereich einer C-C-Einfachbindung. Für größere Anstände nähert sich die Bindungslänge $d(\text{C1-C2})$ im Komplex mehr und mehr asymptotisch einer für delokalisierte π -Systeme typischen Bindungslänge. In Abbildung 49 sind die entsprechenden Abstände $d(\text{C4-C5})$ und $d(\text{C4-C3})$ für den Fall der Abstraktion von CN^- aus Position C4 in Abhängigkeit von $d(\text{C4-CN})$ aufgetragen, die Punkte entsprechen den in Abbildung 47 dargestellten Strukturen. Auch in diesem Fall liegen für den Bereich des Reaktionsproduktes die Abstände bei den für C-C-Einfachbindungen typischen Werten und laufen für größere Werte der Reaktionskoordinate asymptotisch in den Bereich der für delokalisierte π -Systeme typischen Bindungslängen. Auffällig ist die Tatsache, daß $d(\text{C4-C3})$ durchweg kürzer ist als $d(\text{C4-C5})$. Dies läßt sich dadurch erklären, daß sich das Kohlenstoffatom C5 am Rand des delokalisierten π -Systems befindet.

Das Kohlenstoffatom C1 scheint sich im Falle der Addition an Position C1 eher aus dem π -System und seiner Bindung zum Eisenatom zu lösen, wie man aus einem Vergleich der Strukturen in Abbildung 46 und Abbildung 47 erkennen kann. Dies kann als Erklärung dienen, warum letztendlich die Potentialkurve der Addition an Position C4 die Kurve für die Addition an Position C1 unterschneidet. Für relativ große Abstände der Reaktanten trägt die Bindung des Kohlenstoffatoms C1 zum Eisen und seine Involvierung in das π -System schon nicht mehr zur Gesamtbindungsenergie bei, so daß die Kurve der Abstraktion aus Position C4

hier schwächer ansteigt. Anschaulich gesprochen sind im Gegensatz zu C1/C5 die Kohlenstoffatome C2/C4 im $[(\eta^5\text{-C}_7\text{H}_9)\text{Fe}(\text{CO})_3]^+$ wie durch eine Klammer aus ihren beiden am Eisenatom gebundenen Nachbarkohlenstoffatomen eingefaßt. Diese Argumentation steht nicht im Widerspruch zu den Kurven aus Abbildung 44. In den Kurven aus den Berechnungen mit dem kleineren Basissatz unterschneidet die Position 4-Kurve die Position 1-Kurve bei den abgetasteten Punkten nicht, da für die berechneten Punkte der Position 4-Kurve das Kohlenstoffatom C4 auch noch nicht vollständig in die Ebene der übrigen 4 Kohlenstoffatome zurückgekehrt ist, ein Effekt, der durch den kleineren Basissatz erklärbar wird.

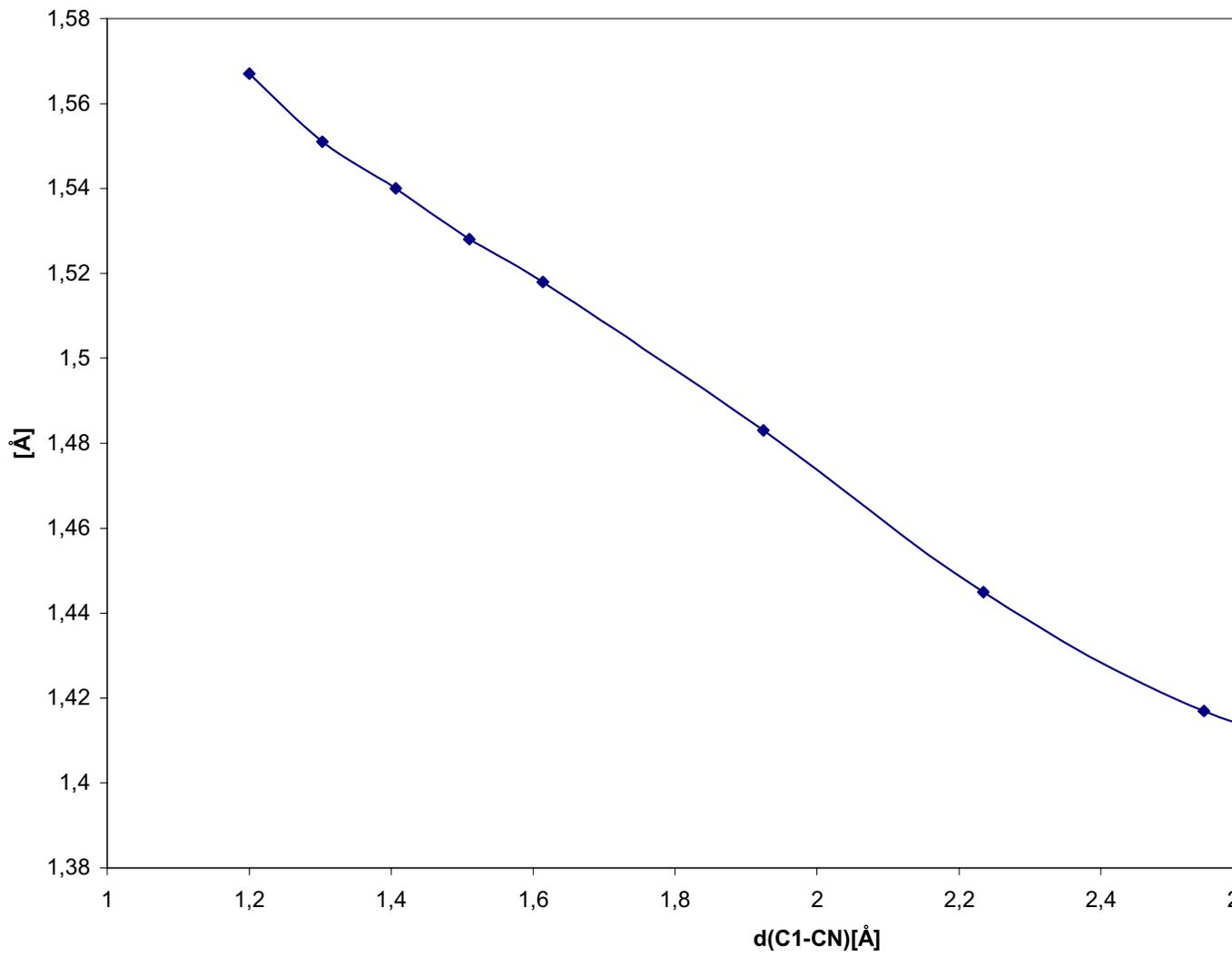


Abbildung 48: Abhängigkeit des Abstandes $d(C1-C2)$ von $d(C1-CN)$ bei der Addition von CN an $[(\eta^5-C_7H_5)]$

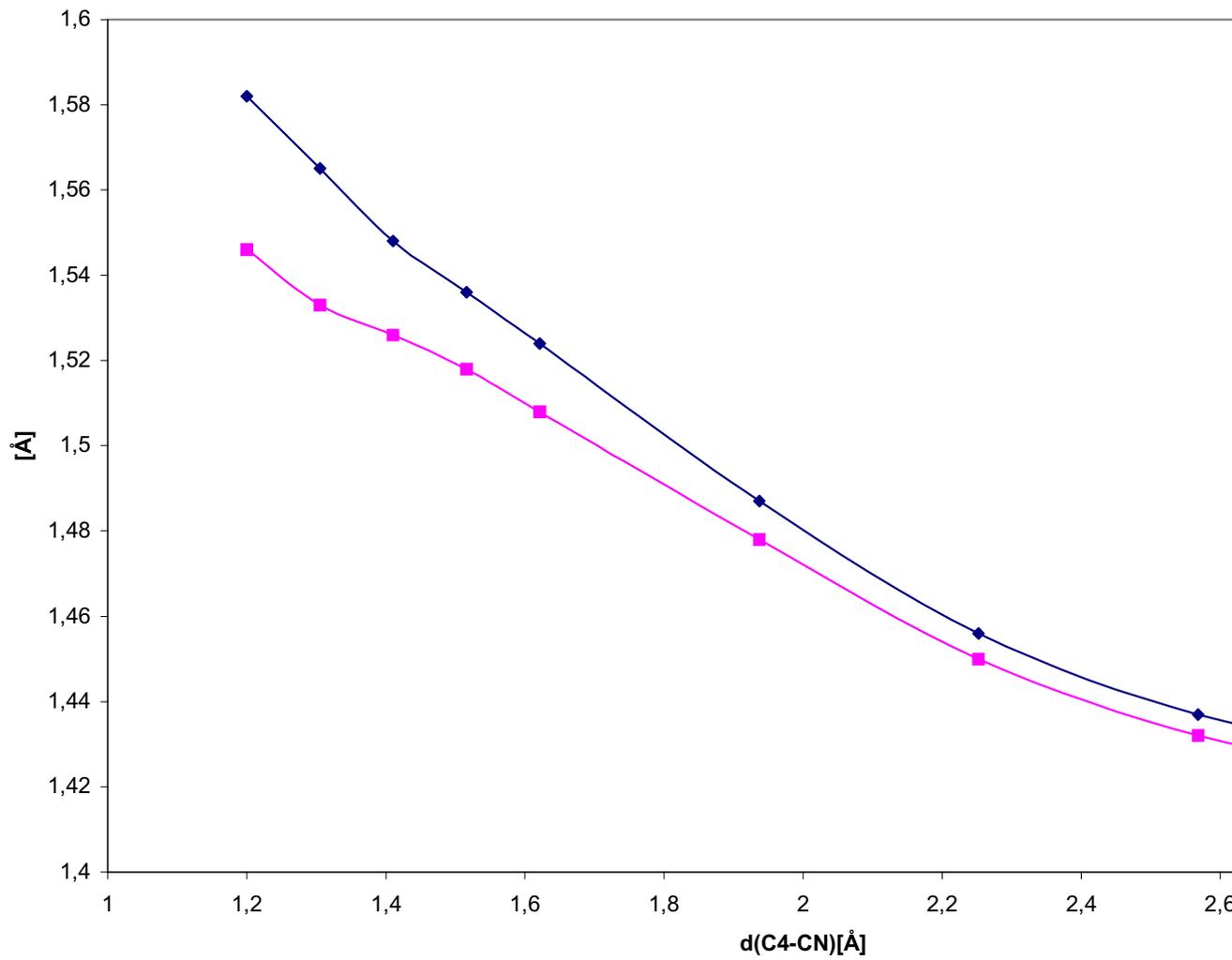


Abbildung 49: Abhängigkeit der Abstände $d(C4-C5)$ und $d(C4-C3)$ von $d(C4-CN)$ bei der Addition von CN an [

Die DFT-Suche nach einem Übergangszustand der Addition an Position C1 führte zu der in Abbildung 50 dargestellten Struktur. Das Kohlenstoffatom des CN⁻ hat vom Kohlenstoffatom 1 des Dienylringes einen wesentlich größeren Abstand als beim Übergangszustand aus der PM3/tm-Berechnung. Der Abstand beträgt im PM/tm-Verfahren $d(\text{C1-CN}) = 2.16 \text{ \AA}$, aus der Dichtefunktionalberechnung ergab sich ein Abstand von $d(\text{C1-CN}) = 4.446 \text{ \AA}$. Der Grund dafür liegt darin, daß die in der PM3/tm-Berechnung beobachtete Anlagerung von CN⁻ an die Carbonylgruppen in der DFT-Berechnung nicht stattfindet, soweit die DFT-Kurven berechnet werden konnten. Zu größeren Abständen hin konnte mit den verwendeten Basissätzen keine Konvergenz mehr erreicht werden. Abbildung 51 zeigt den entsprechenden DFT-Übergangszustand für die Addition in Position C4. Hier beträgt der Wert der Reaktionskoordinate $d(\text{C4-CN}) = 3.801 \text{ \AA}$, ein Übergangszustand für diesen Fall konnte mit PM3/tm nicht gefunden werden. Der Übergangszustand zur Abstraktion aus Position 1 aus der PM3/tm-Berechnung konnte durch eine Frequenzberechnung verifiziert werden. Die DFT-Übergangszustände wurden mit einem quasi-Newton-Verfahren bestimmt. Eine Frequenzberechnung gelang hier nicht, da die numerische Berechnung der Hessematrix nicht konvergierte. Die DFT-Übergangszustände sind nicht mit in den Potentialkurven in Abbildung 44 und Abbildung 45 dargestellt, da sie mit einem anderen größeren Basissatz (Fe.IV.3p, C.IV.1s, N.IV.1s, O.IV.1s, H.IV) berechnet worden sind.

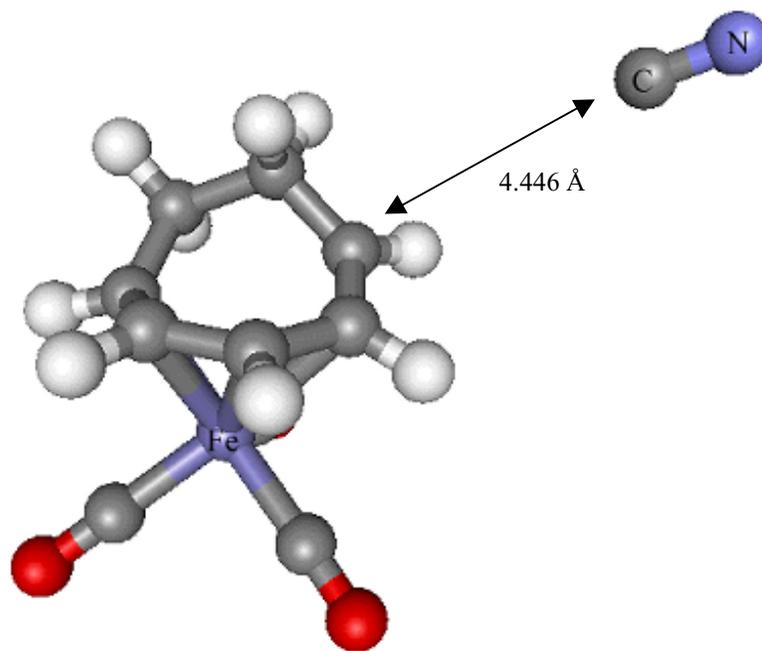


Abbildung 50: DFT-Übergangszustand zur Bildung des η^4 -Dienkomplexes

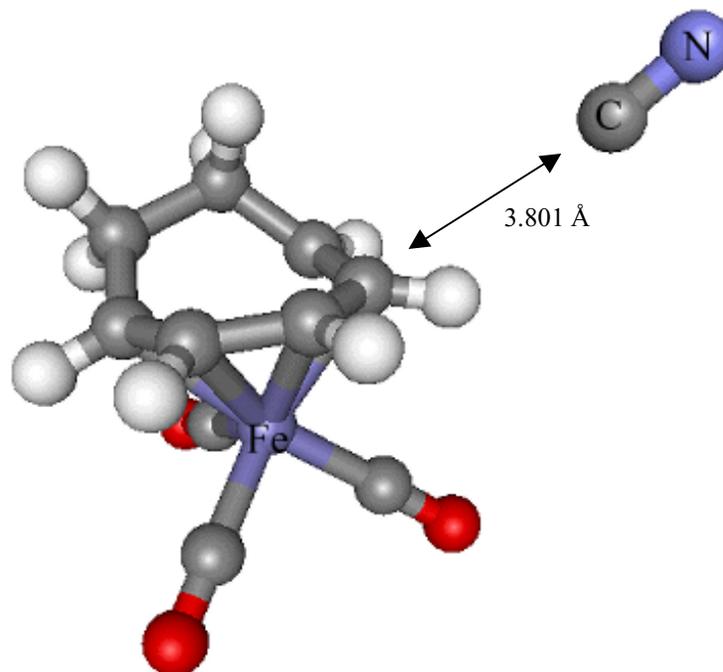


Abbildung 51: DFT-Übergangszustand zur Bildung des $\eta^{1,3}$ -Alkyl-Allyl-Komplexes

Die oben geführte Argumentation für das Unterschneiden der Kurve für Position C1 durch die Kurve für Position C4 wird durch die Struktur der lokalisierten Übergangszustände unterstützt. Aus ihren Strukturen erkennt man, daß für den Fall der Addition an Position C1 das Kohlenstoffatom C1 im Übergangszustand (Abbildung 50) schon aus dem π -System ausgelenkt ist, während sich das Atom C4 im Übergangszustand für den Fall Position C4 (Abbildung 51) noch in der Ebene befindet. Auch liegt der Übergangszustand für Position C4 bei einem kleineren Abstand.

5.5.3 Diskussion der Ergebnisse

Die dargestellten Ergebnisse zu den Reaktionswegen der Addition von CN^- an $[(\eta^5\text{-C}_7\text{H}_9)\text{Fe}(\text{CO})_3]^+$ lassen sich wie folgt zusammenfassen und interpretieren:

Die thermodynamischen Stabilitäten, wie sie sich aus den Standardbildungsenthalpien der Reaktionsprodukte aus den PM3/tm-Berechnungen ablesen lassen, geben der Addition an C2/C4 den Vorzug.

Die Addition von CN^- an Position C2/C4 in exo- Stellung ist kinetisch kontrolliert und damit zusätzlich gegenüber der Addition an C1/C5 bevorzugt. Aus Abbildung 38 und Abbildung 41 lassen sich PM3/tm-Aktivierungsbarrieren von etwa 80 kcal/mol für die Addition an C1 in

exo-Stellung und etwa 50 kcal/mol für die Addition an C4 in exo-Stellung ablesen. Die endo-Addition an C4 besitzt aufgrund der geringeren Stabilität des iso-Nitril-Zwischenproduktes (Abbildung 40) gegenüber dem Nitril-Zwischenprodukt (Abbildung 39) eine Aktivierungsbarriere von nur etwa 25 kcal/mol. Sie ist damit kinetisch gegenüber der exo-Addition bevorzugt. Die Addition an C1 in exo-Stellung (Abbildung 41) zeigt darüberhinaus einen endothermen Verlauf.

Die Berechnung der Reaktionsprodukte mit der Dichtefunktionaltheorie zeigt das Produkt der Addition an Position C1 als stabiler. Die DFT-Kurve der Abstraktion aus Position C1 verläuft bei Verwendung des kleineren Basissatzes, soweit wie sie abgetastet werden konnte, stets unterhalb der Kurve für die Abstraktion aus Position C4. Bei Verwendung des größeren Basissatzes unterschneidet jedoch die Kurve für Position C4 die Kurve für Position C1 bei etwa $d(\text{C-CN}) = 2.6 \text{ \AA}$, auch der entsprechende Übergangszustand für Position C4 liegt energetisch um $0.0067 \text{ Hartree} = 4.204 \text{ kcal/mol}$ niedriger als der Übergangszustand der Addition an Position C1, so daß diese Ergebnisse dafür sprechen, daß im Falle der Addition von CN^- an $[(\eta^5\text{-C}_7\text{H}_9)\text{Fe}(\text{CO})_3]^+$ der Angriff an Position C2/C4 wie oben erläutert kinetisch bevorzugt wird.

