

**Quantenchemische *ab initio*-Berechnungen  
an Carbenoiden und  
Kupfer(I)-Kupfer(I)-Verbindungen**

**Dissertation**

zur  
Erlangung des Doktorgrades  
der Naturwissenschaften  
(Dr. rer. nat.)

dem  
Fachbereich Chemie  
der Philipps-Universität Marburg/Lahn  
vorgelegt von

**Holger Lars Hermann**  
aus Ludwigshafen am Rhein

Marburg/Lahn 2000

Vom Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg/Lahn

als Dissertation angenommen am : 13. April 2000

Erstgutachter : Prof. Dr. G. Boche

Zweitgutachter : Prof. Dr. G. Frenking

Tag der mündlichen Prüfung : 28. April 2000

Die vorliegende Arbeit wurde im Fachbereich Chemie der  
Philipps-Universität Marburg unter der Anleitung von  
Herrn Professor Dr. Gernot Boche  
in der Zeit von April 1997 bis April 2000 angefertigt.

Herrn Professor Dr. Gernot Boche

danke ich für die Themenstellung und die wissenschaftlichen Freiheiten bei der Bearbeitung  
des Themas, seine menschliche wie fachliche Unterstützung und seine ständige  
Diskussionsbereitschaft, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat.

Bei Herrn Professor Dr. Gernot Frenking und den Mitgliedern seines Arbeitskreises  
möchte ich mich für viele Tips, Ratschläge und Diskussionen bedanken, sowie für die  
Bereitstellung von Software.

Allen Mitgliedern des Arbeitskreises von Prof. Boche danke ich für das hervorragende  
Arbeitsklima, die Kameradschaft auch außerhalb der Universität und die stetige  
Hilfsbereitschaft. Besonderer Dank gilt Michael Marsch für seinen Einsatz bei der Behebung  
von "kleinen" Computerproblemen und der Betreuung der Rechner.

Dank gilt auch meinen Vertiefern Andreas Kühn und Matthias Lein, die hilfreiche Beiträge zu  
dieser Arbeit geliefert haben.

Den Betreibern des Hochschulrechenzentrums in Marburg sowie den anderen  
Rechenzentren im Höchstleistungsrechenverbund des Landes Hessens sei für die  
kompetente Unterstützung gedankt.

Für die Anstrengungen und Mühen, diese Arbeit Korrektur zu lesen gilt  
Jörg Rissler, Michael Diedenhofen, Markus Bold, Helge Jänsch und Sven Kannenberg  
besonderer Dank.

Besonderer Dank gilt auch Friederike Nitschke, die jeder Zeit für mich da war und durch ihre  
Liebe und Zuneigung maßgeblich zum Gelingen der Arbeit beigetragen hat.  
Dank gilt schließlich auch allen namentlich nicht genannten Freunden und Bekannten  
für die schöne Zeit meines Studiums in Marburg und Manchester.



*Meinen Eltern gewidmet !*

**KNOWING IS A BARRIER WHICH PREVENTS LEARNING !**

**EDUCATION DOESN'T COST, IT PAYS !**

## Einleitung

Die Synthese von komplexen Molekülen stellt eines der Hauptziele der organischen Chemie dar. Die Entwicklung selektiver und effizienter Umsetzungen ist dabei eng mit Randbedingungen wie Gesamtausbeute, Stufenzahl und Materialkosten verknüpft. Um diese Faktoren bei einer Vielzahl von unterschiedlichen Umsetzungen zu optimieren und Wirtschaftlichkeit zu gewährleisten, ist ein mechanistisches Verständnis der verwendeten Reaktionen oder Reaktionstypen unabdingbar.

In den letzten 10 bis 15 Jahren hat die Computertechnologie eine rasante Entwicklung erfahren. In der Chemie hat dies schnell zur Entwicklung quantenchemischer Rechenverfahren und entsprechender Software-Programme geführt. Inzwischen ist es möglich, für weit mehr als zweiatomige Moleküle verlässliche und hilfreiche Vorhersagen zu liefern. Die noch relativ junge Disziplin der Computerchemie erlaubt neben der Berechnung von physikalischen Eigenschaften unter anderem auch die Untersuchung von Reaktionen und deren Mechanismen. Das heißt, es können auf diesem Wege nicht nur Kenntnisse über Edukte und Produkte, sondern ebenso über reaktive Zwischenstufen und Intermediate erworben werden. Es werden Informationen über Strukturen und sich daraus ableitende Struktur-Reaktivitäts-Beziehungen gewonnen, genauso wie eine Aussage über Bindungstypen oder Ladungsverteilungen innerhalb der Moleküle möglich ist. Dieses Wissen hat eine wichtige Bedeutung für das Verständnis des Reaktionsverhaltens bestimmter Substanzen, wobei nicht zu vergessen ist, daß durch das Experiment beispielsweise zu reaktiven Zwischenstufen nur bedingt eine verlässliche Aussage gemacht werden kann.

Die vorliegende Arbeit ist in zwei Teile gegliedert. Der erste Teil beschäftigt sich mit Untersuchungen zur Reaktivität von Carbenoiden, der zweite Teil mit Berechnungen zu nichtklassischen Metall-Metall-Wechselwirkungen in kupferorganischen Verbindungen. Es kommen unterschiedliche quantenchemische Verfahren und Herangehensweisen zum Einsatz. In beiden Fällen war jedoch wichtig, die theoretische Vorhersage unter zur Hilfenahme der Computerchemie und die aus dem Experiment bekannten Informationen miteinander zu verknüpfen. Es sollen so die auf unterschiedliche Weise gewonnen Erkenntnisse zu einem nützlichen Modell oder zu Erklärungen führen, die in der Lage sind, komplexere Molekülvorgänge zu beschreiben.

## INHALTSÜBERSICHT - TEIL A

<b>A.</b>	<b>BERECHNUNGEN AN CARBENOIDEN .....</b>	<b>1</b>
A.1.	EINLEITUNG .....	1
A.1.1.	Experimentelle Untersuchungen.....	3
A.1.1.1.	NMR-spektroskopische Untersuchungen .....	3
A.1.1.2.	Kristallstrukturen .....	7
A.1.2.	Quantenchemische Berechnungen .....	9
A.1.3.	Reaktionen von Carbenoiden .....	12
A.1.3.1.	Reaktionen von Carbenoiden mit Elektrophilen.....	12
A.1.3.2.	Reaktionen von Carbenoiden mit Nukleophilen.....	12
A.1.3.3.	Insertionsreaktionen von Carbenoiden .....	13
A.1.3.4.	Dimerisierung von Carbenoiden .....	14
A.1.3.5.	Reaktionen von Alkenylcarbenoiden .....	15
A.1.3.6.	Reaktionen von Cyclopropylcarbenoiden .....	17
A.2.	AUFGABENSTELLUNG .....	18
A.3.	QUANTENCHEMISCHE METHODEN .....	20
A.3.1.	Verwendete Methoden und Basissätze .....	20
A.3.2.	Verwendete Hard- und Software .....	21
A.4.	DER UNTERSCHIED ZWISCHEN 2-LI- BZW. 2-ZNCL-OXAZOLEN .....	22
A.5.	BERECHNUNGEN AN LITHIUMCARBENOIDEN .....	29
A.5.1.	Strukturen der monomeren Lithiumcarbenoide .....	30
A.5.2.	Die Cyclopropanierung von Ethen mit Lithiumcarbenoiden.....	36
A.5.3.	"Eliminierende Dimerisierung" von Lithiumcarbenoiden .....	45
A.5.4.	Dimere Li-Carbenoide.....	54
A.5.5.	Einfluß der Solvatation auf die Struktur und Reaktivität .....	58
A.6.	BERECHNUNGEN AN ZINKCARBENOIDEN .....	63
A.6.1.	Strukturen der monomeren Zinkcarbenoide .....	63
A.6.2.	Die Cyclopropanierung von Ethen mit Zinkcarbenoiden.....	68
A.6.3.	Dimere Zn-Carbenoide .....	75
A.7.	BERECHNUNGEN AN WEITEREN METALLCARBENOIDEN .....	77
A.7.1.	Strukturen monomerer Natrium- und Magnesiumcarbenoide .....	77
A.7.2.	Die Cyclopropanierung von Ethen mit Na- und Mg-Carbenoiden.....	79
A.8.	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK.....	82
A.9.	ANHANG .....	84
A.9.1.	Zusätzliche Tabellen und Abbildungen .....	84
A.9.2.	Berechnete xyz-Geometrien und Energien der wichtigsten Moleküle .....	89
A.10.	LITERATUR .....	95



---

**INHALTSÜBERSICHT - TEIL B**

<b>B.</b>	<b>BERECHNUNGEN AN KUPFER(I)-KUPFER(I)-VERBINDUNGEN</b> .....	<b>105</b>
B.1.	EINLEITUNG .....	105
B.2.	DIE CHEMIE DER KUPFER ORGANISCHEN VERBINDUNGEN .....	107
B.2.1.	Historie der Organokupfer-Chemie .....	107
B.2.2.	Klassifizierung und Synthese von Organokupfer-Spezies .....	109
B.2.2.1.	Monoorganokupfer-Verbindungen .....	109
B.2.2.2.	Cuprate .....	110
B.2.2.2.1.	Homocuprate .....	110
B.2.2.2.2.	Heterocuprate .....	111
B.2.2.2.3.	Cyanocuprate .....	112
B.2.3.	Reaktionen und synthetische Bedeutung .....	114
B.2.3.1.	Wichtige Reaktionen in der Cupratchemie .....	114
B.2.3.1.1.	Substitutionsreaktionen .....	114
B.2.3.1.2.	Konjugierte Addition an $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonylverbindungen .....	115
B.2.3.1.3.	Neuere Reaktionen in der Cupratchemie .....	117
B.2.4.	Strukturen und Bindungsverhältnisse von Organokupfer-Verbindungen .....	118
B.2.4.1.	Kristallstrukturen von Organokupfer-Verbindungen .....	121
B.2.4.2.	Struktur und Reaktivität der Cuprate .....	126
B.2.4.2.1.	Strukturen im Festkörper .....	126
B.2.4.2.2.	Strukturen in Lösung .....	128
B.2.4.2.3.	Reaktivität von Lithiumcupraten .....	129
B.3.	$D^{10}D^{10}$ -METALL-METALL-WECHSELWIRKUNGEN .....	131
B.3.1.	Allgemeines .....	131
B.3.2.	Experimentelle Untersuchungen zu aurophilen Wechselwirkungen .....	134
B.3.3.	Berechnungen aurophiler Wechselwirkungen .....	135
B.3.4.	Untersuchungen zu cuprophilen Wechselwirkungen .....	138
B.3.4.1.	Experimentelle Arbeiten zu cuprophilen Wechselwirkungen .....	138
B.3.4.2.	Theoretische Arbeiten zu cuprophilen Wechselwirkungen .....	140
B.3.4.3.	Zusammenfassung .....	143
B.4.	AUFGABENSTELLUNG .....	144
B.5.	QUANTENCHEMISCHE BERECHNUNGSVERFAHREN .....	147
B.5.1.	Verwendete Methoden und Basissätze .....	147
B.5.2.	Verwendete Hard- und Software .....	148
B.6.	BERECHNUNGEN AN KUPFER(I)-KUPFER(I)-VERBINDUNGEN .....	149
B.6.1.	Das Kupfer-Dimer $Cu_2$ .....	149
B.6.2.	Methylkupfer .....	153
B.6.2.1.	Monomeres Methylkupfer $CuCH_3$ .....	153
B.6.2.2.	Oligomeres Methylkupfer $(CuCH_3)_n$ .....	156
B.6.2.2.1.	Untersuchungen an dimerem Methylkupfer $(CuCH_3)_2$ .....	157
B.6.2.2.2.	Berechnungen an Kationen des Typs $CH_3Cu_2^+$ .....	162
B.6.2.2.3.	Zweikernige Kupferorganyle, Vergleich zwischen Theorie und Experiment .....	165
B.6.2.2.4.	Richtungsabhängigkeit der Wechselwirkungen in dimerem Methylkupfer .....	168

B.6.2.2.5.	Zusammenfassung .....	171
B.6.2.2.6.	Berechnungen an trimerem (CuCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> und tetramerem Methylkupfer (CuCH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> .....	172
B.6.2.2.7.	Zusammenfassung der Berechnungen an oligomerem Methylkupfer .....	177
B.6.3.	Monomere einfach substituierte Methylkupfer-Verbindungen H <sub>3</sub> CCu-X .....	179
B.6.3.1.	Anionische Methylkupfer-Verbindungen [H <sub>3</sub> CCu-X] .....	179
B.6.3.2.	Neutrale Methylkupfer-Verbindungen H <sub>3</sub> CCu-X .....	186
B.6.4.	Dimere Methylkupfer-Verbindungen (H <sub>3</sub> CCu-X) <sub>2</sub> .....	192
B.6.4.1.	Berechnungen der CuCu-Gleichgewichtsabstände .....	194
B.6.4.2.	Berechnung der Dimerisierungsenergien .....	196
B.6.4.2.1.	Berechnungen zum Basissatz-Superpositions-Fehler (BSSE) .....	199
B.6.4.2.2.	Berechnungen der CuCu-Wechselwirkung bei (CH <sub>3</sub> CuCO) <sub>2</sub> in Abhängigkeit vom Winkel $\phi$ .....	201
B.6.4.3.	Berechnung der molekularen Polarisierbarkeiten von CH <sub>3</sub> CuX .....	203
B.6.4.4.	Ermittlung von Morse-Potentialparameter für (H <sub>3</sub> CCuX) <sub>2</sub> .....	205
B.6.4.5.	Abhängigkeit des CuCu-Abstands von der Kraftkonstante der CuCu-Bindung .....	206
B.6.5.	Weiter Berechnungen an Kupfer(I)-Kupfer(I)-Verbindungen .....	209
B.6.5.1.	Berechnungen der CuCu-Wechselwirkung bei (-CH <sub>2</sub> CuX) <sub>2</sub> in Abhängigkeit vom Winkel $\tau$ .....	209
B.7.	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK .....	214
B.8.	ANHANG .....	216
B.8.1.	Kristallstrukturen von Organokupfer-Verbindungen .....	216
B.8.2.	Zusätzliche Tabellen, Abbildungen und Gleichungen .....	218
B.9.	LITERATUR .....	222

## Abkürzungen

2e2c	zwei Elektronen zwei Zentren
2e3c	zwei Elektronen drei Zentren
a(A-B-C)	Winkel zwischen den Atomen A, B und C
BBE	Bindungsbildungsenergie
BDE	Bindungsdissoziationsenergie
ber.	berechnet (Daten)
CPF	"Coupled pair functional" - gekoppeltes Paarfunktional
d(A-B-C-D)	Diederwinkel zwischen den Atomen A, B, C und D
d.h.	das heißt
$\Delta E$	Energiedifferenz
DFT	Dichte Funktional Theorie
DMS	Dimethylsulfid
ECP	"Effective core potential" - Pseudopotentiale
Et <sub>2</sub> O	Diethylether
exper.	experimentell (ermittelte Daten)
HF	Hartree-Fock
HW3	Valenzbasissatz zu ECP's nach Hay/Wadt
IGLO	Methode zur Berechnung von NMR-Verschiebungen
IRC	"Intrinsic reaction coordinate" - Intrinsische Reaktionskoordinate
k	Kraftkonstante einer Bindung
KZ	Koordinationszahl
L	Ligand
LM	Lösungsmittel
LP	"lone pair" - freies Elektronenpaar
MCPF	"Multiple coupled pair functional" - s.h. CPF
Mes	Mesityl- = 2,4,6-Trimethylphenyl-
MP2	Møller-Plesset Störungsrechnung 2.Ordnung
R	organischer Rest
r(AB)	Abstand zwischen den Atomen A und B
RC	"Relativistic corrections" - relativistische Korrekturen
S	Solvensmolekül
STG	Valenzbasissatz zu ECPs nach Stoll/Preuss
THF	Tetrahydrofuran
THT	Tetrahydrothiophen
TMEDA	Trimethylethylendiamin
Verl.	Verlängerung
$\omega$	Schwingungswellenzahl
WW	Wechselwirkung
z. B.	zum Beispiel
ZPE	"Zero point energy" - Nullpunktsschwingungsenergie
$\Delta E_{\text{Dimer}}$	Dimerisierungsenergie, Energie eines Dimers gegenüber zwei Monomeren



## A. Berechnungen an Carbenoiden

### A.1. Einleitung

Metallorganische Verbindungen stellen eine der Säulen der organischen Synthese dar. Die Untersuchung der Struktur, der Reaktionen und der stofflichen Eigenschaften derartiger Verbindungen hilft ein tieferes Verständnis für deren Reaktionsverhalten zu erhalten.

Lithiumorganische Verbindungen  $\text{LiR}$  ( $\text{R} = \text{Alkyl, Aryl, u. a.}$ ) sind neben Grignard-Verbindungen  $\text{XMgR}$ , Lithiumcupraten  $\text{Li}[\text{CuR}_2]$  und Zinkorganyle  $\text{ZnR}_2$  diejenigen, welche am häufigsten verwendet werden. Die  $\text{Li-C}$ -Bindung ist als weitgehend ionisch anzusehen, weshalb Lithiumorganyle meist sehr polar, nukleophil und basisch sind. Ähnlich wie die magnesiumorganischen Verbindungen werden lithiumorganische Verbindungen meist als klassische Carbanionen gesehen und in der Synthese in vielfältiger Weise zu Reaktionen mit den unterschiedlichsten Elektrophilen genutzt.

Eine besondere Situation ergibt sich im Falle von Verbindungen  $\text{MCR}_2\text{X}$ , also Verbindungen, welche neben einem organischen Rest  $\text{R}$  eine gute Austrittsgruppe  $\text{X}$  ( $\text{X} = \text{Hal, OR, OSO}_2\text{R, ...}$ ) am Metallzentrum ( $\text{M} = \text{Li, Na, X'Mg, X'Zn, ...}$ ) tragen (Abbildung 1). Derartige Verbindungen wurden erstmals von Köbrich als eigene Verbindungsklasse definiert.<sup>[1]</sup> Sie werden in Anlehnung an das zu Carbenen teilweise ähnliche Reaktionsverhalten als Carbenoide bezeichnet.<sup>[2]</sup>

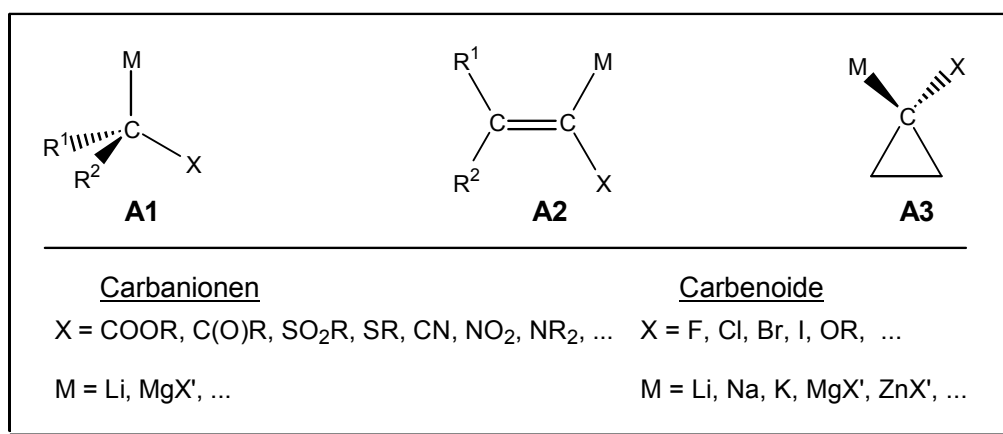


Abbildung 1 : Carbanionen und Carbenoide

Im Unterschied zu "klassischen" Carbanionen metallorganischer Verbindungen reagieren Carbenoide nicht nur leicht mit Elektrophilen, sondern auch mit Nukleophilen. Zwei Grenzstrukturen, welchen den ambiphilen Charakter verdeutlichen sollen, sind in Abbildung 2 gegeben.

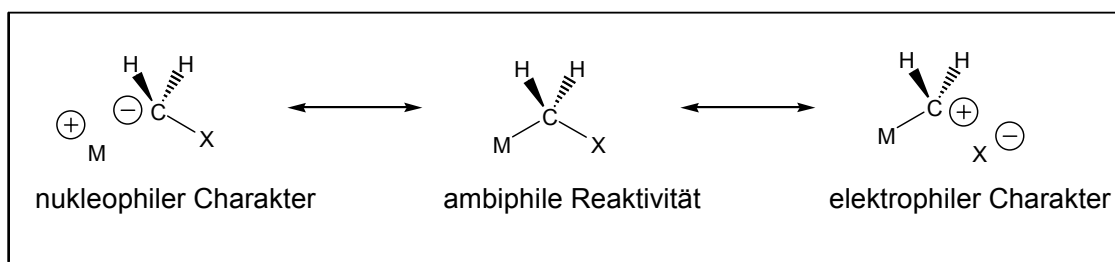


Abbildung 2 : Grenzstrukturen zum ambiphilen Reaktionscharakter von Carbenoiden

Carbenoide zeichnen sich wegen diesem ambiphilen Reaktionsverhalten durch eine extrem hohe Reaktivität aus. Zudem ist es möglich, daß sie rasch mit sich selbst reagieren. Oft ist daher eine Handhabung nur bei Temperaturen  $< -78\text{ }^\circ\text{C}$  möglich.<sup>[1]</sup> Die experimentelle Untersuchung der Carbenoide sowie der Reaktionen, an welchen Carbenoide beteiligt sind, gestalten sich oft schwierig. Fortschritte sind in der Vergangenheit besonders durch viele trickreiche Umsetzungen von Carbenoiden wohldefinierter Geometrie - die Produkte liefern Hinweise auf den Reaktionsverlauf (vgl. A.1.3) - durch NMR-spektroskopische Untersuchungen (vgl. A.1.1.1) sowie durch wenige Kristallstrukturen (vgl. A.1.1.2) erzielt worden. Weitere Informationen sind seit ca. 20 Jahren durch quantenchemische *ab initio*-Berechnungen zugänglich.

Auch bei analogen Stickstoff- und Sauerstoff-Verbindungen kann ein ambiphiles Reaktionsverhalten beobachtet werden, wenn diese sowohl eine Fluchtgruppe X wie auch ein Metall M am gleichen Zentrum tragen. Die entsprechenden Stickstoffanaloga werden als Nitrenoide, vergleichbare Sauerstoff-Verbindungen als Oxenoide bezeichnet (Abbildung 3).

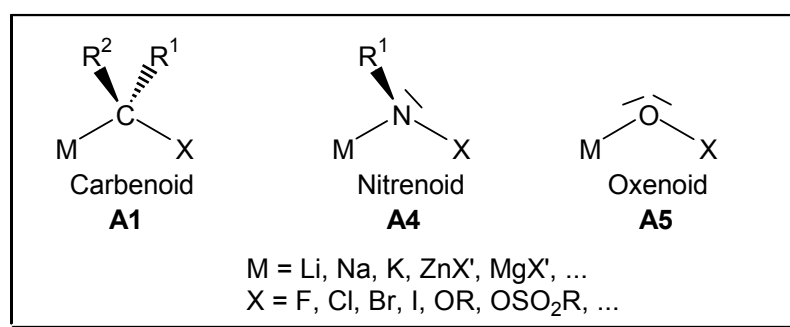


Abbildung 3 : Carbenoide, Nitrenoide und Oxenoide

Präparativ werden Nitrenoide **4** insbesondere zum elektrophilen Einführen von Amino-Funktionalitäten verwendet. Oxenoide **5** dagegen spielen bei einer Vielzahl von Oxidationsprozessen eine Rolle. Bekanntes Beispiel ist die Sharpless-Epoxidierung.<sup>[3]</sup>

## A.1.1. Experimentelle Untersuchungen

### A.1.1.1. NMR-spektroskopische Untersuchungen

Die NMR-Spektroskopie stellt ein wichtiges Instrument zur Strukturaufklärung dar. Vergleicht man die  $^{13}\text{C}$ -chemische Verschiebung von Methyllithium mit der von Methan, findet man einen Hochfeldshift ( $\Delta\delta = \delta_{\text{C-Li}} - \delta_{\text{C-H}}$ ; Hochfeldverschiebung:  $\Delta\delta < 0$ ; Tieffeldverschiebung:  $\Delta\delta > 0$ ), der mit der höheren negativen Ladung des Carbanions korreliert werden kann.<sup>[4]</sup> Ähnliches gilt für andere  $\text{sp}^3$ -hybridisierte Carbanionen. Messungen an  $\text{sp}^2$ -hybridisierten Carbanionen zeigen gegenüber den entsprechenden protonierten Verbindungen eine mehr oder weniger stark ausgeprägte Tieffeldverschiebung. Dies kann mit einer Verringerung der Elektronendichte am betrachteten  $\text{C}_\alpha$ -Atom aufgrund der Polarisation der  $\pi$ -Elektronen erklärt werden.<sup>[5]</sup>

In Carbenoiden (bzw. genauer Li/Hal-Carbenoiden)<sup>1</sup> findet man im Gegensatz zu anderen  $\text{sp}^3$ -Carbanionen erstaunlicherweise meist einen deutlichen Tieffeldshift. Nach Untersuchungen von Seebach ist diese Tieffeldverschiebung sowohl vom Substituenten X als auch von der Anzahl der Substituenten abhängig (Tabelle 1). Von Li/F-Carbenoiden sind keine Meßwerte vorhanden. Eine Untersuchung dieser Verbindungen gelang bisher wegen deren hoher Reaktivität nicht.  $\alpha$ -Lithiierte Ether (Li/OR-Carbenoide) zeigen eine verhältnismäßig schwache Tieffeldverschiebung.

Die C-Li-Kopplung ( $^1J_{\text{C-Li}}$ ) liefert Informationen zur Aggregation der Li/Hal-Carbenoide darüber hinaus ist die Kopplung zwischen  $^{13}\text{C}$ - $^6\text{Li}$  ein Beweis für das Vorliegen; eines C-Li-Kontaktes in Carbenoiden. Die Kopplungskonstanten ( $^1J_{\text{C-Li}}$ ) liegen, im Gegensatz zu denen von Carbanionen, erstaunlicherweise fast ausnahmslos im Bereich von 16 – 17 Hz. Bemerkenswert ist, daß bislang lediglich Triplett-Multiplizitäten gemessen worden sind, was darauf hinweist, daß nur ein enger Li-Kontakt pro Kohlenstoffatom vorliegt. Dies muß jedoch nicht bedeuten, daß Monomere vorliegen, wie dies von Seebach vorgeschlagen wurde.<sup>[5]</sup> Denkbar ist auch, daß Abstände in einem Dimer oder höheren Aggregat größer sind, als für eine NMR-Detektion notwendig (vgl. A.1.3.4, sowie Berechnungen J. Lohrenz<sup>[6]</sup>).

---

<sup>1</sup> Mit Li/Hal- bzw. M/X-Carbenoiden sind Verbindungen des Typs  $\text{LiCR}_2\text{Hal}$  ( $\text{LiCH}_2\text{X}$  bei Rechnungen) bzw.  $\text{MCR}_2\text{X}$  ( $\text{MCH}_2\text{X}$  bei Rechnungen) gemeint; diese Schreibweise wird in der Arbeit durchgehend verwendet.

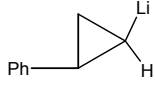
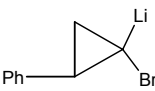
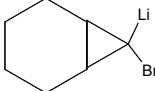
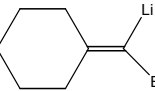
Nr. / Lit.	Verbindung	$\delta_{\text{C-Li}}$	$\delta_{\text{C-H}}$	$\Delta\delta$	$^1J(^{13}\text{C-}^6\text{Li})$
[A6] <sub>4</sub> [7]	(LiCH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	-	-	-13.0	
A7 [8]	LiCH <sub>2</sub> SPh	-	-	-10.8	
A8 [5]a		-	-	+11.7	8.5 (quint)
[A9] <sub>2</sub> [9]	(H <sub>2</sub> C=CHLi) <sub>n</sub> n = 2	-	-	+54.4	5.9 (sept)
[A9] <sub>4</sub>	n = 4	-	-	+62.2	8.3 (quint)
A10 [10]	LiCH <sub>2</sub> Cl	57.9	25.6	32.3	- (sb)
A11 [5]	LiCHCl <sub>2</sub>	105.5	55.5	50.0	16.3 (t)
A12 [5]	LiCHBr <sub>2</sub>	101.3	22.5	78.8	16.3 (t)
A13 [5]	LiCHI <sub>2</sub>	61.0	-55.0	126.0	16.6 (t)
A14 [5]	LiCCl <sub>3</sub>	145.9	80.0	65.9	17.0 (t)
A15 [5]	LiCI <sub>3</sub>	142.0	-138.0	280.0	17.0 (t)
A16 [5]		-	-	55.4	17.0 (t)
A17		90.7	34.7	56.0	17.2 (t)
A18		200.8	99.2	101.6	16.8 (t)

Tabelle 1 : <sup>13</sup>C-NMR spektroskopische Daten ausgewählter Li/Hal-Carbenoide,  $\delta_{\text{C-Li}}$ ,  $\delta_{\text{C-H}}$ ,  $\Delta\delta = \delta_{\text{C-Li}} - \delta_{\text{C-H}}$  in [ppm];  $^1J(^{13}\text{C-}^6\text{Li})$  Kopplung in [Hz].

