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

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Bindungsverhältnisse verschieden substituierter Zinnorganyle mit hypervalenter Koordination untersucht. Um die Tauglichkeit der verwendeten NBO-Populationsanalyse zu verifizieren, wurden die Bindungsverhältnisse des in der Literatur ausführlich behandelten XeF_2 bestimmt. Die Populationsanalyse zeigt, daß beide Fluoratome äquivalent sind. Man erhält darüber hinaus aber nur eine kovalente Zweizentren-Zweielektronen-Bindung zwischen dem $5p_z$ -Orbital des Xenons und dem $2p_z$ -Orbital eines der Fluoratome. Das zweite Fluor ist über koordinative Wechselwirkungen, erhältlich aus einer Störungsrechnung zweiter Ordnung, an das Zentralatom gebunden. Dabei findet eine Übertragung von Elektronendichte in die Fluor-Xenon-Antibindung durch ein freies Elektronenpaar statt. Das Modell der Valenzbindungsresonanz mit einer Bindung des zweiten Fluors mittels negativer Hyperkonjugation kann somit bestätigt werden, wobei die NBO-Populationsanalyse lediglich eine der beiden möglichen Resonanzstrukturen aufzeigt. Da sich die Modelle der Valenzbindungsresonanz und das MO-Modell ineinander überführen lassen, kann man ebenso von einer Vierelektronen-Dreizentren-Mangelbindung sprechen. Nicht bestätigen läßt sich dagegen das Modell der oktaedrischen Hybridisierung unter Verwendung von $5d$ -Orbitalen. Die Störungsrechnung zweiter Ordnung zeigt zwar koordinative Wechselwirkungen des Fluors in verschiedene $5d$ -Orbitale des Xenons auf, die

Besetzung dieser Orbitale ist jedoch vernachlässigbar gering. Weiterhin konnte mit diesen Berechnungen ermittelt werden, daß eine Kombination aus Verwendung der B3Lyp- und der MP2-Methode die besten Ergebnisse bei einer NBO-Populationsanalyse auch größerer Systeme ergibt.

Die Populationsanalyse von Dibromdimethyl(N-methylpyrrolidin-2-on-O)zinn(IV) zeigt sehr gute Übereinstimmungen mit den klassischen Modellen für Mehrzentrenbindungen. Die pentakoordinierte Zinnverbindung besitzt drei Zweielektronen-Zweizentren-Bindungen, die sich in äquatorialer Position befinden. Das äquatoriale Bromatom und die beiden Methylgruppen sind über Zweizentren-Zweielektronen-Bindungen durch ein verzerrtes sp^2 -Hybrid gebunden, wobei die Bindung zum äquatorialen Brom einen erhöhten p-Anteil am Zinn besitzt. Das NMP weist in der aus der Populationsanalyse erhältlichen Resonanzstruktur starke koordinative Wechselwirkungen durch Übertragung von Elektronendichte in die Antibindung zwischen dem Zinn und dem axialen Brom auf. Die annähernd lineare hypervalente Bindung wird demnach durch ein 5p-Orbital des Zinns mittels einer Vierelektronen-Dreizentren-Mangelbindung nach dem MO- bzw. nach dem VB-Modell ermöglicht, wobei die Zinn-Sauerstoff-Bindung im Vergleich zum Fluor im XeF_2 deutlich schwächer ist. Am zentralen Zinnatom liegt eine $(sp^2 + p)$ -Hybridisierung vor.

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

Die (sp + p²)-Hybridisierung findet sich ebenfalls bei den hexakoordinierten Dichlordimethyl-bis(N-methyl-pyrrolidin-2-on-O)zinn(IV) und Diioddimethyl-bis(N-methyl-pyrrolidin-2-on-O)zinn(IV). Dabei nimmt die Stärke der Bindung zu den NMP-Liganden mit steigender Elektronegativität des Halogens ab. Gleichzeitig ist eine Zunahme des s-Charaktes der Zinn-Halogenbindung mit steigender Elektronegativität, verursacht durch die zunehmende Annäherung der Energie der p-Orbitale der Halogene an das 5s-Orbital des Zinns, zu erkennen.