Insgesamt verlaufen die DFT-Kurven bei Verwendung des größeren Basissatzes flacher. Durch die größere räumliche Flexibilität der Basisfunktionen können die langreichweitigeren Anteile der Kräfte zwischen den Reaktanten besser beschrieben werden.

In diesem Kapitel konnten Aspekte der Additionsreaktionen beleuchtet werden, die dargestellten Aussagen sind modellhaft zu verstehen: Das tatsächliche Reaktionsverhalten wird von einer Vielzahl weiterer Parameter wie z.B. der Dielektrizität von Lösungsmitteln oder der Temperatur beeinflusst, die hier nicht mit einbezogen werden konnten. Weiterhin wurde nicht überprüft, inwieweit die dargestellten Abstraktionen reversibel sind, d.h. ob die Potentialkurven Hysterese zeigen. Die Potentialkurven der Dichtefunktionalberechnungen stellen die totale Bindungsenergie dar. Um quantitative Aussagen über Stabilitäten aus den DFT-Berechnungen zu erlangen, wäre es nötig, Nullpunktsschwingungs- sowie thermische Schwingungs- und Rotationsenergien mit einzubeziehen.

5.6 Substituierte Strukturen

In weiteren Berechnungen wurden die Einflüsse verschiedener Substituenten am organischen Liganden untersucht. So ist bekannt, daß die Selektivität bezüglich der nucleophilen Addition in entscheidendem Maße vom Substitutionsmuster abhängig sein kann [90]. Beispielsweise tritt bei dem in Abbildung 52 dargestellten Substitutionsmuster mit $R=Me$, $L=[P(OPh)_3]$ eine nucleophile Addition der „harten“ Nucleophile [92] $PhLi$ und $MeLi$ an Position C3 ein, wobei ^{13}C -NMR-Daten darauf hindeuten, daß das Kohlenstoffatom C3 hier die positivste Ladung im organischen Liganden trägt [90].

Im Rahmen der hier dargestellten Untersuchungen wurden verschiedene Strukturen mit dem in

Abbildung 52 dargestellten Substitutionsmuster berechnet, wobei auch eine Carbonylgruppe durch Trimethylphosphin, Trimethylphosphit, Triphenylphosphin und Triphenylphosphitgruppen an unterschiedlicher Stelle ersetzt wurde. Diese Substitutionsmuster lassen sich aus einem Tricarbonylkomplex des Eucarvons (Abbildung 53) durch Reduktion mit $LiAlH_4$ oder $LiCH_3$ und anschließender Zugabe von HBF_4 darstellen (s. Abbildung 54) [90]. Durch Umsetzung des Tricarbonyl-Eucarvon-Komplexes mit $P(OPh)_3$ kann der entsprechende Triphenylphosphinkomplex dargestellt werden. Die so erhaltenen Komplexe sind sehr interessant, da viele Naturstoffe das Kohlenstoffgerüst des Eucarvons besitzen, es jedoch bisher an Methoden für die regio- und stereoselektive Anbringung weiterer Substituenten mangelt.

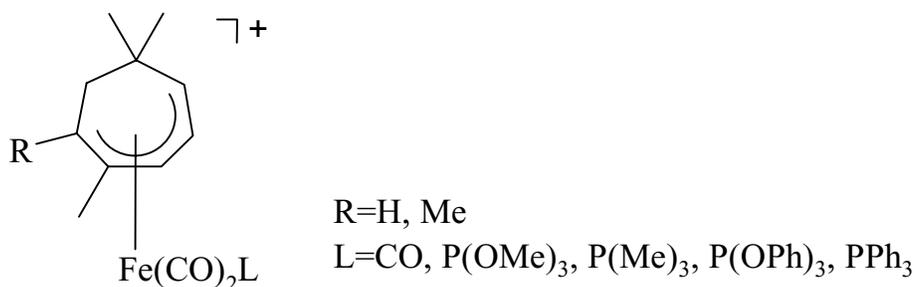


Abbildung 52: Substituierte kationische Dienylkomplexe

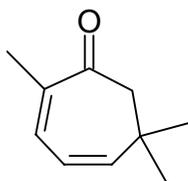


Abbildung 53: Eucarvon

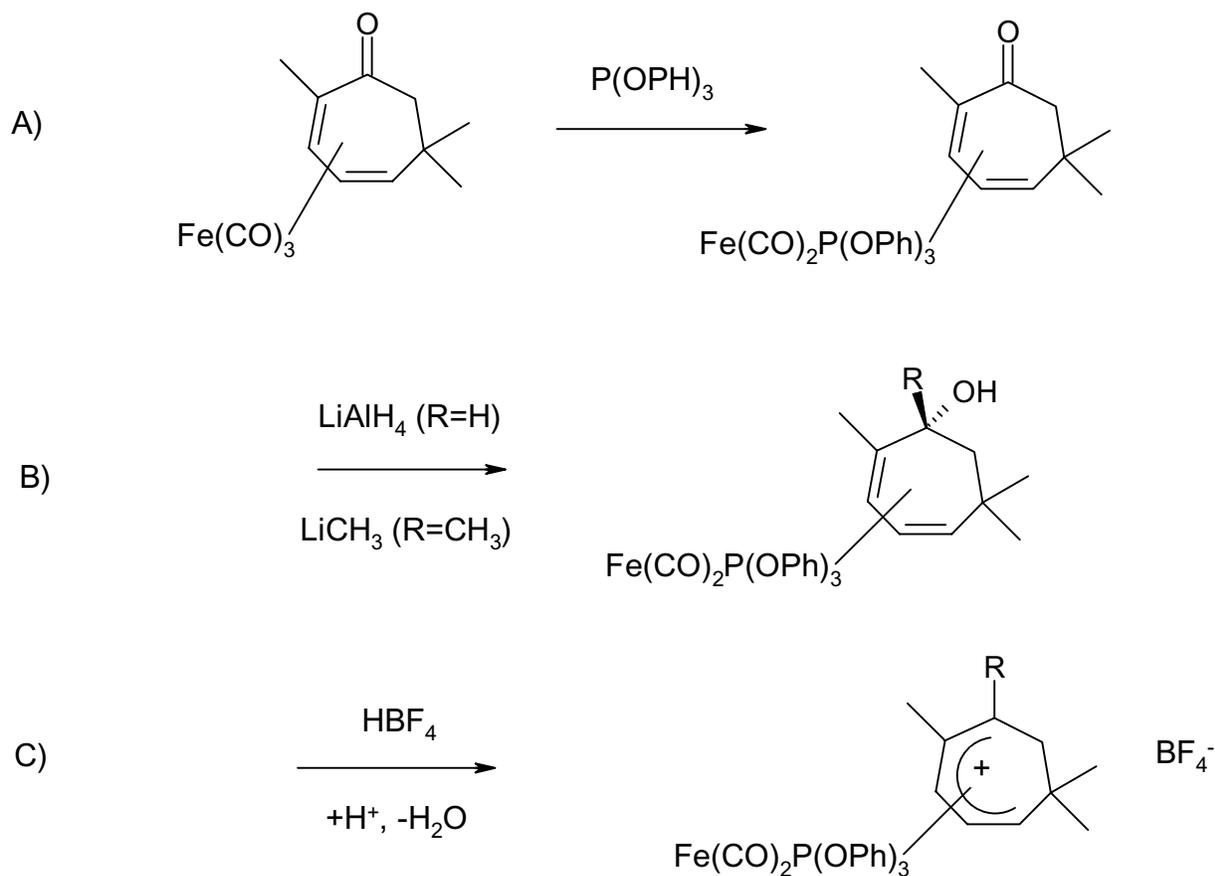


Abbildung 54: Darstellung substituierter Dienyl-Komplexe [90]

Bei den Untersuchungen wurden zunächst die Strukturen mit PM3/tm optimiert. Die sich daraus ergebenden Geometrien dienten als Startwerte für die anschließenden Dichtefunktionalberechnungen.

In Abbildung 58 bis Abbildung 64 sind die DFT-geometrieoptimierten Strukturen (VWN+BP86-Funktional, Basis Fe.IV.3p, C.II.1s, N.II.1s, H.II, O.II.1s, P.II.2p) dargestellt. Es ergibt sich aus den Berechnungen folgende strukturelle Besonderheit: Befinden sich an den Kohlenstoffatomen des π -Systems zwei Methylgruppen, so erscheint diejenige Struktur

bevorzugt, bei der der sp^3 -Kohlenstoff, der zwei Methylgruppen trägt, zur Ebene der π -Kohlenstoffe hingeneigt ist. Dies ist zum Beispiel in Abbildung 58 zu erkennen. Der zweifach methylierte sp^3 -Kohlenstoff befindet sich hier näher an der Ebene der fünf Kohlenstoffe des planaren Dienyl-Systems als der nicht methylierte sp^3 -Kohlenstoff. Befindet sich nur eine Methylgruppe am π -System, so ist der sp^3 -Kohlenstoff, der zwei Methylgruppen trägt, von der Ebene der π -Kohlenstoffe fortgeneigt (z.B. Abbildung 57). Dies hat sich herausgestellt, als versucht wurde, die jeweils andere Konformation als Startpunkt der Geometrieoptimierung anzusetzen. Diese Geometrien nahmen jeweils die hier beschriebenen und in den Abbildungen dargestellten Konformationen an. Eine Ausnahme ist in Abbildung 65 zu erkennen. Die hier dargestellte Struktur zeichnet sich weiterhin dadurch aus, daß die $P(OMe)_3$ -Gruppe in Richtung der sp^3 -Kohlenstoffe gedreht ist.

Als aussagekräftige Größen für relative Ladungsanalysen von Atomen mit gleichen Nachbaratomen haben sich die Voronoi-Ladungen erwiesen (s. Kapitel 5.2.1 und 5.2.2). Die Voronoi-Ladungen sind in Relation zueinander zu betrachten und nicht als absolute Werte zu verstehen. Auf dem Hintergrund ihrer in Kapitel 5.2.1 und 5.2.2 beschriebenen Eigenschaften können die Voronoi-Ladungen der methylierten Kohlenstoffatome nicht mit denen der nichtmethylierten Kohlenstoffatome verglichen werden, da sie sich durch ihre Nachbaratome voneinander unterscheiden. Dies führt zu einem künstlichen Ladungstransfer in Richtung des jeweils methylierten C-Atoms, ein Artefakt der Voronoi-Ladungsanalyse. Die Lokalität dieses Problems (s. Kapitel 5.2.2) erlaubt jedoch den Vergleich der jeweils nichtmethylierten Kohlenstoffe im π -System, die Problematik bei Voronoi-Ladungsanalysen ist sehr gut abschätzbar. In Abbildung 55 und Abbildung 56 sind die auf der Grundlage der DFT-Berechnungen an den substituierten Strukturen bestimmten Voronoi-Ladungen der π -Kohlenstoffatome dargestellt. Die Voronoi-Ladungen der methylierten Kohlenstoffanalyse sind eingeklammert, da sie nicht mit den nichtmethylierten verglichen werden dürfen. Ebenfalls aufgeführt sind die Voronoi-Ladungen zum unsubstituierten Komplex (Abbildung 27). Bei diesem ergibt sich das schon oben beschriebene Bild der positivsten C-Atome an Position C2 und C4. Bei den substituierten Strukturen zeigt sich die Bestätigung, daß das Kohlenstoffatom an Position 3 bei entsprechenden Substitutionsmustern (7, 7tpp, 7tpn, s. Abbildung 56) die größte positive Ladung trägt. Dies steht im Einklang mit bisherigen experimentellen Erfahrungen [90].

Die Ergebnisse dieses Abschnitts lassen sich in folgenden Aussagen zusammenfassen:

- Die dargestellten Substitutionsmuster wirken in Richtung positiver Ladung an C3, wenn $\text{P}(\text{OMe})_3$ den methylierten C-Atomen im π -System gegenübersteht (Substitutionsmuster 6,7). $\text{P}(\text{OPh})_3$ und $\text{P}(\text{Ph})_3$ als Ligand anstelle von $\text{P}(\text{OMe})_3$ verstärken den Effekt (Substitutionsmuster 7tpp bzw 7tppn). Stehen die Methylgruppen auf der gleichen Seite, so ist die positivste Ladung an C2 lokalisiert (Substitutionsmuster 5,8). Die stabilste Anordnung ist jeweils die erste.
- Steht $\text{P}(\text{OMe})_3$ nach hinten (Substitutionsmuster 9), so ergibt sich die positivste Ladung an C2.
- Bei drei CO-Liganden am Eisen tritt bei den untersuchten Substitutionsmustern keine Lokalisierung der positiven Ladung am Kohlenstoffatom 3 auf.

Die oben erwähnte nucleophile Addition an Position C3 läßt sich also in Übereinstimmung mit den ^{13}C -NMR-Daten [90] für „7tpp“ als ladungskontrollierte Addition verstehen, im berechneten Ladungsmuster der Strukturen „7“, „7tpp“ und „7tppn“ (Abbildung 56) läßt sich eine Lokalisierung positiver Ladung am Kohlenstoffatom an Position C3 erkennen.

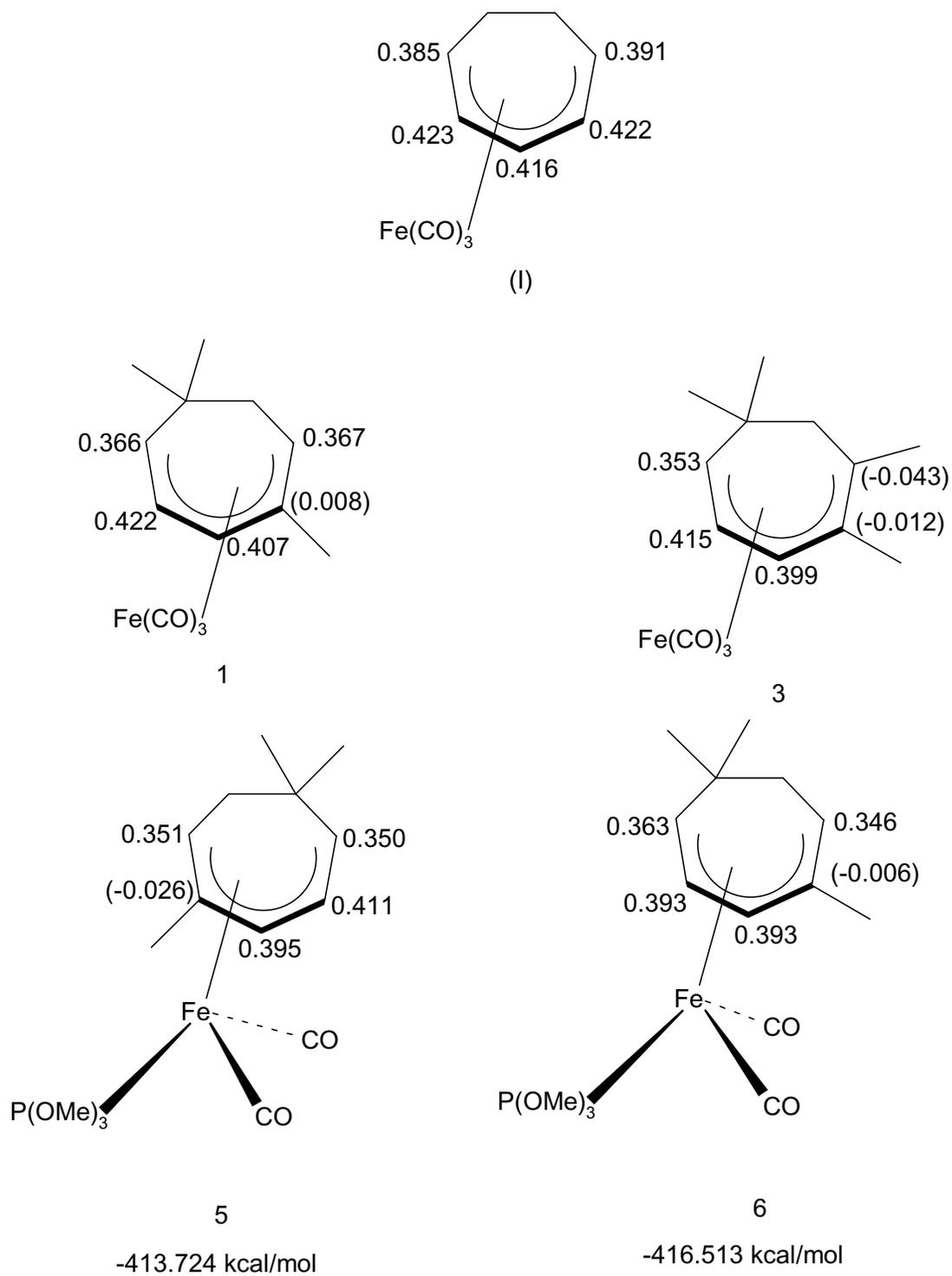
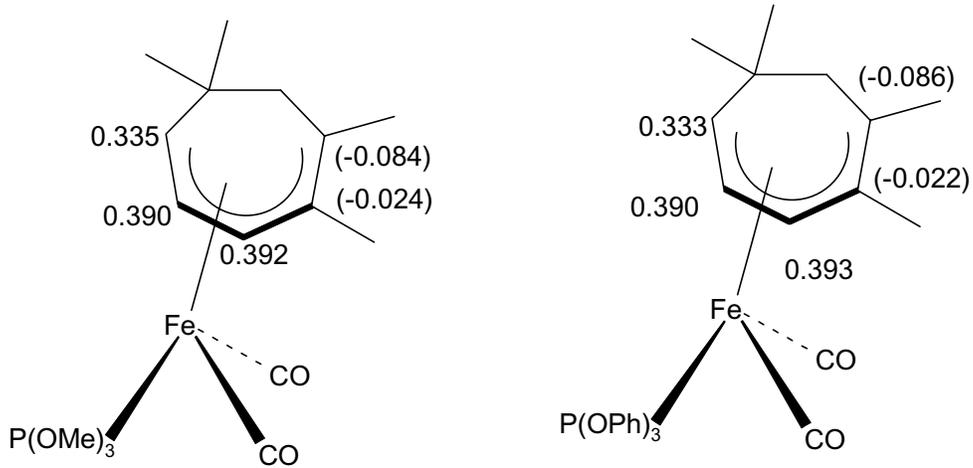


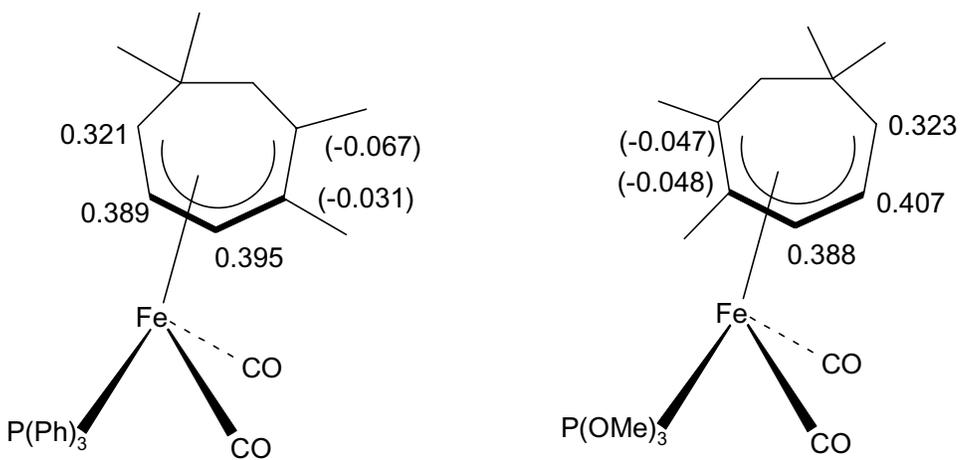
Abbildung 55 Voronoi Ladungen der substituierten Strukturen 1-6 sowie des unsubstituierten Komplexes (I). Bei Isomeren sind die PM3/tm-Standardbildungsenthalpien mit angegeben.