Nach Seebach äußert sich der elektrophile Charakter von Carbenoiden (vgl. Abbildung 2) im NMR-spektroskopisch meßbaren Tieffeldshift des Carbenoid-Kohlenstoffatoms. Relativ zur Neutralverbindung liegt nach seiner Ansicht ein positiviertes Kohlenstoffatom vor (vgl. Berechnungen von NPA-Ladungen, Tabelle 7), da "normale" akzeptorsubstituierte Carbanionen (z.B. Lithio-Sulfoxide, -Nitrile, -Sulfide, ...), also "Nicht"-Carbenoide, einen NMR-Hochfeldshift zeigen. Bekannt ist weiterhin, daß in "Nicht"-Carbenoid-Verbindungen MCH<sub>2</sub>X **A1** (vgl. Abbildung 1) häufig eine C-X-Bindungsverkürzung erfolgt, weswegen Seebach folgert, daß in Carbenoiden eine C-X-Bindungsverlängerung vorliegen muß (Abbildung 4).<sup>[11]</sup> Dies konnte inzwischen durch zahlreiche quantenchemische Rechnungen (vgl. A.5.1) sowie durch Kristallstrukturen (vgl. A.1.1.2) bestätigt werden.



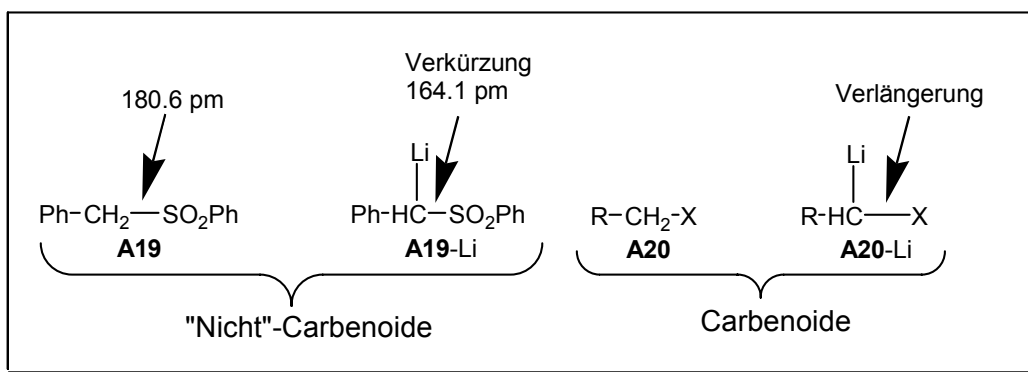


Abbildung 4 : Bindungsverkürzung der C-X-Bindung beim "Nicht"-Carbenoid **A19-Li**<sup>2</sup> im Vergleich zur Bindungsverlängerung der C-X-Bindung beim Carbenoid **A20-Li**.

Weitere Überlegungen betreffen die C-H-Kopplung. So läßt die Verringerung der <sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H(<sup>13</sup>C)-Kopplungskonstante den Schluß zu, daß sich der p-Charakter der C<sub>α</sub>-H(C)-Bindung sowie der C<sub>α</sub>-X-Bindung (X = Hal) in Carbenoiden erhöht. Dies bedeutet aber, daß es gleichzeitig zu einer Verringerung des p-Charakters, also einer Vergrößerung des s-Charakters, in der Kohlenstoff-Metall-Bindung kommen muß (Abbildung 5; vgl. Berechnungen (NBO-Analyse), Tabelle 8).<sup>[5]</sup>

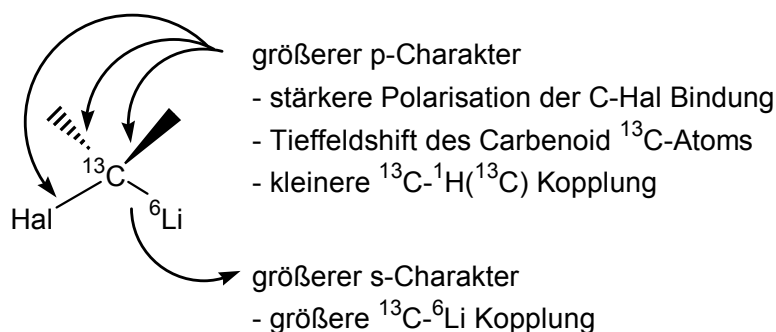


Abbildung 5 : Interpretation der NMR-spektroskopischen Messungen von Carbenoiden.

Der Vergleich der  $\Delta\delta$ -Werte (Tabelle 1) zeigt, daß die Li/I-Carbenoide bei gleicher Anzahl von Substituenten X stets die größte Tieffeldverschiebung zeigen. Geringer ist die Verschiebung bei Li/Br-Carbenoiden und Li/Cl-Carbenoiden, keine Meßdaten existieren zu Li/F-Carbenoiden. Bezüglich der  $\Delta\delta$ -Werte kann die Reihe I > Br > Cl aufgestellt werden. Weiterhin gilt, daß die Tieffeldverschiebung umso größer ist, je höher die Anzahl der Substituenten X ist ( $\Delta\delta(\text{mono-}) < \Delta\delta(\text{di-}) < \Delta\delta(\text{tri-substituiert})$ ).

<sup>2</sup> Die Bezeichnung von Ph-CH(Li)-SO<sub>2</sub>Ph (**A19-Li**) leitet sich von der Bezeichnung Ph-CH<sub>2</sub>-SO<sub>2</sub>Ph **A19** ab. Es soll dadurch ausgedrückt werden, daß H gegen Li ersetzt worden ist.

Der Vergleich von experimentellen Werten mit berechneten NMR-Verschiebungen, wie von Lohrenz<sup>[6]</sup> beispielsweise mit Hilfe des IGLO-Verfahrens<sup>[12]</sup> durchgeführt, kann ebenfalls strukturelle Hinweise liefern. Es sei jedoch darauf hingewiesen, daß das Berechnen von „korrekten“ NMR-Signalen und Kopplungskonstanten auch heute noch eine der großen Herausforderungen an die theoretische Chemie darstellt. Es ist eine sehr genaue Beschreibung der elektronischen Struktur eines Moleküls notwendig,<sup>3</sup> um eine Vergleichbarkeit zum Experiment herzustellen.

Dennoch konnte im Falle der Li/OR-Carbenoide eine Korrelation zwischen der Struktur und den NMR-Verschiebungen gefunden werden.<sup>[6]</sup> So ist festgestellt worden, daß eine Struktur, in der das Li-Atom die C-O-Bindung verbrückt, in besserer Übereinstimmung mit einem starken Tieffeldshift ist, als eine unverbrückte. Der Vergleich mit dem Experiment läßt somit den Schluß zu, daß Li/OR-Carbenoide in Lösung eher verbrückt vorliegen sollten.

Schwieriger gestaltet sich die Berechnung von NMR-Verschiebungen bei Li/Hal-Carbenoiden, und zwar insbesondere bei Li/Br- und Li/I-Carbenoiden, da bei Brom und Iod relativistische Effekte und "spin-orbit-coupling"-Effekte einen zunehmenden Einfluß auf die <sup>13</sup>C-Verschiebung haben.<sup>[13]</sup>

---

<sup>3</sup> Für eine genaue Beschreibung der elektronischen Struktur müssen bei der Berechnung meist Lösungsmittelleffekte berücksichtigt werden.

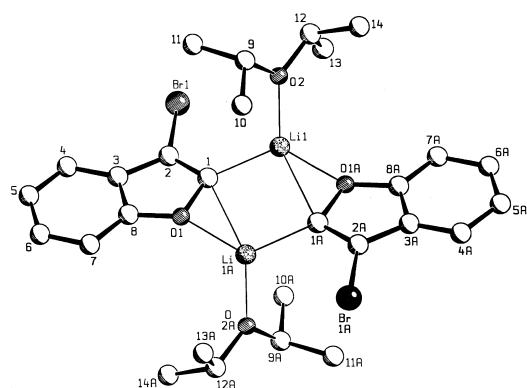
### A.1.1.2. Kristallstrukturen

Nur wenige Kristallstrukturen von Carbenoiden sind bekannt, was aufgrund der hohen Reaktivität nicht weiter verwunderlich ist. Von  $\alpha$ -lithiierten Ethern, also Li/OR-Carbenoiden, gelangen aufgrund der geringeren Reaktivität verglichen mit Li/Hal-Carbenoiden erste Kristalle. Insgesamt sind fünf Strukturen  $\alpha$ -lithierter Ether bekannt, die von [2-Benzofuryllithium•TMEDA]<sub>2</sub> **A21**,<sup>[14]</sup> [2-Lithio-3-brom-benzofuran • Diisopropylether]<sub>2</sub> **A22**,<sup>[15]</sup> [ $\alpha$ -Ethoxyvinylolithium]<sub>∞</sub> **A23**,<sup>[16]</sup>  $\eta^1$ -(1S,2R)-1-(N,N-Diisopropylcarbamoyloxy)-trimethylsilyl-allyllithium • (-)-Sparteinein **A24**<sup>[17]</sup> und Diphenyl(trimethylsilyloxy)methylolithium • 3 THF **A25**.<sup>[11]</sup> Weiterhin bekannt sind Strukturen von 1-Chlor-2,2-bis(4-chlorphenyl)-1-lithioethen • TMEDA • 2 THF **A26**,<sup>[18]</sup> von Dichlormethylolithium • 3 Pyridin **A27**,<sup>[19]</sup> und von 9-Brom-9-[(brommagnesium)methylen]-fluoren • 3 THF **A28**.<sup>4,[20]</sup> Die einzig bekannte Struktur eines Zn-Carbenoids ist die des "Wittig-Furukawa" Cyclopropanierungsreagenz.<sup>[21]</sup> In Abbildung 6 sind einige der Strukturen dargestellt.

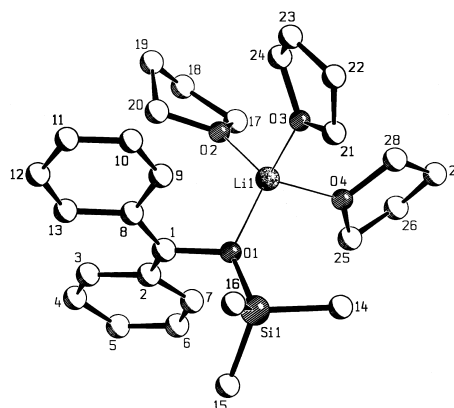
Während es sich bei **A23** um eine polymere Struktur und bei **A21** sowie **A22** um dimere Strukturen handelt, liegen die anderen Verbindungen monomer vor. Festzustellen ist, daß neben der Aggregation einige der Strukturen durch spezielle Bindungssituationen eine besondere Stabilität erfahren, was letztlich deren Kristallisation ermöglichte. In **A25** kommt es beispielsweise zu einer Chelat-Dipolstabilisierung, während **A26** in besonderem Maße stabilisiert ist, da Li an O<sup>1</sup> koordiniert weil die negative Ladung an C<sup>1</sup> über zwei Phenylringe delokalisiert werden kann (vgl. Abbildung 6).

Allen Strukturen gemeinsam ist die Verlängerung der C-X-Bindungen am carbenoiden Kohlenstoffatom, was in Übereinstimmung mit deren elektrophilen Reaktionsverhalten gegenüber Nukleophilen und Seebachs Schlußfolgerungen aufgrund von NMR-Messungen ist (vgl. A.1.1.1). Darüber hinaus zeigen auch quantenchemische Modellberechnungen an Verbindungen des Typs MCH<sub>2</sub>X (M = Li, ZnX', MgX', ... , X = F, Cl, Br, I, OH, ...) sowie deren Dimeren (MCH<sub>2</sub>X)<sub>2</sub> eine Verlängerung der C-X-Bindung (vgl. A.1.2 und A.5).

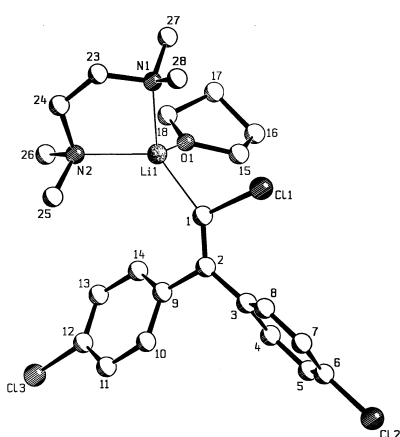
<sup>4</sup> Eigentlich 9-Brom-9-[(brommagnesium)methylen]fluoren • 4 THF, ein THF LM-Molekül ist fehlgeordnet.



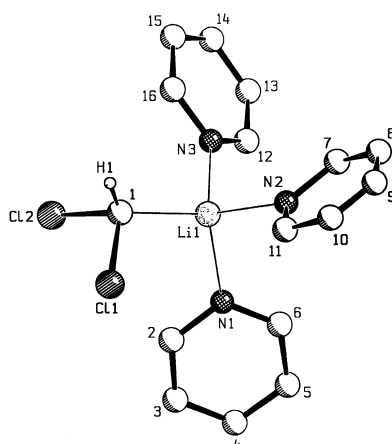
[2-Lithio-3-brom-benzofuran • Diisopropylether]<sub>2</sub> **A22**<sup>[15]</sup>



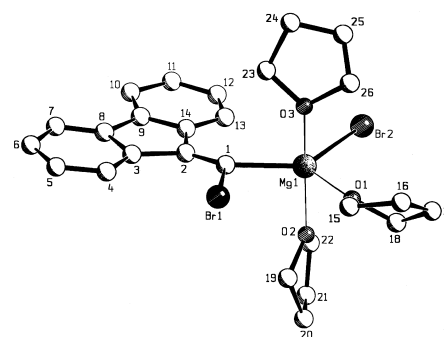
Diphenyl(trimethylsilyloxy)-methylithium • 3 THF **A25**<sup>[11]</sup>



1-Chlor-2,2-bis(4-chlorphenyl)-1-lithioethen • TMEDA • 2 THF **A26**<sup>[18]</sup>



Dichlormethylithium • 3 Pyridin **A27**<sup>[19]</sup>



9-Brom-9-[(brommagnesium)-methylen]fluoren • 3 THF **A28**<sup>[20]</sup>

Abbildung 6 : Kristallstrukturen von **A22**, **A25**, **A26**, **A27** und **A28**.

Während es sich bei **A26** und **A28** um Vinyl-Carbenoide handelt, ist die Struktur von Dichlormethylithium • 3 Pyridin **A27** die einzig bekannte mit einem tetraedrischen, annähernd  $sp^3$ -hybridisierten carbenoiden Kohlenstoffatom. Von besonderem Interesse ist diese Struktur, da ein Vergleich der C-Cl-Bindungslängen in **A27** und  $CH_2Cl_2$  verdeutlicht, daß nicht nur eine, sondern beide C-Cl-Bindungen verlängert sind. Außerdem ist die Summe der Bindungswinkel ( $\alpha(CICCl)$ ,  $\alpha(CICH)$ ,  $\alpha(CICH)$ ) an C1 mit einem Wert von  $308^\circ$  deutlich kleiner als die eines normalen tetraedrischen Kohlenstoffatoms ( $328^\circ$ ). Beides spricht für einen hohen p-Anteil in den C-Cl-Bindungen bzw. in der C-H-Bindung, welcher aus dem hohen s-Anteil der Kohlenstoff-Metall-Bindung resultiert.

### A.1.2. Quantenchemische Berechnungen

Neben NMR-spektroskopischen Untersuchungen, der Kristallstrukturanalyse und einigen anderen Methoden, stellen quantenchemische *ab initio*-Berechnungen ein wichtiges Werkzeug bei der Strukturaufklärung dar. Dies gilt insbesondere dann, wenn enorm reaktive Verbindungen studiert werden sollen, da eine experimentelle Untersuchung in solchen Fällen erschwert wird. Schleyer und Mitarbeiter waren die ersten, welche 1979 quantenchemische Berechnungen zur Untersuchung der bis dato unbekanntenen Struktur von Lithium-Carbenoiden durchführten.<sup>[22]</sup>

Strukturell ähnliche, aber dennoch energetisch verschiedene Minima wurden von Schleyer auf deren relativen Energieinhalt untersucht (s. auch <sup>[23],[24]</sup>). Die in Abbildung 7 dargestellten Strukturvarianten von **A29** wurden dabei ausgehend von der Stammverbindung **A29H** berücksichtigt.

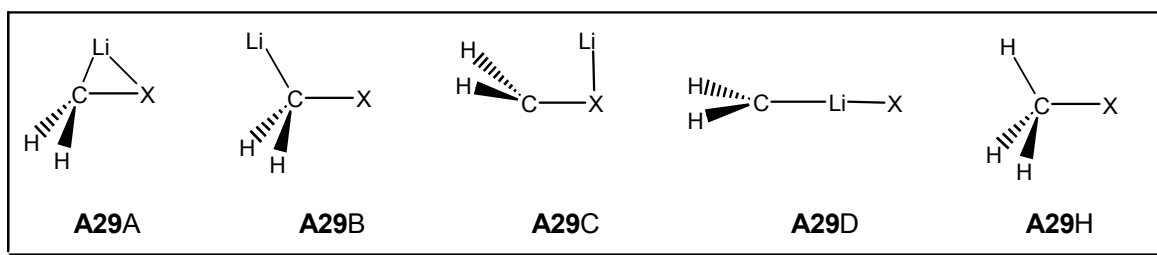


Abbildung 7 : Strukturisomere von **A29**, sowie die Stammverbindung **A29H**.

Der im Arbeitskreis von Prof. Boche üblichen Bezeichnungsweise folgend<sup>[6],[25]</sup>, werden Verbindungen mit Metall überbrückter C-X-Bindung mit A, "klassische", tetraedrische Strukturen mit B, Akzeptor-Carben-Metallsalzkomplexe mit C und Donor-Carben-Metallsalzkomplexe mit D bezeichnet.

Struktur A konnte für  $\text{LiCH}_2\text{F}$  **A30** von Schleyer et al. als globales Minimum (MP2/4-31G//4-31G<sup>[22]</sup>; MP2/6-31G(d)//6-31G(d)<sup>[26]</sup>) identifiziert werden. Weitere Berechnungen an **A30** von Lohrenz<sup>[6]</sup> (MP2/6-311++G(d,p)//6-311++G(d,p)) bestätigten dies. Nach Schleyer ist die Struktur von **A30A** als enges Ionenpaar zwischen einem  $\text{F}^-$  Anion und einem stabilen Lithiomethyl-Kation ( $\text{LiCH}_2^+$ ) anzusehen, da die Ladungsverteilung in **A30** der eines  $\text{LiCH}_2^+$ -Fragments ähnelt und darüber hinaus nur geringe Überlappungspopulationen für die C-F-Bindung und Li-F-Bindung gefunden wurden. Ein Energieminimum, welches einem Strukturisomer **A30B** entspricht, konnte für  $\text{X}=\text{Hal}$  nicht gefunden werden. In den Strukturen **A30C** und **A30D** liegen Komplexe zwischen einem Singulett Carben  $\text{CH}_2$  und dem Metallsalz  $\text{LiF}$  vor. Im Falle von **A30C** fungiert das Carben dabei als Akzeptor, im Falle von **A30D** als

Donor. Die Carben-Metallsalz-Komplexe **A30C** und **A30D** sind energetisch erheblich ungünstiger, was sich anhand der Strukturdaten leicht verstehen lässt (Tabelle 2). Im Laufe der Jahre wurden eine Reihe weiterer Berechnungen auf unterschiedlichen theoretischen Niveaus vorgenommen. Die Ergebnisse zeigen jedoch nur geringfügige Abweichungen.<sup>[23],[24],[26],[27]</sup> Einige der Ergebnisse, welche von Lohrenz im Rahmen seiner Dissertation für **A29** mit verschiedenen X erhalten wurden, sind in Tabelle 2 wiedergegeben.<sup>[6]</sup> Mit den Strukturen A identisch sind Ergebnisse eigener Berechnungen, welche in Kapitel A.5.1 eingehender diskutiert werden und meist als Ausgangsverbindungen für weitere Untersuchungen dienen.

Isomer	A	B	C	D	H*
LiCH <sub>2</sub> F <b>A30</b>					
rel. Energie	0.0	-	+21.5	+27.1	-
r(CX)	155.8	-	155.0	-	138.7
r(CM)	192.4	-	-	221.0	-
r(MX)	178.5	-	171.4	161.9	-
LiCH <sub>2</sub> Cl <b>A10</b>					
rel. Energie	0.0	-	+22.8	+29.7	-
r(CX)	190.0	-	186.7	-	177.5
r(CM)	194.7	-	-	217.8	-
r(MX)	219.7	-	211.0	204.3	-
LiCH <sub>2</sub> Br <b>A31</b> <sup>†</sup>					
rel. Energie	0.0	-	+22.9	+30.0	-
r(CX)	206.6	-	203.8	-	193.6
r(CM)	196.7	-	-	218.7	-
r(MX)	238.1	-	228.0	222.0	-
LiCH <sub>2</sub> I <b>A32</b> <sup>†</sup>					
rel. Energie	0.0	-	+24.5	+30.8	-
r(CX)	226.6	-	223.9	-	214.7
r(CM)	196.6	-	-	217.1	-
r(MX)	261.9	-	250.7	244.0	-
LiCH <sub>2</sub> OH <b>A33</b>					
rel. Energie	0.0	+13.6	+16.4	+44.4	-
r(CX)	152.3	146.7	151.4	-	142.1
r(CM)	194.1	201.8	-	221.0	-
r(MX)	177.5	-	171.7	162.6	-

Tabelle 2 : MP2/6-311++G(d,p)//6-311++G(d,p) berechnete Strukturen von MCH<sub>2</sub>X mit M = Li.<sup>[6]</sup> Relative Energien inklusive ZPE-Korrektur in [kcal/mol], Bindungslängen in [pm]. \* Für H ist M = H.

<sup>†</sup> Für Br und I wurden ECPs mit einem Basissatz der Aufspaltung (4111/4111/1)<sup>[28]</sup> verwendet; H, C und Li wurden mit einem 6-311++G(d,p) Basissatz berechnet. (vgl. A.3.1)

Die Berechnungen zeigen für die unterschiedlichen Isomere folgende Trends:

- Für **A29** ist die überbrückte Struktur **A29A** die energetisch günstigste, gefolgt von **A29B**, **A29C** und **A29D**.
- Für  $X = \text{Hal}$  existiert auf theoretischem Niveau keine Struktur des Typs B; für **A33** ist eine Stabilisierung der CO-Bindung durch das OH-Proton denkbar; die CO-Bindung ist gegenüber **A33H** nur wenig verändert.
- Gegenüber **A29H** findet man für **A29A** und **A29C** eine deutliche Verlängerung der C-X-Bindung. Seebachs Postulat<sup>[5]</sup> einer geschwächten C-X-Bindung sowie der daraus resultierende elektrophile Charakter der Carbenoide wird damit bestätigt.
- Die Li-X-Bindungen werden von **A29A** über **A29C** bis hin zu **A29D** kürzer.
- Die C-Li-Bindungen sind bei allen Strukturen **A29A** gegenüber Methyllithium  $r(\text{C-Li}) = 192.8 \text{ pm}$  kaum verändert, in den Strukturen **A29D** jedoch deutlich verlängert  $r(\text{C-Li}) > 215 \text{ pm}$ .

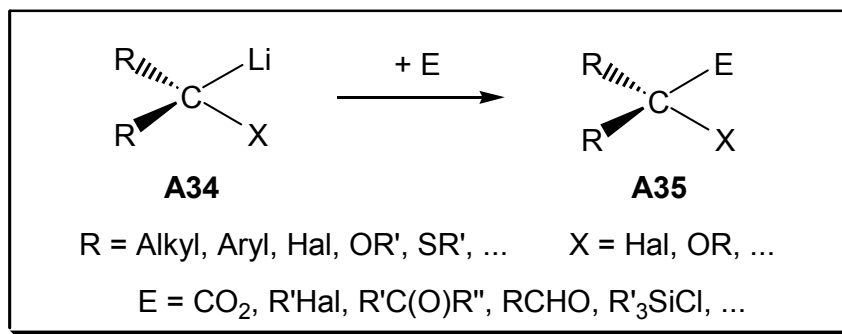
Von Lohrenz wurden weitere Berechnungen an Carbenoiden durchgeführt.<sup>[6]</sup> Die Ergebnisse dieser Berechnungen werden im Zusammenhang mit eigenen Ergebnissen zu einem späteren Zeitpunkt diskutiert.

### A.1.3. Reaktionen von Carbenoiden

Zu Beginn wurde bereits auf das besondere ambiphile Reaktionsverhalten von Carbenoiden hingewiesen. In diesem Kapitel sind nun einige typische Reaktionen, welche die Vielfalt dieser synthetisch wertvollen Verbindungsklasse verdeutlichen sollen, anhand von Beispielen zusammengefaßt. Darüber hinaus sind eine Reihe Übersichtsartikel erschienen, die dem interessierten Leser weitere Details liefern.<sup>[1],[29]</sup> Grob kann zwischen vier verschiedenen Reaktionstypen unterschieden werden, die im folgenden einzeln behandelt werden.

#### A.1.3.1. Reaktionen von Carbenoiden mit Elektrophilen

Die Reaktion von Carbenoiden mit Elektrophilen entspricht der Reaktionsweise, welche für "Carbanionen" zu erwarten ist. Dabei fungiert das Carbenoid als Nukleophil, welches mit einer Vielzahl von Elektrophilen umgesetzt werden kann (Schema 1).



Schema 1 : Nukleophile Reaktionsweise von Carbenoiden

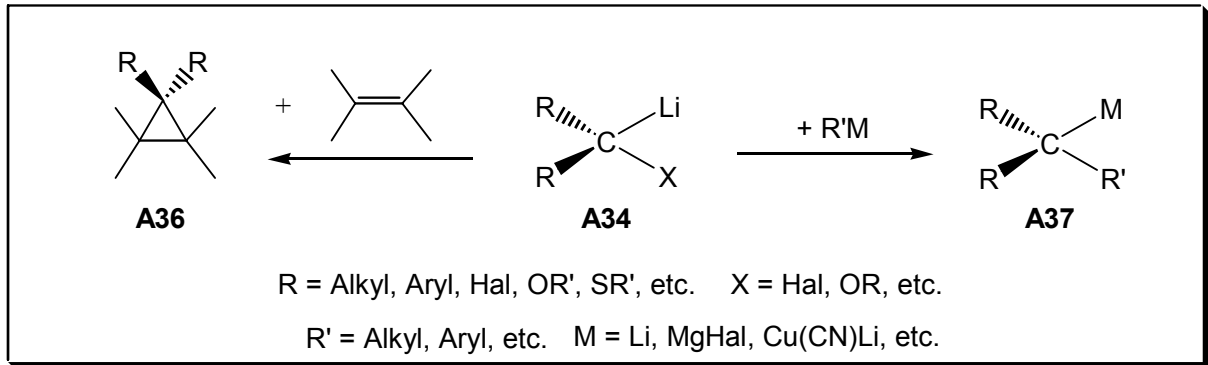
#### A.1.3.2. Reaktionen von Carbenoiden mit Nukleophilen

Deutliche Unterschiede zu den Reaktionen von "normalen" Carbanionen zeigen sich bei der Umsetzung von Carbenoiden mit Nukleophilen. Es kommt zu einer elektrophilen, häufig auch als "carbenoid" bezeichneten Reaktionsweise, welche bei "klassischen" Carbanionen völlig unbekannt ist.

Bekanntere Beispiele sind die Reaktionen von Carbenoiden mit anderen metallorganischen Verbindungen<sup>[30]</sup> sowie die Cyclopropanierung, deren mechanistischer Verlauf in Kapitel A.5.2 detailliert beschrieben wird (Schema 2). Das Carbenoid fungiert bei diesen Reaktionen als Elektronenpaar-Akzeptor und es kommt zu einer Substitution der Fluchtgruppe X durch das angreifende Nukleophil. Nicht unerwarteterweise hängt der elektrophile Charakter des



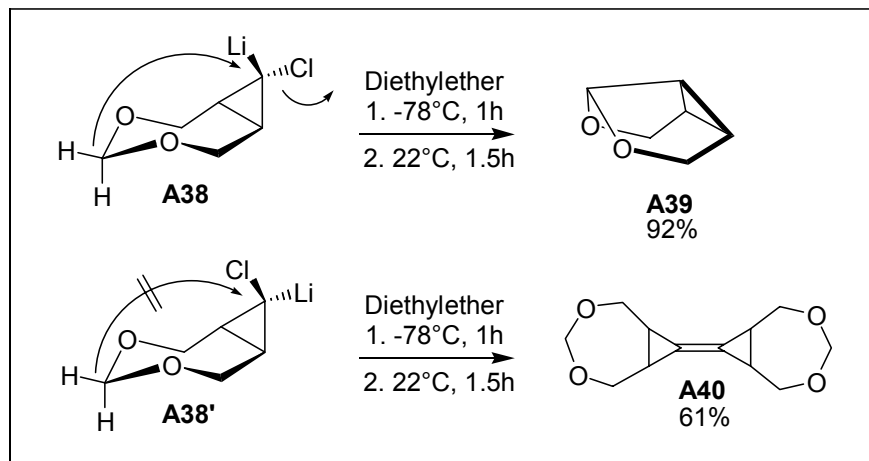
Carbenoids dabei unter anderem vom Metall M und von der Fluchtgruppe X ab. Beispielsweise reagieren  $\alpha$ -lithiierten Ether, also Li/OR-Carbenoide, normalerweise nur mit starken Nucleophilen, während Li/Hal-Carbenoide bereits mit sehr schwachen Nucleophilen (z.B. Olefinen, C-H-Bindungen oder auch C-C-Bindungen, vgl. A.1.3.3) reagieren können.