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

Die Koordination eines Solvensmoleküls besitzt großen Einfluß auf die Stärke der Zinn-Halogen-Bindung. So wird einerseits die Bindungsordnung durch die Besetzung des antibindenden Orbitals reduziert. Darüber hinaus sinkt die Energie der Zinn-Brom-Bindung des Dibromdimethyl(N-methylpyrrolidin-2-on-O)zinn(IV) durch die Ausbildung einer Dreizentren-Vierelektronen-Mangelbindung um 150,3 kJ/mol bis 195,0 kJ/mol und erleichtert somit eine Reaktion am Zinnatom beträchtlich.

Thermodynamische Daten aus *ab initio*-Rechnungen sind durch die Anwendung des Wiberg-Fragmenten-Verfahrens zugänglich. Wiberg-Fragmente ermöglichen es, aus der totalen Energie der Hartree-Fock-Methode Bildungsenthalpien zu berechnen. Die Anwendung von Wiberg-Fragmenten auf aliphatische und aromatische Ringsysteme zeigt eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den berechneten Bildungsenthalpien und experimentellen Daten. Dabei sind nicht nur die absoluten Beträge der Bildungsenthalpien in vielen Fällen innerhalb der Fehlergenauigkeit der experimentellen Ergebnisse, es können darüber hinaus auch Tendenzen in der Stabilität von isomeren Hexanen oder Xylenen korrekt vorher-

gesagt werden. Weiterhin sind die Bildungsenthalpien von organischen Verbindungen mit den Heteroatomen Bor, Stickstoff und Sauerstoff sowie von metallorganischen Verbindungen mit den Hauptgruppenmetallen Silicium, Germanium und Bor mittels Wiberg-Fragmenten erhältlich. Rechnungen an Beispielverbindungen haben ergeben, daß eine Kombination aus dem double- ζ -Basissatz von Dunning für die Nichtmetalle und das Silicium sowie dem relativistischen Stuttgarter Basissatz von Dolg die besten Übereinstimmungen mit experimentellen Daten ergeben.

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

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

Eine Erhöhung der Ringspannung kann durch einen Austausch des räumlich ausgedehnten Zinns durch ein kleineres Boratom erfolgen. Erwartungsgemäß liegt die Ringspannung der Verbindungen *cyclo*-PhB(OSiPh₂)₂O und *cyclo*-(C₆H₄)CH₂N(CH₃)₂PhB(OSiPh₂)₂O um 17,2 kJ/mol bzw. 23,0 kJ/mol oberhalb der des Stannansiloxans *cyclo*-^tBu₂Sn(OSiPh₂)₂O. Trotzdem kommt es nicht zu einer Ringöffnungspolymerisation der borhaltigen Ringsysteme.

Durch eine NBO-Populationsanalyse wurde nachgewiesen, daß die Ringöffnung durch eine Übertragung von Elektronendichte in das antibindende Orbital einer Zinn-Sauerstoff-Bindung eingeleitet wird. Die Element-Sauerstoff-Bindungen der borhaltigen Verbindungen *cyclo*-PhB(OSiPh₂)₂O und *cyclo*-(C₆H₄)CH₂N(CH₃)₂PhB(OSiPh₂)₂O sind jedoch durch ihre orbitalen Energien viel stärker als eine Zinn-Sauerstoff-Bindung. Aus diesem Grund ist keine Ringöffnungspolymerisation der Verbindungen *cyclo*-PhB(OSiPh₂)₂O und *cyclo*-(C₆H₄)CH₂N(CH₃)₂PhB(OSiPh₂)₂O beobachtbar.

Damit konnte qualitativ belegt werden, daß die Ringöffnungspolymerisation des *cyclo*-^tBu₂Sn(OSiPh₂)₂O sowohl durch die hohe Ringspannung als auch durch die labile Zinn-Sauerstoff-Bindung ermöglicht wird.