7

7tpp

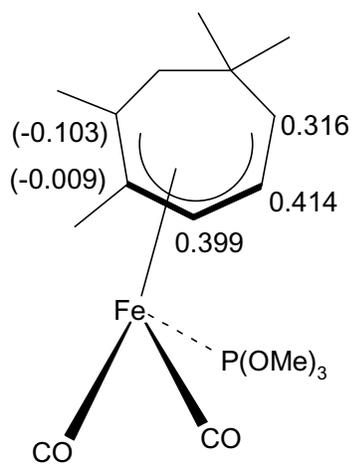
-426.191 kcal/mol



7tppn

8

-422.298 kcal/mol



9

Abbildung 56: Voronoi Ladungen der substituierten Strukturen 7-9. Bei Isomeren sind die Standardbildungsenthalpien aus PM3/tm mit angegeben.

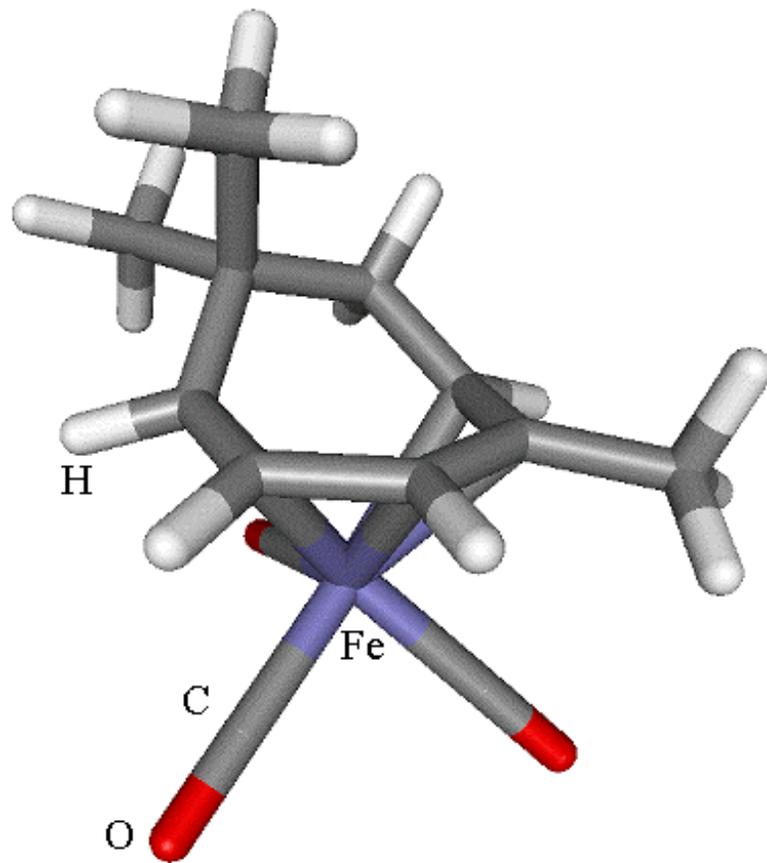


Abbildung 57 : Substitutionsmuster 1

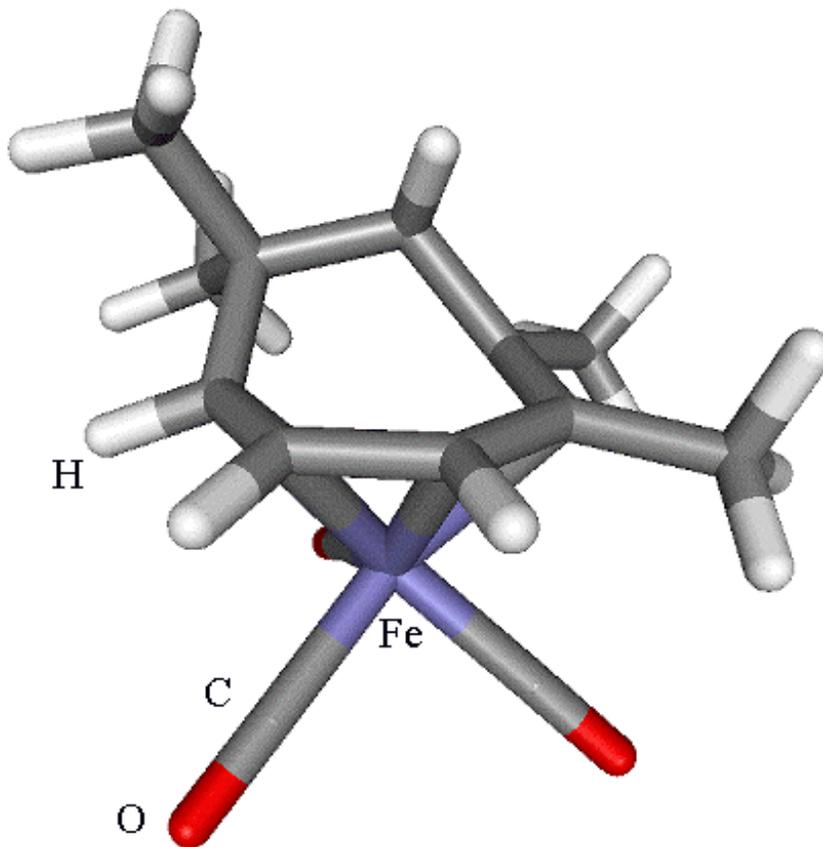


Abbildung 58: Substitutionsmuster 3

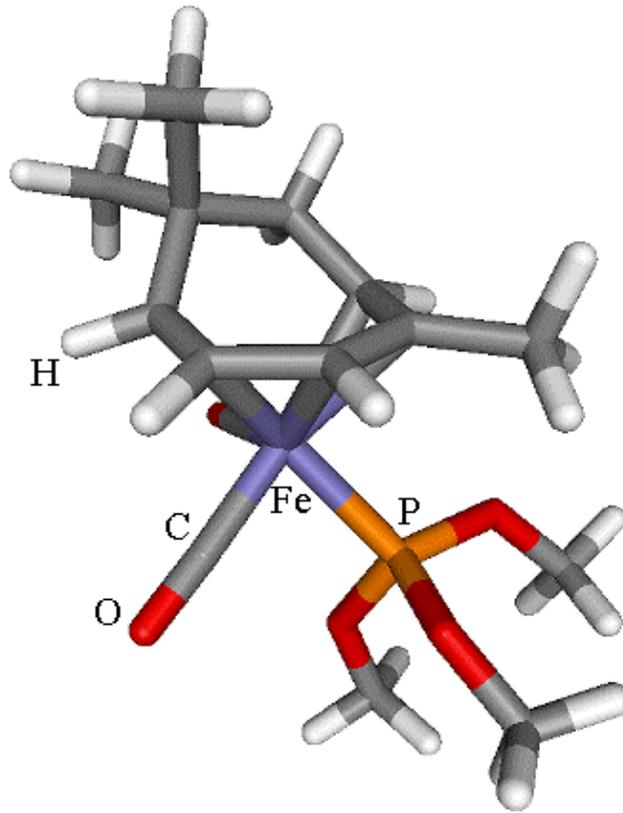


Abbildung 59: Substitutionsmuster 5

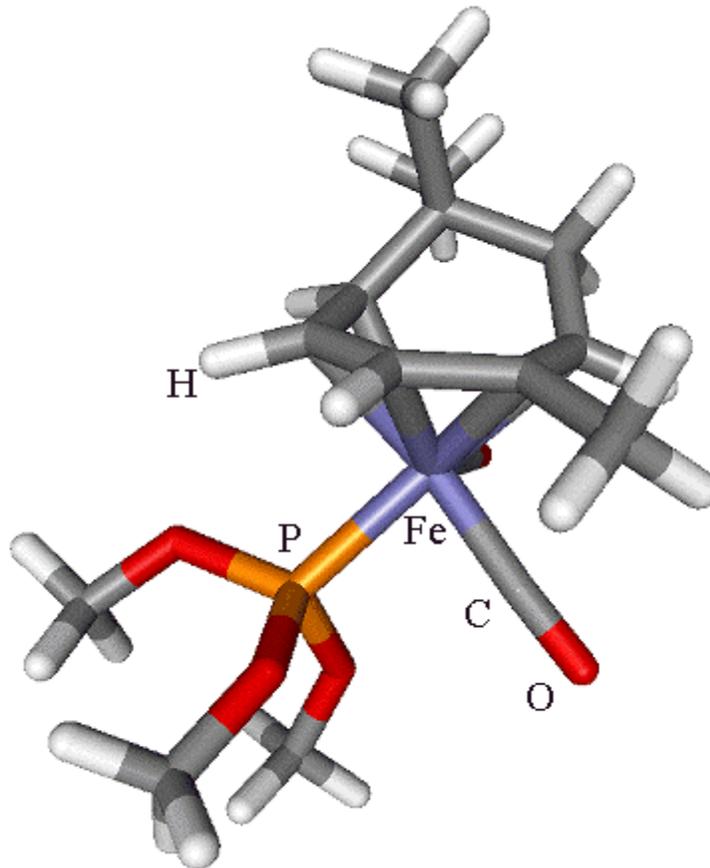


Abbildung 60: Substitutionsmuster 6

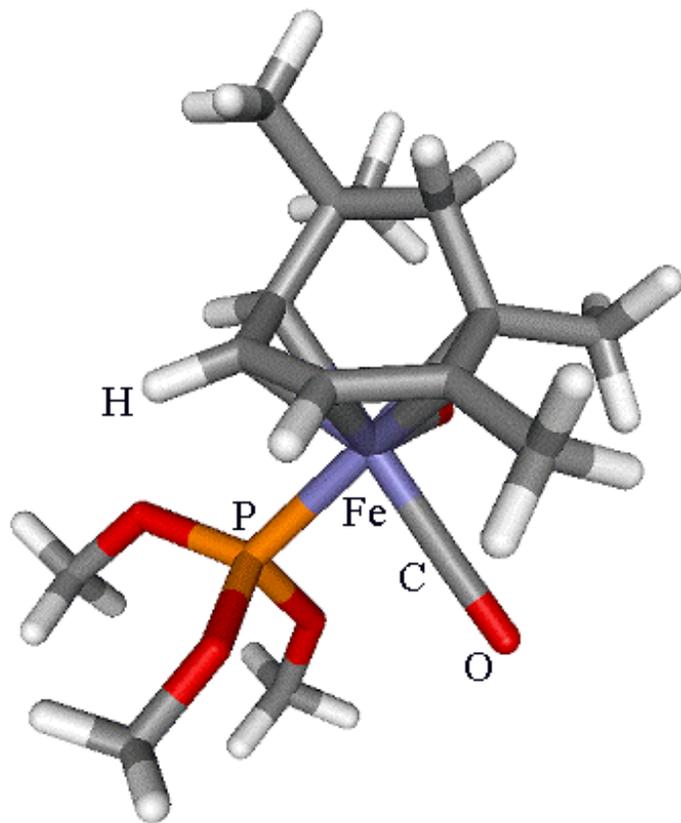


Abbildung 61: Substitutionsmuster 7

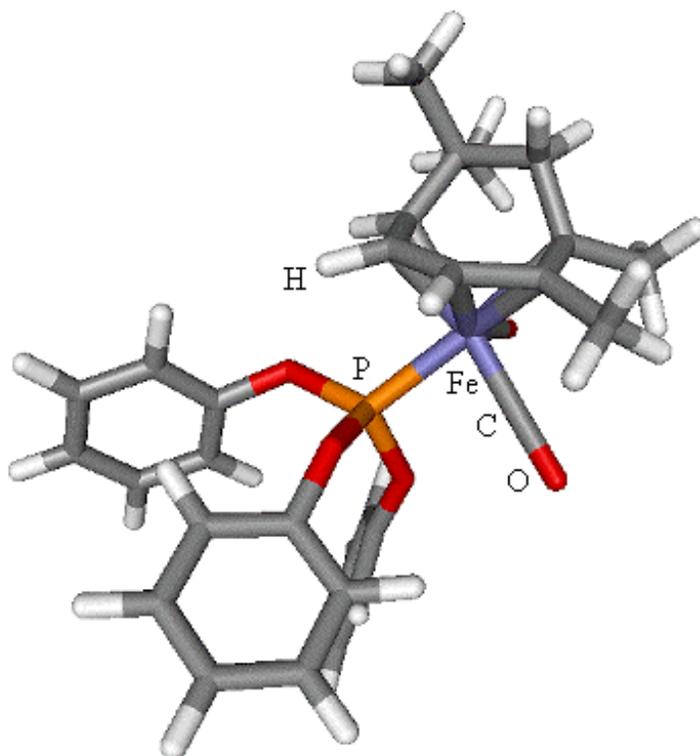


Abbildung 62: Substitutionsmuster 7tpp

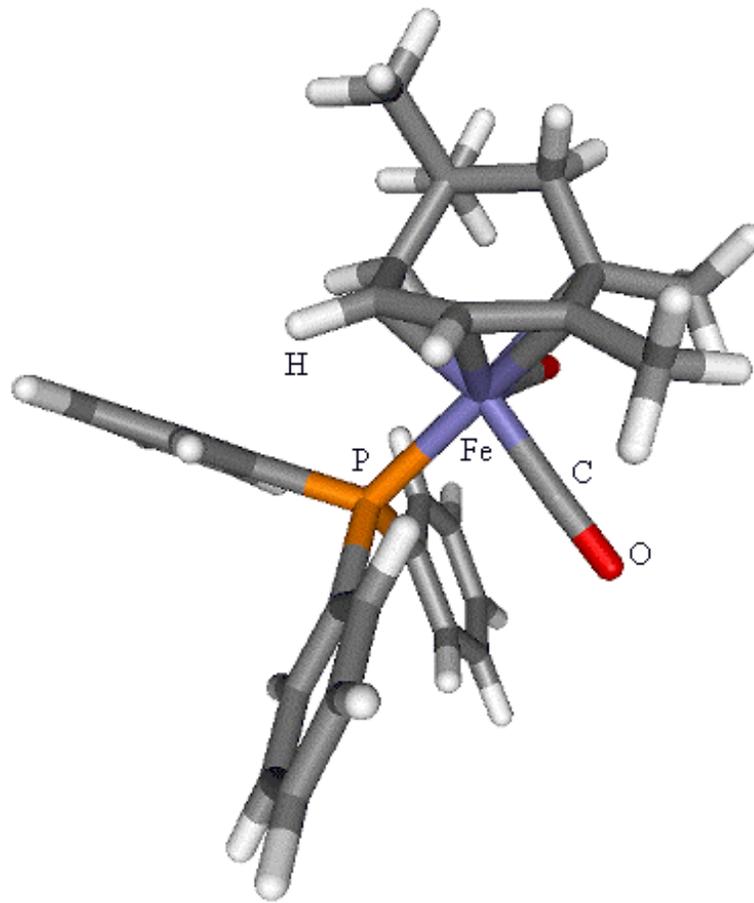


Abbildung 63: Substitutionsmuster 7tpn

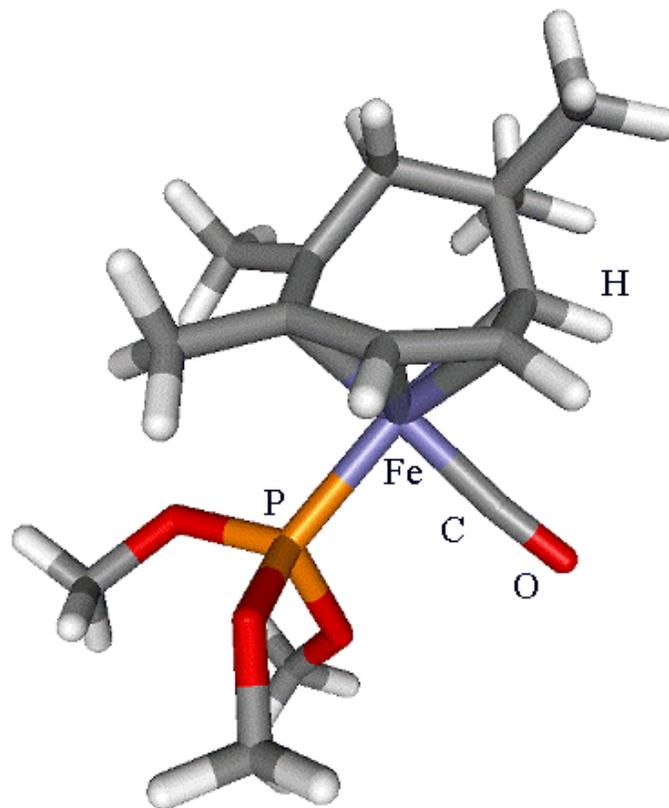


Abbildung 64: Substitutionsmuster 8

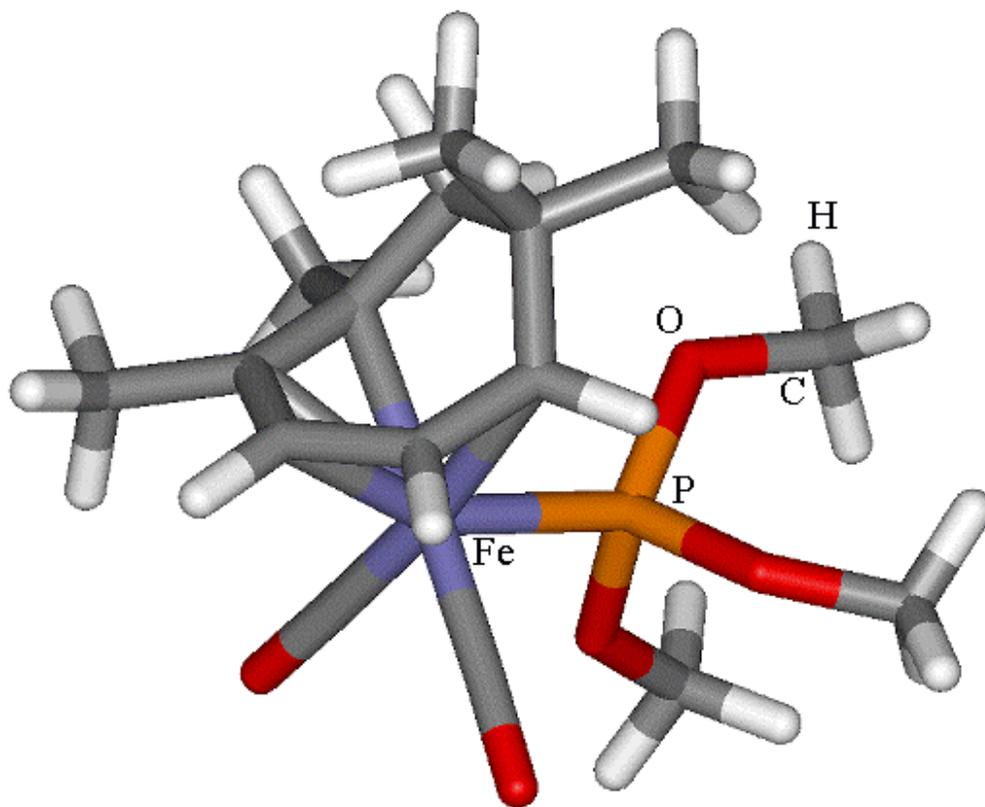


Abbildung 65: Substitutionsmuster 9

6 Deutung experimenteller Daten: Vicinale NMR-Kopplungskonstanten in 1,2-Distannylcycloalkanen

Eine moderne Strukturaufklärung bedient sich neben der Anwendung von Röntgenstreuung auch spektroskopischer Verfahren wie z.B. der NMR-Spektroskopie. Die Strukturabhängigkeit verschiedener NMR-Parameter gestattet die direkte Interpretation gemessener Größen aus ihrer Struktur bzw. umgekehrt Aussagen über die Struktur aus gemessenen Parametern.