Schema 2 : Elektrophile Reaktionsweise von Carbenoiden

### A.1.3.3. Insertionsreaktionen von Carbenoiden

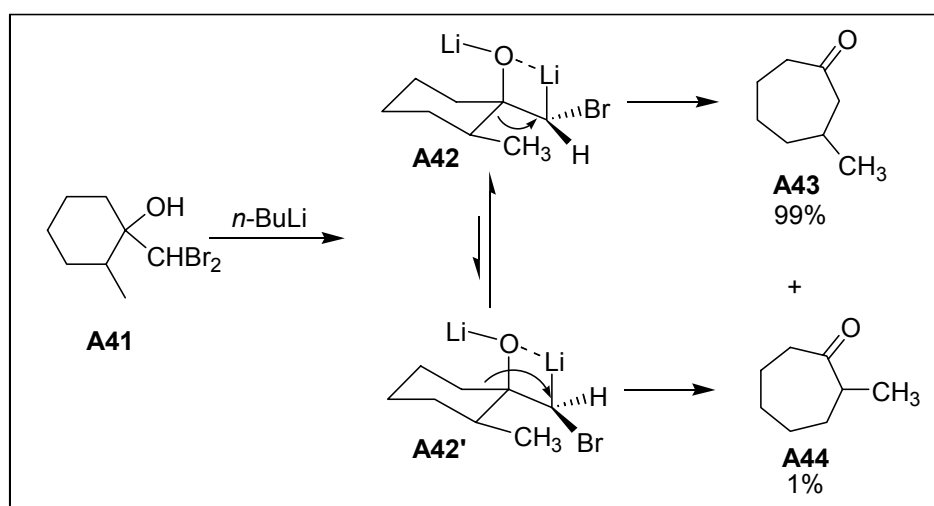
Carbenoide können auch Reaktionen mit extrem schwachen Nucleophilen wie C-H-Bindungen oder C-C-Bindungen eingehen.<sup>[31]</sup> Derartige C-H- oder C-C-Insertionen sind aber selten. Ein interessantes Beispiel einer C-H-Insertion, welches aufgrund der beobachteten Stereoselektivität unter anderem zur Klärung des Mechanismus beitragen konnte, ist in Schema 3 zu sehen.<sup>[32],[29]g,j</sup> Während das eine Diastereomer **A38** eine ideale Ausgangsgeometrie für einen intramolekularen,  $S_N2$ -artigen Angriff am Carbenoidkohlenstoff hat, ist ein derartiger Angriff im anderen Diastereomer **A38'** nicht möglich, da die Fluchtgruppe Cl<sup>-</sup> aus dieser Geometrie heraus nicht substituiert werden kann.



Schema 3 : CH-Insertionsreaktion der zwei diastereomeren Li/Cl-Carbenoide **A38** / **A38'**

Dies führt zu zwei völlig unterschiedlichen Hauptprodukten. Während im Fall von **A38** die intramolekulare Substitution an einem Cyclopropan<sup>5,[33]</sup> mit 92 % Ausbeute zu **A39** abläuft, kommt es im Falle von **A38'** hauptsächlich (62 % ) zur Bildung des Dimers **A40**, welches im anderen Fall nicht beobachtet wird.

Nozaki et al. untersuchten Reaktionen von Carbenoiden, welche unter C-C-Insertion ablaufen.<sup>[34]</sup> Sie fanden dabei für die Reaktion von Dibrommethylcyclohexanol **A41** eine bemerkenswerte Regioselektivität (Schema 4). Erklärt werden kann dies durch ein Gleichgewicht zwischen dem sterisch günstigen Diastereomer **A42** und dem Diastereomer **A42'**, bei welchem es zu sterischen Spannungen zwischen Brom und Methylgruppe kommt. Der Angriff der wandernden Bindung aus einer anti-Anordnung zur Fluchtgruppe Br<sup>-</sup> ist für die Anordnung **A42** wesentlich günstiger.



Schema 4 : Regioselektivität bei der Bindungswanderung zu einem carbenoiden Kohlenstoffatom

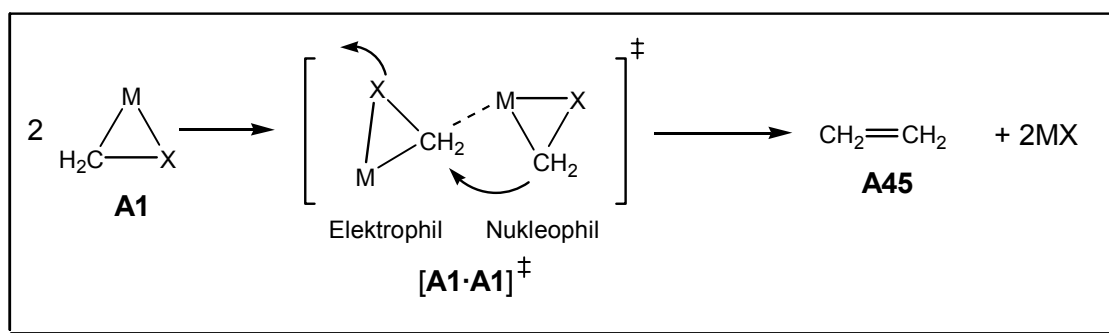
Weitere Beispiele für C-C-Insertionsreaktionen, welche unter Ringerweiterung ablaufen, sind von verschiedenen Autoren berichtet worden, was das synthetische Interesse an derartigen Reaktionen deutlich macht.<sup>[35]</sup>

#### A.1.3.4. Dimerisierung von Carbenoiden

Die Dimerisierung ist eine typische Reaktion, welche im Zusammenhang mit Carbenoiden auftritt (vgl. Schema 3). Bei leicht erhöhten Temperaturen tritt diese Reaktion von Carbenoiden (insbesondere bei den hoch reaktiven Li-Carbenoiden) mit sich selbst meist als

<sup>5</sup> Normalerweise ist eine S<sub>N</sub>2-Substitution an einem Cyclopropylchlorid äußerst schwierig.<sup>[33]</sup>

unerwünschte Nebenreaktion auf. Gemäß Schema 5 verhält sich den bisherigen Erkenntnissen zufolge das eine Carbenoid als Nukleophil, das andere als Elektrophil, wodurch es dann ähnlich wie bei den anderen Substitutionsreaktionen (C-H-Insertion, C-C-Insertion, Cyclopropanierung, ...) zu einem S<sub>N</sub>2-artigen Angriff [A1·A1]<sup>‡</sup> kommen kann. Die genaue Klärung des Mechanismus steht bislang aus. Ebenfalls diskutiert werden Varianten, welche unter Bildung und Rekombination freier Carbene ablaufen.



Schema 5 : Dimerisierung von zwei Carbenoide MCH<sub>2</sub>X A1.

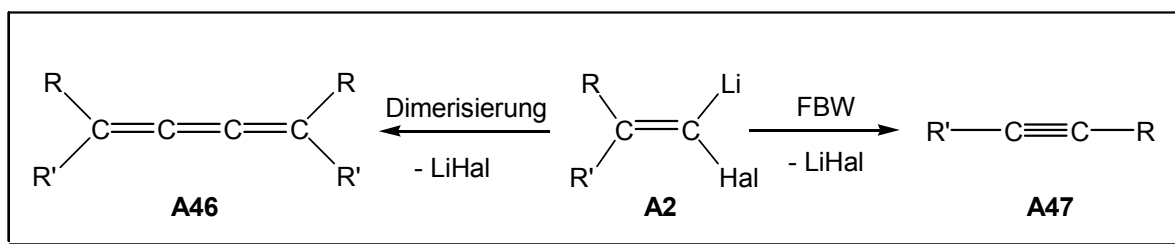
Eine genaue Behandlung dieser Reaktion unter Berücksichtigung quantenchemischer Berechnungen erfolgt in Kapitel A.5.3, weshalb an dieser Stelle nicht weiter darauf eingegangen werden soll.

#### A.1.3.5. Reaktionen von Alkenylcarbenoiden

Durch Deprotonierung von Vinylhalogeniden oder durch Halogen-Metall-Austausch an 1,1-Dihalogenalkenen ist es möglich, Alkenylcarbenoide herzustellen. Ähnlich wie Alkylcarbenoide reagieren sie sowohl mit Elektrophilen als auch mit Nukleophilen, wengleich die Reaktivität meist geringer ist als bei aliphatischen Carbenoiden.

Besonders interessant ist, daß auch Alkenylcarbenoide Substitutionsreaktionen unter Inversion der Konfiguration eingehen (Substitutionsreaktionen am sp<sup>2</sup>-Kohlenstoffzentren sind normalerweise nicht möglich), wengleich die stereochemische Information nach Untersuchungen von Walborsky nicht vollständig erhalten bleibt.<sup>[36]</sup>

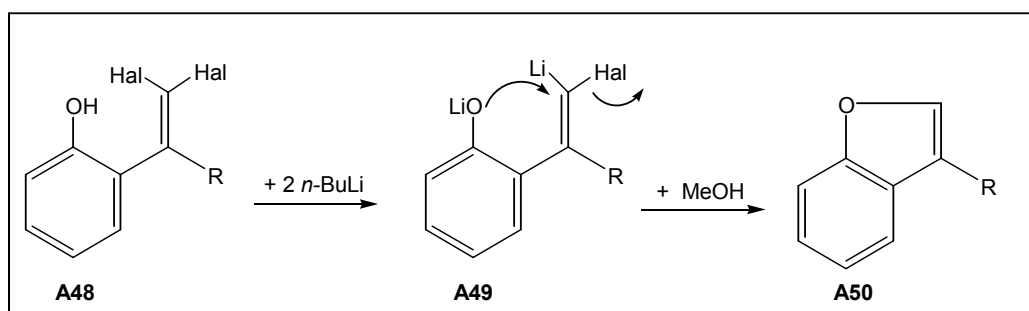
Erwähnenswert sind auch zwei präperativ wichtige "Zerfallswege" von Alkenylcarbenoiden: zum einen die Fritsch-Buttenberg-Wichell-Umlagerung<sup>[37],[29]a</sup> (FBW-Umlagerung) und zum anderen die dimerisierende α-Eliminierung<sup>[38],[29]a</sup> (Schema 6).


 Schema 6 : Fritsch-Buttenberg-Wichell-Umlagerung und dimerisierende  $\alpha$ -Eliminierung

Bei beiden Reaktionen kommt es zur Abspaltung von LiHal; die Produktverteilung wird durch die Reste R und R' bestimmt. Verfügt einer der  $\beta$ -Substituenten (R /R') an **A2** über ein konjugiertes  $\pi$ -System (R, R' = Aryl, Alkenyl, ...), kann die FBW-Umlagerung eintreten. Als Produkt wird ein Alkin **A47** erhalten. Es handelt sich dabei um eine intramolekulare, nukleophile Substitution, bei der bevorzugt der zur Austrittsgruppe *trans*-ständige Rest entlang des  $\pi$ -Systems des Olefines wandert. Die Wanderungstendenz ist dabei unter anderem von der Nucleophilie des wandernden Restes abhängig.

Die "eliminierende Dimerisierung" von Alkenylcarbenoiden **A2**, welche zu Butatrienen **A46** führt, ist mit der unter A.1.3.4 beschriebenen vergleichbar. Sie tritt vornehmlich ein, falls es sich bei R und R' um  $\beta$ -Dialkylsubstituenten handelt.

Einen einfachen Zugangsweg zu Fünfringheterocyclen **A50**, wie z.B. Benzofuranen, Benzothiophenen und Benzoimidazolen, stellt die in Schema 7 dargestellte Reaktion dar.<sup>[39]</sup>

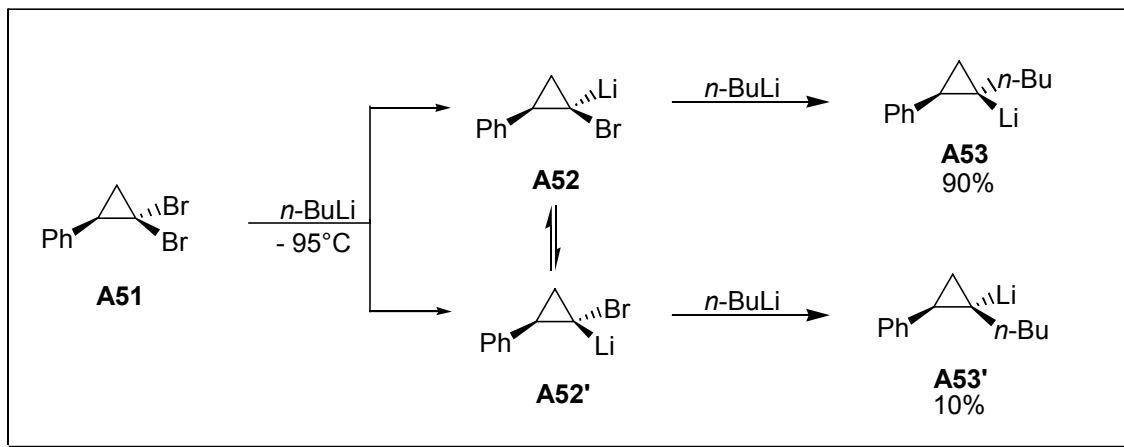


Schema 7 : Benzofuransynthese via intramolekularer Substitution ausgehend von vinylischen Li/Hal-Carbenoiden

Hierbei werden die Vorteile einer intramolekularen Reaktion ausgenutzt, indem in **A48** in ortho-Position zur Alkenylgruppe ein OH-, SH-, oder NH<sub>2</sub>-Substituent eingeführt wird. Das in-situ erzeugte Alkenylcarbenoid **A49** reagiert S<sub>N</sub>2-artig unter Inversion mit dem Lewis-aktivierten Nucleophil unter milden Reaktionsbedingungen (-70 bis -100 °C) in guten Ausbeuten.

### A.1.3.6. Reaktionen von Cyclopropylcarbenoiden

Auch metallierte Cyclopropylhalogenide wie z.B. **A51** zeigen carbenoides Reaktionsverhalten, wobei auch hier der teilweise stereoselektive Reaktionsverlauf interessante Synthesemöglichkeiten eröffnet (Schema 8).<sup>[40]</sup> Bemerkenswert an der gezeigten Reaktion ist aber nicht nur die Stereochemie, sondern auch, daß normalerweise bei Cyclopropanen keine nukleophile Substitution beobachtet wird.<sup>[33]</sup> Die Stereochemie der Reaktion erklärt sich durch ein Gleichgewicht zwischen den beiden metallierten Bromcyclopropanen **A52** / **A52'**, wobei der Angriff des Nucleophils  $n\text{-Bu}^-$  bei einer "cis-Anordnung" des Phenylrestes und der Fluchtgruppe  $\text{Br}^-$  **A52** offensichtlich begünstigt ist.



Schema 8 : Stereoselektive Substitution bei Dibromcyclopropylcarbenoiden.

Neben den gezeigten Produkten kann es bei derartigen Umsetzungen auch zu C-C- und C-H-Insertionsreaktionen kommen (vgl. A.1.3.3).

## A.2. Aufgabenstellung

Die Carbenoidchemie sowie die analoge Nitrenoid- bzw. Oxenoidchemie ist ein wichtiger Bestandteil der organischen Synthese.<sup>[29]</sup> Ein Verständnis für die Faktoren, welche die Chemie dieser Verbindungen beeinflussen, ist daher unabdingbar für den erfolgreichen Einsatz dieser Reagenzien.

In der Vergangenheit ist mit den verschiedensten Methoden (wie z.B. NMR-Spektroskopie, Röntgenstrukturanalyse, quantenchemische Berechnungen, ...) hauptsächlich versucht worden, das ungewöhnliche "carbenoide" Reaktionsverhalten von bestimmten  $\alpha$ -substituierten Organometallverbindungen des Typs  $MCR_2X$  **A1** ( $M = Li, X'Zn, X'Mg, \dots$ ;  $X = Hal, OR, \dots$ ) zu erklären. Inzwischen ist bei der nun eigenen Verbindungsklasse der Carbenoide,<sup>[1]</sup> welche sich deutlich von "klassischen" Carbanionen unterscheidet, von Interesse, die verschiedenen Reaktionstypen (vgl. A.1.3) besser zu verstehen und nach Möglichkeit auch Wege für eine gezielte Manipulation der Reaktivität aufzuzeigen. Da die Reaktivität bei Carbenoid **A1** eine Funktion von  $M$  und  $X$  ist, ist es wichtig zu verstehen, welchen Einfluß  $M$  und  $X$  haben.

Zu Beginn der in dieser Arbeit durchgeführten Berechnungen an Carbenoiden war es daher ein Ziel, den Einfluß des Metalls in metallierten Oxazolen (Li/OR-Carbenoiden), sowie deren acyclischen Isomeren (Isocyanolithiumenolate) zu erklären (vgl. A.4). Aufgrund experimenteller Erkenntnisse (NMR, Röntgenstrukturanalyse) war klar, daß ein metallabhängiges Gleichgewicht zwischen einer geschlossen und einer offenen Struktur existieren muß. Aufgabe war es, die Frage zu beantworten, ob dieses Gleichgewicht auf theoretischer Basis korrekt beschrieben wird. Darüber hinaus sollten Gründe für das jeweilige Reaktionsverhalten des Li/OR-Carbenoids in Abhängigkeit vom Metalls geliefert werden.

Ausgangspunkt für die Berechnungen an Lithiumcarbenoiden **A30** (Li/X-Carbenoid) war deren Abhängigkeit von  $X$  auf die Reaktivität zu untersuchen. Dabei war die Abhängigkeit von  $X$  nicht nur bezüglich der Struktur, sondern auch im Hinblick auf konkrete Reaktionen (wie z.B. Cyclopropanierung (vgl. A.5.2) oder Dimerisierung (vgl. A.5.3)), von Interesse, um bekannte experimentelle Erkenntnisse besser zu verstehen. Es sollte versucht werden, die experimentellen Fakten im Rahmen der theoretischen Möglichkeiten zu stützen und neue Erklärungsansätze zu liefern. Geklärt werden sollte beispielsweise, weshalb Li/F-Carbenoide eine derartig hohe Reaktivität aufweisen, daß selbst bei  $-140\text{ °C}$  keine NMR-Detektion möglich ist. Es erfolgt augenblicklich eine Dimerisierung zum entsprechenden Olefin, während die Existenz anderer Li/Hal-Carbenoide bekannt und meßbar ist. Weiterhin unklar

ist, weshalb  $\alpha$ -lithiierte Ether, also Li/OR-Carbenoide, eine Reaktivität aufweisen, die bedeutend geringer ist als die von Li/Hal-Carbenoiden, und welchen Einfluß die Solvation (vgl. A.5.5) auf die Struktur und damit auf die Reaktivität dieser Verbindungen hat.

Neben Berechnungen an Li-Carbenoiden sind auch umfangreiche Berechnungen an Zn-Carbenoiden (vgl. A.1) sowie einige Berechnungen an Mg-Carbenoiden und Na-Carbenoiden (vgl. A.1) durchgeführt worden. Ziel war es, die Unterschiede, welche sich nicht nur in der Reaktivität, sondern auch in der Struktur offenbaren, aufzuzeigen und zu verstehen.

### A.3. Quantenchemische Methoden

#### A.3.1. Verwendete Methoden und Basissätze

Bei den in dieser Arbeit durchgeführten Berechnungen handelt es sich um *ab initio*-Berechnungen. Die Elektronenkorrelation wird durch den störungstheoretischen Ansatz 2. Ordnung von Møller und Plesset (MP2(full)) berücksichtigt.<sup>[41]</sup>

Darüber hinaus sind einige (im Text speziell gekennzeichnete) Dichtefunktionalberechnungen<sup>[42]</sup> mit dem Hybrid-Dichtefunktional B3LYP<sup>[43]</sup> durchgeführt worden. Zur Optimierung der Geometrien und zur Ermittlung der Molekülenergien sind All-Elektronen-Basissätze verwendet worden. In allen nicht näher bezeichneten Fällen ist auf MP2-Niveau mit einem 6-311++G(d,p)-Standardbasissatz<sup>[44]</sup> gerechnet worden. Bei den DFT-Berechnungen auf B3LYP-Niveau kam eine 6-31+G(d) Basis<sup>[45],[44]c,d</sup> zum Einsatz. Pseudopotentiale ("effective core potentials" ECO) mit den zugehörigen Valenzbasissätzen sind für die Atome Cl, Br, I und Zn verwendet worden.<sup>[46]</sup> Frequenzberechnungen zur Ermittlung des Charakters des stationären Punktes sind, falls die Berechnung (analytisch oder numerisch) der Ableitungen zweiter Ordnung (Hesse-Matrix) möglich waren,<sup>6</sup> auf MP2-Niveau (bzw. B3LYP-Niveau) durchgeführt worden.

Relative und absolute Energien sind, falls nicht anders vermerkt, weder um die Nullpunktschwingungsenergie (ZPE), noch um den Basissatz-Superpositions-Fehler (BSSE) korrigiert. Die NBO-Analyse<sup>[47]</sup> ist zur Ermittlung der natürlichen Partialladungen der einzelnen Atome (NPA-Ladungen) und der natürlichen Bindungorbitale (NBO) verwendet worden. Mit den auf MP2-Niveau optimierten Geometrien wurden dazu Single-Point-Berechnungen unter Verwendung der Hartree-Fock-Elektronendichte<sup>7</sup> durchgeführt. Bei DFT-Berechnungen ist entsprechend die B3LYP-Elektronendichte für die NBO-Analyse verwendet worden.

---

<sup>6</sup> Ein enormer Bedarf an Ressourcen (Rechenzeit, Hauptspeicher und Festplattenkapazität) ist zur Durchführung von Frequenzberechnung großer Moleküle notwendig. In einigen Fällen konnte daher aufgrund der zur Verfügung stehenden Möglichkeiten keine Frequenzberechnung erfolgen.

<sup>7</sup> Die NBO-Analyse ist in vielen Fällen mit der MP2-Elektronendichte nicht durchführbar, da negative Orbitalbesetzungen auftreten. Es ist in diesen Fällen nicht möglich, die MP2-Elektronendichte in lokalisierte Orbitale zu transformieren, weshalb aus Gründen der Vergleichbarkeit in allen Fällen die HF-Elektronendichte verwendet wurde.



### **A.3.2. Verwendete Hard- und Software**

Zur Berechnung von Molekülgeometrien, Energien und Frequenzen, sowie zur Ermittlung von NPA-Ladungen, wurde das Programmpaket Gaussian94<sup>[48]a</sup> bzw. Gaussian98<sup>[48]b</sup> verwendet. Die graphische Aufbereitung von Geometrien wurde mittels SCHAKAL 92<sup>[49]</sup> durchgeführt.

Die Berechnungen wurden auf Rechnern des Hessischen Höchstleistungsrechnerverbundes (HHLR) in Marburg (IBM Parallelrechner SP2), Darmstadt (Fujitsu/SNI VPP300/6) und Kassel (SGI - R8000), sowie den in der Arbeitsgruppe vorhandenen Computern, einer Silicon Graphics-Workstation (SGI Indigo<sup>2</sup> - R10000) sowie einem Linux-PC (Intel Pentium II – 400 MHz), durchgeführt. Weitere Rechnungen wurden auf einem eigenen PC (Intel Pentium II – 450 MHz) unter Linux (SuSe 6.1) getätigt.

#### A.4. Der Unterschied zwischen 2-Li- bzw. 2-ZnCl-Oxazolen

Durch die Umsetzung von Oxazolen mit einem metallorganischen Reagenz gelangt man zu 2-metallierten Oxazolen. Bei diesen existiert ein metallabhängiges Gleichgewicht zwischen der geschlossenen **A54-M** und der offenen **A55-M** Form (Abbildung 8).<sup>[50]</sup>

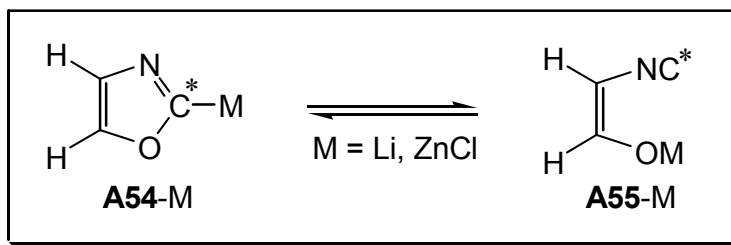


Abbildung 8 : Gleichgewicht zwischen offenem **A55-M** und geschlossenem Oxazol **A54-M**.

Alle Versuche, 2-lithiierte Oxazol-Derivate **A54-Li** zu isolieren, sind bislang gescheitert. Selbst bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  erhält man aufgrund der raschen Ringöffnung nur das entsprechende (Z)-2-Isocyanolithium-Enolat **A55-Li**<sup>[51]</sup> ( $> 97\pm 3\%$ ). Belege hierfür konnten sowohl durch NMR-Messungen als auch durch eine Kristallstruktur gefunden werden.<sup>[51]e</sup> Da es sich bei metallierten Oxazolen **A54-M** um M/OR-Carbenoide<sup>[11],[15],[52]</sup> handelt, kann die Ringöffnung als intramolekulare  $\alpha$ -Eliminierung von M/OR gesehen werden, bei der letztlich ein stabiles Carben, nämlich ein Isocyanid, **A55-M** entsteht (vgl. A.5.3).<sup>8</sup>

Eine andere Situation ergibt sich im Falle der entsprechenden Zink-Verbindungen. Wird  $\text{ZnCl}_2$  zu einer Lösung von **A55-Li** gegeben, findet eine Ummetallierung auf Zink statt, gefolgt von einem spontanen Ringschluss.<sup>[50]</sup> Es entsteht ( $> 97\pm 3\%$ ) das  $\text{ZnCl}$ -substituierte, geschlossene Oxazol **A54-ZnCl**, was ebenfalls durch NMR- und Kristallstruktur-Messungen belegt ist.<sup>9,[53],[54]</sup>

Zur genaueren Untersuchung dieses bemerkenswerten Sachverhaltes wurden quantenchemische *ab initio*-Berechnungen auf Dichtefunktional-Niveau (B3LYP/6-31+G(d,p)) durchgeführt. Zum einen sollte überprüft werden, ob es mit Hilfe von quantenchemischen Verfahren möglich ist, eine richtige Vorhersage für das metallabhängige

<sup>8</sup> Im Falle von "normalen" Li/OR-Carbenoiden ( $\alpha$ -lithiierten Ethern) ist eine  $\alpha$ -Eliminierung von LiOR unbekannt, ebenso wie bei  $\text{LiCH}_2\text{Hal}$  Carbenoiden. Nur stabilisierte Carbene wie z.B.  $\text{CCl}_2$  oder  $\text{C}(\text{SPh})_2$  werden via  $\alpha$ -Eliminierung gebildet.

<sup>9</sup> Erste Hinweise für derartige 2-substituierte Oxazole erhielt man dabei durch Pd katalysierte Kupplungsreaktionen. Später wurde dies durch NMR-Messungen bestätigt.

Gleichgewicht zwischen offener und geschlossener Struktur zu liefern. Zum anderen waren strukturelle und elektronische Gründe, welche ein Öffnen oder Schließen des Oxazols bewirken, von Interesse für das Verständnis der Reaktion.

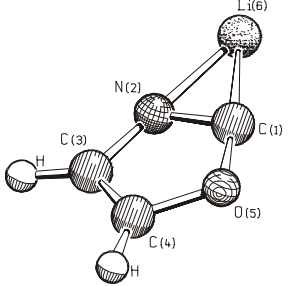
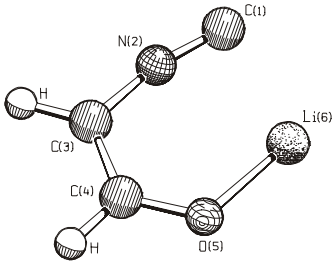
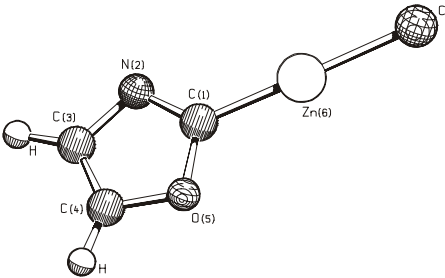
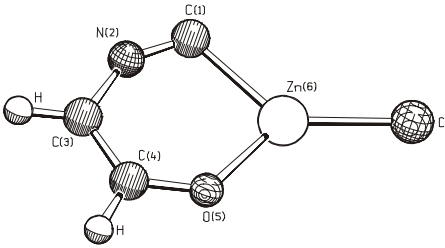
Li-Oxazol – geschlossen <b>A54-Li</b>		Li-Oxazol – offen <b>A55-Li</b>	
			
$r(\text{C}^1\text{O}^5) = 137.2$	$r(\text{N}^2\text{C}^3) = 139.2$	$r(\text{C}^1\text{O}^5) = 324.7$	$r(\text{N}^2\text{C}^3) = 137.8$
$r(\text{C}^1\text{N}^2) = 134.2$	$r(\text{C}^3\text{C}^4) = 135.4$	$r(\text{C}^1\text{N}^2) = 118.1$	$r(\text{C}^3\text{C}^4) = 138.1$
$r(\text{C}^1\text{Li}^6) = 192.2$	$r(\text{C}^4\text{O}^5) = 139.2$	$r(\text{C}^1\text{Li}^6) = 219.4$	$r(\text{C}^4\text{O}^5) = 129.0$
$r(\text{O}^5\text{Li}^6) = 186.3$	$a(\text{N}^2\text{C}^1\text{O}^5) = 108.5^\circ$	$r(\text{O}^5\text{Li}^6) = 177.6$	
ZnCl-Oxazol - geschlossen <b>A54-ZnCl</b>		ZnCl-Oxazol - offen <b>A55-ZnCl</b>	
			
$r(\text{C}^1\text{O}^5) = 137.7$	$r(\text{N}^2\text{C}^3) = 138.9$	$r(\text{C}^1\text{O}^5) = 285.6$	$r(\text{N}^2\text{C}^3) = 137.7$
$r(\text{C}^1\text{N}^2) = 130.5$	$r(\text{C}^3\text{C}^4) = 135.9$	$r(\text{C}^1\text{N}^2) = 118.1$	$r(\text{C}^3\text{C}^4) = 137.6$
$r(\text{C}^1\text{Zn}^6) = 190.8$	$r(\text{C}^4\text{O}^5) = 136.7$	$r(\text{C}^1\text{Zn}^6) = 209.6$	$r(\text{C}^4\text{O}^5) = 130.0$
	$a(\text{N}^2\text{C}^1\text{O}^5) = 112.5^\circ$	$r(\text{O}^5\text{Li}^6) = 192.2$	

Abbildung 9 : Berechnete Strukturdaten (B3LYP/6-31+G(d)) der metallierten 2-Oxazole **A54-M** und der 2-Isocyanometall-Enolate **A55-M** (M = Li, ZnCl). Bindungslängen in [pm], Winkel in [°].