Molecular Modelling und die Methoden der theoretischen Chemie können ein Bindeglied zwischen Strukturaussage und gemessenen NMR-Parametern darstellen. Im speziellen hängt die vicinale 3J -Kopplungskonstante (Spin-Spin-Wechselwirkung über 3 Bindungen hinweg) von Parametern ab, die direkt über das Molecular Modelling zugänglich sind:

- Diederwinkel zwischen den betreffenden Bindungen
- Bindungslänge der zentralen Bindung
- Valenzwinkel
- Elektronegativität der Substituenten an den terminalen Stellen des betrachteten Strukturfragmentes

Charakteristisch für die vicinale Kopplungskonstante 3J ist die zuerst von Karplus und Conroy beschriebene Abhängigkeit der vicinalen Kopplungskonstanten vom Torsionswinkel Φ [101]:

$$^3J = A + B \cos(\Phi) + C \cos(2\Phi)$$

Der Winkel Φ ist direkt über Geometrieoptimierungen zugänglich, so daß die Interpretation gemessener 3J -Werte damit möglich ist. Es kann so der Verlauf gemessener Werte $^3J(\text{Sn}, \text{Sn})$ über eine Kohlenstoffbindung hinweg für verschiedene Größen von Kohlenstoffringen (Abbildung 66), in die die C-C-Bindung eingebaut ist, unter Hinzuziehung berechneter Diederwinkel anhand der Karplus-Kurve interpretiert werden [102]. Es wurden PM3 und DFT-Geometrieoptimierungen durchgeführt. Die DFT-Berechnungen wurden mit den großen Basissätzen O.IV.1s, C.IV.1s, Sn.IV.4p und H.IV unter Berücksichtigung skalar relativistischer Effekte durchgeführt. Als Funktional wurde VWN+BP86 verwendet. In Tabelle 17 sind die mit PM3 und der Dichtefunktionaltheorie berechneten Diederwinkel

aufgeführt. In Abbildung 67 sind die gemessenen $[102] \ ^3J(\text{Sn},\text{Sn})$ -Werte gegen die berechneten Diederwinkel aufgetragen. Es ist eine sehr gute Übereinstimmung der berechneten Torsionswinkel aus beiden Berechnungsmethoden zu erkennen.

Es zeigt sich insbesondere, daß der relativ große $\ ^3J(\text{Sn},\text{Sn})$ -Wert für den 5-Ring aus dem relativ kleinen Diederwinkel von 37° (PM3/tm) bzw. 39.5° (DFT) im Vergleich mit den anderen Ringgrößen aus dem Karplus-Verhalten heraus erklärt werden kann. Abbildung 68 bis Abbildung 71 zeigt die berechneten Strukturen aus den PM3-Berechnungen, die DFT-Strukturen unterscheiden sich in der grafischen Darstellung nicht von diesen.

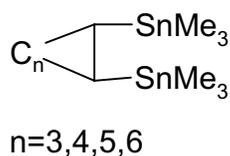


Abbildung 66: 1,2-Distannylcycloalkane

Ringgröße	Torsionswinkel PM3 [°]	Torsionswinkel DFT [°]	$\ ^3J(\text{Sn},\text{Sn})$ [102]
5	37.16	39.50	289
6	59.18	59.10	159
7	75.56	75.00	52
8	74.94	73.73	107

Tabelle 17: Berechnete Torsionswinkel Sn-C-C-Sn aus PM3- und DFT-Berechnungen

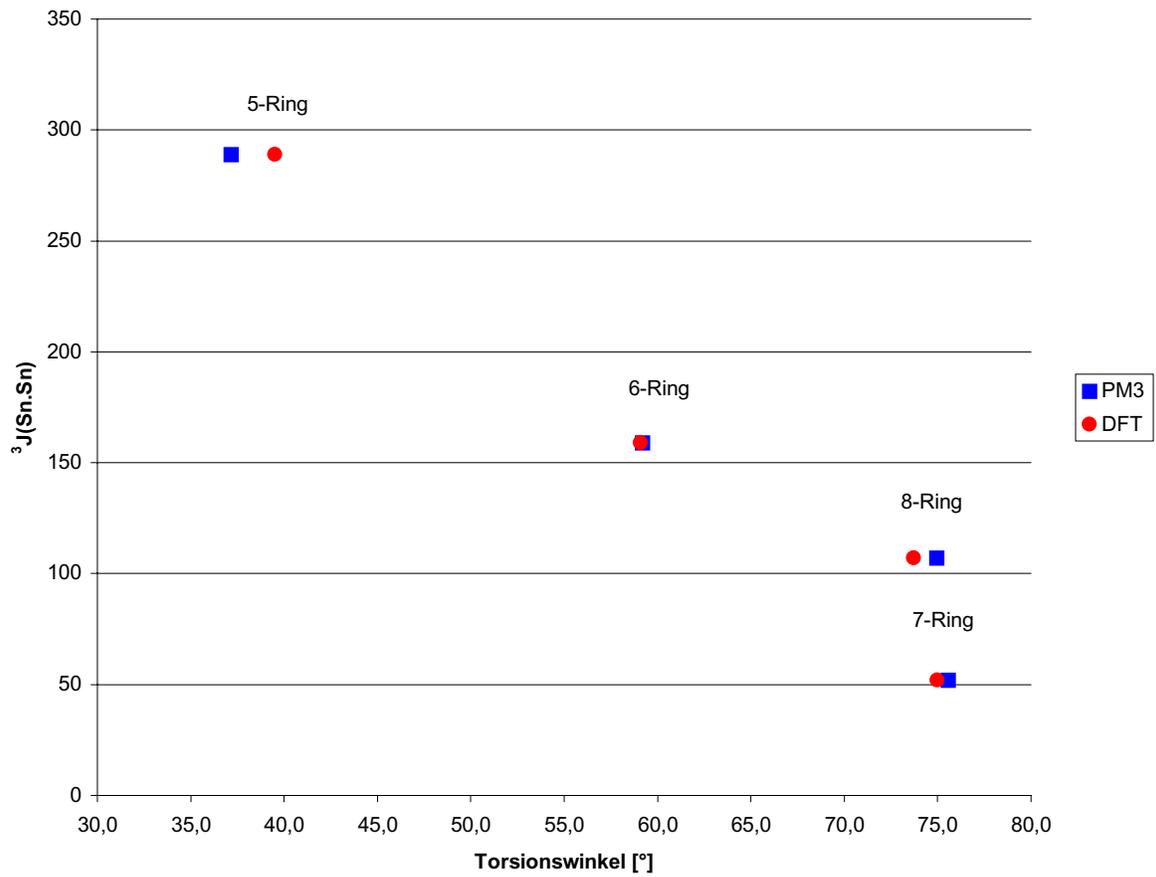


Abbildung 67: Abhängigkeit der $^3J(\text{Sn}, \text{Sn})$ -Kopplungen vom Diederwinkel

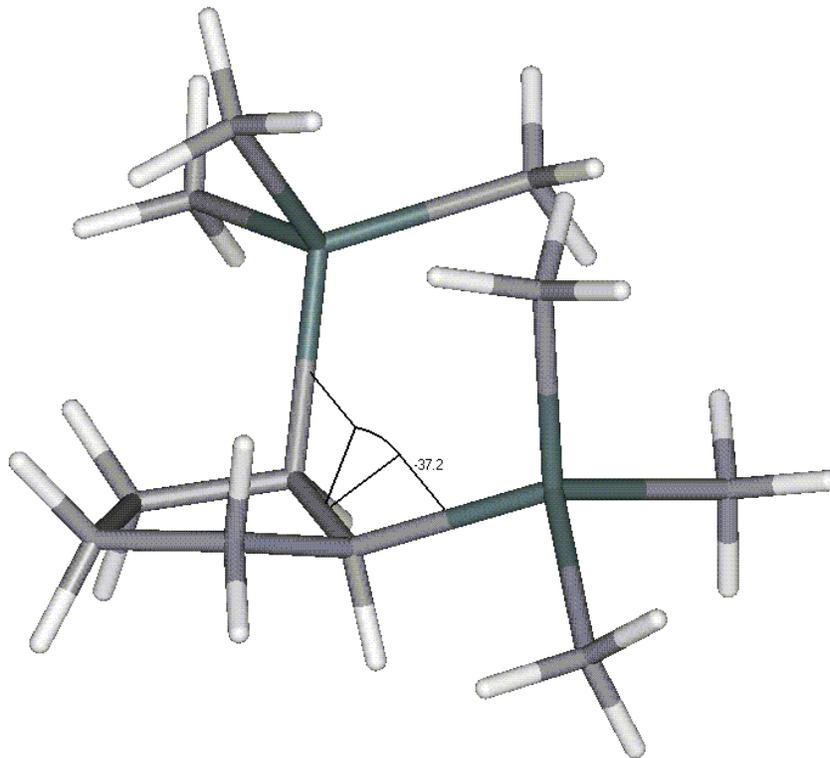


Abbildung 68: PM3-Struktur des 5-Ringes

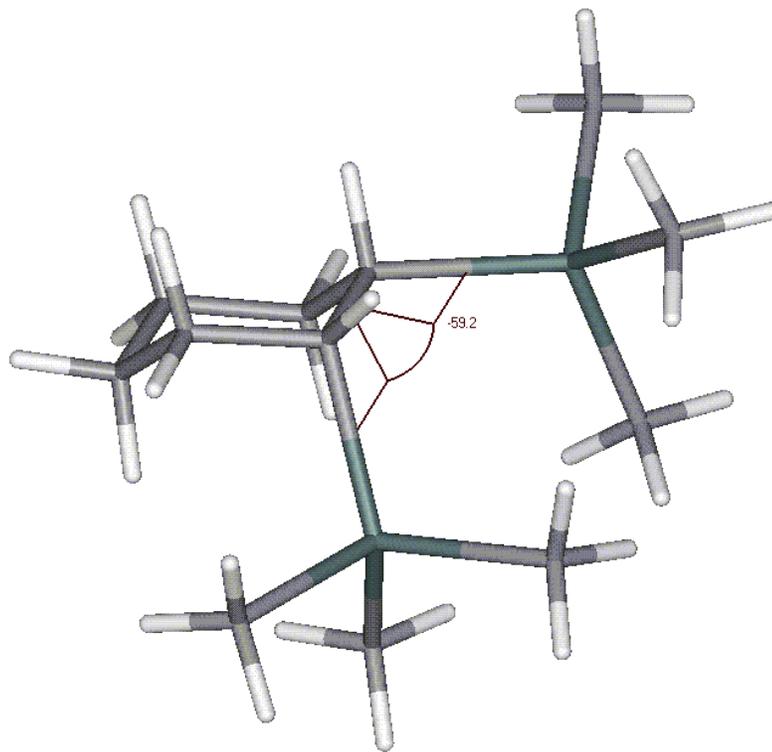


Abbildung 69: PM3 -Struktur des 6-Ringes

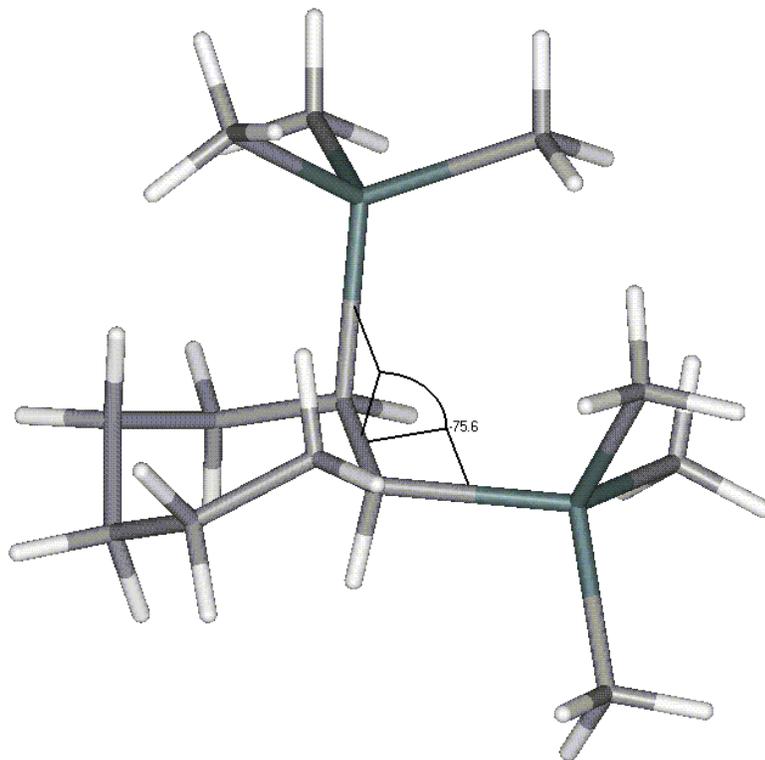


Abbildung 70: PM3 -Struktur des 7-Ringes

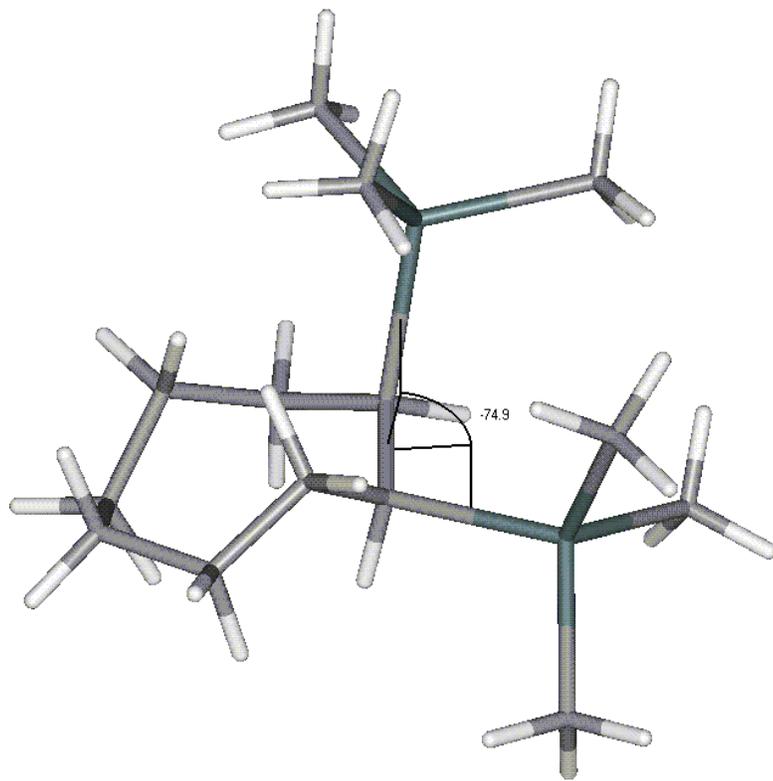


Abbildung 71: PM3 -Struktur des 8-Ringes

7 Stabilitäten von Zinn-Silicium-Verbindungen

Die Untersuchung von Zinn-Silicium-Verbindungen als Vorstufen für polymere Species stand im Mittelpunkt der Untersuchungen von Dr. F. Uhlig [103]. Es wurden von Uhlig und Mitarbeitern Bis(stannyl)silane des Typs $R_3Sn-SiR'_2-SnR_3$ und $R_2HSn-SiR'_2-SnHR_2$ synthetisiert und untersucht. Die Reaktion von $R_3Sn-SiR'_2-SnR_3$ mit einer katalytischen Menge von $Pd(Ph_3)_4$ führte zu einer unerwarteten Reaktion zu Silyldistannanen $R_3Sn-SnR_2-SiR'_2$ (Abbildung 72). Diese Verbindungen gehen mit Alkinen Additionsreaktionen ein. Die Umlagerungen ist nur bei kleineren Substituenten am Siliciumatom beobachtbar. Sterisch anspruchsvolle Substituenten wie z.B. ^tButhyl am Silicium verhindern die Umlagerungsreaktion. Im Rahmen dieser Untersuchungen stellt sich also die Frage nach den relativen Stabilitäten der Sn-Sn-Si und der Sn-Si-Sn-Kette.

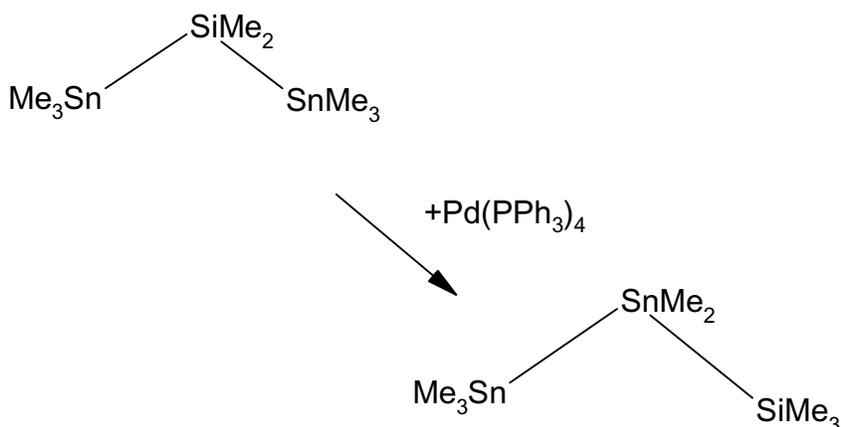


Abbildung 72: Umlagerung der Sn-Si-Sn zur Sn-Sn-Si-Kette, $R = R' = \text{Methyl}$ [103]

Es wurden sowohl PM3- als auch Dichtefunktionalberechnungen mit $R=R'=\text{Methyl}$ durchgeführt. Die optimierten Strukturen sind in Abbildung 73 dargestellt. Es ergaben sich die in Tabelle 18 aufgeführten Daten für die Standardbildungsenthalpie aus der PM3-Berechnung und für die totalen Bindungsenergien aus den DFT-Berechnungen. Bei den DFT-Berechnungen wurden die Basissätze Sn.IV.4d, Si.IV.2p, C.IV.1s und H.IV verwendet. Als Funktional wurde VWN+BP86 eingesetzt. Skalar-relativistische Effekte wurden mit berücksichtigt (s. Kapitel 2.2.4).

Bei beiden Verfahren stellt sich das System mit der Sn-Sn-Bindung als stabiler dar, was im Einklang mit dem Experiment steht.

	$E_{tot}(DFT)$ [kcal/mol]	$\Delta H_f^0(PM3)$ [kcal/mol]
Sn-Sn-Si:	-3880.56	-54.205
Sn-Si-Sn:	-3863.95	-43.895

Tabelle 18: Stabilitäten der Zinn-Silicium-Ketten

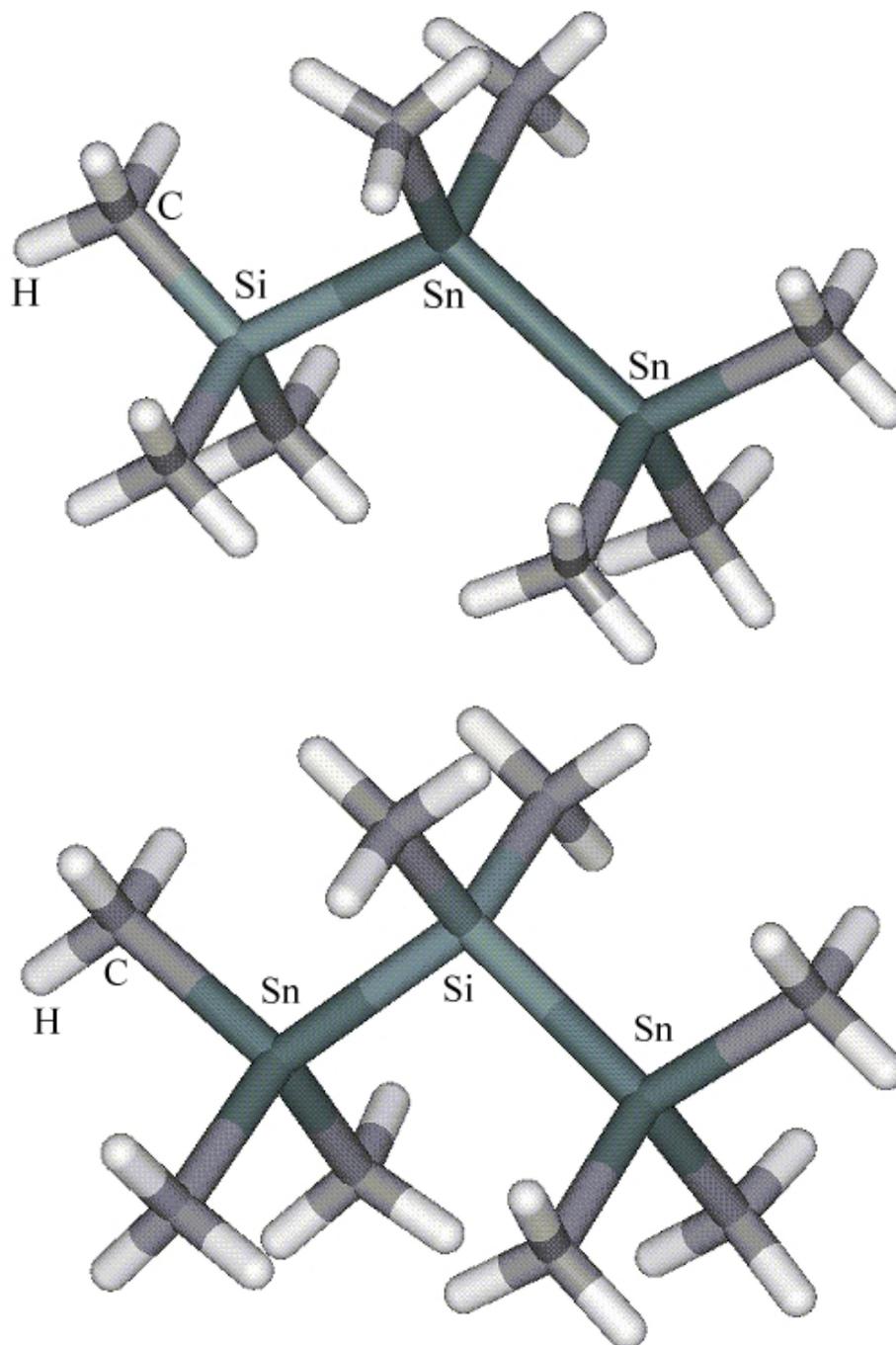


Abbildung 73: Strukturen der Zinn-Silicium-Ketten. Oben: Sn-Sn-Si. Unten: Sn-Si-Sn.

In ähnlichem Zusammenhang werden von Uhlig und Mitarbeitern cyclische Stannylsilane als Ausgangsverbindungen für ringöffnende Polymerisationsreaktionen untersucht [104]. Es wurden im Rahmen dieser Arbeit Strukturen und Stabilitäten cyclischer Stannylsilanen der Ringgrößen 3 bis 7 mit jeweils einem und zwei benachbarten Zinnatomen mit PM3 berechnet. Die Standardbildungsenthalpien aus den PM3-Berechnungen sind in Abbildung 74 dargestellt. Man erkennt größte thermodynamische Stabilität bei einer Ringgröße von 5 sowohl für den Siliciumring mit einem als auch für den Siliciumring mit zwei Zinntomen, der Einbau eines zweiten Zinnatoms bringt einen Stabilitätsverlust mit sich, dieser ist am kleinsten für Ringe der Größe 6. Dies wird in Abbildung 75 deutlich, wo die Differenz der in Abbildung 74 dargestellten Datenreihen dargestellt ist. Die PM3-Geometrien sind in Abbildung 76 dargestellt.

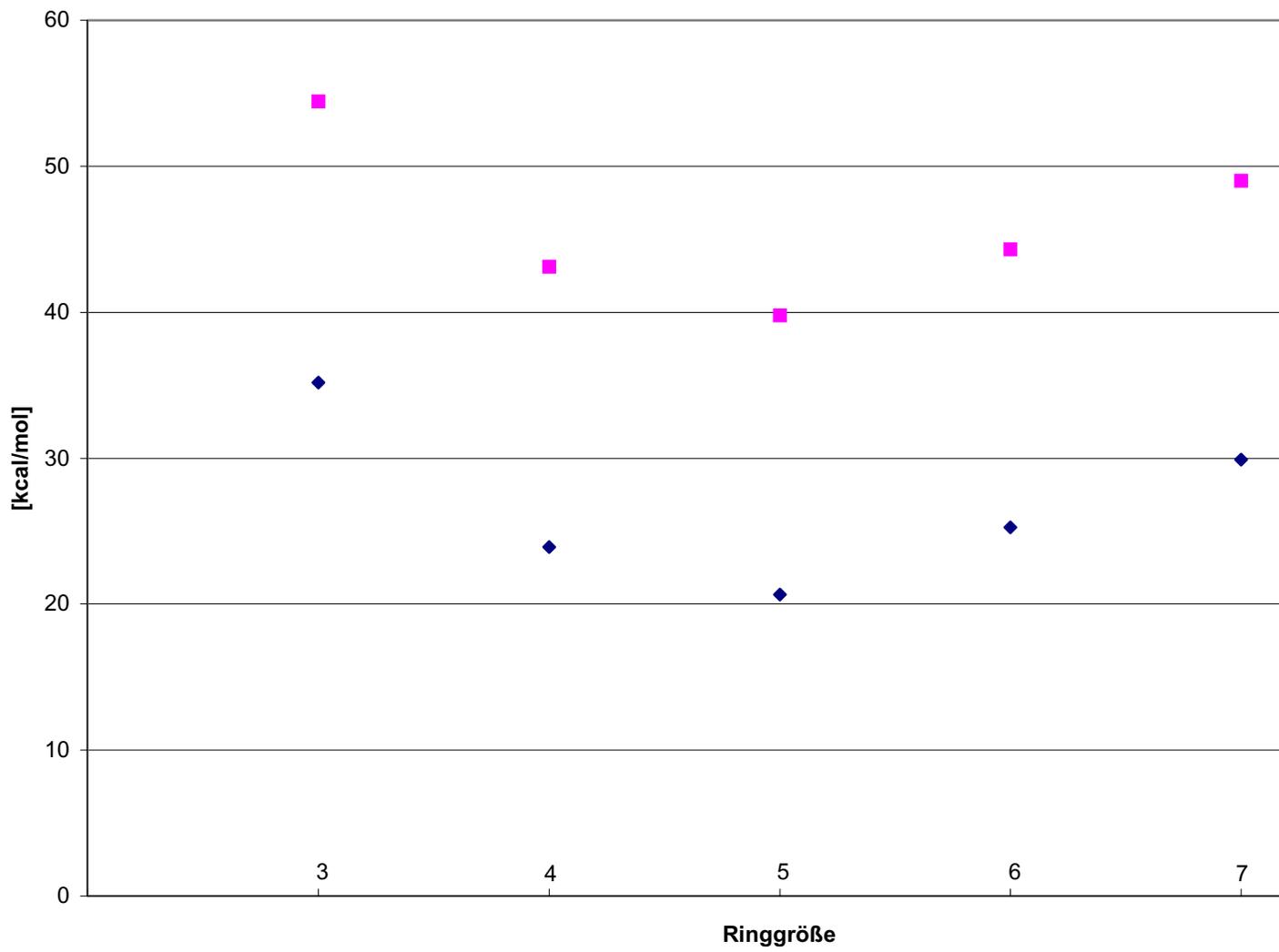


Abbildung 74: PM3-Standardbildungsenthalpien cyclischer Stannylsilane mit einem und zwei benachb

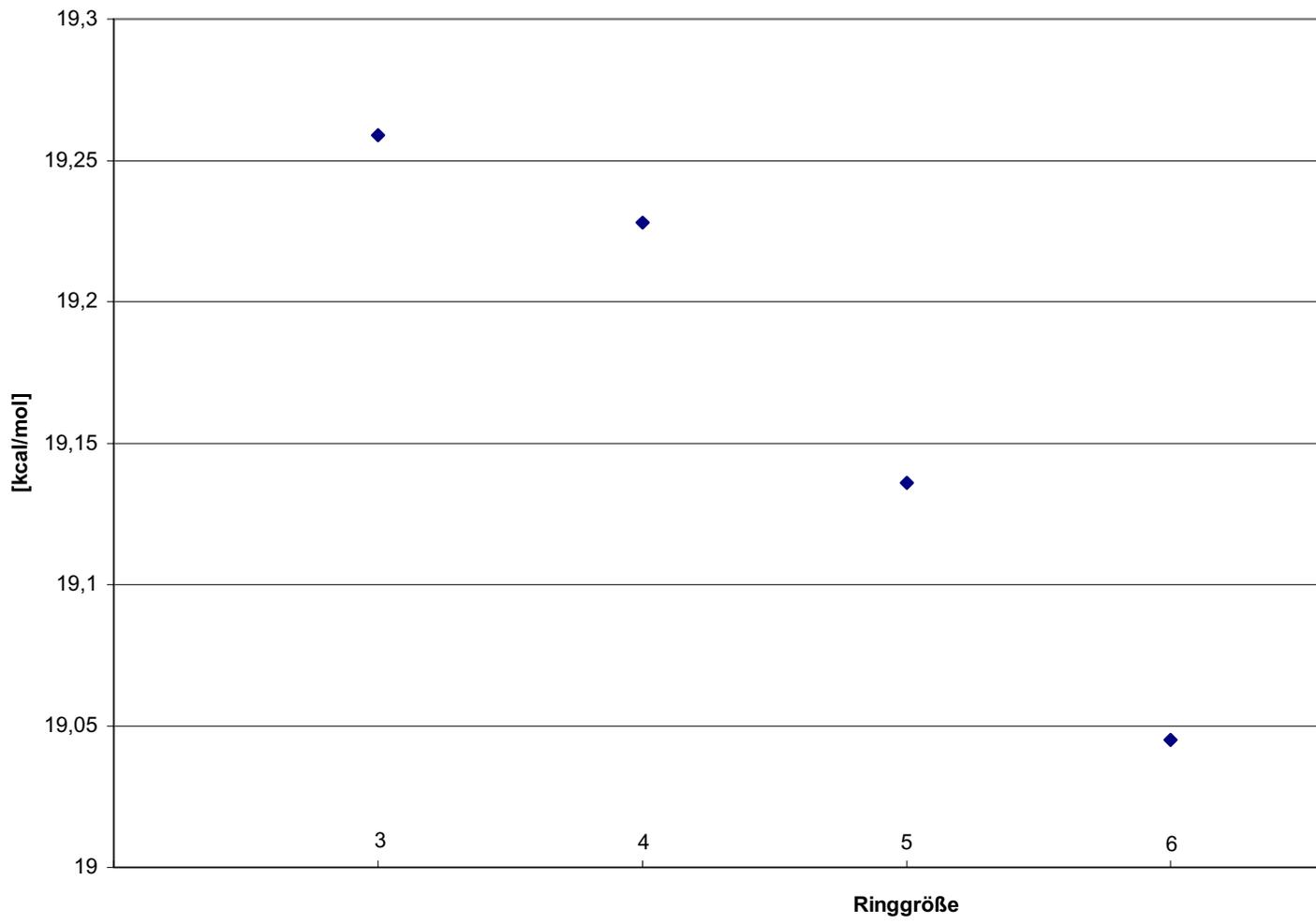


Abbildung 75: Differenz der PM3-Standardbildungsenthalpien cyclischer Stannylsilane mit einem und zwei be

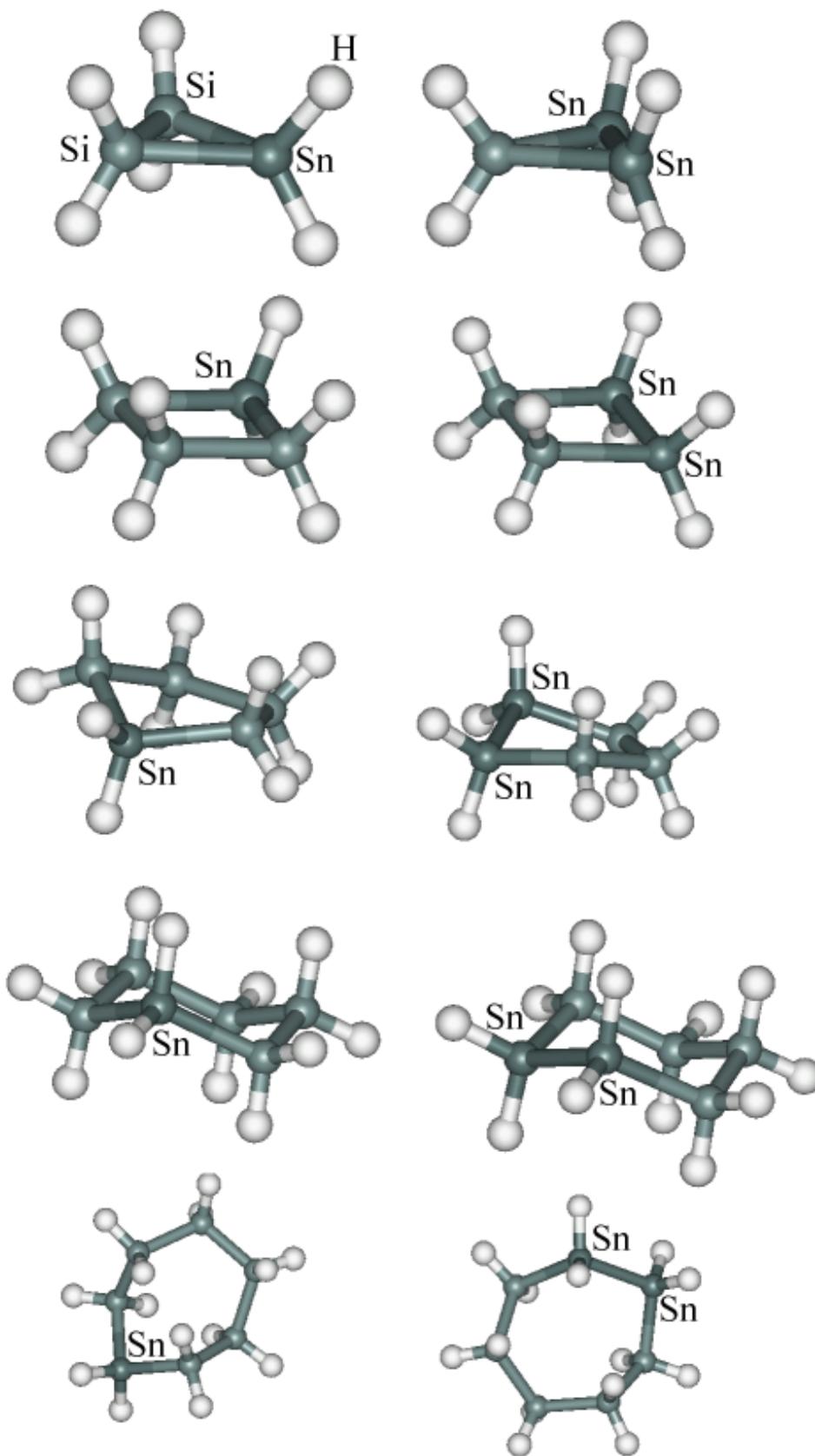


Abbildung 76: PM3-Geometrien cyclischer Stannylsilane mit einem (linke Spalte) und zwei (rechte Spalte) Zinnatomen im Ring

8 Simulated Annealing - Anpassung von Kraftkonstanten

8.1 Problem der Interpretation von Schwingungsspektren

Die Interpretation von Schwingungsspektren stellt heute ein Standardwerkzeug zur Strukturaufklärung und zur Untersuchung von Bindungsverhältnissen in Molekülen und Festkörpern dar. Um aus den gemessenen Infrarot- und Ramanspektren Informationen über Bindungen in den betrachteten Molekülen zu gewinnen, ist es unerlässlich, sich ein genaues Bild des Schwingungsgeschehens zu machen. Dabei werden Molekülnormalschwingungen im Rahmen der Normalkoordinatenanalyse aus vorgegebenen Strukturvorschlägen und quantenmechanisch berechneten oder katalogisierten Kraftkonstantensätzen bestimmt und mit den experimentellen Werten verglichen. Bei einer genügenden Übereinstimmung des so berechneten Schwingungsspektrums lassen sich auf diese Art und Weise Aussagen über die Struktur der untersuchten Verbindung machen. Aus den harmonischen Kraftkonstanten können Aussagen über die Stärken der Bindungen in den Molekülen gemacht werden.