In Abbildung 9 sind die wichtigsten Strukturdaten der Berechnungen für die offenen (**A54-M**) und geschlossenen (**A55-M**) metallierten Li- / ZnCl-Oxazole gegeben. In Tabelle 3 befinden sich die relativen Energien dieser Verbindungen, ebenso wie die des cyclischen (**A54-H**) und acyclischen Oxazols (**A55-H**) und des entsprechenden cyclischen (**A54<sup>-</sup>**) und acyclischen Oxazol-Anions (**A55<sup>-</sup>**). Die Berechnungen stützen die experimentellen Ergebnisse. Im Falle des Zn/OR-Carbenoids findet man, daß die cyclische Struktur **A54-ZnCl** um 11.8 kcal/mol gegenüber **A55-ZnCl** begünstigt ist. Im Falle von **A54-Li** und **A55-Li** dagegen ist **A55-Li** um 15.2 kcal/mol gegenüber **A54-Li** begünstigt.

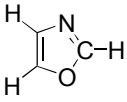
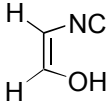
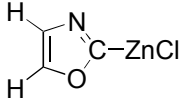
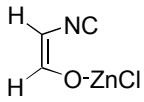
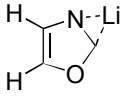
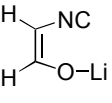
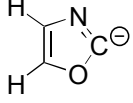
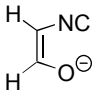
			
<b>A54-H</b>	<b>A55-H</b>	<b>A54-ZnCl</b>	<b>A55-ZnCl</b>
-28.2	0	-11.8	0
			
<b>A54-Li</b>	<b>A55-Li</b>	<b>A54<sup>-</sup></b>	<b>A55<sup>-</sup></b>
0	-15.2	0	-19.9

Tabelle 3 : Relative Energien [kcal/mol] (ZPE korrigiert) von **A54-H**, **A54-ZnCl**, **A54-Li**, **A54<sup>-</sup>** sowie die der acyclischen Isomere **A55-H**, **A55-ZnCl**, **A55-Li**, **A55<sup>-</sup>**.

Noch deutlicher fällt der Unterschied zwischen dem Oxazol **A54-H** und dessen acyclischen Isomer **A55-H** aus. **A54-H** ist um 28.2 kcal/mol günstiger. Ebenso deutlich ist der Unterschied zwischen den Anionen: hier ist **A55<sup>-</sup>** um 19.9 kcal/mol gegenüber **A54<sup>-</sup>** begünstigt.

Neben den beschriebenen Strukturen von **A54-M** und **A55-M** sind auch solche mit H<sub>2</sub>O (Modell für Lösungsmittel) berechnet worden. Die wichtigsten Informationen zu den jeweils geschlossenen Oxazol-Verbindungen **A54-M** sind in Tabelle 4 gegeben. Zu erkennen ist, daß die Solvation des Metalls in beiden Fällen die offene Struktur energetisch begünstigt, insgesamt aber nur einen geringen energetischen Einfluß auf die Lage des Gleichgewichtes hat. Die M-C-Bindungen beider Metalle werden durch die Solvation erwartungsgemäß verlängert, da die Lewis-Acidität des Metalls reduziert wird. Der Einfluß auf die Hybridisierung der C<sup>1</sup>-Kohlenstoff-Bindungen und der C<sup>1</sup>-Bindungslängen ist nicht signifikant, weshalb bereits die nicht solvatisierten Moleküle als gutes, quantenchemisches Modell angesehen werden können. Eine weiterreichendere Diskussion zur Solvation von Li-Carbenoiden findet sich im Kapitel A.5.5.

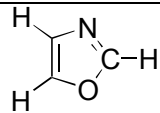
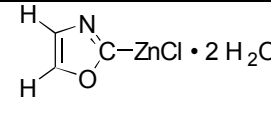
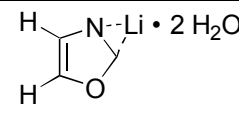
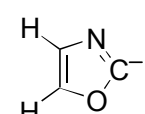
	Bindungslängen [pm]			Winkel [°]	$\Delta E$ [kcal/mol]
	C-M (H)	C-O	C-N	O-C-N	( <b>A54-M</b> - <b>A55-M</b> )
 <b>A54-H</b>	108.0 <i>sp</i> <sup>1.7</sup>	135.8 <i>sp</i> <sup>2.8</sup>	129.5 <i>sp</i> <sup>1.7</sup>	114.5	+28.2
 <b>A54-ZnCl · 2H<sub>2</sub>O</b>	197.5 <i>sp</i> <sup>1.9</sup>	136.9 <i>sp</i> <sup>2.5</sup>	132.0 <i>sp</i> <sup>1.7</sup>	111.1	+8.0
 <b>A54-Li · 2H<sub>2</sub>O</b>	205.5 <i>sp</i> <sup>1.0</sup>	137.8 <i>sp</i> <sup>3.6</sup>	134.1 <i>sp</i> <sup>2.3</sup>	108.3	-15.7
 <b>A54<sup>-</sup></b>	- <i>sp</i> <sup>0.8</sup>	146.2 <i>sp</i> <sup>5.3</sup>	133.0 <i>sp</i> <sup>2.3</sup>	106.4	-19.9

Tabelle 4 : Berechnete (B3LYP/6-31+G(d)) Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°] von **A54-H**, **A54-ZnCl · 2H<sub>2</sub>O**, **A54-Li · 2H<sub>2</sub>O** und **A54<sup>-</sup>**, Hybridisierung (laut NBO-Analyse) der Kohlenstoffatome und relative Stabilisierungsenergie  $\Delta E$  [kcal/mol] **A55-M**.

Anhand der Daten von **A54-M** (Tabelle 4) wird der Grund für das metallabhängige Gleichgewicht ersichtlich. Vergleicht man die Hybridisierung des C-Orbitals der C-M-Bindung in **A54-Li·2H<sub>2</sub>O** und in **A54-ZnCl·2H<sub>2</sub>O**, so findet man im Li-Fall einen deutlich höheren s-Anteil (*sp*<sup>1.0</sup> gegenüber *sp*<sup>1.9</sup>). Noch höher ist der s-Anteil (*sp*<sup>0.8</sup>) im freien Elektronenpaar des Anions **A54<sup>-</sup>**.<sup>10</sup> Der höhere s-Anteil der C-M-Bindung in **A54-Li·2H<sub>2</sub>O** bedingt letztendlich einen höheren p-Anteil in der C-O-Bindung. Dem Metall kommt somit ein bedeutender Einfluß auf die Hybridisierung aller C-Orbitale (vgl. Tabelle 4) zu.

Durch den hohen p-Anteil im C-Orbital der C-O-Bindung in **A54-Li·2H<sub>2</sub>O** wird diese Bindung deutlicher geschwächt als in **A54-ZnCl·2H<sub>2</sub>O**; noch größer (*sp*<sup>5.2</sup>) ist die Schwächung im Anion. Der höhere p-Anteil der C-O-Bindung (*sp*<sup>3.6</sup> gegenüber *sp*<sup>2.5</sup>) äußert sich unter anderem auch im O-C-N-Winkel, welcher ausgehend von Oxazol **A54-H**, über **A54-ZnCl·2H<sub>2</sub>O** und **A54-Li·2H<sub>2</sub>O** zu **A54<sup>-</sup>** kontinuierlich kleiner wird. Da die C-N-Doppelbindung nur geringfügige Änderungen aufweist, kann die Schwächung der C-O-Bindung als Grund für

<sup>10</sup> Ein freies Elektronenpaar wird am besten in einem kernnahen, kugelsymmetrischen Orbital stabilisiert.

die in **A54**-Li·2H<sub>2</sub>O begünstigte intramolekulare  $\alpha$ -Eliminierung, die **A55**-Li als Reaktionsprodukt zur Folge hat, angesehen werden.

Durch Berechnungen des Verlaufes der  $\alpha$ -Eliminierung ist versucht worden, die Umlagerung vom geschlossenen Li-Oxazol zum offenen Isomer zu belegen. Es sind zwei plausible Übergangszustände sowie ein weiteres Minimum **A54'**-Li gefunden worden, welche energetisch ca. 22 kcal/mol oberhalb von **A54**-Li liegen.<sup>11</sup> Die Übergangszustände ÜZ1 und ÜZ2 wie auch **A54'**-Li, sind im Gegensatz zu **A54**-Li und **A55**-Li nicht planar (Abbildung 10).

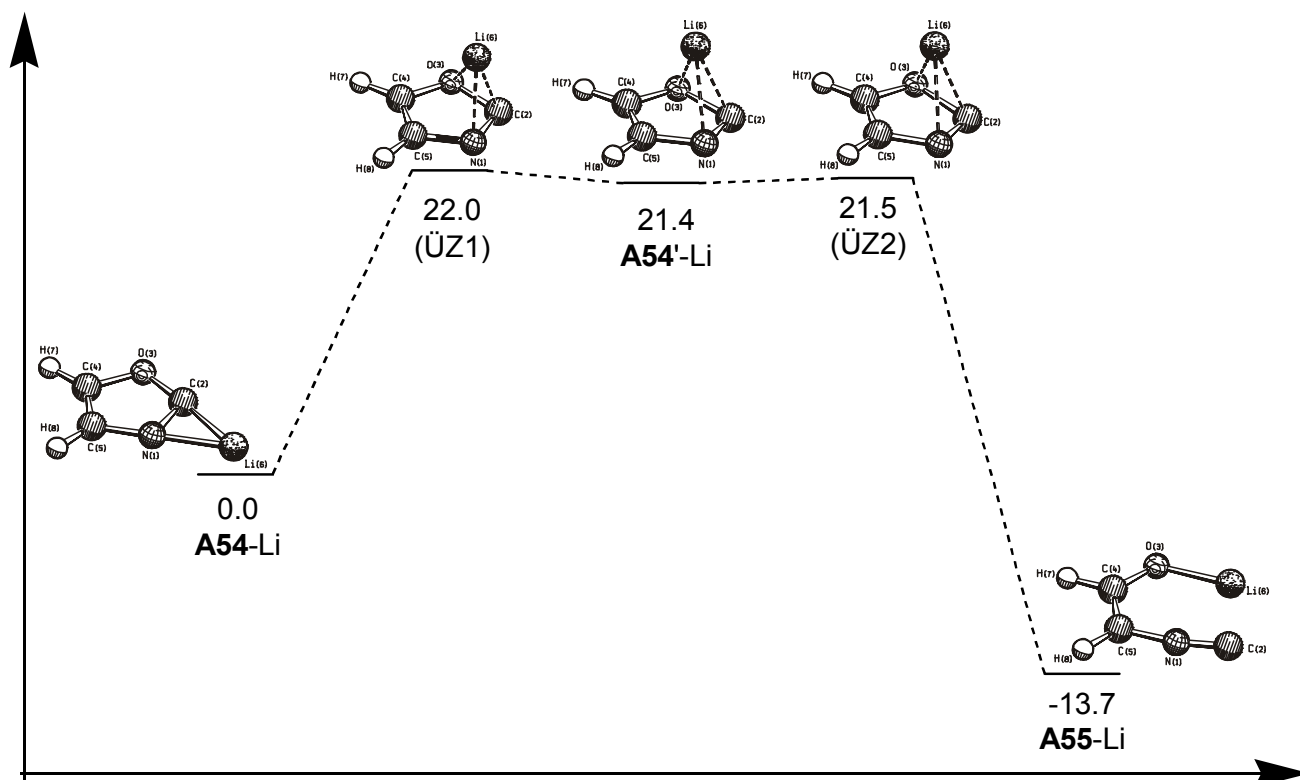


Abbildung 10 : Reaktionsverlauf der  $\alpha$ -Eliminierung des lithiierten Oxazols **A54**-Li zum 2-Isocyanolithium Enolat **A55**-Li. Die Energien [kcal/mol] der Übergangszustände (ÜZ1 / ÜZ2) und der Minima **A54**-Li / **A55**-Li sind relativ zu **A54**-Li gegeben. Eine ZPE-Korrektur erfolgte nicht.

Das Lithiumatom wandert über den Fünfring zur C-O-Bindung. Unter C-O-Spaltung (die C-O-Bindung ist im ÜZ2 gegenüber **A54**-Li bereits um 24.2 pm (137.2 pm  $\rightarrow$  161.4 pm) verlängert), kommt es dann zu eine Anlagerung an das Sauerstoffatom. Für die berechneten Übergangszustände (ÜZ1 und ÜZ2) konnte ausgehend von ÜZ1 eine erfolgreiche Verfolgung der intrinsischen Reaktionskoordinate (IRC) in Richtung **A54**-Li und **A54'**-Li durchgeführt werden. Bei ÜZ2 gelang dies nicht, weshalb das Ergebnis nicht ausführlicher

<sup>11</sup> Eine Absenkung von ÜZ1 und ÜZ2 im Falle der Solvatation ist wahrscheinlich.

diskutiert werden soll. Relevante Geometriedaten von ÜZ1, **A54'**-Li und ÜZ2 finden sich im Anhang (Abbildung 30).

Interessant ist auch der Vergleich der metallierten Oxazole mit den geschlossenen bzw. offenen Thiazol- und Imidazol-Analoga (Abbildung 11).

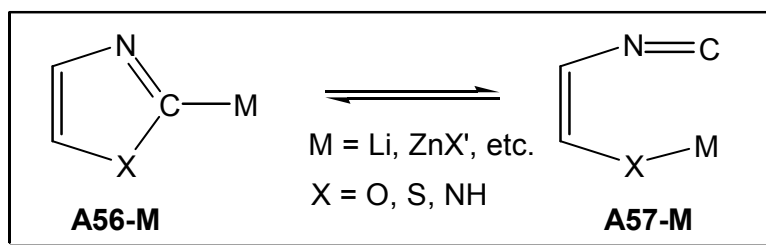
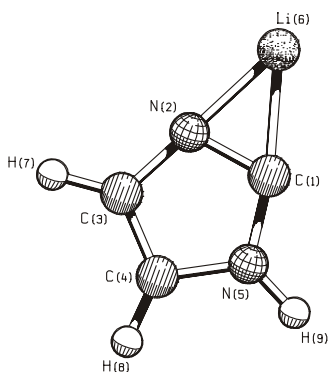


Abbildung 11 : Gleichgewicht zwischen metallierten Oxazolen, Thiazolen und Imidazolen

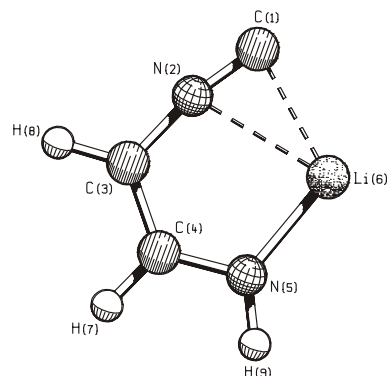
Unter der Annahme, daß ein entscheidendes Kriterium für die Öffnung der metallierten Spezies **A56-M** die intramolekulare  $\alpha$ -Eliminierung ist, welcher eine Schwächung der C-X-Bindung zugrunde liegt, sollte man erwarten, daß in den Thiolat- bzw. Imidazolanaloga von **A56-M** eine Öffnung schwieriger ist. Dies konnte im Falle des 2-Lithio-4-*t*-butylthiazols experimentell bestätigt werden. Anders als beim lithiierten Oxazol ist eine Kristallstruktur des geschlossenen Thiazolderivats **A56-Li** bekannt.<sup>[55]</sup> Zu metallierten Thiazolen existieren darüber hinaus NMR-Messungen und quantenchemische Berechnungen, welche ebenfalls die geschlossenen Isomere **A56-M** favorisieren.<sup>[56]</sup>

Berechnungen an lithiierten Imidazolen sprechen ebenfalls für das Vorliegen der geschlossenen Form **A58-Li** und nicht des offenen Isomers **A59-Li**. Hier ist ein Differenz von ca. 7 kcal/mol zwischen dem geschlossenen und dem offenen Isomer berechnet worden (Abbildung 12).

Li-Imidazol – geschlossen **A58**-Li



Li-Imidazol - offen **A59**-Li



$$r(\text{C}^1\text{N}^2) = 136.9$$

$$r(\text{N}^2\text{C}^3) = 138.1$$

$$r(\text{C}^1\text{N}^2) = 118.3$$

$$r(\text{N}^2\text{C}^3) = 137.1$$

$$r(\text{C}^1\text{N}^5) = 136.9$$

$$r(\text{C}^3\text{C}^4) = 136.9$$

$$r(\text{N}^2\text{Li}^6) = 233.4$$

$$r(\text{C}^3\text{C}^4) = 138.8$$

$$r(\text{C}^1\text{Li}^6) = 191.5$$

$$r(\text{C}^4\text{N}^5) = 138.9$$

$$r(\text{C}^1\text{Li}^6) = 214.3$$

$$r(\text{C}^4\text{O}^5) = 134.2$$

$$r(\text{N}^2\text{Li}^6) = 183.6$$

$$a(\text{N}^2\text{C}^1\text{N}^5) = 105.7^\circ$$

$$r(\text{N}^5\text{Li}^6) = 187.4$$

$$a(\text{C}^1\text{N}^2\text{C}^3) = 169.5^\circ$$

$$E = -233.15291 \text{ a.u.}$$

$$E_{\text{rel.}} = 0.0 \text{ kcal/mol}$$

$$E = -233.14186 \text{ a.u.}$$

$$E_{\text{rel.}} = +6.9 \text{ kcal/mol}$$

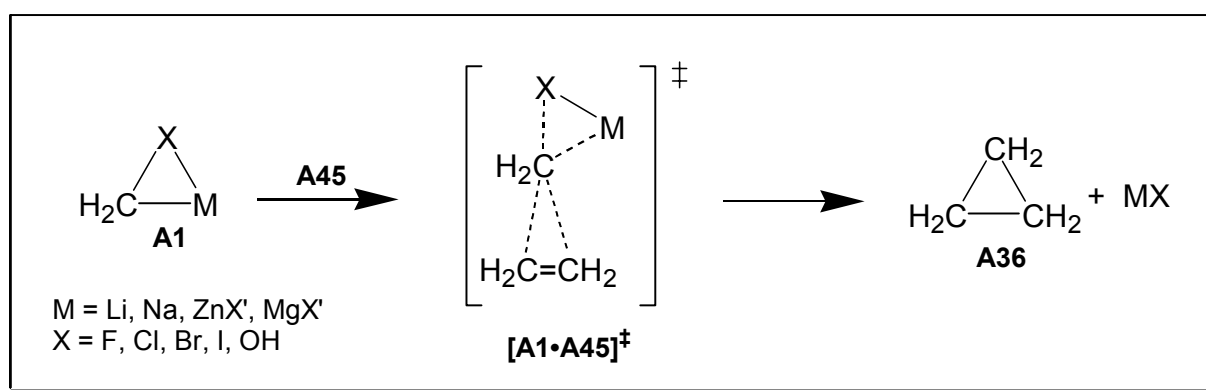
Abbildung 12 : Berechnete Strukturdaten (Bindungslängen [pm], Bindungswinkel [°]) und Energien (B3LYP/6-31+G(d)) des 2-lithiierten Imidazoles **A58**-Li und des Isocyanolithium-Enamins **A59**-Li.



### A.5. Berechnungen an Lithiumcarbenoiden

Die Reaktion eines Carbenoids  $MCH_2X$  mit Ethen zu Cyclopropan und  $MX$  stellt in ihrer allgemeinen Form (Umsetzung von Olefinen zu Cyclopropanen) eine Reaktion von großer synthetischer Bedeutung dar.<sup>[29],[32]b,[57],[58]</sup> Erste Hinweise, daß diese Reaktion über Carbenoide und nicht über freie Carbene abläuft, gab es bereits sehr früh. Closs und Closs stellten 1962 bei der Umsetzung von (Z)-Olefinen mit Carbenoiden eine auffällige Stereoselektivität (es wurde nur das cis-Cyclopropan, nicht das trans-Cyclopropan erhalten) fest.<sup>[59]</sup> Auch Simmons und Smith postulierten schon 1958 ein Carbenoid ( $|ZnCH_2|$  "Simmons-Smith-Reagenz") und kein Carben als reaktive Zwischenstufe bei der Umsetzung von Olefinen zu Cyclopropanen.<sup>[58]a</sup> Weitere Untersuchungen ergaben, daß die Reaktivität und Selektivität der Carbenoide  $MCH_2X$  eine Funktion von  $M$  und  $X$  ist.<sup>[60]</sup> Dies ist beim Auftreten freier Carbene ebenfalls nicht zu erwarten.

Frühe quantenchemische Berechnungen von Schleyer et al. zeigten den Verlauf der Reaktion eines Li/F-Carbenoids **A30** mit Ethen **A45** zu Cyclopropan **A36** unter Berücksichtigung der wichtigsten Intermediate sowie des Übergangszustandes auf.<sup>[27]</sup> Diese Reaktion soll nun unter Variation von  $M$  ( $M = Li, X'Zn, Na, X'Mg$ ) und  $X$  ( $X = F, Cl, Br, I$  und  $OH$  (als Modell für  $OR$ )) allgemeiner untersucht werden. Da im Laufe der Reaktion sowohl die  $C-X$ -Bindung als auch die  $C-M$ -Bindung des Carbenoids gespalten wird, sollte die Berechnung und Analyse des Übergangszustandes wertvolle Informationen zum Reaktionsverlauf liefern (Schema 9).



Schema 9 : Allgemeines Schema der Cyclopropanierung von Ethen durch die Carbenoide  $MCH_2X$ .

Als notwendige Voraussetzung für das Verständnis des Reaktionsverlaufes und insbesondere der Übergangszustände werden jeweils zuerst die Bindungsverhältnisse der  $M/X$ -Carbenoide diskutiert.

### A.5.1. Strukturen der monomeren Lithiumcarbenoide

Aufbauend auf grundlegenden Berechnungen der Geometrien der Li-Carbenoide, die von Lohrenz durchgeführt wurden,<sup>[6]</sup> war nun von Interesse, deren Struktur detailliert zu untersuchen. Hierzu sind unter anderem prozentuale Bindungsverlängerungen der überbrückten Strukturen der Li/X-Carbenoide (Typ A, Abbildung 7) gegenüber den Methylhalogeniden  $\text{CH}_3\text{X}$  **A29H**, deren Anionen  $\text{CH}_2\text{X}^-$  **A60**, den "Salzen"  $\text{LiX}$  **A61** und gegenüber Methyllithium  $\text{LiCH}_3$  **A6** bestimmt worden (Tabelle 5 / Tabelle 6).

Die Anionen  $\text{CH}_2\text{X}^-$  **A60** und die Methylhalogenide  $\text{CH}_3\text{X}$  **A29H** werden ebenfalls verglichen. Es zeigt sich, daß die C-X-Bindung in **A60** eine beträchtliche Aufweitung gegenüber **A29H** erfährt. Die Abnahme der prozentualen Verlängerungen in den Anionen **A60**, ~8 % bei  $\text{X} = \text{F}$  und ~6 % bei  $\text{X} = \text{I}$ , können in erster Näherung mit der zunehmenden Polarisierbarkeit von X korreliert werden.

	$\text{CH}_3\text{-X}$ <b>A29H</b>	$\text{CH}_2\text{-X}^-$ <b>A60</b>		$\text{Li-X}$ <b>A61</b>
<b>X</b>	r	r	Verl. [%] <sup>a)</sup>	r
<b>F</b>	138.7	149.6	7.9	159.5
<b>Cl</b>	177.5	191.9	8.1	203.1
<b>Br</b>	193.6	206.6	6.7	218.4
<b>I</b>	214.7	227.1	5.8	241.0
<b>OH</b>	142.1	151.1	6.3	160.2

Tabelle 5 : Bindungslängen [pm] von  $\text{CH}_3\text{X}$  **A29H**,  $\text{CH}_2\text{X}^-$  **A60** und  $\text{LiX}$  **A61**;  
<sup>a)</sup> Verlängerung im Vergleich zu  $\text{CH}_3\text{X}$  **A29H**.

In Abbildung 13 ist eine allgemeine Darstellung der energetisch günstigsten, überbrückten Struktur der Li/X-Carbenoide (vgl. Tabelle 2) wiedergegeben. Entsprechende Strukturdaten und prozentuale Bindungsänderungen der einzelnen Carbenoid-Bindungen finden sich in Tabelle 6.

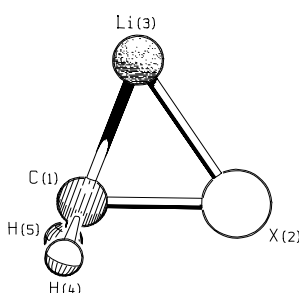


Abbildung 13 : Überbrückte Struktur der  $\text{LiCH}_2\text{X}$  Carbenoide **A29A**.

X / Nr.	C-Li		C-X		Li-X	
	r	Verl. / [%] <sup>a)</sup>	r	Verl. / [%] <sup>b)</sup>	r	Verl. / [%] <sup>b)</sup>
<b>F / A30</b>	192.4	-2.9	155.8	12.3	178.5	11.9
<b>Cl / A10</b>	194.7	-1.8	190.0	7.0	219.7	8.2
<b>Br / A31</b>	196.7	-0.8	206.6	6.7	238.1	9.0
<b>I / A32</b>	196.6	-0.8	226.6	5.5	261.9	8.7
<b>OH / A33</b>	194.2	-2.0	152.2	7.1	177.4	10.7

Tabelle 6 : Bindungslängen [pm] und Bindungsverlängerungen [%] der Carbenoide **A29A** im Vergleich zu den jeweiligen Bindungslängen von CH<sub>3</sub>-Li **A6**, CH<sub>3</sub>-X **A29H** und Li-X **A61**.  
a) im Vergleich zu Li-CH<sub>3</sub> 198.2pm; b) im Vergleich zu H<sub>3</sub>C-X und Li-X (Tabelle 5).

Anhand der Daten ist zweierlei festzustellen. Zum einen findet eine geringe Bindungsverkürzung (0.8 - 2.9 %) der C-Li-Bindungen im Vergleich zu Methyllithium ( $r(\text{C-Li}) = 198.2 \text{ pm}$ ) statt, zum anderen sind die C-X-Bindungen bzw. die Li-X-Bindungen gegenüber CH<sub>3</sub>-X bzw. Li-X verlängert. Von Fluor zu Iod ist bezüglich der C-X-Bindung eine immer schwächere Aufweitung, ähnlich wie bei den Anionen **A60**, vorhanden. Besonders erstaunlich ist die starke Aufweitung (155.8 pm, 12.3 %) der C-F-Bindung in **A30A**, denn im Gegensatz zu den anderen Halogenen X = Cl, Br, I ist die Bindung damit deutlich länger als im entsprechenden Anion CH<sub>2</sub>F<sup>-</sup> (149.6 pm, 7.9 %). Kein Trend ist bei der Bindungsaufweitung der Li-X-Bindungen zu beobachten; X = F und X = OH zeigen hier mit 11.9 % und 10.7 % die prozentual stärkste Verlängerung gegenüber Li-X.

Neben der Bestimmung prozentualer Bindungsveränderungen wurden von CH<sub>3</sub>X **A29H**, CH<sub>2</sub>X<sup>-</sup> **A60** und LiCH<sub>2</sub>X **A29** NBO-Bindungsanalysen<sup>[47]</sup> durchgeführt. Es konnten so natürliche Partialladungen der einzelnen Atome  $q(A)$  und lokalisierte Bindungorbitale (z.B.  $\sigma_{AB}$ ) mit deren Hybridisierung  $h$  und deren prozentualer Beteiligung (Orbitalkoeffizienten  $c$ ) an einer bestimmten Bindung ermittelt werden.<sup>12</sup>

<sup>12</sup> Jedes Bindungssorbitale  $\sigma_{AB}$ ,  $\sigma_{AB}^*$  oder 'lone pair' (LP) kann in seine Hybridanteile  $h_A$  und  $h_B$  sowie die zugehörigen Orbitalkoeffizienten  $c_A$  und  $c_B$  zerlegt werden.