Die Theorie der Normalkoordinatenanalyse ist an anderer Stelle bereits ausführlich behandelt worden z.B. [105], an dieser Stelle soll eine kurze Darstellung der Problematik genügen.

Besteht ein Molekül aus N Atomen, so ergeben sich für seine Normalschwingungen $3N-6$ bzw. für lineare Moleküle $3N-5$ interne Freiheitsgrade, entsprechend der Anzahl der verallgemeinerten Koordinaten q_i . Für kleine Auslenkungen der Kerne aus ihren Gleichgewichtslagen läßt sich die potentielle Energie in eine Taylorreihe entwickeln:

$$V = V_0 + \sum_i \left(\frac{\partial V}{\partial q_i} \right) \Big|_0 dq_i + \frac{1}{2} \sum_{ij} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right) \Big|_0 dq_i dq_j + \dots$$

V_0 ist die potentielle Energie im Ruhezustand, die man $= 0$ setzen kann. Weiterhin gilt im Energieminimum $\left(\frac{\partial V}{\partial q_i} \right) \Big|_0 = 0$. In der harmonischen Näherung vernachlässigt man alle Glieder der Entwicklung oberhalb des quadratischen Terms, so daß man schließlich für die potentielle Energie erhält:

$$V = \frac{1}{2} \sum_{ij} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right) |_0 dq_i dq_j$$

Als verallgemeinerte Koordinaten q_i werden in der Regel interne Molekülkoordinaten R_i (Bindungslängen, Bindungswinkel, Torsionswinkel usw.) verwendet. Die Größen

$f_{ij} = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial R_i \partial R_j} \right) |_0$ sind die Elemente der Kraftkonstantenmatrix F_R in der Basis der internen

Koordinaten. Aus der Kenntnis der Kraftkonstanten ergeben sich über die Lösung der Bewegungsgleichungen die Auslenkungen und Frequenzen der Normalschwingungen des Moleküls.

Die Normalkoordinatenanalysen werden mit dem ursprünglich von T. Shimanouchi entwickelten [106] und danach mehrfach modifizierten Programm NORKO [107] [108] [109] [110] durchgeführt.

Bei der Normalkoordinatenanalyse kann man bei einer vorgegebenen Molekülstruktur über die Variation der Kraftkonstanten bis zur Übereinstimmung der berechneten mit den gemessenen Schwingungsspektren die im Molekül wirksamen Kraftkonstanten bestimmen. Hierbei steht man im allgemeinen vor dem Problem, daß es eine sehr große Anzahl von möglichen Kraftkonstantenkombinationen gibt, die die vorgegebenen (gemessenen) Spektren wiedergeben können. Zusätzlich besteht die Problematik, daß man es in der Regel mit sehr vielen Kraftkonstanten zu tun hat, deren unsystematische Variation sehr zeitaufwendig ist und oft zu falschen und unbefriedigenden Ergebnissen führt.

Bei der Bestimmung der Kraftkonstanten aus den gemessenen Frequenzen der Eigenschwingungen steht man mathematisch vor dem Problem, die Minima von

$$F = \sum_i (v_i^{\text{berechnet}}(f_j) - v_i^{\text{gemessen}})^2$$

zu finden und die physikalisch sinnvolle Lösung zu bestimmen (v_i =Schwingungsfrequenzen, f_j =harmonische Kraftkonstanten).

Als ein robuster Algorithmus zur Bestimmung von Minima multivariabler Funktionen ist das Simulated Annealing [111] bekannt. Dieser Algorithmus wurde in das

Normalkoordinatenanalyseprogramm in Form der FORTRAN77-Routine nach Goffe [111] im Rahmen dieser Arbeit in NORKO implementiert und an kleinen Molekülen getestet.

Simulated Annealing ist ein Verfahren zur Bestimmung globaler Minima bzw. Maxima einer Funktion, die von mehreren Variablen abhängt. In diesem Fall ist die Funktion gegeben durch das Abweichungsquadrat der gemessenen von den berechneten Schwingungsfrequenzen

$\sum_i (v_i^{\text{berechnet}}(f_j) - v_i^{\text{gemessen}})^2$. Die Variablen sind die Kraftkonstanten f_j . Das Verfahren ist an

thermodynamische Vorgänge bei Abkühlungsprozessen in Metallschmelzen angelehnt. Bei schnellem Abkühlen von einer Starttemperatur T_0 aus fällt das System in einen stabilen Zustand, der aber nicht unbedingt dem thermodynamisch günstigsten Zustand entsprechen muß. Es wird, in Übertragung auf den Optimierungsalgorithmus, bei schnellen Abkühlungsvorgängen nicht immer das globale, sondern oft ein lokales Minimum erreicht. Läßt man eine Metallschmelze hingegen langsamer abkühlen, wird der thermodynamisch günstigste Zustand (das globale Minimum) mit größerer Wahrscheinlichkeit erreicht. Durch inhärente Energiefluktuationen können lokale Minima verlassen werden, so daß das System einen günstigeren Zustand einnehmen kann.

Der Ablauf der Optimierung ist im Folgenden kurz aufgelistet:

1. Berechnung des Funktionswertes $F = \sum_i (v_i^{\text{berechnet}}(f_j) - v_i^{\text{gemessen}})^2$ aus vorgegebenen Startwerten für die Kraftkonstanten und den Frequenzen aus gemessenen Schwingungsspektren. Die Berechnung der Eigenschwingungen aus den Kraftkonstanten und einer vorgegebenen Molekülgeometrie leistet NORKO.
2. Bestimmung neuer Kraftkonstanten $f_j' = f_j + r s_i$. r ist eine Zufallszahl zwischen -1 und 1 , s_i eine vor der Optimierung festgelegte maximale Schrittweite.
3. Es wird mit den neuen Kraftkonstanten wieder die Funktion F berechnet und mit dem Wert aus dem ersten Schritt verglichen. Ist der neue Wert für F kleiner, wird der Schritt akzeptiert. Ist der neue Wert für F größer als der im ersten Schritt berechnete, so entscheidet das sogenannte METROPOLIS-Kriterium über die Akzeptanz des neuen Schrittes: $p = e^{(F'-F)/T}$ wird mit einem Zufallswert $p' \in [0,1]$ verglichen. Ist p kleiner als p' , wird der neue Schritt akzeptiert. Die Wahrscheinlichkeit des Ansteigens hängt also von der Temperatur und der Abweichung der Funktionswerte ab. Bei höheren Temperaturen ist ein solcher Anstieg also wahrscheinlicher als bei einer niedrigeren. Die Starttemperatur T_0 wird

vor der Optimierung festgelegt. Durch diesen Schritt wird es dem Algorithmus möglich, lokalen Minima zu entkommen.

4. Nach einer vorgegebenen Anzahl von Durchläufen wird die Temperatur um einen vorher festgelegten Temperaturreduktionsfaktor $r_T \in [0,1]$ reduziert: $T' = r_T T$
5. Bei Erreichen des Stop-Kriteriums bricht der Algorithmus ab: Es wird eine vorher festgelegte Anzahl NEPS der letzten Funktionswerte F mit dem aktuellen Wert verglichen. Weichen diese Werte nur um eine vorher festgelegte Zahl oder weniger voneinander ab, so wird der Algorithmus beendet.

Im Folgenden werden die Ergebnisse einiger einfacher Anwendungen der oben beschriebenen Kraftkonstantenanpassung dargestellt.

8.2 Wasser

Die Eigenfrequenzen des Wassermoleküls (Abbildung 77) wurden [112] entnommen: $\nu_s = 1595 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{as}} = 3657 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{as}} = 3756 \text{ cm}^{-1}$. Diese Frequenzen dienen als Zielfrequenzen. Die bei der Anpassung der Kraftkonstanten zugrundegelegte Kraftkonstantenmatrix ist in Tabelle 19 dargestellt. „O-H“ bedeutet die Änderung der Bindungslänge O-H, „H-O-H“ die Änderung des Bindungswinkels H-O-H. Dementsprechend ist f_1 die Valenzkraftkonstante, f_2 die Deformationskraftkonstante, f_3 die Wechselwirkungskraftkonstante Valenz-Deformation und f_4 ist die Wechselwirkungskraftkonstante Valenz-Valenz.

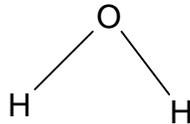


Abbildung 77: Wasser

	O-H	O-H	H-O-H
O-H	f_1	f_4	f_3
O-H		f_1	f_3
H-O-H			f_2

Tabelle 19: Kraftkonstantenmatrix des Wassermoleküls

Als Startwerte für die Optimierung wurden angesetzt: $f_1=7.0$, $f_2=1.0$, $f_3=0$, $f_4=0$ (all Einheiten $\text{mdyn}/\text{Å}$). Als Geometrie diente eine Hartree-Fock-optimierte Struktur. Die

Anpassung der Kraftkonstanten wurde in mehreren Berechnungen durchgeführt, wobei die Parameter der Simulated Annealing-Prozedur variiert wurden. Als kleinstes Abweichungsquadrat ergab sich $F=0.00248462$. Die Ergebnisse dieser Optimierung sind in Tabelle 20 zusammengestellt, die dabei eingegangenen Simulated Annealing-Parameter dieser Optimierung sind in Tabelle 21 aufgeführt.

<i>Kraftkonstanten [mdyn/Å]</i>	<i>f1</i>	<i>f2</i>	<i>f3</i>	<i>f4</i>
	7.5105	0.90192	0.92399	0.144111
<i>Berechnete Frequenz [cm⁻¹]</i>	1594.92	3657.05	3756.14	
<i>Zielfrequenz [cm⁻¹]</i>	1595	3657	3756	

Tabelle 20: Ergebnisse der Kraftkonstantenoptimierung für Wasser

<i>SA-Parameter</i>	<i>NEPS</i>	<i>r_T</i>	<i>N_T</i>	<i>T₀</i>	<i>s</i>	<i>Endtemperatur T</i>	<i>Schritte</i>
	4	0.5	4	100	0.5	0.12207	4481

Tabelle 21: Parameter der Kraftkonstantenoptimierung für Wasser

Es wurden bei der Variation der Parameter 28 weitere Kraftkonstantensätze gefunden, deren zugehörige Werte der Zielfunktion zwischen $F=0.00481345$ bis $F=0.12370116$ lagen, die berechneten Frequenzen lagen also alle sehr nahe an den Zielfrequenzen. Im wesentlichen sind die Ergebnisse der Optimierung von der Startschrittweite s , von der Starttemperatur T_0 und vom Temperaturreduktionsfaktor r_T abhängig. Während die Hauptkraftkonstanten maximal um etwa 0.16 mdyn/Å vom Wert mit der kleinsten Zielfunktion abwichen, zeigten sich deutliche Schwankungen bei den Wechselwirkungskraftkonstanten, welche nach unterschiedlichen Optimierungen ein anderes Vorzeichen tragen konnten. Die Kraftkonstantensätze mit ausschließlich positiven Wechselwirkungskraftkonstanten zeigen sich dabei wiederum

eingengt im Bereich um den Kraftkonstantensatz mit der kleinsten Zielfrequenzabweichung etwa 0.04 mdyne/Å).

8.3 Ameisensäure

Die Eigenfrequenzen (Tabelle 2) der Ameisensäure (Abbildung 3) als Zielfrequenzen sowie ihre Struktur (trans-Form) wurden der Literatur entnommen [13].

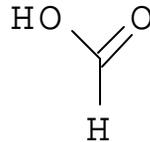


Abbildung 3: Ameisensäure

Schwingung	Frequenz [cm ⁻¹]
Valenz (O-H)	3570
Valenz (C-H)	2943
Valenz (C=O)	1770
Deformation (O=C-H)	1387
Deformation (C-O-H)	1229
Valenz (C-O)	1105
Deformation (O=C-O)	625
Out-of-plane (COOH)	1033
Torsion (C-O)	638

Tabelle 2: Eigenschwingungen des trans-Ameisensäuremoleküls [13]

Die bei der Anpassung der Kraftkonstanten zugrundegelegte Kraftkonstantenmatrix ist in Tabelle 3 dargestellt. f₁-f₄ sind Valenzkraftkonstanten, f₅-f₈ stellen Deformationskraftkonstanten dar, f₉ ist die Torsionskraftkonstante um C-O, f₁₀ ist die Out-of-plane-Kraftkonstante. Die Wechselwirkungskraftkonstanten sind in Tabelle 4 dargestellt. Die Startwerte für die Kraftkonstanten sind in Tabelle 5 zusammengestellt. Für Kraftkonstantenwerte, die hier nicht aufgeführt sind, sind die Werte angenommen.

	C=O	C-O	C-H	O-H	O=C-O	O=C-H	H-C-O	C-O-H	COOH	τ (C-O)
C=O	f1	f11	f12	f13	f14	f15	f16	f17	f18	f19
C-O		f2	f20	f21	f22	f23	f24	f25	f26	f27
C-H			f3	f28	f29	f30	f31	f32	f33	f34
O-H				f4	f35	f36	f37	f38	f39	f40
O=C-O					f5	f41	f42	f43	f44	f45
O=C-H						f6	f46	f47	f48	f49
H-C-O							f7	f50	f51	f52
C-O-H								f8	f53	f54
COOH									f9	f55
τ (C-O)										f10

Tabelle 23: Kraftkonstantenmatrix des Ameisensäuremoleküls

Kraftkonstante	Startwert [mdyn/Å]
f1	10.0
f2	6.0
f3	4.7
f4	7.1
f5	1.4
f6	0.6
f7	0.7
f8	0.82
f9	0.475
f10	0.24
f15	0.17
f16	0.5
f25	0.45
f41	0.1
f50	0.1
f55	0.03

Tabelle 24: Startwerte der Kraftkonstanten für Ameisensäure [

Acht Optimierungen mit unterschiedlichen Parametern lieferten acht Kraftkonstantensätze, alle reproduzieren die Schwingungsfrequenzen. Wie sie unterscheiden sich die Kraftkonstantensätze im Wesentlichen Wechselwirkungskraftkonstanten. Der beste Wert für die Zielfunktion 0.00067607 erreicht. Die Parameter der Optimierung, die Kraftkonstanten dieser Optimierung in Tabelle 25 und die sich daraus ergebenden Frequenzen in Tabelle 26 zusammengestellt.

<i>SA-Parameter</i>	<i>NEPS</i>	r_T	N_T	T_0	s	<i>Endtemperatur T</i>	<i>Schritte</i>
	4	0.5	5	1	0.5	0.00097656	60501

Tabelle 25: Parameter der Kraftkonstantenoptimierung für Ameisensäure

f1	10.1160	f29	-0.0999
f2	6.1051	f30	0.0603
f3	4.6912	f31	-0.1439
f4	7.12	f32	0.0223
f5	1.5343	f33	-0.2306
f6	0.5535	f34	0.0851
f7	0.6868	f35	-0.0179
f8	0.8458	f36	-0.2512
f9	0.4793	f37	-0.2899
f10	0.2397	f38	0.2469
f11	-0.0342	f39	-0.3010
f12	0.3925	f40	0.0242
f13	0.0578	f41	0.0767
f14	0.4904	f42	0.0119
f15	0.1749	f43	0.0729
f16	0.0161	f44	-0.5413
f17	0.0042	f45	-0.5377
f18	-0.0292	f46	0.0082
f19	-0.0187	f47	-0.3903
f20	0.1408	f48	0.0051
f21	-0.0924	f49	-0.1018
f22	0.0147	f50	0.0942
f23	-0.0332	f51	-0.1043
f24	-0.0204	f52	-0.6924
f25	0.5043	f53	-0.1265
f26	0.0341	f54	-0.0073
f27	0.0092	f55	0.03
f28	0.0634		

Tabelle 26: Optimierte Kraftkonstanten für Ameisensäure [mdyn/Å]

<i>Berechnete Frequenz [cm⁻¹]</i>	<i>Zielfrequenz [cm⁻¹](aus [113])</i>
624.98	625
638.02	638
1023.89	1033
1105.00	1105
1228.85	1229
1387.00	1387
1770.03	1770
2943.05	2943
3570.03	3570

Tabelle 27: Frequenzen aus den optimierten Kraftkonstanten für Ameisensäure

Die Beispielrechnungen zeigen deutlich, daß die Optimierung von Kraftkonstanten im Hinblick auf die Reproduktion von Eigenfrequenzen eines Moleküls nicht eindeutig lösbar ist. Es gibt eine große Anzahl von Kraftkonstantensätzen, die in der Lage sind, ein vorgegebenes Frequenzspektrum innerhalb sehr kleiner Abweichungsspielräume wiederzugeben. Sie entsprechen den lokalen Minima der Zielfunktion. Die dargestellte Optimierung von Kraftkonstanten aus Schwingungsfrequenzen liefert keine „black box“, die berechneten Kraftkonstantensätze sind auf ihre Plausibilität hin zu überprüfen. Oft ist dies jedoch nicht mehr möglich, wenn es z.B. darum geht, die Vorzeichen von Wechselwirkungskonstanten höherer Ordnung zu überprüfen. Der vorgestellte Weg zur Optimierung von Kraftkonstanten liefert jedoch auf jeden Fall Kraftkonstantensätze, welche ein vorgegebenes Frequenzspektrum liefern und ist somit dem Anpassen von Kraftkonstanten von Hand vorzuziehen. Die Optimierung der Kraftkonstanten für Wasser dauerte auf einer IBM - Workstation wenige Minuten, die Optimierung der Ameisensäure-Kraftkonstanten mehrere Stunden. In der Anwendung des Verfahrens [114] sollte daher die Anzahl der zu variierenden Kraftkonstanten sinnvoll eingeschränkt werden (s. z.B. [115]).

9 Zusammenfassung

Die Dichtefunktionaltheorie als auch semiempirische Verfahren wurden sowohl auf allgemeine Probleme wie auch auf spezielle experimentelle Fragestellungen angewendet.