Man erhält für ein Bindungssorbitale:  $\sigma_{AB} = c_A h_A + c_B h_B$  bzw.  $\sigma_{AB}^* = c_A h_A - c_B h_B$

	CH <sub>3</sub> X <b>A29H</b>						CH <sub>2</sub> X <sup>-</sup> <b>A60</b>					
	Hybridisierung $\sigma_{C-X}$				Ladungen		Hybridisierung $\sigma_{C-X}$				Ladungen	
X	% C		% X		q (C)	q (X)	% C		% X		q (C)	q (X)
	% s	% p	% s	% p			% s	% p	% s	% p		
F	26.3		73.7		0.03	-0.43	20.2		79.8		-0.49	-0.58
	20.8	78.6	28.1	71.9			15.4	83.9	29.5	70.5		
Cl	42.8		57.2		-0.44	-0.11	30.1		69.9		-0.78	-0.39
	20.6	78.9	17.0	82.3			12.3	87.3	20.8	78.9		
Br	47.1		53.0		-0.54	-0.03	31.7		68.3		-0.82	-0.36
	19.8	79.8	13.1	86.2			10.7	89.0	17.2	82.6		
I	52.1		47.9		-0.65	0.06	33.4		66.6		-0.84	-0.33
	18.7	80.9	10.6	88.9			8.7	91.0	15.5	84.4		
OH	32.5		67.5		-0.10	-0.30	26.5		73.5		-0.61	-0.86
	23.5	76.1	30.2	69.7			20.2	79.3	33.4	66.5		

Tabelle 7 : NBO-Analyse der HF-Elektronendichte (MP2-Geometrien): Polarisierung  $c$  (% C, % X) und Hybridisierung  $h$  (% s, % p an C, X) der C-X-Bindungen, sowie NPA-Atomladungen ( $q(C)$ ,  $q(X)$ ) in **A29H** und **A60**.

Die Analyse von **A29H** zeigt, daß die Atomladungen  $q(C)$  und  $q(X)$  erwartungsgemäß den unterschiedlichen Elektronegativitäten ( $\chi_F = 4.10$ ,  $\chi_{Cl} = 2.83$ ,  $\chi_{Br} = 2.74$ ,  $\chi_I = 2.21$ ,  $\chi_{OH} = 2.82 - 3.42$ )<sup>[61]</sup> folgen (Tabelle 7). Ähnlich ist der Gang der Atomladungen bei den Anionen **A60**. Die negative Ladung findet sich dabei in allen Fällen an C und X. Aufgrund der benachbarten, negativ geladenen Atome kommt es zu deren Abstoßung. Diese Abstoßung sowie der (verglichen mit CH<sub>3</sub>X) höhere p-Charakter<sup>13</sup> der C-Orbitale der C-X-Bindungen in den Anionen **A60** führt zur deutlichen Verlängerung der C-X-Bindungen. Eine Korrelation zwischen den Ladungen und der Bindungsverlängerung existiert jedoch nicht.

Ebenfalls entsprechend der Elektronegativitäten kommt es zu einer Polarisierung der C-X-Bindung in **A29H**. In CH<sub>3</sub>F ist der Ladungsschwerpunkt der C-X-Bindung hauptsächlich an Fluor (74 % F gegenüber 26 % C) lokalisiert, während in CH<sub>3</sub>I eine fast ausgeglichene Bindungssituation (48 % I gegenüber 52 % C) vorliegt. Darüber hinaus nimmt der p-Bindungsanteil an X (72 %p in CH<sub>3</sub>F) in Richtung Iod deutlich zu (89 %p in CH<sub>3</sub>I), auf die Hybridisierung des C-Orbitals (77 %p CH<sub>3</sub>F, 81 %p CH<sub>3</sub>I) hat dies jedoch nur marginal Auswirkungen.

Eine andere Situation findet sich in den entsprechenden Anionen **A60**. Hier sind die C-X-Bindungen in allen Fällen in Richtung X polarisiert (CH<sub>3</sub>F: 80 % F, 20 % C ; CH<sub>3</sub>I: 67 % I,

<sup>13</sup> Hybridisierungen in Prozent:  $sp^3 \equiv 25\% s, 75\% p$ ;  $sp^2 \equiv 33\% s, 66\% p$ ;  $sp \equiv 50\% s, 50\% p$ .

33 % C). Auch die Hybridisierungen zeigen deutliche Änderungen. In allen Fällen findet sich ein signifikant höherer p-Anteil von bis zu 91 % ( $\text{CH}_2\text{I}^-$ ) im Kohlenstofforbital der C-X-Bindung. Erklärt werden kann dies durch das freie Elektronenpaar an C, welches bestrebt ist, einen möglichst hohen s-Charakter auszubilden. Hier wird der p-Anteil im C-Orbital der C-X-Bindung erhöht.

Höher noch als in **A60** ist der p-Anteil des Kohlenstofforbitals der C-X-Bindung (Tabelle 8) in den Carbenoiden **A29A**. Besonders beim Li/F-Carbenoid **A30** wird an C ein deutlich höherer p-Anteil von 89 % p im  $\sigma_{\text{C-X}}$ -Orbital gefunden. Interessant ist, daß sich die Polarisierungen der C-X-Bindungen gegenüber den  $\text{CH}_2\text{X}^-$  Anionen **A60** nicht einheitlich ändern. Während bei X = F eine leichte Polarisierung in Richtung Fluor stattfindet, ist dies bei X = Br, I umgekehrt. Der hohe p-Anteil an C und X in den  $\sigma_{\text{C-X}}$ -Orbitalen führt in den Carbenoiden **A29A** zu einer beträchtlichen Schwächung der C-X-Bindung und einer energetischen Absenkung des  $\sigma^*_{\text{C-X}}$ -Orbitals (LUMO), was einen nukleophilen Angriff erleichtert.

X Nr.	LiCH <sub>2</sub> X <b>A29A</b>										
	Hybridisierung $\sigma_{\text{C-Li}}$				Hybridisierung $\sigma_{\text{C-X}}$				Ladungen		
	% C		% Li		% C		% X		$q(\text{Li})$	$q(\text{C})$	$q(\text{X})$
	% s	% p	% s	% p	% s	% p	% s	% p			
<b>F</b> <b>A30</b>	<b>LP</b>		<b>LP*</b>		<b>18.1</b>		<b>81.9</b>		0.92	-0.53	-0.61
	35.7	64.3	75.4	24.4	10.5	88.8	26.2	73.8			
<b>Cl</b> <b>A10</b>	<b>LP</b>		<b>LP*</b>		<b>30.3</b>		<b>69.7</b>		0.92	-0.86	-0.35
	35.0	65.0	86.2	13.8	9.7	89.9	18.1	81.5			
<b>Br</b> <b>A31</b>	<b>LP</b>		<b>LP*</b>		<b>33.2</b>		<b>66.8</b>		0.92	-0.94	-0.29
	35.8	64.2	91.2	8.6	8.9	90.8	14.5	85.1			
<b>I</b> <b>A32</b>	<b>LP</b>		<b>LP*</b>		<b>36.4</b>		<b>63.6</b>		0.92	-1.01	-0.22
	36.7	63.3	94.4	5.2	7.8	91.9	12.6	87.1			
<b>OH</b> <b>A33</b>	<b>LP</b>		<b>LP*</b>		<b>25.3</b>		<b>74.7</b>		0.90	-0.70	-0.50
	28.0	72.0	74.8	25.1	16.2	83.3	31.8	68.1			

Tabelle 8 : NBO-Analyse der HF-Elektronendichte (MP2-Geometrien) : Polarisierung  $c$  (% C, % X, % Li) und Hybridisierung  $h$  (% s, % p) der C-X- und C-Li-Bindung, sowie NPA-Atomladungen ( $q(\text{Li})$ ,  $q(\text{C})$ ,  $q(\text{X})$ ) in **A29A**.

Laut NBO-Analyse liegt keine  $\sigma_{\text{C-Li}}$ -Bindung vor. Ein freies Elektronenpaar (LP) am Kohlenstoff (HOMO), welches in allen Fällen annähernd  $\text{sp}^2$ -hybridisiert ist, wechselwirkt mit einem nicht besetzten Orbital an Lithium (LP\*). Das LP\*-Orbital hat hohen s-Charakter (Abbildung 14), welcher in Abhängigkeit von X zwischen 75 % s für X = F, OH und 94 % s für X = I beträgt.

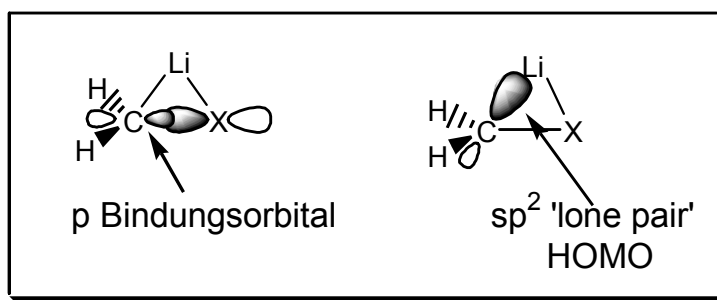
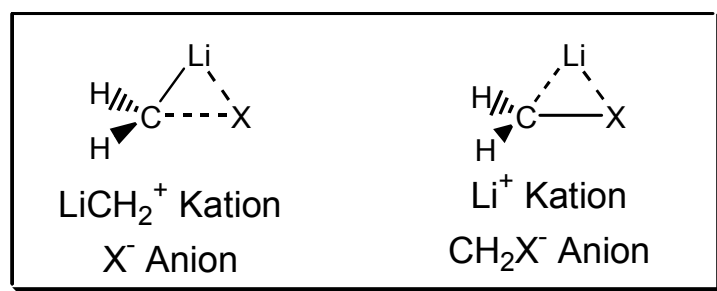


Abbildung 14 : Idealisierte Darstellung der Orbitale der C-X- und C-Li-Bindung

Die Partiaalladungen  $q(C)$  und  $q(X)$  der Atome C und X zeigen im Vergleich mit den entsprechenden Anionen **A60** und zu den Methylhalogeniden **A29H** in Abhängigkeit von X denselben Trend. Bemerkenswert ist, daß das carbenoide Kohlenstoffatom gegenüber den Anionen eine höhere negative Ladung im Bereich von  $q(C) = -1.01$ ,  $X = I$  bis  $q(C) = -0.53$ ,  $X = F$  trägt, wohingegen X mit Ausnahme von  $X = F$ , OH weniger negativ geladen ist. Korreliert man dies näherungsweise mit der Nukleophilie des Kohlenstoffs, sind Carbenoide **A29A** nukleophiler als die entsprechenden Anionen **A60**. Keine Ladungsunterschiede finden sich in **A29A** am Li-Atom, welches unverändert eine Ladung von  $q(Li) \sim 0.90$  trägt. Eine starke ionische Wechselwirkung zwischen einem  $X^-$  Anion und einem  $LiCH_2^+$ -Kation, wie dies in einer Interpretation von Schleyer vorgeschlagen wurde (vgl. A.1.2),<sup>22</sup> ist dem zur Folge fraglich. Aufgrund der konstanten Partiaalladung  $q(Li)$  ist die Struktur von **A29A** eher als ionische Wechselwirkung zwischen einem  $Li^+$ -Kation und einem  $CH_2X^-$  Anion zu interpretieren (Abbildung 15).

Abbildung 15 : Verschiedene Interpretationsmöglichkeiten der  $LiCH_2X$  - Struktur **A29A**.

Diese Sichtweise erklärt die konstant positive Ladung  $q(Li)$ , denn lediglich die Konkurrenz der beiden elektronegativen Elemente C und X bedingt die Ladung des Anions. Das jeweils elektroneгатivere Element trägt die höhere negative Ladung, was in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der NPA-Ladungen für  $q(C)$  und  $q(X)$  ist (Tabelle 8). Weitere Gründe für eine derartige Interpretation finden sich bei Berechnungen zur Solvatation der Li/X-

Carbenoide. Die Solvatation hat lediglich einen Einfluß auf die Li-Bindungen zu C und X, jedoch nicht auf die C-X-Bindungen (vgl. A.5.5).

Die ermittelten NPA-Ladungen für **A29H** und **A29A** (Tabelle 7, Tabelle 8) sind mit Seebachs Interpretation (vgl. A.1.1.1) eines im Vergleich zu **A29H** positiveren  $C_{\alpha}$ -Atoms bei Carbenoiden **A29A** nicht vereinbar.

Bestätigt wird durch die Ergebnisse der NBO-Analyse (Tabelle 8) jedoch Seebachs Postulat (vgl. A.1.1.1), daß es zur C-X-Bindungsaufweitung (Tabelle 6) aufgrund eines höheren p-Charakters im Bindungorbital des  $C_{\alpha}$ -Atoms der C-X-Bindung kommt.

## A.5.2. Die Cyclopropanierung von Ethen mit Lithiumcarbenoiden

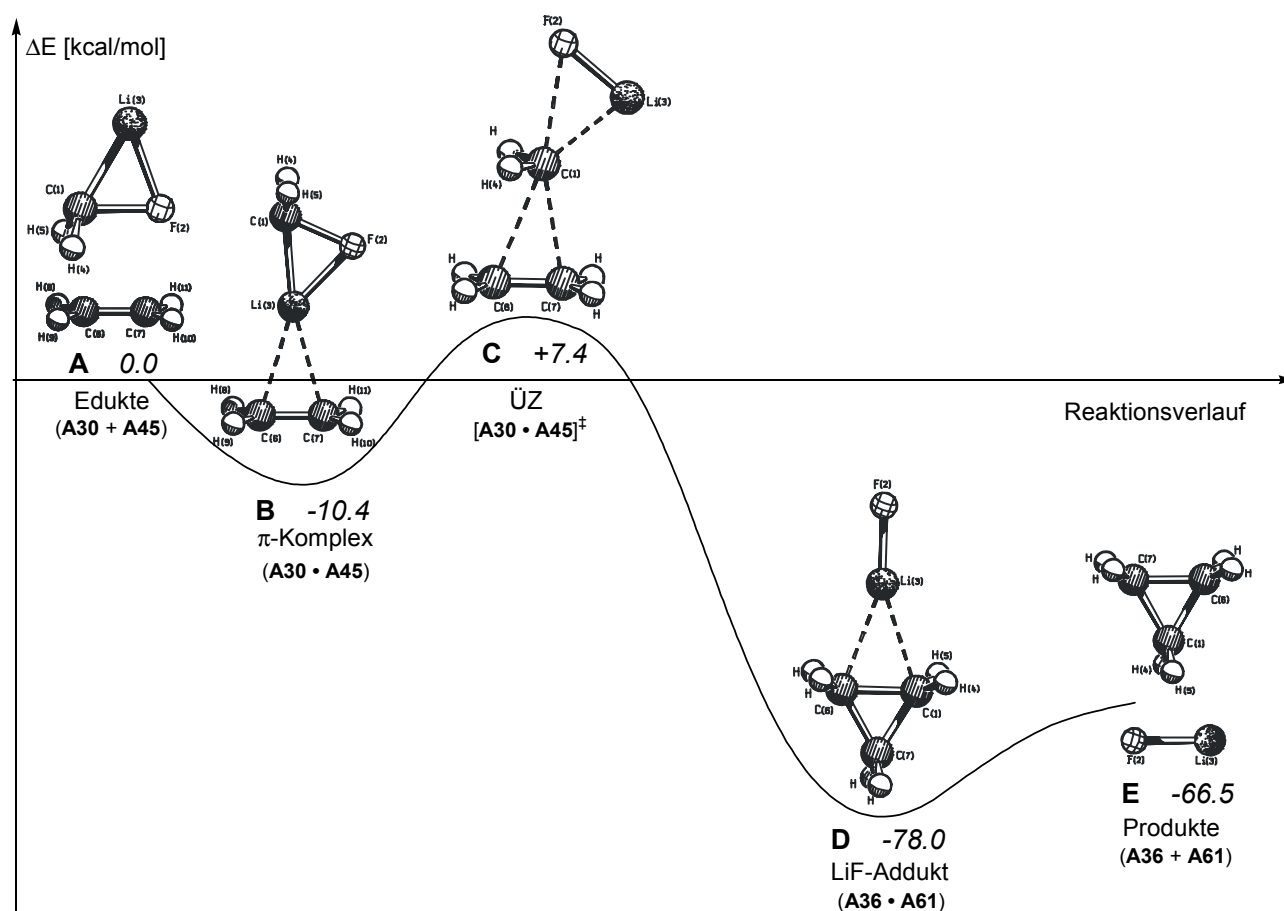


Abbildung 16 : Reaktionsprofil der Addition von LiCH<sub>2</sub>F **A30** an Ethen **A45**; rel. Energien  $\Delta E$  [kcal/mol] der Strukturen **B - E** gegenüber den Edukten **A** (**A30 + A45**)

In Abbildung 16 ist der Reaktionsverlauf der Addition von Li/X-Carbenoiden **A29A** an Ethen **A45** beispielhaft für LiCH<sub>2</sub>F **A30** wiedergegeben. Im ersten Schritt kommt es zur Ausbildung eines  $\pi$ -Komplexes **B** [**A30·A45**] zwischen Ethen **A45** und Carbenoid **A30**, der 10.4 kcal/mol stabiler ist als die Edukte **A** (**A30 + A45**). Die Geometrien der Edukte bleiben nahezu vollständig erhalten, da lediglich das Li-Atom des Carbenoids **A30** an das  $\pi$ -System von **A45** koordiniert. Durch eine linksläufige Drehung von **A30** kommt es im nächsten Schritt zu einer Annäherung des Carbenoid-Kohlenstoffatoms an **A45** und der Übergangszustand **C** wird gebildet. Der Übergangszustand **C** [**A30·A45**]<sup>‡</sup> liegt energetisch um 7.4 kcal/mol höher als die Reaktanden **A**. Die Struktur von **C** entspricht einem S<sub>N</sub>2-artigen Angriff des Olefins (als Nukleophil) an das Carbenoid-Kohlenstoffatom (Elektrophil). Gleichzeitig kommt es zum Austritt der Fluchtgruppe X, wodurch die Bildung von LiX **A61** möglich wird. Als nächstes erfolgt ausgehend vom Übergangszustand **C** die Bildung eines Adduktes von LiF an Cyclopropan **D** [**A36·A61**], wobei die Produktgeometrien bereits nahezu vollständig



ausgebildet sind. Die Bildung des Produktkomplexes **D** aus LiF und Cyclopropan ist stark exotherm und liefert einen erstaunlichen Energiebetrag von 85.4 kcal/mol. Triebkraft der Reaktion ist die Bildung des Salzes LiF und sicher nicht die Ausbildung eines gespannten Dreiring-Systems. Die Separation des Adduktes **D** [**A36**·**A61**] in die Produkte LiF und Cyclopropan **E** (**A36** + **A61**) stellt den letzten Schritt dar. Auf MP2(6-311++G(d,p)-Niveau liegen diese 66.5 kcal/mol unterhalb der Edukte **A**, was für einen hohen Energieinhalt des Li/F-Carbenoids spricht und damit die hohe Reaktivität der Carbenoide erklärt.

Es sei darauf hingewiesen, daß durch Verfolgung des Vektors der imaginären Schwingungsfrequenz des Übergangszustandes (intrinsische Reaktionskoordinate IRC), der Übergangszustand **C** [**A30**·**A45**]<sup>‡</sup> zweifelsfrei den beiden Minimumstrukturen **B** [**A30**·**A45**] und **D** [**A36**·LiF] zugeordnet werden konnte (s. Anhang, Abbildung 31).

Vergleicht man die relativen Aktivierungsenergien  $\Delta E_a$  der Übergangszustände [**A29**·**A45**]<sup>‡</sup> (X = F, Cl, Br, I, OH), so fällt auf, daß sich der Fall [**A33**·**A45**]<sup>‡</sup> X = OH deutlich von denen der Halogene X = Hal unterscheidet (Tabelle 9).

	F	F <sup>a)</sup>	Cl	Br	I	OH
[ <b>A29</b> · <b>A45</b> ] <b>B</b>	-10.4	-12.4	-11.1	-11.3	-11.7	-9.8
[ <b>A29</b> · <b>A45</b> ] <sup>‡</sup> <b>C</b> <sup>b) c)</sup>	7.4 (10.1)	16.3	6.9 (7.9)	6.5 (7.7)	6.1 (7.4)	19.2 (19.8)
[ <b>A36</b> · <b>A61</b> ] <b>D</b>	-78.0	-51.3	-75.9	-75.1	-74.1	-60.1
<b>A36</b> + <b>A61</b> <b>E</b> <sup>b)</sup>	-66.5 (-62.9)	-37.2	-63.0 (-59.0)	-61.6 (-57.4)	-60.0 (-55.6)	-49.6 (-47.2)

Tabelle 9 : Relative Energien der Intermediate [**A29**·**A45**], [**A36**·**A61**], der Übergangszustände [**A29**·**A45**]<sup>‡</sup> **C** und der Produkte **E** (**A36** + **A61**) im Vergleich zu den Edukten **A** (**A29** + **A45**).

a) Berechnungen von Houk, Clark, Schleyer (HF/3-21G)<sup>[27]</sup>; b) Werte in Klammern beinhalten ZPE Energiekorrekturen

c) Berechnungen von **C** mit zwei unterschiedlichen 'All-Elektronen' Basissätzen für die Atome F und Cl : ( 6-311++G(d,p)//6-311++G(d,p) und cc-pVTZ/cc-pVDZ ) liefern ohne ZPE-Korrektur niedrigere Aktivierungsenergien (7.4 und 5.0 kcal/mol) für den Übergangszustand von [**A30**·**A45**]<sup>‡</sup> verglichen mit dem von [**A10**·**A45**]<sup>‡</sup> (8.1 kcal/mol und 6.2 kcal/mol)

Für [**A33**·**A45**]<sup>‡</sup> wird eine deutlich höhere Aktivierungsenergie ( $\Delta E_a = 19.2$  kcal/mol) gefunden, dies ist in Übereinstimmung mit experimentellen Befunden von Schöllkopf. Bei der Umsetzung eines Li/OR-Carbenoids (PhC(Li)HOPh - lithierter-Benzyphenylether) mit den Olefinen Cyclohexen und 2-Methylpropen konnten in beiden Fällen lediglich Ausbeuten von  $\leq 2\%$  erhalten hat werden.<sup>[62],[10]</sup>

Auch die entstehenden Produkte **E** (Cyclopropan **A36** / LiOH) sind nach den Berechnungen energetisch gegenüber denen der Li/Hal-Carbenoide benachteiligt.

Vergleicht man die relativen Aktivierungsenergien  $\Delta E_a$  von  $[\mathbf{A29}\cdot\mathbf{A45}]^\ddagger$  für die Fälle mit  $X = \text{Hal}$  (Tabelle 9), so fällt auf, daß sich die Aktivierungsenergien aller Halogene kaum voneinander unterscheiden. Dies mag erstaunen, denn zu erwarten ist, daß bei einem  $S_N2$ -artigen Übergangszustand die Spaltung einer starken C-F-Bindung<sup>14,[63]</sup> in  $[\mathbf{A30}\cdot\mathbf{A45}]^\ddagger$  im Vergleich zu einer schwachen C-I-Bindung in  $[\mathbf{A32}\cdot\mathbf{A45}]^\ddagger$  zu einer unterschiedlichen energetischen Lage der Übergangszustände  $[\mathbf{A29}\cdot\mathbf{A45}]^\ddagger$  führt. Dennoch unterscheiden sich die Aktivierungsenergien kaum. Für  $[\mathbf{A30}\cdot\mathbf{A45}]^\ddagger$  wird beispielsweise ein Wert von  $\Delta E_a = 7.4$  kcal/mol erhalten, für die Übergangszustände **C** der anderen Halogene  $[\mathbf{A29}\cdot\mathbf{A45}]^\ddagger$  ( $X = \text{Cl, Br, I}$ ) Werte von  $\Delta E_a = 6.9$  kcal/mol,  $\Delta E_a = 6.5$  kcal/mol und  $\Delta E_a = 6.1$  kcal/mol (Tabelle 9). Welche Gründe es hierfür geben mag, soll in diesem Kapitel (Schema 10, Tabelle 13) in der weiteren Diskussion der Cyclopropanierung erörtert werden.

Dazu sollen im folgenden zuerst die Strukturen der Übergangszustände eingehender diskutiert werden (Abbildung 17).

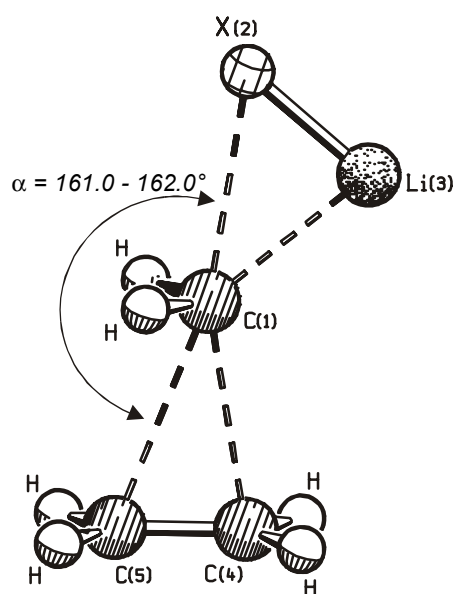


Abbildung 17 : Allgemeine Darstellung der Übergangszustände  $[\mathbf{A29}\cdot\mathbf{A45}]^\ddagger$  **C**.  
Strukturdaten für  $X = \text{F, Cl, Br, I, OH}$  befinden sich in Tabelle 10 und Tabelle 11.

<sup>14</sup> Für die Bindungsdissoziation der C-X-Bindungen in  $\text{H}_3\text{C-X}$  sind folgende Energien berechnet worden: C-F 110.9 kcal/mol, C-Cl 81.0 kcal/mol, C-Br kcal/mol, C-I 58.2 kcal/mol.<sup>[63]</sup>

Auffälliges Strukturmerkmal aller Übergangszustände **[A29•A45]<sup>‡</sup>** ist der X<sup>2</sup>-C<sup>1</sup>-C<sup>5</sup>-Winkel. In allen Strukturen wird ein nahezu konstanter Wert zwischen 161.0° -162.0° berechnet.<sup>15</sup> Offensichtlich gewährleistet der unsymmetrische Angriff unter diesem Winkel in idealer Weise eine Wechselwirkung zwischen dem carbenoiden Kohlenstoffatom und dem angreifenden Nukleophil Ethen.<sup>16,[64]</sup> Gleichzeitig ist der Austritt der Fluchtgruppe X möglich. Eine Analyse der Bindungsverhältnisse der Übergangszustände **[A29•A45]<sup>‡</sup>** zeigt, daß in allen Fällen eine starke Aufweitung (17.3 % X = I bis 27.3 % X = OH) der C-X-Bindung beobachtet wird (Tabelle 10 und Tabelle 11). Eine weitaus geringere Veränderung (-5.9 % X = F bis -3.3 % X = Cl) findet sich bei der Li-X-Bindung, eine nur marginale bei der Li-C-Bindung (2.0 % X = Br bis 4.2 % X = OH).

<b>[Li/X•Ethen]<sup>‡</sup></b>	<b>C-Li</b>		<b>C-X</b>		<b>Li-X</b>		<b>C1-C4</b>	<b>C1-C5</b>
	r	Verl. [%]	r	Verl. [%]	r	Verl. [%]	r <sup>a)</sup>	r <sup>a)</sup>
<b>F</b>	199.7	3.8	192.8	23.7	167.9	-5.9	225.5	249.8
<b>Cl</b>	200.6	3.0	233.2	22.7	212.5	-3.3	227.8	252.1
<b>Br</b>	200.8	2.0	246.5	19.3	227.9	-4.3	227.2	252.5
<b>I</b>	201.0	2.1	265.9	17.3	250.9	-4.2	226.8	253.4
<b>OH</b>	202.4	4.2	193.7	27.3	167.6	-5.5	204.0	243.4

Tabelle 10 : Bindungslängen [pm] von r<sub>C-Li</sub>, r<sub>C-X</sub>, r<sub>Li-X</sub>, r<sub>C1-C4</sub>, r<sub>C1-C5</sub> und Bindungsverlängerungen [%] in den Übergangszuständen **[A29•A45]<sup>‡</sup>** im Vergleich zu LiCH<sub>2</sub>X **A29A** (Tabelle 6) ; a) Cyclopropan : r<sub>C-C</sub> = 150.8 pm.

<b>[Li/X•Ethen]<sup>‡</sup></b>	<b>C-Li</b>		<b>C-X</b>		<b>Li-X</b>	
	r	Verl. [%]	r	Verl. [%]	r	Verl. [%]
<b>F</b>	199.7	0.8	192.8	39.0	167.9	5.3
<b>Cl</b>	200.6	1.2	233.2	31.4	212.5	4.6
<b>Br</b>	200.8	1.3	246.5	27.3	227.9	4.3
<b>I</b>	201.0	1.4	265.9	23.8	250.9	4.1
<b>OH</b>	202.4	2.1	193.7	36.3	167.6	4.6

Tabelle 11 : Bindungslängen [pm] von r<sub>C-Li</sub>, r<sub>C-X</sub>, r<sub>Li-X</sub> und Bindungsverlängerungen [%] in den Übergangszuständen **[A29•A45]<sup>‡</sup>** im Vergleich zu LiCH<sub>3</sub> **A6** (Tabelle 6), CH<sub>3</sub>X **A29H** und LiX **A61** (Tabelle 5).