Die Struktur des Zeisesalz-Anions wurde mit Hilfe der Dichtefunktionaltheorie berechnet, es wurde der Einfluß der Kalium-Kationen-Umgebung im Kristallverband auf die Bindungslängenverhältnisse der Pt-Cl-Bindungen diskutiert. Die Ergebnisse deuten darauf hin, daß der Trans-Effekt im Zeisesalz-Anion nicht auf die Destabilisierung der trans-Cl-Bindung zurückzuführen ist. Strukturelle Einflüsse des Pt auf das Ethen konnten beschrieben werden. Bindungs- und Rückbindungsanteile der Koordination des Ethens an das Pt wurden anhand von Populationsanalysen bestimmt.

Die Anwendung des semiempirischen Verfahrens PM3/tm auf Ferrocen und Ferrocenderivate und der Vergleich der Ergebnisse mit DFT-Berechnungen und experimentellen Strukturinformationen zeigte, daß das PM3/tm-Verfahren als erster Strukturoptimierungsschritt für die untersuchte Klasse von Verbindungen geeignet ist. Es ist in der Lage, wesentliche Strukturmerkmale zu erfassen.

Die räumliche und elektronische Struktur kationischer Dienylkomplexen des Eisens wurde untersucht im Hinblick auf mögliche nucleophile Additionsreaktionen. Die berechneten Elektronendichteverteilungen von $[(\eta^5\text{-C}_7\text{H}_9)\text{Fe}(\text{CO})_3]^+$ stehen im Einklang mit der experimentellen Erfahrung der ladungskontrollierten nucleophilen Addition sowie mit den gemessenen ^{13}C -NMR-Daten [92]. Eine Betrachtung der Molekülorbitale konnte eine Erklärung für das berechnete Partialladungsmuster in $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_7)\text{Fe}(\text{CO})_3]^+$ und $[(\eta^5\text{-C}_7\text{H}_9)\text{Fe}(\text{CO})_3]^+$ liefern. Partialladungsmuster von unterschiedlich substituiertem $[(\eta^5\text{-C}_7\text{H}_9)\text{Fe}(\text{CO})_3]^+$ wurden untersucht. Dabei wurden sowohl Substituenten am organischen Liganden als auch Liganden am Eisen an Stelle von CO variiert. Die Additionsreaktionen wurden modellhaft durch eine Simulation der Abstraktion von CN^- aus zwei Produkten der Additionsreaktionen mit Hilfe der Dichtefunktionaltheorie abgefahren. Die entsprechenden Potentialkurven geben Hinweise auf eine kinetische Bevorzugung der Addition von CN^- an $[(\eta^5\text{-C}_7\text{H}_9)\text{Fe}(\text{CO})_3]^+$ in Position C2/C4. Aus PM3/tm-Berechnungen zu den Reaktionsverläufen ergab sich die Bildung von Zwischenprodukten, bei denen sich das

Nucleophil an die Carbonylgruppe anlagert. Es konnten aus den PM3/tm-Simulationen heraus Aussagen zum Reaktionsmechanismus der nucleophilen Addition gemacht werden. So ist die C2/C4-Addition von CN^- an $[(\eta^5\text{-C}_7\text{H}_9)\text{Fe}(\text{CO})_3]^+$ kinetisch gegenüber der C1/C5-Addition bevorzugt.

PM3- und DFT- Geometrieoptimierungen von 1,2-Distannylcycloalkanen konnten zur Interpretation vicinaler NMR-Kopplungskonstanten herangezogen werden, die in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. T. Mitchell, Universität Dortmund vermessen wurden [102]. Durch eine Auftragung der gemessenen $^3J(\text{Sn},\text{Sn})$ -Kopplungskonstanten gegen die berechneten Torsionswinkel für verschiedene Ringgrößen konnten die $^3J(\text{Sn},\text{Sn})$ -Werte auf der Grundlage ihres Karplus-Verhaltens erklärt werden.

Ein Stabilitätsvergleich linearer Zinn-Silicium-Verbindungen konnte als Unterstützung des experimentellen Befundes einer Umlagerungsreaktion herangezogen werden. Die Untersuchungen standen in Zusammenhang mit den diesbezüglichen Experimenten von Dr. F. Uhlig, Universität Dortmund zu Zinn-Silicium-Verbindungen als Vorstufen für polymere Species [103]. Weiterhin wurden thermodynamische Stabilitäten cyclischer Stannylsilane berechnet und verglichen. Es ergab sich für cyclische Stannylsilane mit einem und zwei Zinnatomen im Ring die größte Stabilität für eine Ringgröße von Fünf. Der Einbau eines zweiten zum ersten benachbarten Zinnatoms in die Ringe bringt einen Stabilitätsverlust mit sich, der für Sechsringe am geringsten ist.

Der Simulated-Annealing-Algorithmus wurde zur verbesserten Anpassung harmonischer Kraftkonstanten in das vorhandene Normalkoordinatenanalyse-Programm NORKO eingebettet und die Ergebnisse zweier einfacher Beispiele dargestellt.

10 Anhang

10.1 Basissätze in ADF

Bei den DFT-Berechnungen mit ADF werden Slater-artige Basisfunktionen (STOs = Slater Type Orbitals) mit kartesischen Kugelfunktionen als Winkelanteil verwendet, der Radialanteil ist $\propto e^{-\zeta r}$.

Die Basissätze, die in ADF zum Einsatz kommen, können nach ihrer Größe (Anzahl der Slaterfunktionen) charakterisiert werden: single, double und triple- ζ , gegebenenfalls sind Polarisationsfunktionen hinzugefügt. Der Level der frozen core-Approximation ist ebenfalls anzugeben.

Die Basissätze werden mit römischen Ziffern I bis V in der Größe ansteigend beschrieben:

Die **Basissätze I** sind single- ζ Basissätze (Minimalbasis) und entsprechen in der Qualität dem STO-3G-Basissatz bei der Verwendung von Gauß-artigen Basisfunktionen.

Die **Basissätze II** können als double- ζ -Basissätze ohne Polarisationsfunktionen charakterisiert werden. Sie beinhalten triple- ζ Basisfunktionen für die 3d-Orbitale der ersten Periode der Übergangselemente, ebenso für die 4f-Orbitale der Lanthaniden und für die 5f-Schalen der Actiniden.

Die **Basissätze III** leiten sich von den Basissätzen II ab, ergänzt durch Polarisationsfunktionen.

Die **Basissatz IV** sind triple- ζ Basissätze mit Polarisationsfunktionen.

Die **Basissätze V** sind triple- ζ Basissätze inclusive zweier Polarisationsfunktionen.

Bei den Berechnungen im Rahmen dieser Arbeit sind jeweils die Level der frozen core-Approximation angegeben. So ist z.B. mit Fe.IV.2p ein Basissatz bezeichnet, der der Größe IV entspricht, wobei die Orbitale bis einschließlich dem 2p-Orbital in der fc eingeschlossen sind.

Die „frozen-core-orbitals (COs)“, die das Ergebnis von all-electron-Berechnungen an isolierten Atomen sind, werden durch einen Hilfssatz von Slaterfunktionen (CORBAS) dargestellt. Die Orthogonalität der Valenzmolekülorbitale auf die COs wird durch die Verwendung von zusätzlichen Core-Funktionen (CF) erreicht, die dem jeweiligen Basissatz hinzugefügt werden, jedoch keinen zusätzlichen Freiheitsgrad darstellen. Jede Valenzfunktion wird kombiniert mit einer Linearkombination aus allen CFs des Moleküls, so daß die so kombinierten Funktionen (core-orthogonalisierte elementare Basisfunktionen) orthogonal zu allen COs im Molekül sind. Die Ausnutzung von Symmetrien führt zu symmetrieadaptierten Kombinationen von core-orthogonalisierten elementaren Basisfunktionen. Eine orthonormale Basis aus den core-orthogonalisierten symmetrieadaptierten Basisfunktionen wird mit Hilfe einer kanonischen Orthogonalisierungsprozedur konstruiert.

Die Fitfunktionen für die Entwicklung der Elektronendichte sind in der Definition der Basissätze mit enthalten, da sie für die speziellen Basissätze optimiert sind. Sie können in der Drehimpulsquantenzahl sehr hoch ansteigen.

10.2 Verwendete Funktionale

Die Austausch-Korrelations-Funktionale, die in dieser Arbeit eingesetzt wurden, sind wie folgt zusammengesetzt und im Text benannt:

Lokale Dichte-Approximation: „VWN“

Vosko, Wilk, Nusair [116]

Generalized Gradient Approximation (GGA): „+BP86“

Austausch: Becke [117]

Korrelation: Perdew [118]

10.3 Danksagung

Ich danke Herrn Prof. Dr. P. Bleckmann für die stete Unterstützung und Förderung bei der Erstellung dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr. A. Geiger danke ich für die Übernahme der 2. Berichterstattung.

Den Mitgliedern des Arbeitskreises Bleckmann danke ich für das gute Arbeitsklima und die Kollegialität.

Herrn Dipl.-Chem. Michael Braunschweig danke ich insbesondere für seine Mühe beim Korrekturlesen dieser Arbeit.

Dem Land NRW danke ich für mein Stipendium nach dem Graduiertenförderungsgesetz.

10.4 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Slater- und Gauss-Orbital	16
Abbildung 2: Gestalt eindimensionaler s, p und d-Gauss-Basisfunktion. In dieser Darstellung gilt $r = x$	17
Abbildung 3: Ablaufschema ADF nach [47]	20
Abbildung 4: SCF-Modul in ADF nach [47]	21
Abbildung 5: Das SPMD-Konzept [47]	21
Abbildung 6: Zeisesalz-Anion	26
Abbildung 7: Kristallstruktur des Zeisesalzes [71], Blick entlang der b-Achse; Gelb: Cl, Rot: Pt, Blau: C, Grün: H, Magenta: K, Cyan: O	28
Abbildung 8: Kristallstruktur des Zeisesalzes [71]: Blick entlang der c-Achse; Gelb: Cl, Rot: Pt, Blau: C, Grün: H, Magenta: K, Cyan: O	29
Abbildung 9: Kristallstruktur des Zeisesalzes [71]; die verzerrten trigonalen Prismen mit den Chloratomen an den Ecken umgeben die Kaliumionen; Gelb: Cl, Rot: Pt, Blau: C, Grün: H, Magenta: K, Cyan: O	29
Abbildung 10: Berechnete Struktur des Zeisesalz-Anions	31
Abbildung 11: Ausschnitt aus der Kristallstruktur[71]: Zeisesalz-Anion mit den vier das trans-Chlor-Atom umgebenden Kalium-Ionen	33
Abbildung 12: Berechnete Struktur: Zeisesalz-Anion mit den vier das trans-Chloratom umgebenden Kalium-Ionen	34
Abbildung 13: Bindung und Rückbindung im Zeisesalz-Anion	36
Abbildung 14: Seitenansicht (links) und Aufsicht (rechts) von Ferrocen	37
Abbildung 15: Strukturen halogenerter Ferrocene aus PM3/tm-Berechnungen	39
Abbildung 16: Standardbildungsenthalpien halogenerter Ferrocene aus PM3(tm)-Berechnungen	40
Abbildung 17: Strukturen halogenerter Ferrocene aus DFT-Berechnungen	41
Abbildung 18: Links: Methylferrocen. Rechts: 1,1'-Methylferrocen	42
Abbildung 19: sym-Octamethylferrocen. Links: Seitenansicht, rechts: Aufsicht	42
Abbildung 20: Das Kation $[(\eta^5\text{-C}_7\text{H}_9)\text{Fe}(\text{CO})_3]^+$	45
Abbildung 21: Angriff eines (a) harten und eines (b) weichen Nucleophils	46
Abbildung 22: Angriff eines Nucleophils in Position C3	46
Abbildung 23: Freisetzung eines Alkyl-Allyl-Komplexes unter Kohlenmonoxid	47
Abbildung 24: $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_7)\text{Fe}(\text{CO})_3]^+$	48
Abbildung 25: DFT-Geometrie von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_7)\text{Fe}(\text{CO})_3]^+$	49
Abbildung 26: Experimentelle Struktur des $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_7)\text{Fe}(\text{PMe}_3)_3]^+$ nach [91]	50
Abbildung 27: DFT-Geometrie von $[(\eta^5\text{-C}_7\text{H}_9)\text{Fe}(\text{CO})_3]^+$	54
Abbildung 28: Isofläche der Elektronendichte von C_7H_9^+ und farbliche Kodierung des elektrostatischen Potentials	57
Abbildung 29: Mesomere Grenzstrukturen von C_7H_9^+	57

Abbildung 30: Isofläche der Elektronendichte von $[(\eta^5\text{-C}_7\text{H}_9)\text{Fe}(\text{CO})_3]^+$ und farbliche Codierung des elektrostatischen Potentials.....	58
Abbildung 31: Totale Zustandsdichte von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_7)\text{Fe}(\text{CO})_3]^+$	61
Abbildung 32: Totale Zustandsdichte von $[(\eta^5\text{-C}_7\text{H}_9)\text{Fe}(\text{CO})_3]^+$	61
Abbildung 33: Molekülorbitale, die die Bindung zwischen Eisen und dem organischen Liganden in a) $[(\eta^5\text{-C}_7\text{H}_9)\text{Fe}(\text{CO})_3]^+$ -HOMO-3 und b) $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_7)\text{Fe}(\text{CO})_3]^+$ - HOMO ausmachen	62
Abbildung 34: Produkte der nucleophilen Addition von CN^- an $[(\eta^5\text{-C}_7\text{H}_9)\text{Fe}(\text{CO})_3]^+$. a) Addition an Position C4; b) Addition an Position C1	66
Abbildung 35: Produkt der nucleophilen Addition von OH^- an $[(\eta^5\text{-C}_7\text{H}_9)\text{Fe}(\text{CO})_3]^+$ in Position C1	67
Abbildung 36: Produkt der nucleophilen Addition von OH^- an $[(\eta^5\text{-C}_7\text{H}_9)\text{Fe}(\text{CO})_3]^+$ in Position C4	67
Abbildung 37: Produkt der Addition von CN^- an den Komplex $[(\eta^5\text{-C}_7\text{H}_9)\text{Fe}(\text{CO})_3]^+$ in Position C4 in endo-Stellung.....	68
Abbildung 38: PM3/tm- Abstraktion von CN^- aus $[(\eta^{1,3}\text{-C}_7\text{H}_9\text{CN})\text{Fe}(\text{CO})_3]$, Position C4 aus der endo- (rote Kurve) und der exo- (blaue Kurve) -Stellung	70
Abbildung 39: Zwischenprodukt der Addition von CN^- an $[(\eta^5\text{-C}_7\text{H}_9)\text{Fe}(\text{CO})_3]^+$, Bindung des CN^- an die Carbonylgruppe über das Kohlenstoffatom	71
Abbildung 40: Zwischenprodukt der Addition von CN^- an $[(\eta^5\text{-C}_7\text{H}_9)\text{Fe}(\text{CO})_3]^+$, Bindung des CN^- an die Carbonylgruppe über das Stickstoffatom.....	71
Abbildung 41: PM3/tm-Abstraktion von CN^- aus $[(\eta^4\text{-C}_7\text{H}_9\text{CN})\text{Fe}(\text{CO})_3]$, Position C1, exo.....	73
Abbildung 42: Mit PM3/tm lokalisierter Übergangszustand der Addition von CN^- an $[(\eta^5\text{-C}_7\text{H}_9)\text{Fe}(\text{CO})_3]^+$ in Position C1	74
Abbildung 43: PM3/tm-Abstraktion von OH^- aus $[(\text{C}_7\text{H}_9\text{OH})\text{Fe}(\text{CO})_3]$	75
Abbildung 44: Potentialkurven DFT der Abstraktion von CN^- aus $[(\text{C}_7\text{H}_9\text{CN})\text{Fe}(\text{CO})_3]$, Berechnungen mit kleinem Basissatz	77
Abbildung 45: Potentialkurven DFT der Abstraktion von CN^- aus $[(\text{C}_7\text{H}_9\text{CN})\text{Fe}(\text{CO})_3]$, Berechnungen mit größerem Basissatz	78
Abbildung 46: Ausgewählte Strukturen der Addition von CN^- an $[(\eta^5\text{-C}_7\text{H}_9)\text{Fe}(\text{CO})_3]^+$ in Position C1, Berechnungen mit größerem Basissatz. Angegeben ist der Abstand $d(\text{C1-CN})$	79
Abbildung 47: Ausgewählte Strukturen der Addition von CN^- an $[(\eta^5\text{-C}_7\text{H}_9)\text{Fe}(\text{CO})_3]^+$ in Position C4, Berechnungen mit größerem Basissatz. Angegeben ist der Abstand $d(\text{C4-CN})$	80
Abbildung 48: Abhängigkeit des Abstandes $d(\text{C1-C2})$ von $d(\text{C1-CN})$ bei der Addition von CN^- an $[(\eta^5\text{-C}_7\text{H}_9)\text{Fe}(\text{CO})_3]^+$ in Position C1	83
Abbildung 49: Abhängigkeit der Abstände $d(\text{C4-C5})$ und $d(\text{C4-C3})$ von $d(\text{C4-CN})$ bei der Addition von CN^- an $[(\eta^5\text{-C}_7\text{H}_9)\text{Fe}(\text{CO})_3]^+$ in Position C4	84
Abbildung 50: DFT-Übergangszustand zur Bildung des η^4 -Dienkomplexes	85
Abbildung 51: DFT-Übergangszustand zur Bildung des $\eta^{1,3}$ -Alkyl-Allyl-Komplexes.....	86
Abbildung 52: Substituierte kationionische Dienylkomplexe.....	88
Abbildung 53: Eucarvon.....	89
Abbildung 54: Darstellung substituierter Dienyl-Komplexe [90].....	89

Abbildung 55 Voronoi Ladungen der substituierten Strukturen 1-6 sowie des unsubstituierten Komplexes (I). Bei Isomeren sind die PM3/tm-Standardbildungsenthalpien mit angegeben.	92
Abbildung 56: Voronoi Ladungen der substituierten Strukturen 7-9. Bei Isomeren sind die Standardbildungsenthalpien aus PM3/tm mit angegeben.	93
Abbildung 57 : Substitutionsmuster 1.....	94
Abbildung 58: Substitutionsmuster 3.....	94
Abbildung 59: Substitutionsmuster 5.....	95
Abbildung 60: Substitutionsmuster 6.....	95
Abbildung 61: Substitutionsmuster 7.....	96
Abbildung 62: Substitutionsmuster 7tpp	96
Abbildung 63: Substitutionsmuster 7tpn	97
Abbildung 64: Substitutionsmuster 8.....	97
Abbildung 65: Substitutionsmuster 9.....	98
Abbildung 66: 1,2-Distannylcycloalkane	100
Abbildung 67: Abhängigkeit der $^3J(\text{Sn},\text{Sn})$ -Kopplungen vom Diederwinkel	101
Abbildung 68: PM3 -Struktur des 5-Ringes	101
Abbildung 69: PM3 -Struktur des 6-Ringes	102
Abbildung 70: PM3 -Struktur des 7-Ringes	102
Abbildung 71: PM3 -Struktur des 8-Ringes	103
Abbildung 72: Umlagerung der Sn-Si-Sn zur Sn-Sn-Si-Kette, R= R´=Methyl [103].....	104
Abbildung 73: Strukturen der Zinn-Silicium-Ketten. Oben: Sn-Sn-Si. Unten: Sn-Si-Sn.....	105
Abbildung 74: PM3-Standardbildungsenthalpien cyclischer Stannylsilane mit einem und zwei benachbarten Zinnatomen im Ring	107
Abbildung 75: Differenz der PM3-Standardbildungsenthalpien cyclischer Stannylsilane mit einem und zwei benachbarten Zinnatomen im Ring	108
Abbildung 76: PM3-Geometrien cyclischer Stannylsilane mit einem (linke Spalte) und zwei (rechte Spalte) Zinnatomen im Ring	109
Abbildung 77: Wasser	113
Abbildung 78: Ameisensäure.....	115