<sup>15</sup> Auch die Übergangszuständen der Zn-, Mg- und Na-Carbenoide weisen ein X<sup>2</sup>-C<sup>1</sup>-C<sup>5</sup>-Winkel im Bereich von 161.0° - 166.0° auf (vgl. A.6.2, A.7.2).

<sup>16</sup> Der Angriff von Carbenen (Halocarbenen) an das π-System eines Olefins verläuft ebenfalls nicht über einen symmetrischen π-Komplex und Übergangszustand.<sup>[64]</sup>

Letztlich bedeutet dies, daß der Übergangszustand am besten als der Angriff eines Carbenoids  $\text{LiCH}_2\text{X}$ , mit stark dekomplexierten  $\text{Li-X}$ , an Ethen verstanden werden kann, da die Bildung von  $\text{Li-X}$  schon vorangeschritten ist. Erstaunlich ist, daß bei den Halogenen die  $\text{C-X}$ -Bindung im Falle von  $\text{X} = \text{F}$  am stärksten aufgeweitet ist (23.7 % gegenüber  $\text{LiCH}_2\text{F}$ ). Bereits im  $\text{Li/F}$ -Carbenoid wurde eine Aufweitung von  $\sim 12\%$  gegenüber  $\text{CH}_3\text{F}$  beobachtet (vgl. Tabelle 6). Eine noch stärkere Aufweitung (gegenüber  $\text{LiCH}_2\text{OH}$  **A33**) findet sich mit 27.3 % bei der  $\text{C-OH}$ -Bindung im Übergangszustand von **[A33·A45]<sup>‡</sup>**.

Eine genaue Untersuchung der Bindungen des carbenoiden Kohlenstoffs und der  $\pi$ -Bindung hilft dies zu klären. Dazu ist mittels NBO-Analyse die unterschiedliche Hybridisierung und Polarisierung der jeweiligen Bindungen im Übergangszustand berechnet worden (Tabelle 12).

Es ist zu erkennen, daß in keinem Fall ein Molekülorbital zwischen  $\text{C}^1$  und  $\text{X}$  vorliegt, welches einer  $\sigma_{\text{C-X}}$ -Bindung zugeschrieben werden könnte. Am Kohlenstoff wird ein unbesetztes  $p$ -Atomorbital ( $\text{LP}^*$ ) gefunden, während sich an  $\text{X}$  ein freies Elektronenpaar ( $\text{LP}$ ) gebildet hat. Dennoch liegt noch eine deutliche Wechselwirkung zwischen dem leeren Orbital am carbenoiden Kohlenstoff und dem besetzten Orbital an  $\text{X}$  vor, wie die Orbitalbesetzungen zeigen.

In Abhängigkeit von  $\text{X}$  werden 0.24 - 0.43 Elektronen im  $\text{LP}^*$  an  $\text{C}^1$  und 1.74 - 1.90 Elektronen im  $\text{LP}$  an  $\text{X}$  vorhergesagt. Eine starke Donierung von  $\text{X}$  in Richtung  $\text{C}^1$  ist somit wahrscheinlich. Daß jedoch nicht nur Elektronendichte vom freien Elektronenpaar ( $\text{LP}$ -Orbital) an  $\text{X}$  in das  $\text{LP}^*$  Orbital des Kohlenstoff doniert wird, wird deutlich, wenn man die Besetzungen dieser beiden Orbitale aufsummiert. Es werden Werte erhalten, welche mehr als zwei Elektronen entsprechen (z. B.  $\text{X} = \text{F}$  : Besetzung  $\text{LP}^*$  an  $\text{C}^1 = 0.30$  Elektronen, Besetzung  $\text{LP}$  an  $\text{X} = 1.83$  Elektronen  $\Rightarrow \Sigma = 2.13$  Elektronen). Am wahrscheinlichsten ist, daß auch  $\pi$ -Elektronendichte der  $\text{C-C}$ -Bindung von Ethen in das  $\text{LP}^*$  an  $\text{C}^1$  doniert wird. Das heißt, das Carbenoid-LUMO wechselwirkt einerseits mit dem freien Elektronenpaar an  $\text{X}$  und gleichzeitig mit dem HOMO von Ethen. Dies wird vor allem im Falle von  $\text{X} = \text{OH}$  deutlich. Einer beträchtlichen Besetzung des  $\text{LP}^*$  Orbitals an  $\text{C}^1$  (0.43 Elektronen) steht eine geringe Besetzung der  $\pi$ -Bindung von Ethen (1.81 Elektronen) gegenüber. Für **[A33·A45]<sup>‡</sup>** bedeutet dies, daß die Cyclopropanbildung im Vergleich zu  $[\text{Li/X}\cdot\text{Ethen}]^{\ddagger}$ ,  $\text{X} = \text{Hal}$ , am weitesten fortgeschritten ist. Dies läßt sich auch anhand der  $\text{C-C}$ -Bindungsabstände zwischen dem Carbenoid-Kohlenstoffatom und Ethen begründen. Bei der  $\text{C}^1\text{-C}^4$ -Bindung ( $r(\text{C}^1\text{C}^4) = 204.0$  pm) handelt es sich um die kürzeste im Vergleich mit allen anderen Übergangszuständen  $[\text{Li/X}\cdot\text{Ethen}]^{\ddagger}$ . Darüber hinaus wird für **[A33·A45]<sup>‡</sup>** im entsprechenden Orbital an  $\text{C}^4$  (Tabelle 12) bereits ein deutlich höherer  $s$ -Charakter (7 %  $s$ , 93 %  $p$  an  $\text{C}^4$ ) beobachtet.

---

X	Ladungen im LiCH <sub>2</sub> X Fragment						im H <sub>2</sub> C=CH <sub>2</sub> Fragment			
	q(C1)		q(X2)		q(Li3)		q(C4)		q(C5)	
F	-0.48		-0.81		0.95		-0.32		-0.30	
Cl	-0.39		-0.86		0.92		-0.32		-0.30	
Br	-0.39		-0.86		0.92		-0.32		-0.29	
I	-0.43		-0.81		0.89		-0.33		-0.28	
OH	-0.52		-0.72		0.95		-0.31		-0.32	

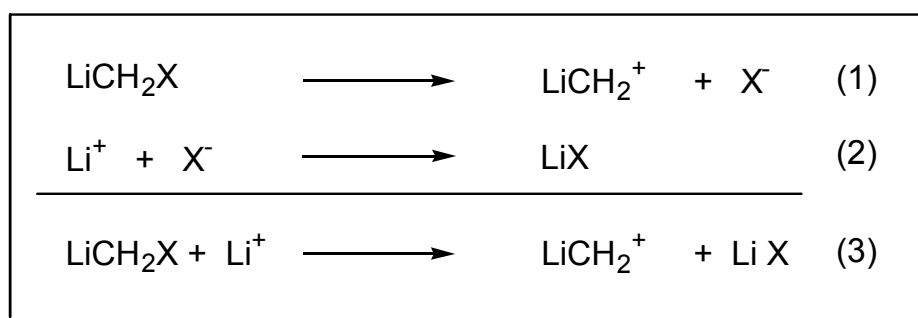
X	Hybridisierungen im LiCH <sub>2</sub> X Fragment								im H <sub>2</sub> C=CH <sub>2</sub> Fragment			
	σ <sub>C1-Li3</sub>				σ <sub>C1-X2</sub>				π <sub>C-C</sub>			
	% C <sup>1</sup> % s	Bes. <sup>17</sup> % p	% Li <sup>3</sup> % s	Bes. % p	% C <sup>1</sup> % s	Bes. <sup>17</sup> % p	% X <sup>2</sup> % s	Bes. % p	% C <sup>4</sup> % s	Bes. <sup>17</sup> % p	% C <sup>5</sup> % s	% p
F	LP 43.1	<b>1.90</b> 56.9	LP* 90.8	<b>0.04</b> 8.7	LP* 0.0	<b>0.30</b> 99.9	LP 21.8	<b>1.83</b> 78.2	<b>49.3</b> 3.3	<b>1.86</b> 96.4	<b>50.7</b> 1.8	<b>98.0</b> 98.0
Cl	LP 45.6	<b>1.94</b> 54.4	LP* 94.4	<b>0.06</b> 5.3	LP* 0.2	<b>0.21</b> 99.8	LP 18.6	<b>1.90</b> 81.4	<b>50.0</b> 1.2	<b>1.88</b> 98.6	<b>50.0</b> 1.0	<b>98.8</b> 98.8
Br	LP 45.5	<b>1.94</b> 54.5	LP* 93.0	<b>0.07</b> 6.7	LP* 0.2	<b>0.22</b> 99.8	LP 12.6	<b>1.88</b> 87.3	<b>49.9</b> 1.2	<b>1.87</b> 98.6	<b>50.1</b> 1.0	<b>98.8</b> 98.8
I	LP 45.5	<b>1.94</b> 54.5	LP* 92.2	<b>0.09</b> 9.7	LP* 0.2	<b>0.24</b> 99.8	LP 13.3	<b>1.86</b> 86.6	<b>49.8</b> 1.2	<b>1.87</b> 98.6	<b>50.2</b> 1.0	<b>98.8</b> 98.8
OH	LP 41.8	<b>1.80</b> 58.2	LP* 0.1	<b>0.04</b> 99.9	LP* 0.1	<b>0.43</b> 99.9	LP 21.6	<b>1.74</b> 78.4	<b>47.0</b> 7.0	<b>1.81</b> 92.8	<b>53.0</b> 1.8	<b>98.0</b> 98.0

Tabelle 12 : NBO-Analyse der HF-Elektronendichte (MP2-Geometrien) : Polarisierung  $c$  (% C, % X, % Li), Hybridisierungen  $h$  (% s, % p) und Orbitalbesetzungen (Bes.) der C-Li-, C-X- und C=C-Bindungen, sowie NPA-Atomladungen ( $q(C1)$ ,  $q(X2)$ ,  $q(Li3)$ ,  $q(C4)$ ,  $q(C5)$ ) in den Übergangszuständen [Li/X•Ethen]<sup>‡</sup>.

Ein später Übergangszustand bezüglich der Cyclopropanbildung ist auch in Übereinstimmung mit der starken Aufweitung der C<sup>1</sup>-O<sup>2</sup>-Bindung in [A33•A45]<sup>‡</sup> (27.3 % gegenüber A33), der Verlängerung der C<sup>1</sup>-Li<sup>3</sup>-Bindung (4.2 %) und einer Verkürzung der Li<sup>3</sup>-O<sup>2</sup>-Bindung (-5.5%). Eine ähnliche Situation wird auch für [Li/X•Ethen]<sup>‡</sup> mit X = Hal gefunden, weshalb sich aus den vorhanden Daten folgende Überlegungen ableiten lassen:

<sup>17</sup> Falls bei einem Bindungsorbital oder 'lone pair' eine deutliche Abweichung von > 1.99 Elektronen gefunden worden ist, sind die Orbitalbesetzungen (Bes.) angegeben. Gleiches gilt für eine Besetzung > 0.00 bei antibindenden Orbitalen.

Je stärker die C-X-Bindung im Carbenoid ist, desto mehr Energie ist zu deren Spaltung notwendig.<sup>18</sup> Diese muß zum einen durch die sich neu formierende Li-X-Bindung und zum anderen durch das Nukleophil Ethen geliefert werden. Da für die Bindungsbildung von LiX eine Lockerung der C-X des Carbenoids vorausgehen muß, findet man einen im Bezug auf die Cyclopropanbildung späten Übergangszustand, wenn die C-X-Spaltung schwierig ist. Das angreifende Nukleophil Ethen kann so durch Donierung von  $\pi$ -Elektronendichte besser zur Bindungsspaltung beitragen. Ebenfalls zu berücksichtigen ist der energetische Beitrag, den die Bildung von LiX liefert. Falls dieser Beitrag verglichen mit dem zur Bindungsspaltung von C-X notwendigen klein ist, muß der LiX-Bindungsbildung eine starke Lockerung der C-X-Bindung vorangehen. Es kommt bezüglich des Carbenoids zu einem späten Übergangszustand (starke Geometrieänderung gegenüber **A29A**), was an der unterschiedlich starken "Dekomplexierung" der Salze LiX, das heißt an der Freisetzung von Carbencharakter (aus dem Carbenoid) deutlich wird. Der energetische Beitrag des Nukleophils scheint jedoch im Vergleich zu dem der LiX-Bildung und dem der C-X-Bindungsspaltung, von geringer Bedeutung, wie nachfolgende Modellrechnungen zeigen (Schema 10).



Schema 10 : Modell-Reaktionen für die C-X-Bindungsspaltung und die Li-X-Bindungsknüpfung in den Übergangszuständen der Cyclopropanierung von Ethen durch Li-Carbenoide.

Ausgehend von der Überlegung, daß die C-X-Bindungsspaltung im Carbenoid **A29** (Schema 10, (1)) und die Bindungsknüpfung von LiX **A61** (Schema 10, (2)) für die energetische Lage der Übergangszustände  $[\text{A29}\cdot\text{A45}]^\ddagger$  entscheidend sind, sind deren Bindungsdissoziations- $\Delta E_{\text{BDE}}$  und Bindungsbildungsenergien  $\Delta E_{\text{BBE}}$  berechnet worden.

<sup>18</sup> Berechnet man  $\text{LiCH}_2\text{F}$  **A30** in der Geometrie des Übergangszustandes, so ist diese um 9.7 kcal/mol ungünstiger als **A30A**;  $\text{LiCH}_2\text{I}$  **A32** ist in der Geometrie des Übergangszustand im Vergleich dazu gegenüber **A32A** nur um 8.2 kcal/mol ungünstiger.

Als Bruttogleichung (Schema 10, (3)) aus diesen beiden Modellreaktionen (1) und (2) erhält man so ein Maß für den Gesamtenergieunterschied  $\Delta E_{\text{Gesamt}}$  der Bindungsspaltung gegenüber der Bindungsbildung. Die relativen Energien dieser Gleichungen können nun für verschiedene X verglichen werden.

Eine Analyse der Daten ((1)  $\Delta E_{\text{rel.}}$ , Tabelle 13) zeigt, daß beispielsweise die Spaltung einer C-I-Bindung in **A32** bedeutend leichter ( $\Delta E_{\text{rel.}} = -38.5$  kcal/mol) ist als die Spaltung einer C-F-Bindung in **A30**. Stabiler als die C-F-Bindung in **A30** hingegen ist die C-OH-Bindung in **A33** ( $\Delta E_{\text{rel.}} = +23.1$  kcal/mol).

X	LiCH <sub>2</sub> X Dissoziation		LiX Bildung		Gesamtreaktion	
	(1) $\Delta E_{\text{BDE}}$	(1) $\Delta E_{\text{rel.}}^{\text{a)}$	(2) $\Delta E_{\text{BBE}}$	(2) $\Delta E_{\text{rel.}}^{\text{a)}$	(3) $\Delta E_{\text{Ges.}}$	(3) $\Delta E_{\text{rel.}}^{\text{a)}$
F	194.8	0.0	-183.1	0.0	11.7	0.0
Cl	170.1	-24.7	-154.8	28.3	15.2	3.5
Br	164.1	-30.7	-147.5	35.6	16.6	4.9
I	156.3	-38.5	-137.3	45.8	19.0	7.3
OH	217.9	+23.1	-189.2	-6.1	28.7	17.0

Tabelle 13 : Bindungsdissoziationsenergien (BDE) (1), Bindungsbildungsenergien (BBE) (2) und Gesamtreaktion (3) bezogen auf die in Schema 10 dargestellten einzelnen Reaktionsgleichungen.

<sup>a)</sup> Relative Energien  $\Delta E_{\text{rel.}}$  [kcal/mol] gegenüber X = F.

Umgekehrt ist die Bildung von LiI verglichen mit LiF ((2)  $\Delta E_{\text{rel.}}$ , Tabelle 13) sehr viel ungünstiger ( $\Delta E_{\text{rel.}} = +45.8$  kcal/mol), günstig hingegen ist die Bildung von LiOH ( $\Delta E_{\text{rel.}} = -6.1$  kcal/mol).

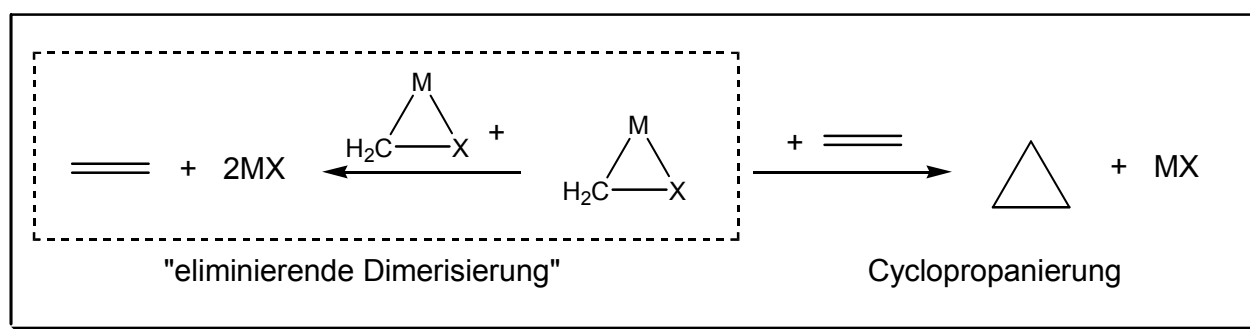
Erstaunlich sind die Ergebnisse der Bruttoreaktionsgleichungen (3) sowie deren relative Energien zueinander ((3)  $\Delta E_{\text{rel.}}$ , Tabelle 13). Es finden sich nur geringe Energieunterschiede zwischen den einzelnen Halogenen X = Hal. Damit liegt ein Kompensationseffekt zwischen der für die C-X-Bindungsspaltung notwendigen Energie  $\Delta E_{\text{BDE}}$  und der bei der Bindungsbildung frei werdenden Energie  $\Delta E_{\text{BBE}}$  vor. Dieser Befund kann zur Erklärung der sehr ähnlichen energetischen Lage der Übergangszustände  $[\text{Li}/\text{X}\cdot\text{Ethen}]^{\ddagger}$  herangezogen werden. Einzig der OH-Fall zeigt eine deutliche Diskrepanz zwischen der zur Spaltung der C-OH-Bindung von **A33** notwendigen und der durch die Bildung von LiOH gewonnenen Energie  $\Delta E_{\text{Gesamt}} = 28.7$  kcal/mol (X = OH, (3), Tabelle 13). In guter Übereinstimmung ist dies mit der energetisch im Vergleich zu X = Hal bedeutend höheren Lage des Übergangszustandes  $[\text{A33}\cdot\text{A45}]^{\ddagger}$ .

Unklar ist, weshalb die Modellrechnungen (Schema 10, Tabelle 13) in der Bruttogleichung (3) für  $X = F$  und  $X = I$  ein  $\Delta E_{\text{rel.}}$  von 7.3 kcal/mol liefern. Für die Aktivierungsenergien  $\Delta E_a$  der Übergangszustände  $[\text{Li}/X\cdot\text{Ethen}]^\ddagger$  wird ein bedeutend kleinerer Unterschied gefunden (vgl. Tabelle 9). Nicht außer Acht gelassen werden sollte hierbei allerdings, daß in den Modellberechnungen der Einfluß des Nukleophils (Ethen) nicht berücksichtigt wird. Ein energetischer Beitrag in dieser Größenordnung ist denkbar, kann allerdings auf diese Weise nicht belegt werden.



### A.5.3. "Eliminierende Dimerisierung" von Lithiumcarbenoiden

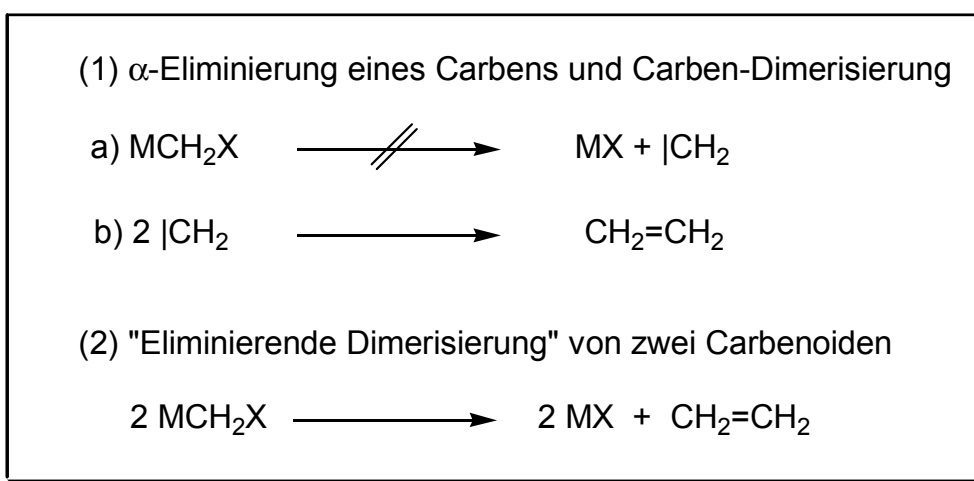
Umsetzungen mit Carbenoid-Reagenzien  $MCH_2X$  verlaufen häufig nicht quantitativ zum gewünschten Produkt. Eine der häufigsten Nebenreaktionen, welche bei Li-Carbenoiden insbesondere bei zu hohen Temperaturen, stattfindet, ist die "eliminierende Dimerisierung" (Schema 11).



Schema 11 : Dimerisierung versus Cyclopropanierung

Wie eine derartige Reaktion mechanistisch abläuft, ist bisher nicht geklärt. Möglich ist, daß die Reaktion über die Bildung freier Carbene abläuft, welche dann in einer Folgereaktion zum Dimer rekombinieren (Schema 12, (1)). Experimentelle Untersuchungen gestalten sich äußerst schwierig, doch die Studien zeigen, daß ein Mechanismus (1) weitgehend ausgeschlossen werden kann,<sup>[65]</sup> vor allem weil es energetisch viel zu "teuer" ist.

Eine andere Möglichkeit besteht darin, daß Carbenoide aufgrund ihrer ambiphilen Reaktivität mit sich selbst reagieren (Schema 12, (2)).<sup>[65]</sup> Das eine Carbenoid fungiert dabei als Nukleophil, das andere als Elektrophil (vgl. Schema 5).



Schema 12 : Unterschiedliche Möglichkeiten der Dimerisierung von Carbenoiden

Betrachtet man Reaktion (1) in Schema 12 ist die Voraussetzung für die Reaktion von einem Carbenoid  $MCH_2X$  zu einem Carben, daß eine  $\alpha$ -Eliminierung von  $MX$  stattfindet. Experimentell wurde eine derartige Eliminierung jedoch bislang nur dann beobachtet, wenn stabilisierte Carbene<sup>[66]</sup> wie beispielsweise  $CCl_2$ <sup>[57]a-g,[67]</sup>,  $C(SPh)_2$ <sup>[68]</sup> oder auch die in Kapitel A.4 besprochenen Isocyanometallenolate (offene Isomere von metallierten Oxazolen) entstehen können. Auch Berechnungen bestätigen, daß die Bildung freier Carbene<sup>19,[69]</sup> aus Carbenoiden energetisch sehr ungünstig ist. In Abhängigkeit von  $X$  und  $M$  ( $M = Li, Na, XZn, XMg$ ) werden für eine derartige Spaltung (Schema 12, (1a)) Energien im Bereich von +50.9 kcal/mol bis zu +90.6 kcal/mol errechnet (Tabelle 14).

<b>X</b>	<b>M = Li</b>	<b>M = XZn</b>	<b>M = Na</b>	<b>M = XMg</b>
<b>F</b>	+50.9	+85.0	+54.8	+55.2
<b>Cl</b>	+54.4	+77.4	-	-
<b>Br</b>	+55.8	+76.9	-	-
<b>I</b>	+57.5	+77.2	-	+65.8
<b>OH</b>	+67.9	+90.6	-	-

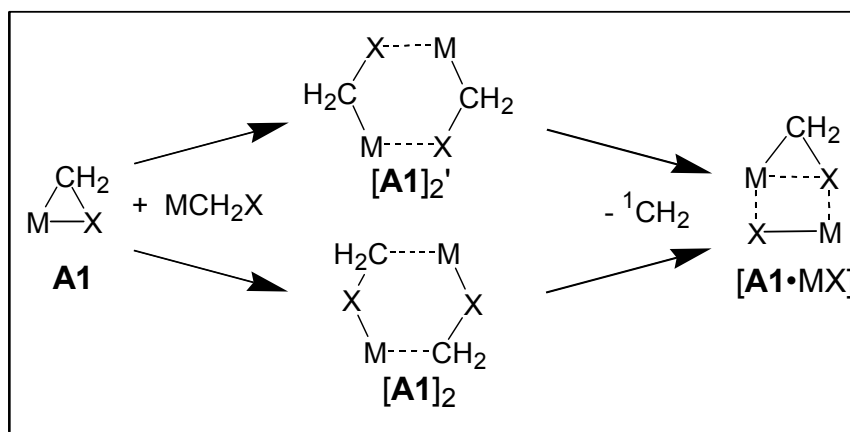
Tabelle 14 : Carben-Bildungsenergien via  $\alpha$ -Eliminierung von  $MX$  aus  $MCH_2X$ .

Interessant ist, daß die Bindungsdissoziationsenergien im Falle der Li-Carbenoide in umgekehrter Weise mit den Reaktivitäten korrelieren.  $LiCH_2OH$  **A33** wird deutlich stabiler berechnet als  $LiCH_2F$  **A30**, was mit der geringeren Reaktivität von  $LiCH_2OH$  **A33** in Einklang ist. Mit den experimentellen Daten übereinstimmend werden Zn-Carbenoide, auf die später näher eingegangen wird, ebenfalls als stabiler berechnet. Auch hier findet man eine geringere Reaktivität als bei Li-Carbenoiden.

Andere Überlegungen zur Erzeugung von Carbenen sind denkbar. In diesem Zusammenhang sind von Schleyer et al. Berechnungen (HF/3-21G-Niveau) durchgeführt worden, in welchen die Abspaltung eines Carbens aus einem  $M/X$ -Dimer  $[A1]_2'$  untersucht wurde (Schema 13). Eigene Berechnungen wurden zur Abspaltung aus einem  $M/C$ -Dimer  $[A1]_2$  durchgeführt.<sup>20</sup>

<sup>19</sup> Messungen der Geschwindigkeitskonstanten für die Rückreaktion, nämlich die von Carbenen mit den unterschiedlichsten Salzen, ergaben, daß diese sehr schnell sind.<sup>[69]</sup>

<sup>20</sup> Eine mit dem Li/F-Dimer  $[A30]_2'$  vergleichbare Struktur konnte auf dem vergleichsweise hohen Rechenniveau MP2/6-311++G(d,p) nicht gefunden werden.

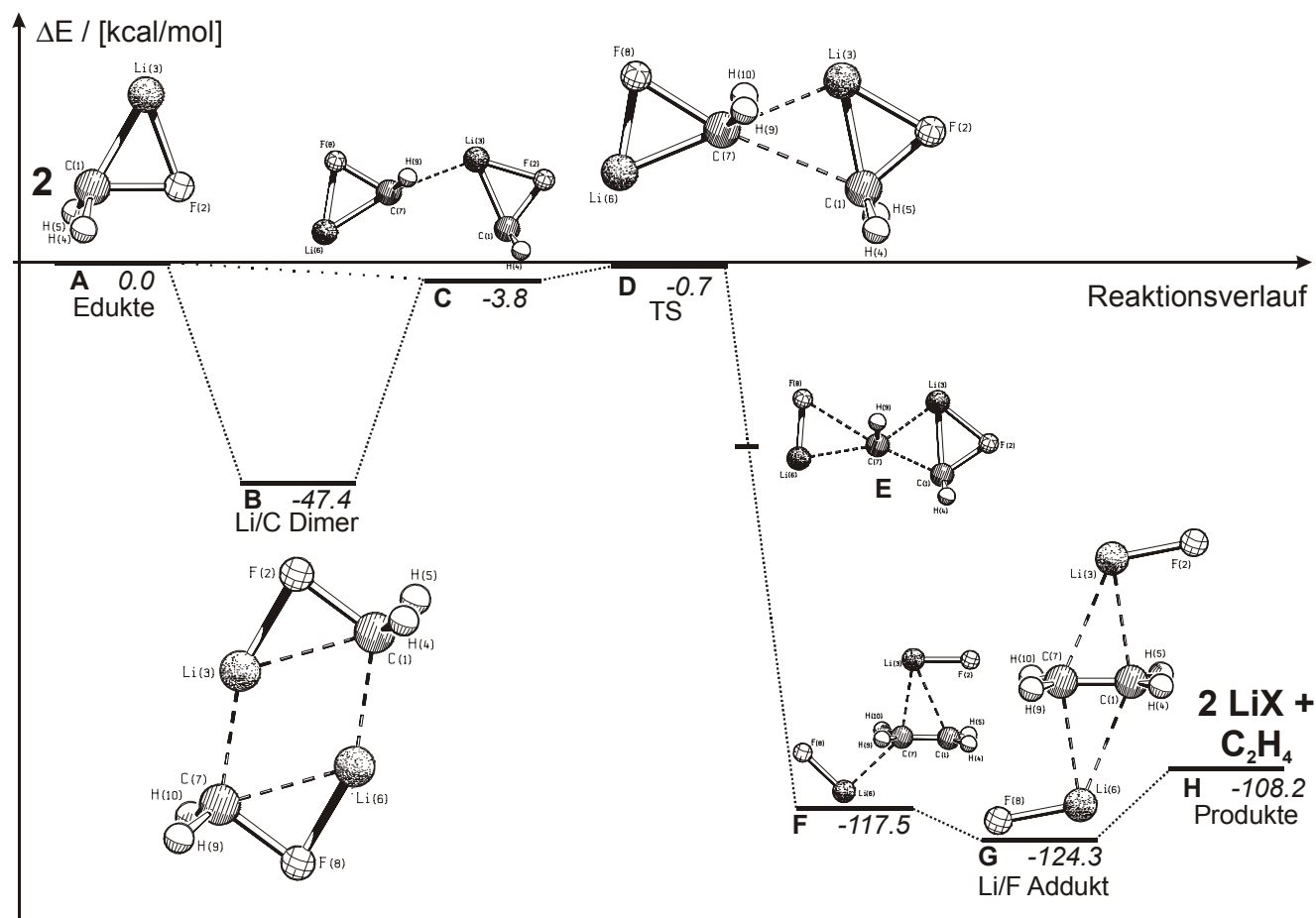


Schema 13 : Bildung von  $[A1 \cdot MX]$  durch Eliminierung eines Carbens aus  $[A30]_2$  bzw.  $[A30]_2'$ .