10.5 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Kristalldaten des Zeisesalzes [71]	27
Tabelle 2: Experimentelle [71] Bindungslängen und Bindungswinkel im Zeisesalz-Anion. Die Nummerierung der Atome entspricht Abbildung 10.....	28
Tabelle 3: Zeisesalz-Anion: Berechnete Bindungslängen und –winkel.....	32
Tabelle 4: Darstellung A1- Prozentuale Anteile der symmetrieadaptierten Orbitale (SO) an den Molekülorbitalen	35
Tabelle 5: Darstellung A1 - Überlappungsmatrix der symmetrieadaptierten Orbitale (SO).....	35
Tabelle 6: Darstellung B1- Prozentuale Anteile der symmetrieadaptierten Orbitale (SO) an den Molekülorbitalen	35
Tabelle 7: Darstellung B1 - Überlappungsmatrix der symmetrieadaptierten Orbitale (SO).....	36
Tabelle 8: Berechnete Strukturparameter für Ferrocen.....	38
Tabelle 9: Berechnete Strukturdaten halogenierter Ferrocene, alle Längen in Å.	41
Tabelle 10: Eisen-Cp-Abstände in methylierten Ferrocenen, alle Bindungslängen in Å	43
Tabelle 11: Berechnete Bindungslängen in $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_7)\text{Fe}(\text{CO})_3]^+$ sowie experimentelle Bindungslängen in $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_7)\text{Fe}(\text{PMe}_3)_3]^+$ [91]	49
Tabelle 12: Ladungen in $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_7)\text{Fe}(\text{CO})_3]^+$	52
Tabelle 13: Bindungslängen in $[(\eta^5\text{-C}_7\text{H}_9)\text{Fe}(\text{CO})_3]^+$	55
Tabelle 14: Ladungen in $[(\eta^5\text{-C}_7\text{H}_9)\text{Fe}(\text{CO})_3]^+$	56
Tabelle 15: Relative Zusammensetzung der Molekülorbitale von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_7)\text{Fe}(\text{CO})_3]^+$ um die Besetzungsgrenze herum.....	63
Tabelle 16: Relative Zusammensetzung der Molekülorbitale von $[(\eta^5\text{-C}_7\text{H}_9)\text{Fe}(\text{CO})_3]^+$ um die Besetzungsgrenze herum.....	65
Tabelle 17: Berechnete Torsionswinkel Sn-C-C-Sn aus PM3- und DFT-Berechnungen	100
Tabelle 18: Stabilitäten der Zinn-Silicium-Ketten.....	105
Tabelle 19: Kraftkonstantenmatrix des Wassermoleküls.....	113
Tabelle 20: Ergebnisse der Kraftkonstantenoptimierung für Wasser	114
Tabelle 21: Parameter der Kraftkonstantenoptimierung für Wasser.....	114
Tabelle 22: Eigenschwingungen des trans-Ameisensäuremoleküls [113]	115
Tabelle 23: Kraftkonstantenmatrix des Ameisensäuremoleküls	116
Tabelle 24: Startwerte der Kraftkonstanten für Ameisensäure [113].....	116
Tabelle 25: Parameter der Kraftkonstantenoptimierung für Ameisensäure	117
Tabelle 26: Optimierte Kraftkonstanten für Ameisensäure [mdyn/Å]	117
Tabelle 27: Frequenzen aus den optimierten Kraftkonstanten für Ameisensäure	117

10.6 Literaturverzeichnis

- [1] H. P. Lüthi, J. H. Ammeter, J. Almlöf, K. Korsell, *Chem. Phys. Lett.* 690 (1980) 540
- [2] H. P. Lüthi, J. H. Ammeter, J. Almlöf, K. Faegri Jr., *J. Chem. Phys.* 77 (1982) 2002
- [3] R. K. Bohn, A. Haaland, *J. Organometal. Chem.*, 5 (1966) 470-476
- [4] A. Haaland, J. E. Nilsson, *Acta Chem. Scand.* 22 (1968) 2653
- [5] A. Haaland, J. Kusztyk, D. P. Novak, J. Brunvoll, K. B. Starowieyski, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1974) 54
- [6] A. K. Hedberg, L. Hedberg, K. Hedberg, *J. Chem. Phys.* 63 (1975) 1262
- [7] A. Almenningen, E. Gard, A. Haaland, J. Brunvoll, *J. Organomet. Chem.* 107 (1976) 273
- [8] J. D. Dunitz, L. E. Orgel, A. Rich, *Acta Crystallogr.* 9 (1956) 373
- [9] P. Seiler, J. D. Dunitz, *Acta Crystallogr.* B35, 1068 (1979) 220
- [10] F. Takusagawa, T. F. Koetzle, *ibid.* 35 (1979) 1074
- [11] C. Park, J. Almlöf, *J. Chem. Phys.* 95 (1991) 1829
- [12] K. Faegri Jr., J. Almlöf, H.P. Lüthi, *J. Organomet. Chem.* 249 (1983) 303
- [13] M. Born, J.R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* 84 (1927) 457
- [14] David. R. Yarkony, *Advanced Series in Physical Chemistry Vol. 2: Modern Electronic Structure Theory, Part I, Chapter 11* (Ed.: David R. Yarkony)
- [15] D. R. Hartree, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* 24 (1928) 89
- [16] V. Fock, *Z. Phys.* 61 (1930) 126; 62 (1930) 795
- [17] T. Koopmans, *Physica* 1 (1933) 104
- [18] J.C. Slater, *Phys. Rev.* 88 (1951) 385
- [19] E.J. Baerends, D.E. Ellis, P. Ros, *Chem. Phys.* 2 (1973) 41
- [20] W. Roothan, *Rev. Mod. Phys.* 23 (1951) 69
- [21] G. G. Hall, *Proc. Roy. Soc.* A205 (1951) 541
- [22] R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.* 39 (1963) 1397-1412
- [23] Z. Hückel, *Zeitschrift für Physik* 70 (1931) 203-286
- [24] G. Segal, J. Pople, *J. Chem. Phys.* (1966) 3289
- [25] J. A. Pople, D. Beveridge, P. Dobosh, *J. Chem. Phys.* 47 (1967) 2026
- [26] M. Dewar, W. Thiel, *J. Amer. Chem. Soc.* 99 (1977) 4499
- [27] R.C. Bingham, M. Dewar, Lo, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 1285, 1294, 1302, 1307
- [28] M. J. S. Dewar, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 4899

- [29] M. J. S. Dewar, H. S. Rzepa, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 777
- [30] M. J. S. Dewar, M. L. McKee, *J. Comp. Chem.* 4 (1983) 84
- [31] L. P. Davis et. al., *J. Comp. Chem.* 2 (1981) 433
- [32] M. J. S. Dewar, M. L. McKee, H. S. Rzepa, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 3607
- [33] M. J. S. Dewar, E. F. Healy, *J. Comp. Chem.* 4 (1983) 542
- [34] M. J. S. Dewar, G. L. Grady, J. J. P. Stewart, *J. Am. Soc.* 106 (1984) 6771
- [35] M. J. S. Dewar et. al. , *Organometallics* 4 (1985) 1964
- [36] M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 3902-3909
- [37] M. J. S. Dewar, C. H. Reynolds, *J. Comp. Chem.* 2 (1986) 140
- [38] J. J. P. Stewart, *J. Comp. Chem* 10 (1989) 209
- [39] J. J. P. Stewart, *J. Comp. Chem* 10 (1989) 221
- [40] SPARTAN version 4.0; Wavefunction, Inc. ; 18401 Von Karman Ave., #370; Irvine, CA 92715 U.S.A; © Wavefunction, Inc.
- [41] Parr, R.G., Yang, W., *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, 1994
- [42] *Theoretical And Computational Chemistry 2: Modern Density Functional Theory – A Tool for Chemistry*, Hrsg.: J. M. Seminario, P. Politzer, Elsevier 1995
- [43] Hohenberg, P., Kohn, W., *Phys. Rev.* 136 (1964) 864
- [44] Kohn, W., Sham, L.J., *Phys. Rev. A* 140 (1965) 1133
- [45] ADF, *Theoretical Chemistry*, Vrije Universiteit, Amsterdam, E. J. Baerends, A. Bérces, C. Bo, P. M. Boerrigter, L. Cavallo, L. Deng, R. M. Dickson, D. E. Ellis, L. Fan, T. H. Fischer, C. Fonseca Guerra, S. J. A. van Gisbergen, J. A. Groeneveld, O. V. Gritsenko, F. E. Harris, P. van den Hoek, H. Jacobsen, G. van Kessel, F. Kootstra, E. van Lenthe, V. P. Osinga, P. H. T. Philipsen, D. Post, C. C. Pye, W. Ravenek, P. Ros, P. R. T. Schipper, G. Schreckenbach, J. G. Snijders, M. Sola, D. Swerhone, G. te Velde, P. Vernooijs, L. Versluis, O. Visser, E. van Wezenbeek, G. Wiesenekker, S. K. Wolff, T. K. Woo, T. Ziegler
- [46] C. Fonseca Guerra, J. G. Snijders, G. te Velde, and E. J. Baerends, *Theor. Chem. Acc.* 99, 391 (1998)
- [47] C. Fonseca Guerra, et al., *Parallelisation of the Amsterdam Density Functional Program*, in: *"Methods and Techniques in Computational Chemistry"*, ed.: E. Clementi and G. Corongiu (1995, STEF, Cagliari)
- [48] P. Ziesche, S. Kurth, J.P. Perdew, *Computational Materials Science* 11 (1998) 122-127

- [49] S. F. Boys, Proc. Roy. Soc. A200 (1950) 542
- [50] J. C. Slater, Phys. Rev. 36 (1930) 57
- [51] P. M. Boerrigter, G. te Velde, E. J. Baerends, Int. J. Quantum Chem. 33 (1988) 87
- [52] G. te Velde, E. J. Baerends, J. Comp. Phys. 99 (1992) 84
- [53] H. Sambe, R. H. Felton, J. Chem. Phys. 62 (1975) 1122
- [54] B. I. Dunlap, J.W.D. Connolly, J.R. Sabin, J. Chem. Phys. 71 (1979) 3396
- [55] J. G. Snijders, E J Baerends, and P Ros, Mol. Phys. 38, 1909 (1979)
- [56] T. Ziegler, V. Tschinke, E. J. Baerends, J. G. Snijders, W. Ravenek, J. Phys. Chem. 93, 3050 (1989)
- [57] E. van Lenthe, E. J. Baerends, and J. G. Snijders, J. Chem. Phys. 99, 4597 (1993)
- [58] L. Versluis and T. Ziegler, J. Chem. Phys. 322, (1988) 88
- [59] L. Fan, T. Ziegler, J. Chem. Phys. 95 (1991) 7401
- [60] C.G. Broyden, J. Inst. Maths.Appl. 6, (1970) 76
- [61] R. Fletcher, Comp. J. 13, (1970) 317
- [62] D. Goldfarb, Math. Comp. 24 (1970) 23
- [63] D.F. Shanno, Math. Comp. 24 (1970) 647
- [64] G. Kolata, Science 217 (1982) 39
- [65] B.A. Murtagh, R.W. H. Sargent, Comp.J. 13 (1970) 185
- [66] T.H. Fischer, J. Almlöf, J. Chem. Phys. 96 (1992) 9768
- [67] L. Fan, T. Ziegler, J. Am. Chem. Soc. 114 (1992) 10890
- [68] J.A.Wunderlich, D.P.Mellor, *Acta Crystallogr.*, 8, (1955) 57
- [69] M.Black, R.H.B.Mais, P.G.Owston, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 25, (1969) 172
- [70] J.A.J.Jarvis, B.T.Kilbourn, P.G.Owston, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 26, (1970) 876; 27 (1971) 366
- [71] R.A.Love, T.F.Koetzle, G.J.B.Williams, L.C.Anderws, R.Bau, *Inorg. Chem.*, Vol 14, 11 (1975) 2653
- [72] J.S.Ricci, J.A.Ibers, *J.Am.Chem.Soc.*,93 (1971) 2391
- [73] L.J.Guggenberger, *Inorg. Chem.*, 12, (1973) 499
- [74] S.F. Boys, F. Bernardi, Mol. Phys. 19 (1970) 553
- [75] Ronald A. Hill, Jan K. Labanowski, David J. Heisterberg, Duane D. Miller in „Density Functional Methods in Chemistry“, Hrsg. Jan W. Andzelm, Jan K. Labanowski, S. 357, 1991 Springer, NY

- [76] Dennis R. Salahub, Rene Foarnier, Piotr Mlynarski, Imre Papai, Alain St-Amant, Jiro Ushio in „Density Functional Methods in Chemistry“, Hrsg. Jan W. Andzelm, Jan K. Labanowski, S. 77, 1991 Springer, NY
- [77] B. J. Drouin, T. G. Lavaty, P. A. Cassak, S. G. Kukolich, J. Chem. Phys. 107 (1997) 6541-6548
- [78] B. J. Drouin, P. A. Cassak, S. G. Kukolich, Inorg. Chem. 36 (1997) 2868-2871
- [79] D. Schmitz, J. Fleischhauer, U. Meier, W. Schleker, G. Schmitt, Journal of Organometallic Chemistry 205 (1981) 381-394
- [80] K. Børve, V. R. Jensen, T. Karlsen, J. A. Støvneng, O. Swang, J. Mol. Mod. 3 (1997) 193
- [81] A.J. Pearson in Comprehensive Organic Synthesis (B.Trost. I. Fleming, M.F. Semmelhack, Hrsg.), Pergamon, Oxford, 4 (1991) 663-694
- [82] A.J. Pearson, S.L. Kole, B. Chen, J. Chem. Soc. 105 (1983) 4483
- [83] A.J. Pearson, M.P. Burello, J.Chem. Soc. Chem. Commun. 1989, 1332
- [84] A.J. Pearson, S.L. Kole, T. Ray, J. Am. Chem. Soc. 105 (1984) 6060
- [85] R. Edwards, J.A.S. Howell, B.F.G. Johnson, J. Lewis, J. Chem. Soc., Dalton Trans. (1974) 2105
- [86] A. Hirschfelder, P. Eilbracht, Synthesis (1995) 587-591
- [87] P. Eilbracht, I. Winkels, Chem. Ber. 124 (1991) 191-198
- [88] S.G. Davies, M.L.H. Green, D.M.P. Mingos, Tetrahedron 34 (1978) 3047-3077
- [89] S.G. Davies, M.L.H. Green, D.M.P. Mingos in „Reactions of Coordinated Ligands“ (Ed.: P.S. Bratermann), Plenum, New York, 1986
- [90] A. Hirschfelder, D. Drost, S. Meinhardt, P. Eilbracht, Chem. Ber. 129 (1996) 845-851
- [91] J.R. Bleeke, M.K. Huys. R.J. Wittenbrink, Organometallics 7 (1988) 1417
- [92] A.J. Pearson, M.P. Burello, Organometallics 1992, 11, 448-456
- [93] R. S. Mulliken, J. Chem. Phys., 23(10)(1955) 1833-1840
- [94] E. R. Davidson, S. Chakravorty, Theor. Chim. Acta, 83(5)(1992) 319-330
- [95] ADF Users Manual, Vrije Universiteit Amsterdam
- [96] Hyperchem, Hypercube
- [97] R. Stowasser, R. Hoffmann, J. Am. Chem. Soc. 121, 1999, 3414-3420
- [98] D.A. Brown, N.J. Fitzpatrick, M.A. McGinn, Journal of Organometallic Chemistry 293 (1985) 235-248
- [99] D. A. Brown, N. J. Fitzpatrick, W. K. Glass, T. H. Taylor, Organometallics 5 (1986) 158
- [100] D. A. Brown, N. J. Fitzpatrick, P. J. Groarke, Organometallics 12 (1993) 2521-2528

- [101] C.A.G. Haasnoot, F.A.A.M. de Leeuw and C. Altona, *Tetrahedron* 36 (1980) 2783
- [102] T. N. Mitchell, K. Böttcher, P. Bleckmann, B. Costisella, C. Schwittek, C. Nettelbeck, *Eur. J. Org. Chem* (1999) 2413-2417
- [103] P. Bleckmann, U. English, U. Herrmann, I. Prass, K. Ruhlandt-Senge, M. Schürmann, C. Schwittek, F. Uhlig, *Z. Naturforsch.* 54 b (1999) 1188-1196
- [104] Dr. F. Uhlig, persönliche Mitteilungen
- [105] E.B. Wilson, J. Decius, P. C. Cross, „Molecular Vibrations“, McGraw Hill, New York 1955
- [106] J. Schachtschneider, „Vibrational Analysis of Polyatomic Molecules“, Shell Development Company, Emeryville (1964) und T. Shimanouchi, „Computer Program for Normal Coordinate Treatment of Polyatomic Molecules“, University of Tokyo (1968)
- [107] P. Bleckmann, B. Schrader, W. Meier, H. Takahashi, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 75 (1971) 1279
- [108] D. Bougeard, Dissertation, Universität Dortmund (1972)
- [109] J. R. Schneider, Dissertation, Universität Dortmund (1974)
- [110] D. Keller, Diplomarbeit, Universität Dortmund (1990)
- [111] Goffe, Ferrier, Rogers, *Journal of Econometrics*, vol. 60, no. 1/2, Jan./Feb. 1994, pp. 65-100
- [112] W.S. Benedict, N. Gailar, E.K. Plyler
- [113] W. Wiegeler, Dissertation, Universität Dortmund, FB Chemie, 1979
- [114] C. Ottenz, Dissertation, Universität Dortmund, FB Chemie, 1997
- [115] P. Keller, Dissertation, Universität Dortmund, FB Chemie 1995
- [116] S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* 58 (1980) 1200
- [117] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* 38, 6 (1988) 3098
- [118] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* 33, 12 (1986) 8822; Erratum *Phys. Rev. B* 38 (1986) 7406