Für die Abspaltung aus dem Li/F-Dimer  $[A30]_2'$  konnte von Schleyer gegenüber dem Li/F-Carbenoid eine um 22 kcal/mol leichtere Abspaltung errechnet werden. Die eigenen Berechnungen (MP2/6-311++G(d,p)), zur Abspaltung aus einem Li/C-Dimer  $[A30]_2$  ergaben nur eine Erleichterung von ca. 9 kcal/mol.

Festzustellen bleibt, daß, falls es zur Bildung eines "stabilen" Carbens kommt, dieser Reaktionsweg nicht gänzlich auszuschließen ist, aber bei "normalen" Carbenoiden als energetisch nicht zugänglich angesehen werden kann.

Eine Alternative zur Dimerisierung zweier Carbene stellt die "eliminierende Dimerisierung" von zwei Carbenoiden dar (Schema 12 (2)). Der Verlauf dieser Reaktion, bei welcher ein Carbenoid als Nukleophil und das andere als Elektrophil fungiert, ist berechnet worden und soll im folgenden näher diskutiert werden (Abbildung 18).

Abbildung 18 : "Eliminierende Dimerisierung" von zwei Carbeniden  $\text{LiCH}_2\text{F}$  **A30**

Ausgehend von den Edukten **A** ist die Bildung einer Li/C-Dimer-Struktur  $[\text{A30}]_2$  **B** möglich. Im Falle des Li/F-Carbenoids ist diese 47.4 kcal/mol günstiger als zwei Monomere **A30**. Das Dimer  $[\text{A30}]_2$  **B** kann dann durch Öffnung einer Li-C-Bindung zu einer Struktur **C** weiterreagieren. Gegenüber den Edukten ist eine derartige Anordnung um 3.8 kcal/mol stabilisiert. Ausgehend von  $[\text{A30}]_2$  ist jedoch eine beträchtliche Energie von über 40 kcal/mol notwendig, um **C** zu bilden. Von Struktur **C**, bei welcher es sich um keine Minimumstruktur handelt, zum Übergangszustand  $[\text{A30}\cdot\text{A30}]^\ddagger$  **D** existiert ein mittels Verfolgung der intrinsischen Reaktionskoordinate (IRC) zweifelsfrei nachgewiesener Reaktionspfad. Gegenüber **C** ist nahezu keine (+3.1 kcal/mol) und gegenüber den Edukten **A** sogar eine "leicht negative Aktivierungsenergie"<sup>21</sup> (-0.7 kcal/mol) zum Erreichen von  $[\text{A30}\cdot\text{A30}]^\ddagger$  **D** notwendig. Ausgehend von **D** kann es nun zur Bildung der energetisch deutlich günstigeren Produkte **H** kommen. Die Verfolgung der intrinsischen Reaktionskoordinate (IRC) führt dabei

<sup>21</sup> Aus physikalischer Sicht sind negative Aktivierungsenergien unsinnig. Es soll an dieser Stelle lediglich zum Ausdruck gebracht werden, daß die Energie von **D** durch die Adduktbildung unterhalb der Edukte **A** liegt.

von **D** über die Struktur **E** zu **F**. **E** und **F** stellen jedoch genau wie **C** keine Minimumstrukturen dar, sondern sollen lediglich den Reaktionsverlauf verbildlichen. Die Optimierung von **F** führt zu einem zweifachen Addukt von LiF an Ethen [**A45**·2LiF] **G**. Struktur **G** ist gegenüber den Reaktanden **A** beträchtliche 124.3 kcal/mol stabiler und weist eine fast vollständige Produktgeometrie auf. Im letzten Schritt kommt es lediglich zur Separierung von zwei Molekülen LiF, was mit einem Energieaufwand von 16.1 kcal/mol verbunden ist. Die Produkte **H** sind im Vergleich zu **A** 108.2 kcal/mol stabiler.

Bislang unklar ist, ob es ausgehend von den Monomeren **A** zur Bildung eines Li/C-Dimers **B** kommen muß, damit eine Weiterreaktion zum Übergangszustand **D** und dann zu den Produkten **H** möglich ist. Bei **A30** ebenso denkbar ist, daß es ausgehend von **A** durch Annäherung von zwei Carbenoiden **A30** direkt zur Bildung des energetisch leicht zugänglichen Übergangszustandes [**A30**·**A30**]<sup>‡</sup> **D** (-0.7 kcal/mol) kommt. Von [**A30**·**A30**]<sup>‡</sup> **D** kann es dann zur Bildung einer dimeren Struktur [**A30**]<sub>2</sub> **B** oder zur Bildung der Produkte **H** (2LiF + Ethen) kommen.

Die Bildung der Produkte **H** wäre dann eine Konkurrenzreaktion zur Dimerbildung **B**, mit der Konsequenz, daß im Falle der Produktbildung **H** keine weitere Reaktion, wie z. B. eine Cyclopropanierung (vgl. Schema 11) möglich ist. Ein Hinweis für einen direkten Zugang von den Edukten **A** zum Übergangszustand [**A30**·**A30**]<sup>‡</sup> **D** ist, daß bei der Berechnung von zwei Molekülen **A30** ausgehend von den verschiedensten Startgeometrien außer den beschriebenen Strukturen kein weiteres Minimum gefunden werden konnte. Eine genaue Aussage ist dennoch schwierig, da im Bereich des Übergangszustandes [**A30**·**A30**]<sup>‡</sup> die Energiepotentialfläche äußerst flach verläuft.

Eine Moleküldynamik-Berechnung zweier Moleküle **A30** unter Verfolgung des C-C-Bindungsabstandes könnte hier Aufschluß geben, wurde allerdings im Rahmen der Arbeit nicht durchgeführt.

Neben dem Übergangszustand [**A30**·**A30**]<sup>‡</sup> konnte auch für das Li/Cl-Carbenoid, Li/Br-Carbenoid und das Li/I-Carbenoid ein Übergangszustand **D** der eliminierenden Dimerisierung gefunden werden. Interessanterweise liegen diese im Vergleich zu den Reaktanden **A** für X = Cl, X = Br als auch für X = I aufgrund der Stabilisierung durch Adduktbildung noch tiefer ([**A10**·**A10**]<sup>‡</sup> -2.3 kcal/mol, [**A31**·**A31**]<sup>‡</sup> -3.5 kcal/mol, [**A32**·**A32**]<sup>‡</sup> -5.1 kcal/mol) (Tabelle 15).

Dies wirft die Frage auf, warum es im Falle der Carbenoide LiCH<sub>2</sub>Cl **A10**, LiCH<sub>2</sub>Br **A31** und LiCH<sub>2</sub>I **A32** unter experimentellen Bedingungen nicht wie bei LiCH<sub>2</sub>F **A30** zur spontanen Bildung der Übergangszustände **D** und damit letztlich zur Bildung der Produkte **H** kommt.

	F	Cl	Br	I	OH
<b>A</b>	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
<b>B</b>	-47.4	-42.6	-41.8	-40.7	-
<b>D</b>	-0.7	-2.3	-3.5	-5.1	-
<b>G</b>	-124.3	-118.8	-116.4	-113.6	-
<b>H</b>	-108.2	-101.2	-98.4	-95.1	-74.3

Tabelle 15 : Relative Energien (kcal/mol) für die in Abbildung 18 dargestellten Reaktionsintermediate , **B**, **D** und **G** sowie Produkte **H**, bezüglich der Edukte **A**.

Den Berechnungen zufolge ist die "eliminierende Dimerisierung" zweier Li/I-Carbenoide **A32** damit wahrscheinlicher<sup>22</sup> (da der Übergangszustand leichter zu erreichen ist) als bei den Li/F-Carbenoiden. Trotzdem ist es im Gegensatz zu den Li/I-Carbenoiden bislang, niemals gelungen ist ein Li/F-Carbenoid nachzuweisen.<sup>[10]b</sup>

Unterschiedliche Auswirkungen der Solvatation auf die Struktur und Reaktivität der Carbenoide  $\text{LiCH}_2\text{X}$  mögen hier eine Rolle spielen (vgl. A.5.5), sind aber bislang nicht belegt. Ebenso denkbar ist jedoch auch, daß die stark unterschiedlichen Gitterenergien der Salze  $\text{LiX}$  ( $-\Delta H_m(\text{LiF}) = 244.3$  kcal/mol,  $-\Delta H_m(\text{LiCl}) = 202.2$  kcal/mol,  $-\Delta H_m(\text{LiBr}) = 191.2$  kcal/mol,  $\Delta H_m(\text{LiI}) = 177.1$  kcal/mol)<sup>[70]</sup> welche bei der Produktbildung frei werden eine Rolle spielen.

Weitere Informationen lassen sich aus der Geometrie der Übergangszustände (Tabelle 16) sowie aus der NBO-Analyse erhalten (Tabelle 17).

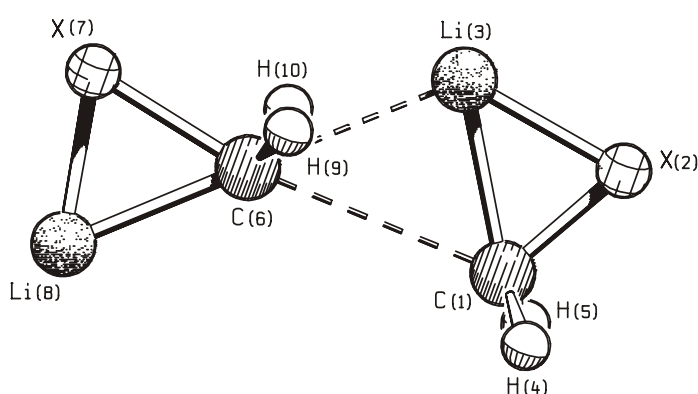


Abbildung 19 : Allgemeine Darstellung des Übergangszustandes der "eliminierenden Dimerisierung"

<sup>22</sup> Cyclopropanierungsreaktionen werden bei sehr tiefen Temperaturen ( $< -100^\circ\text{C}$ ) durchgeführt, die Dimerisierung tritt normalerweise erst bei "höheren" Temperaturen ( $> -78^\circ\text{C}$ ) ein.

Interessanterweise läßt bereits die Geometrie der Übergangszustände erkennen, daß ein  $S_N2$ -artiger Angriff des einen Carbenoids an einem zweiten stattfindet (Abbildung 19). Das angreifende Carbenoid übernimmt hierbei die Rolle des Nucleophils, das andere entsprechend die des Elektrophils. Vermutlich ist entscheidend, daß es zuerst zu einer Präkoordination des Lithiumatoms des einen Carbenoids am Kohlenstoffatom des anderen Carbenoids kommt. Das präkoordinierte Kohlenstoffatom wird dadurch gegenüber dem angreifenden Kohlenstoff positiviert und die Rollenverteilung Nucleophil/Elektrophil ist festgelegt. Die  $Li^3-C^6$ -Bindungslänge ist mit ca. 228 pm in allen Übergangszuständen kaum verändert, was auf eine relevante Wechselwirkung zwischen Lithium und Kohlenstoff schließen läßt (Tabelle 16). Die beiden Carbenoide weisen bezüglich der  $C^6-X^7$ -Bindung des elektrophilen Carbenoids und des  $C^1$ -Atoms des nucleophilen Carbenoids einen  $X^7-C^6-C^1$ -Winkel von fast  $180^\circ$  auf. Eine ähnliche Anordnung zwischen angreifendem Nucleophil und Fluchtgruppe X wurde auch im Falle der Cyclopropanierung gefunden. Der  $C^5-C^1-X^2$ -Winkel war mit Werten zwischen  $161.0^\circ - 162.0^\circ$  etwas kleiner (vgl. Abbildung 17, Tabelle 10, Tabelle 12).

$[Li/X \cdot Li/X]^{\ddagger}$	$r_{C1-X2}$	$r_{Li3-X2}$	$r_{C1-Li3}$	$r_{C6-X7}$	Verl./ [%] <sup>a)</sup>	$r_{Li8-X7}$	Verl. / [%] <sup>a)</sup>
<b>F</b>	155.4	179.5	194.9	178.2	14.4	172.8	-3.3
<b>Cl</b>	192.3	223.3	197.9	215.5	11.8	218.7	-0.5
<b>Br</b>	206.1	239.2	198.5	227.8	10.3	235.2	-1.2
<b>I</b>	226.5	263.5	199.0	245.7	8.4	259.8	-0.8

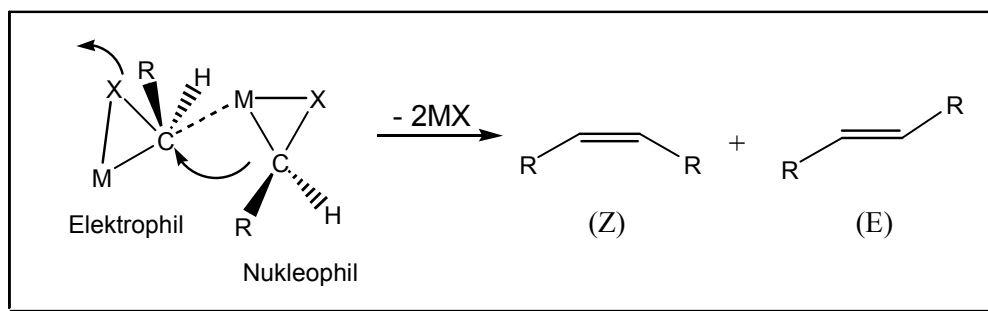
  

$[Li/X \cdot Li/X]^{\ddagger}$	$r_{C6-Li8}$	$r_{C6-Li3}$	$r_{C1-C6}$	$a_{Li3-C1-X2}$	$a_{C1-C6-Li8}$	$a_{Li8-C6-X7}$	$a_{C1-C6-X7}$
<b>F</b>	195.0	228.4	269.6	60.4	134.5	54.9	170.6
<b>Cl</b>	196.7	228.2	267.3	69.8	122.1	63.9	174.1
<b>Br</b>	197.0	227.8	266.3	72.5	117.6	66.8	175.7
<b>I</b>	197.3	227.4	265.2	76.2	111.2	70.8	177.9

Tabelle 16 : Berechnete Strukturdaten (Bindungslängen [pm], Bindungswinkel [ $^\circ$ ]) der Übergangszustände  $[Li/X \cdot Li/X]^{\ddagger}$  bei der "eliminierenden Dimerisierung" von zwei Carbenoiden **A29**.  
a) Bindungsverlängerungen im elektrophilen Carbenoid im Vergleich zu **A29** (Tabelle 6).

Aus der Anordnung der beiden Carbenoide ergibt sich eine interessante stereochemische Konsequenz. Entspricht der Übergangszustand der eliminierenden Dimerisierung der berechneten Geometrie, sollte es bei Verwendung eines unsymmetrisch substituierten Carbenoids vornehmlich zur Bildung eines (Z)-Olefins und nicht des thermodynamisch

günstigeren (E)-Alkens kommen (Schema 14). Eine experimentelle Überprüfung der Geometrie des Übergangszustands sollte auf diesem Wege möglich sein.<sup>23</sup>



Schema 14 : Dimerisierung chiraler Carbenoide **A1**

Wie für einen  $S_N2$ -artigen Angriff zu erwarten, kommt es zu einer Ladungsdonierung des Nukleophils in Richtung Elektrophil. Dadurch wird das  $\sigma^*$ -Orbital der  $C^6-X^7$ -Bindung populiert (laut NBO-Analyse findet sich eine Besetzung von 0.1 Elektronen im  $\sigma^*_{C6-X7}$ -Orbital), wohingegen es zu einer geringeren Ladung im LP an  $C^1$  kommt (abhängig von X wird für das LP an  $C^1$  eine Besetzung von ca. 1.9 Elektronen gefunden) (Tabelle 17). Bestätigt wird die Ladungsdonierung auch durch die Partialladungen an  $C^1$ ,  $C^6$  und  $X^7$ . Insbesondere die Fluchtgruppe  $X^7$  weist im Übergangszustand bereits eine deutlich negativere Ladung auf als im Carbenoid.

Ein Vergleich mit den Daten für die Übergangszustände der Cyclopropanierung (Tabelle 10, Tabelle 11) zeigt, daß sowohl die Aufweitung der  $C^6-X^7$ -Bindung wie auch die Verkürzung der  $Li^8-X^7$ -Bindung in weit geringerem Maße fortgeschritten ist (Tabelle 16). Damit in Einklang sind die Ladungsverteilungen innerhalb des Übergangszustandes (vgl. Partialladungen der einzelnen Atome) und die Hybridisierungen der Kohlenstoffbindungen. Beispielsweise wird bei der Cyclopropanierung keine  $\sigma_{C6-X7}$  Bindung gefunden, sondern ein LP an  $X^7$  und ein  $LP^*$  an  $C^6$ , wohingegen bei der eliminierenden Dimerisierung eine stark in Richtung X polarisierte Bindung vorliegt.

<sup>23</sup> Die selektive Darstellung von Carbenoiden ist problematisch, da fast immer ein Gleichgewicht zwischen den Enantiomeren besteht.



	Nukleophiles Carbenoid				Elektrophiles Carbenoid			
X	Ladungen				Ladungen			
	$q(C^1)$	$q(X^2)$	$q(Li^3)$	$q(H^{4/5})$	$q(C^6)$	$q(X^7)$	$q(Li^8)$	$q(H^{9/10})$
F	-0.46	-0.60	0.94	0.11	-0.49	-0.75	0.96	0.10
Cl	-0.80	-0.32	0.92	0.15	-0.71	-0.55	0.94	0.12
I	-0.96	-0.19	0.91	0.16	-0.85	-0.42	0.93	0.13

	Hybridisierung								Hybridisierung							
	$\sigma_{C1-X2}$				$\sigma_{C1-Li3}$				$\sigma_{C6-X7}$				$\sigma_{C6-Li8}$			
X	% C <sup>1</sup>		% X <sup>2</sup>		% C <sup>1</sup>	Bes.	% Li <sup>3</sup>	Bes.	% C <sup>6</sup>	% X <sup>7</sup>	% C <sup>6</sup>	Bes.	% Li <sup>8</sup>	Bes.		
	% s	% p	% s	% p	% s	% p	% s	% p	% s	% p	% s	% p	% s	% p		
F	<b>18.3</b>		<b>81.7</b>		<b>LP</b>	<b>1.86</b>	<b>LP*</b>	<b>0.05</b>	<b>12.3</b>	<b>87.7</b>	<b>LP</b>	<b>1.96</b>	<b>LP*</b>	<b>0.04</b>		
	10.5	88.8	26.6	73.4	36.7	63.3	93.2	6.7	3.7	96.0	22.9	77.1	40.2	59.8		
Cl	<b>30.9</b>		<b>69.1</b>		<b>LP</b>	<b>1.88</b>	<b>LP*</b>	<b>0.06</b>	<b>21.4</b>	<b>78.6</b>	<b>LP</b>	<b>1.97</b>	<b>LP*</b>	<b>0.05</b>		
	9.7	89.9	18.3	81.3	35.5	64.4	97.5	2.3	2.8	96.8	16.0	83.8	40.4	59.6		
I	<b>37.0</b>		<b>63.0</b>		<b>LP</b>	<b>1.89</b>	<b>LP*</b>	<b>0.07</b>	<b>27.8</b>	<b>72.2</b>	<b>LP</b>	<b>1.97</b>	<b>LP*</b>	<b>0.05</b>		
	7.3	92.5	12.7	87.0	37.5	62.5	96.8	2.7	2.3	97.5	11.8	88.0	40.9	59.1		

Tabelle 17 : NBO-Analyse der HF-Elektronendichte (MP2-Geometrien) : Polarisierung  $c$  (% C, % X, % Li), Hybridisierung  $h$  (% s, % p) und Orbitalbesetzungen (Bes.) der C-X-, C-Li-Bindungen, sowie NPA-Atomladungen ( $q(C)$ ,  $q(X)$ ,  $q(Li)$ ,  $q(H)$ ) von  $[Li/X \cdot Li/X]^{\ddagger}$

Im Übergangszustand  $[Li/X \cdot Li/X]^{\ddagger}$  ist, ähnlich wie beim Übergangszustand der Cyclopropanierung  $[Li/X \cdot Ethen]^{\ddagger}$ , die vergleichsweise starke  $C^6-F^7$ -Bindung gegenüber der schwächeren  $C^6-I^7$ -Bindung prozentual in weit stärkerem Maße aufgeweitet. Die Li-F-Bindung ist hingegen bereits stärker verkürzt. Die energetische Lage des Übergangszustandes scheint auch hier von der Stärke der C-X-Bindung im Elektrophil mitbestimmt zu sein.

### A.5.4. Dimere Li-Carbenoide

An dieser Stelle sollen dimere Strukturen der Li-Carbenoide besprochen werden. In Vergangenheit sind dazu unter anderem von Lohrenz<sup>[6]</sup> und Tonachini<sup>[71]</sup> Berechnungen durchgeführt worden, welche jedoch nicht besprochen werden sollen.

Eigene Studien konzentrieren sich auf die drei Strukturen, welche in Abbildung 20 beispielhaft für X = F dargestellt sind. Alle drei konnten als Minima identifiziert werden. Während **[A29]<sub>2</sub> B** und **[A29]<sub>2</sub> I** recht deutliche Ähnlichkeiten zur Struktur der monomeren Li-Carbenoide haben, handelt es sich bei **[A45•2LiX] G** eigentlich um kein Carbenoid-Dimer, sondern um ein doppeltes Salz-Addukt an Ethen. Ausgehend von einem Dimer des Typs **I** ist keine "eliminierende Dimerisierung" zu Ethen und 2 LiX **H** denkbar, während **[A29]<sub>2</sub> B** und **[A45•2LiX] G** im Reaktionsverlauf als wichtige Intermediate angesehen werden müssen (vgl. Abbildung 18).

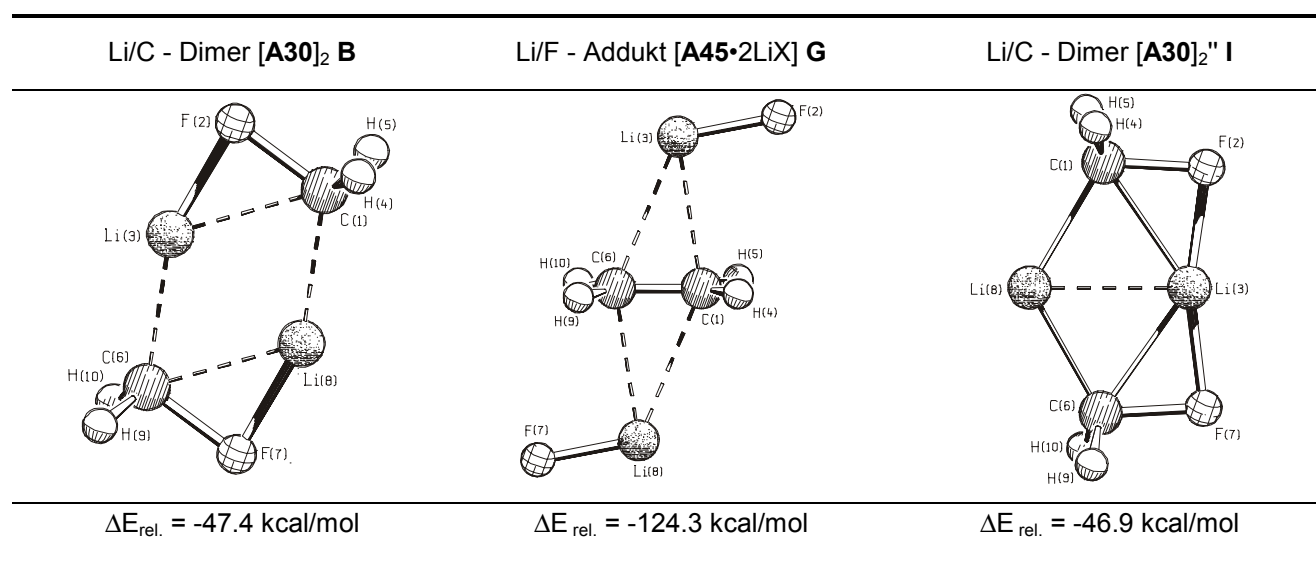


Abbildung 20 : Optimierte Dimerstrukturen des Li/F-Carbenoids **A30**

Ein deutlicher Unterschied zwischen **B**, **I** und **G** zeigt sich auch im Vergleich der relativen Energien: während **B** und **I** im Fluor-Fall ähnliche relative Energien ( $\Delta E_{\text{rel.}} = -47.4 \text{ kcal/mol}$ ,  $\Delta E_{\text{rel.}} = -46.9 \text{ kcal/mol}$ ) gegenüber 2 **A30** aufweisen, ist **G** mehr als doppelt so stabil, da Ethen als Produkt der Dimerisierung bereits gebildet ist.

Die Strukturdaten von **[A29]<sub>2</sub>** sind für verschiedene X (X = F, Cl, Br, I, OH) in Tabelle 18 aufgelistet.

Li/C - Dimer [A29] <sub>2</sub> B					
X / Nr.	r <sub>C1-X2</sub>	r <sub>X2-Li3</sub>	r <sub>C1-Li3</sub>	r <sub>C1-Li8</sub>	r <sub>C1-C6</sub>
F / [A30] <sub>2</sub>	152.0	178.8	220.5	215.7	362.9
Cl / [A10] <sub>2</sub>	189.0	220.8	219.1	215.3	370.8
Br / [A31] <sub>2</sub>	202.8	235.9	218.7	214.8	370.0
I / [A32] <sub>2</sub>	223.0	258.1	217.9	214.1	368.8
OH / [A33] <sub>2</sub>	150.4	179.3	223.9	215.1	372.3

X	r <sub>Li3-Li8</sub>	a <sub>C1-X2-Li3</sub>	a <sub>C1-Li3-C6</sub>	a <sub>X2-Li3-C1</sub>	a <sub>Li3-C1-Li8</sub>
F / [A30] <sub>2</sub>	232.8	83.2	115.7	43.2	64.4
Cl / [A10] <sub>2</sub>	226.4	64.1	117.2	50.9	62.8
Br / [A31] <sub>2</sub>	225.9	59.2	117.2	52.8	62.8
I / [A32] <sub>2</sub>	224.9	53.3	117.3	55.1	62.8
OH / [A33] <sub>2</sub>	232.9	85.1	116.0	42.0	64.0

Tabelle 18 : Strukturdaten der Li/C-Dimere [A29]<sub>2</sub>.

Verglichen mit dem jeweiligen Monomer, kommt es im Li/C-Dimer [A29]<sub>2</sub> zu einer Verlängerung des C<sup>1/6</sup>-Li<sup>3/8</sup>-Abstandes, zur Vergrößerung der C<sup>1/6</sup>-X<sup>2/7</sup>-Li<sup>3/8</sup>-Winkel bzw. zur Verkleinerung der X<sup>2/7</sup>-Li<sup>3/8</sup>-C<sup>1/6</sup>-Winkel. Dadurch ist eine besonders günstige Wechselwirkung zwischen dem Kohlenstoffatom des einen Carbenoids und dem Lithiumatom des anderen Carbenoids möglich. Der Li/C-Abstand (r(C<sup>1</sup>Li<sup>8</sup>) / r(C<sup>6</sup>Li<sup>3</sup>)) zwischen den Carbenoiden ist kürzer als im jeweiligen Monomer (r(C<sup>1</sup>Li<sup>3</sup>) / r(C<sup>6</sup>Li<sup>8</sup>)). Der entstehende C-Li-C-Li-Vierring weist offenbar eine besondere Stabilität auf. In allen Strukturen [A29]<sub>2</sub> finden sich im Vierring nur marginal Geometrieänderungen. Den Ergebnissen einer NBO-Analyse zur Folge kommt es an den carbenoiden Kohlenstoffatomen zur Reduzierung der s-Anteile innerhalb der freien Elektronenpaare. Dieser reduzierte s-Anteil in den freien Elektronenpaaren steht nun zur Ausbildung einer stärkeren C-X-Bindung zur Verfügung. Denn interessanterweise sind die X-C-Bindungen, ebenso wie die X-Li-Bindungen, gegenüber den jeweiligen monomeren Carbenoiden verkürzt. Dies läßt auf deren Stabilisierung schließen. Von X = F zu X = I kommt es zur deutlichen Verringerung des Li-Li-Abstandes, was auf eine geringere Abstoßung der beiden Kationen zurückgeführt werden kann. Grund hierfür mag sein, daß die Struktur von [A32]<sub>2</sub> verglichen mit [A30]<sub>2</sub> geringere ionische Anteile aufweist.

Wenig interessant sind die doppelten Salzaddukte an Ethen **G** (Strukturdaten s. Anhang, Tabelle 32). Es handelt sich um relativ schwache Wechselwirkungen von den jeweiligen

Salzen LiX mit dem  $\pi$ -Elektronensystem der Doppelbindung. Während die Wechselwirkung im Falle von X = F unsymmetrisch ist, Lithium also hauptsächlich mit einem der beiden Kohlenstoffatome wechselwirkt, findet man für X = I eine zunehmend symmetrische Überbrückung der Doppelbindung. Da in LiI im Vergleich zu LiF eine geringere ionische Wechselwirkung zwischen Li und X vorliegt, kommt es im Falle von X = I zu einer (auch energetisch) stärkeren Wechselwirkung mit dem  $\pi$ -Elektronensystem der Doppelbindung, als in [A45•LiF]. Dies zeigt sich sowohl in der minimal längeren C=C-Doppelbindung als auch in kürzeren Li-C-Bindungsabständen.

Die Struktur von [A29]<sub>2</sub>" I wurde lediglich für X = F berechnet.<sup>24</sup> Ähnlich wie in den Li/C-Dimeren [A29]<sub>2</sub> findet sich auch in [A30]<sub>2</sub>" ein C-Li-C-Li-Vierring, mit im Vergleich zu [A29]<sub>2</sub> annähernd gleichen Li-C-Li-Winkeln und ähnlichen Li-C-Bindungsabständen. Dies bestätigt die offenbar günstige Überbrückung von zwei Lithiumatomen durch anionische CH<sub>2</sub>-Einheiten.

Li/C - Dimer [A29] <sub>2</sub> " I					
X / Nr.	r <sub>C1-X2</sub>	r <sub>X2-Li3</sub>	r <sub>C1-Li3</sub>	r <sub>C6-Li8</sub>	r <sub>C1-C6</sub>
F / [A30] <sub>2</sub> "	151.8	178.8	213.4	225.0	-
X	r <sub>Li3-Li8</sub>	a <sub>C1-X2-Li3</sub>	a <sub>C1-Li3-C6</sub>	a <sub>C1-X2-Li8</sub>	a <sub>Li3-C1-Li8</sub>
F / [A30] <sub>2</sub> "	235.2	37.3	120.0	85.4	64.8

Tabelle 19 : Li/C - Dimer [A29]<sub>2</sub>" (vgl. Abbildung 20).

Interpretiert werden kann [A29]<sub>2</sub>" I als ein "gemischtes" Dimer, bestehend aus der stabilsten, überbrückten Struktur eines Li-Carbenoids (A29A) und der als Monomer nicht stabilen, offenen Form (A29B) (vgl. Abbildung 7).

Auch in [A29]<sub>2</sub>" I liegt ein kurzer Li-Li-Abstand vor, im Falle von [A30]<sub>2</sub>" beträgt dieser r<sub>Li-Li</sub> = 235.2 pm.

Festzuhalten bleibt, daß die Carbenoide A29 in dimerer Form deutlich stabiler sind als monomer. Auf MP2/6-311++G(d,p)//6-311++G(d,p) Niveau konnten zwei unterschiedliche Li/C-Dimere [A29]<sub>2</sub> und [A29]<sub>2</sub>" berechnet werden, welche sich in ihrer Aggregationsenergie von E<sub>Aggr.</sub> = -47.4 kcal/mol und E<sub>Aggr.</sub> = -46.9 kcal/mol kaum unterscheiden. Von Lohrenz wird die Struktur von [A29]<sub>2</sub> durch frühere Berechnungen auf MP2/6-31(d)//3-21G Niveau mit

<sup>24</sup> Es ist zu vermuten, daß sich auch für andere X entsprechende Minima finden.

$E_{\text{Aggr.}} = -50.0$  kcal/mol bestätigt. Darüber hinaus ist von ihm ein Li/F-Dimer [**A29**]<sub>2</sub>' berechnet worden,<sup>25</sup> welches 40.0 kcal/mol stabiler ist als zwei Monomere.<sup>[6]</sup> Das Li/F-Dimer [**A29**]<sub>2</sub>' konnte in eigenen Berechnungen auf MP2/6-311++G(d,p)//6-311++G(d,p) Niveau jedoch nicht gefunden werden, vermutlich handelt es sich daher um keine Minimumstruktur.

Nicht auszuschließen ist auch die Bildung energetisch begünstigter, höherer Aggregate, jedoch sind diese im Rahmen der eigenen Arbeiten nicht untersucht worden. Vereinzelt existieren zur Aggregation von mehr als zwei Molekülen **A33** Berechnungen von Lohrenz, welche jedoch nicht weiter diskutiert werden.<sup>[6]</sup>

---

<sup>25</sup> Im Gegensatz zum Li/C-Dimer [**A29**]<sub>2</sub> liegt hier eub LiFLiF-Vierring vor.

### A.5.5. Einfluß der Solvatation auf die Struktur und Reaktivität

In diesem Kapitel soll ein weiterer, die Reaktivität und Struktur von Carbenoiden betreffender Einfluß behandelt werden. Im Vorangegangenen ist die Reaktivität von Carbenoiden  $MCH_2X$  als eine Funktion von M und X diskutiert worden. Wie im Falle der metallierten Oxazole gezeigt werden konnte, beeinflußt das Metall entscheidend die Lage des Gleichgewichts zwischen offenem und geschlossenem Isomer (vgl. A.4). Im Falle der Li-Carbenoide konnte darüber hinaus für  $X = OH$  ein deutlicher Unterschied zu  $X = Hal$  gefunden werden (vgl. A.5.2). Eine nur geringe Abhängigkeit von X besteht für  $X = Hal$  in Bezug auf die energetische Lage der Übergangszustände  $[A29 \cdot A45]^\ddagger$ . Die "eliminierende Dimerisierung" von zwei Carbenoiden (vgl. A.5.3) ist daher als mögliche Konkurrenzreaktion zu anderen Reaktionen wie der Cyclopropanierung betrachtet worden. Hier zeigt sich eine geringe Abhängigkeit der Reaktivität von X. Nicht eindeutig beantwortet werden kann jedoch die Frage weshalb Li/F-Carbenoide im Experiment nicht zur Cyclopropanierung verwendet werden können.

Als eine weitere Ursache für Unterschiede in der Reaktivität der Li/X-Carbenoide kommt die Solvatation in Frage. Bei Reaktionen in Lösung ist diese allgegenwärtig, und Wechselwirkungen des LM mit dem Carbenoid sind sicherlich vorhanden. Fraglich ist allerdings, ob bezüglich X und / oder bezüglich des Metalls M Solvatationsunterschiede auftreten, welche letztlich Reaktivitätsunterschiede bedingen.

Durch die Solvatation kommt es zum Aufbau von Lösungsmittelschichten, welche ein Molekül (das Carbenoid) schalenartig umgeben. Insbesondere die innerste, erste Schale hat dabei einen direkten Einfluß auf das jeweilige Molekül. Bei Carbenoiden kommt es zur Koordination von Lösungsmittelmolekülen am Lewis-sauren Zentrum (dem Metall), wodurch dessen Lewis-Acidität geschwächt wird.

Die Frage ist, ob die Koordination von Solvensmolekülen einen Einfluß auf die Struktur und damit auch auf die Reaktivität der Li/X-Carbenoide hat. Denkbar ist, daß eine überbrückte Struktur **A29A** erhalten bleibt. Ebenso kann es auch zur Bildung einer offenen, tetraedrischen Struktur **A29B** (vgl. Abbildung 7) kommen (Abbildung 21). Unwahrscheinlich ist die Variante **A29C**, da ein Akzeptor-Carben-Metallsalzkomplex erzeugt würde, welcher nicht solvatisiert energetisch äußerst ungünstig ist (vgl. A.1.2).

In Abhängigkeit von X und / oder in Abhängigkeit von gut an Lithium koordinierenden Lösungsmitteln (S), kann es zur Öffnung in Richtung **A29B** kommen (gestrichelter Kasten in Abbildung 21).

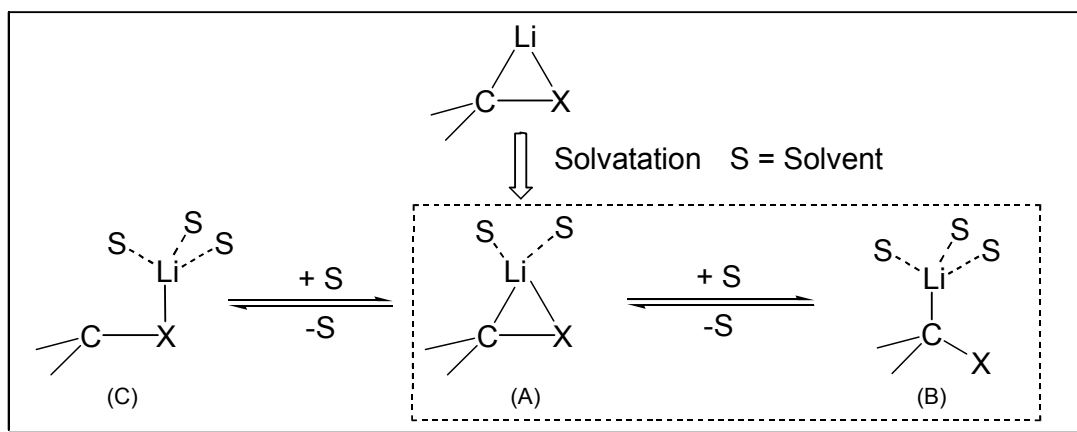
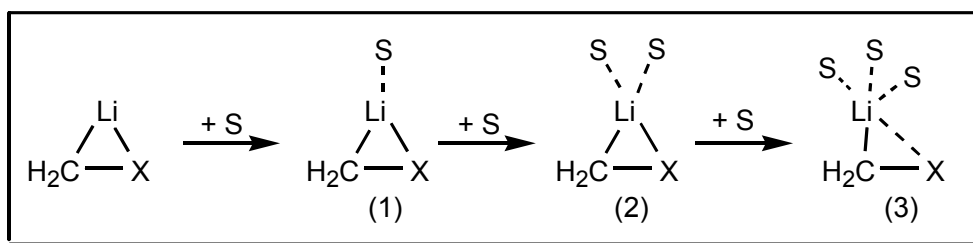


Abbildung 21 : Solvataion von Li/X-Carbenoiden.

Denkbar ist, daß ein Li/F-Carbenoid **A30** aufgrund der stärkeren Li-F-Bindung in einer überbrückten Struktur **A30A** existiert, ein Li/I-Carbenoid **A32** dagegen im selben Lösungsmittel offen **A32B** vorliegt.

Ein eindeutiger Hinweis dafür, daß Li-Carbenoide in stark koordinierenden Lösungsmitteln, wie beispielsweise Pyridin, eine offene Struktur verwirklichen, ist die von A. Müller und G. Boche publizierte Kristallstruktur von  $\text{LiCHCl}_2 \cdot 3 \text{ Pyridin}$  **A27** (vgl. A.1.1.2, Abbildung 6). Darüber hinaus ist von Lohrenz für die offene Struktur von  $\text{LiCHCl}_2 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$  **A11B**  $\cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$  eine gute Übereinstimmung mit der experimentell ermittelten  $^{13}\text{C}$ -chemischen Verschiebung von **A11** in THF berechnet worden.<sup>[25]</sup>

Quantenchemische Berechnungen unter Verwendung von Modellverbindungen für LM-Moleküle ( $\text{S} = \text{H}_2\text{O}$ , Oxiran (Ox)) sind durchgeführt worden, um der Fragestellung des Solvenseinflusses nachzugehen. Von Interesse war dabei die relativen Solvationsenergien zu ermitteln. Deshalb sind sukzessive ein, zwei oder drei Solvensmoleküle zur Struktur des jeweiligen Li-Carbenoids hinzugefügt worden (Abbildung 22).

Abbildung 22 : Zunehmende Solvataion eines Li-Carbenoids **A29**  $\cdot k \text{ S}$  ( $k = 0 - 3$ ).

Die Berechnung der relativen Solvatationsenergien erfolgte nach Gleichung 1,

$$\Delta E_{\text{Solvation}} = E_{\text{solvatisiert}} - E_{\text{unsolvatisiert}} + E_{\text{Lösungsmittel}} \cdot k$$

Gleichung 1 : Berechnung der relativen Solvatationsenergie

wobei k den Solvatationsgrad (k = 0 - 3) darstellt.

Als Modell-Lösungsmittel fanden Wasser und Oxiran Verwendung, methodisch sind MP2-, Hartree-Fock- und PM3-Berechnungen durchgeführt worden. Insbesondere die semiempirischen PM3-Berechnungen waren als schnelle, effiziente Alternative zu den aufwendigen *ab initio*-Berechnungen gedacht. Es zeigte sich jedoch, daß die *ab initio*-Berechnungen nicht adäquat wiedergegeben werden, und vor allem der Trend in Abhängigkeit von X und der Anzahl von Solvenzmolekülen zu stark verfälscht wird. Die Ergebnisse der PM3-Berechnungen sind daher in dieser Arbeit nicht dokumentiert.

Wesentlich einheitlicher präsentiert sich das Bild der *ab initio*-Berechnungen auf HF- bzw. MP2-Niveau, jedoch finden sich auch hier Unterschiede (s. Anhang, Tabelle 33 und Tabelle 34). Insbesondere bei zunehmender Solvatation werden die Abweichung zwischen den beiden Rechenverfahren größer. Offensichtlich muß die Elektronenkorrelation, welche nur durch das MP2-Verfahren gut beschrieben wird, mit zunehmender Solvatation auch in zunehmendem Maße berücksichtigt werden (s. Anhang, Tabelle 33 und Tabelle 34). In Bezug auf die relativen Solvatationsenergien  $\Delta E_{\text{Solvation}}$  ist die Wahl des Modell-Lösungsmittels (Wasser oder Oxiran) weniger entscheidend als die Methode selbst. Deutliche Unterschiede zwischen Wasser und Oxiran als LM-Modell ergeben sich erst bei hohem Solvatationsgrad (k = 3), eine mögliche Ursache hierfür sind Wasserstoffbrückenbindungen.

In Abbildung 23 sind die prozentualen Veränderungen von zwei Strukturparametern, nämlich dem Li-X-Abstand und dem Li-C-X-Winkel, der qualitativ besten Berechnung (MP2/6-311++G(d,p)//6-311++G(d,p) mit Oxiran als LM) graphisch dargestellt. Deutlich zu erkennen ist, daß eine Abhängigkeit von X besteht, und zwar sowohl bezüglich der Verlängerung der Li-X-Bindung als auch bei der Aufweitung der Li-C-X-Winkel. Während die prozentualen Änderungen für k = 1 noch relativ gering sind, zeigen sich diese für k = 2 bereits sehr deutlich. Für k = 2 läßt insbesondere die starke prozentuale Winkelaufweitung darauf schließen, daß im Li/I-Carbenoid **A32** • 2 Ox keine überbrückte **A32A** • 2 Ox, sondern eine offene Struktur **A32B** • 2 Ox vorliegt.



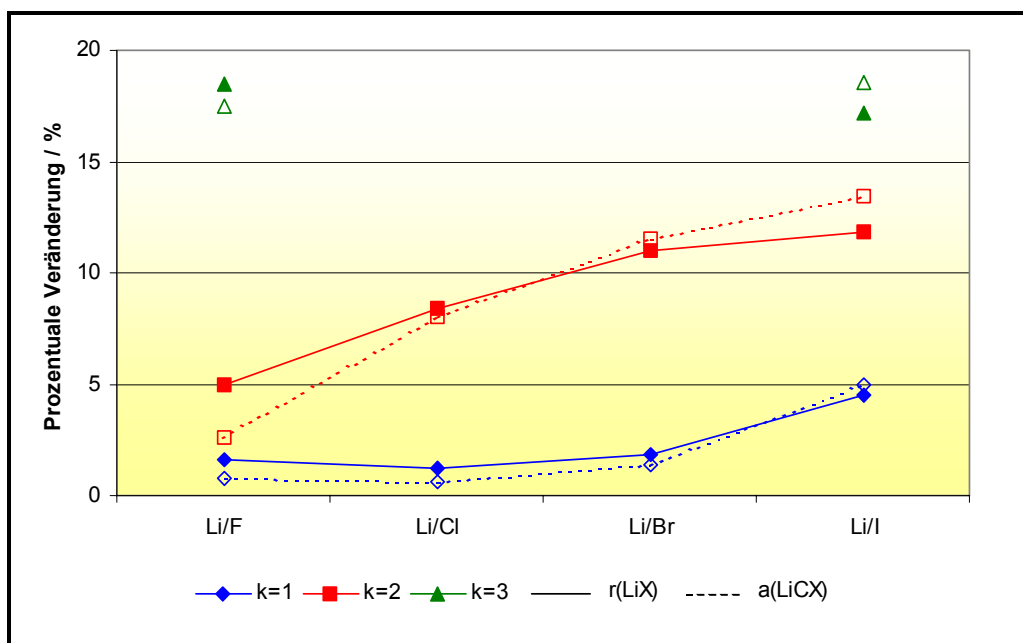


Abbildung 23 : Solvation der Li/X-Carbenoide durch k Solventmoleküle (Oxiran).

Im Falle von  $X = F$  sind drei LM-Moleküle ( $k = 3$ ) notwendig, um eine deutliche Li-X-Bindungsverlängerung, sowie eine Öffnung des Li-C-X-Winkels zu erhalten. Der Vergleich der relativen Solvationsenergien zeigt, daß für  $k = 1$  und  $k = 2$  das Li/I-Carbenoid **A32** besser stabilisiert wird als das Li/F-Carbenoid **A30**. Die Unterschiede sind mit 1 - 2 kcal/mol allerdings gering und liegen insgesamt im Bereich von 18 - 20 kcal/mol pro Solvensmolekül. Für  $k = 3$  konnte aufgrund des hohen Rechenaufwandes nur der Fall  $X = F$  und  $X = I$  vollständig behandelt werden. Es wird deutlich, daß das Hinzufügen eines dritten LM-Moleküls ( $k = 3$ ) im Vergleich zu  $k = 1$  und  $k = 2$  deutlich ungünstiger ist. Für **A30** • 3 Ox werden nur 9.4 kcal/mol gegenüber **A30** • 2 Ox. gewonnen (Tabelle 33), was in etwa der Hälfte der Stabilisierung entspricht, die für **A30** • Ox. und **A30** • 2 Ox gewonnen wird. In **A32** • Ox. bzw. **A32** • 2 Ox werden Stabilisierungen von 20.0 bzw. 20.5 kcal/mol pro zusätzliches Oxiran errechnet. Das Hinzufügen eines dritten Oxiran-Moleküls **A32** • 3 Ox hat lediglich eine Stabilisierung von 7.7 kcal/mol zur Folge.

Fraglich ist somit, ob in einem Molekül **A29** • 3 Solvens bei Anwesenheit sterisch anspruchsvoller LM-Moleküle ein Energiegewinn erzielt wird, oder ob die zwangsläufig entstehenden sterischen Spannungen zwischen den LM-Molekülen diese Stabilisierung überkompensieren. Je nachdem wie viele LM-Moleküle an der ersten Solvationsschale beteiligt sind (im Beispiel zwei oder drei), ergeben sich hieraus Konsequenzen für die Reaktivität. Wenn ein Carbenoid in einer überbrückten Struktur **A29A** vorliegt, ist dieses vermutlich wesentlich reaktiver als in einer offenen Struktur **A29B**: in nahezu jeder carbenoiden Reaktion entsteht als eines der Endprodukte LiX, und dessen Bildung ist eine

der Triebkräfte der Reaktion. Das heißt, falls es zu einer starken Aufweitung des Li-C-X-Winkels und damit des Li-X-Abstandes kommt, wird die Bildung von LiX im Übergangszustand einer Reaktion erschwert und damit die elektrophile Reaktivität des Carbenoids gesenkt.

Erwähnenswert ist auch, daß es durch die Solvataion zu keiner Änderung der C-X-Bindungslängen verglichen mit den nicht solvatisierten Carbenoiden kommt. Unabhängig vom Solvatationsgrad der Carbenoide und unabhängig von X wird bei den Berechnungen mit Oxiran als Solvens eine Veränderung von < 1 % beobachtet. Die Sichtweise der Li/X-Carbenoids als vorwiegend ionische Wechselwirkung eines  $\text{Li}^+$ -Kations mit einem  $\text{CH}_2\text{X}^-$ -Anion (vgl. A.5.1) wird dadurch bestätigt. Andernfalls sollte die veränderte Lewis-Acidität von Li einen stärkeren Einfluß auf die C-X-Bindung haben. Eine derartige solvatationsabhängige Labilität der C-X-Bindung wird jedoch nicht gefunden.

## A.6. Berechnungen an Zinkcarbenoiden

### A.6.1. Strukturen der monomeren Zinkcarbenoide

Die Strukturen der Zinkcarbenoide **A62** unterscheiden sich von denen der Lithiumcarbenoide **A29**. Im Gegensatz zu den Li/X-Carbenoiden **A29** ist eine "klassische" Carbanionstruktur mit einem  $sp^3$ -hybridisierten, carbenoiden Kohlenstoffatom **A62B** (vgl. Abbildung 7) energetisch am günstigsten (Abbildung 24).

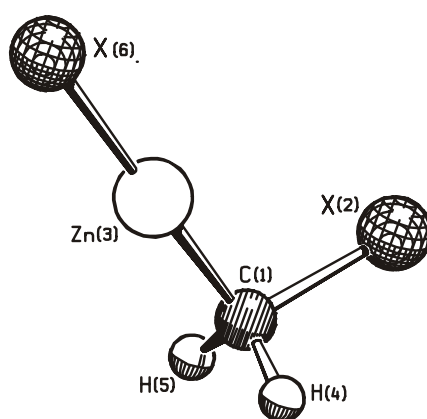


Abbildung 24 : Allgemeine Darstellung der berechneten Zn-Carbenoid-Strukturen **A62B**.

Zink verwirklicht keine überbrückte Struktur **A62A** (vgl. Abbildung 7), sondern eine lineare Koordination (zum carbenoiden Kohlenstoff  $C^1$  und zum Substituenten  $X^6$ ). Eine dreifache Koordination an Zink ist ungewöhnlich und verlangt eine Umhybridisierung am Metall. Den Strukturdaten in Tabelle 20 sowie den NBO-Daten in Tabelle 21 ist die im Vergleich zu den Li-Carbenoiden **A29** (Tabelle 6 und Tabelle 8) andere Bindungssituation in den nicht überbrückte Zinkcarbenoiden **A62B** zu entnehmen.

X / Nr.	C-Zn		C-X		Zn-X	
	r	Verl. / [%] <sup>a)</sup>	r	Verl. / [%] <sup>b)</sup>	r	Verl. / [%] <sup>c)</sup>
F / A63	192.2	0.1	140.8	1.5	272.8	56.4
Cl / A64	191.9	-0.1	181.6	2.3	302.4	45.2
Br / A65	191.9	-0.1	196.4	1.4	313.5	41.3
I / A66	192.0	-0.1	217.7	1.4	330.2	36.2
OH / A67	191.8	-0.2	144.1	1.4	270.0	52.5

Tabelle 20 : Bindungslängen  $r_{C-Zn}$ ,  $r_{C-X}$ ,  $r_{Zn-X}$  [pm] und Bindungsverlängerungen [%] der Zn-Carbenoide **A62B** im Vergleich zu den jeweiligen Bindungslängen in  $CH_3X$  **A29H**,  $ZnX_2$  **A68** und  $Zn(CH_3)_2$  **A69**.

a) im Vergleich zu  $Zn(CH_3)_2$  192.1 pm; b) im Vergleich zu  $CH_3X$  (Tabelle 5); c) im Vergleich zu  $ZnX_2$  ( $ZnF_2$  174.4 pm,  $ZnCl_2$  208.3 pm,  $ZnBr_2$  221.9 pm,  $ZnI_2$  242.5 pm,  $Zn(OH)_2$  177.0 pm).

Die Zn-C-Bindungen in **A62B** sind gegenüber  $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$  **A69** nicht verändert. In **A62B** liegt eine wesentlich kovalentere Metall-Kohlenstoffbindung (vgl. auch A.4) vor als in **A29A**. Im Gegensatz zu den Li-Carbenoiden ist dadurch in den Zn-Carbenoiden der s-Charakter im Kohlenstofforbital der Metall-Kohlenstoffbindung bedeutend geringer. In **A29A** war ein hoher s-Anteil (28 - 37 %) im C-Orbital der C-Li-Bindung maßgeblich für einen hohen p-Anteil im C-Bindungorbital der  $\sigma_{\text{C-X}}$  Bindung (vgl. Tabelle 8). Der in **A62B** geringere s-Anteil der Metall-Kohlenstoffbindung ist nun Grund für einen geringeren p-Anteil im Kohlenstofforbital der C-X-Bindung. Dies hat zur Folge, daß bei **A62B**, anders als bei **A29A**, nur marginale Aufweitungen der C-X-Bindungen zu finden sind. Durch die prozentualen Aufweitungen von nur ca. 2 % kommt es zu keiner durch das Metall bzw. ein anionisches Kohlenstoffzentrum hervorgerufenen Schwächung der C-X-Bindungen. Wie bei den Li-Carbenoiden kann also auch in diesem Fall (**A62B**) die Aufweitung der C-X-Bindungen mit dem s-Anteil im C-Orbital der Metall-Kohlenstoff-Bindung das heißt als Konsequenz im dem p-Anteil mit C-Orbital der C-X-Bindung korreliert werden.

Eine starke Bindungsaufweitung im Bereich von 36.2 % bis 56.4 % zeigen die  $\text{Zn-X}^2$ -Bindungen, was allerdings aufgrund der offenen, nicht überbrückten Strukturen von **A62B** mit annähernd tetraedrischen Kohlenstoffzentren leicht verständlich ist.

In jeglicher Hinsicht bestätigt werden diese Überlegungen zur Bindungssituation in den Zn-Carbenoide durch die Ergebnisse der NBO-Analyse (Tabelle 21). Aufgrund der Hybridisierungen sowie der Ladungsverteilungen (NPA-Ladungen) der  $\text{XZn/X}$ -Carbenoide **A62B** zeigt sich deutlich, daß die C-Zn-Bindungen weniger polarisiert sind als die C-Li-Bindungen. Es wird ein Bindungorbital  $\sigma_{\text{C-Zn}}$  gefunden, welches einen s-Anteil von (21 - 30 %) aufweist. Gleichzeitig ist der p-Anteil im C-Orbital der  $\sigma_{\text{C-X}}$  Bindungen mit Werten von 75 % bis 85 % geringer als in den Li-Carbenoiden (p-Anteil im C-Orbital der  $\sigma_{\text{C-X}}$  Bindungen von **A29A** : 83 - 92 %).

Ein Vergleich der Li/X-Carbenoide **A29A** mit den  $\text{XZn/X}$ -Carbenoiden **A62B** in Abhängigkeit von X zeigt, daß sich der p-Anteil der C-Orbitale der  $\sigma_{\text{C-X}}$  Bindungen nicht konstant ändert. In **A30** beispielsweise ist der p-Anteil im C-Orbital der  $\sigma_{\text{C-X}}$  Bindungen 11.0 % höher als in **A63**, in **A32** hingegen nur 7.3 % höher als in **A66**. Insbesondere der vergleichsweise geringe p-Anteil im C-Orbital der  $\sigma_{\text{C-X}}$  Bindungen in **A63** ist Grund für eine starke C-F-Bindung. Dies hat, wie im weiteren (vgl. A.6.2) gezeigt wird, entscheidende Auswirkungen auf die Schwächung der C-X-Bindung und damit auf die elektrophile Reaktivität des jeweiligen Carbenoids (beispielsweise bei der Cyclopropanierung,). Zuerst werden jedoch die NPA-Ladungen und die Ergebnisse der NBO-Analyse detaillierter diskutiert.

Bei den Partialladungen  $q$  ist eine deutliche Abhängigkeit von den Substituenten X zu erkennen (Tabelle 21). Mit von Fluor zu Iod abnehmender Elektronegativität sinkt die negative Partialladung an  $X^2$  und  $X^6$ .

X / Nr.	Ladungen				'Lone pair' an	
	$q(C^1)$	$q(X^2)$	$q(Zn^3)$	$q(X^6)$	Atom	Bes.
<b>F / A63</b>	-0.47	-0.46	1.50	-0.87	$X^6$ (19.4 % s 80.6 % p)	1.88
<b>Cl / A64</b>	-0.95	-0.13	1.46	-0.76	$X^6$ (15.7 % s 83.9 % p)	1.78
<b>Br / A65</b>	-1.06	-0.05	1.42	-0.72	$X^6$ (12.9 % s 86.6 % p)	1.74
<b>I / A66</b>	-1.19	0.05	1.38	-0.65	$C^1$ (29.4 % s 70.5 % p)	1.73
<b>OH / A67</b>	-0.59	-0.34	1.50	-0.84	$X^6$ (23.8 % s 76.1 % p)	1.85

X Nr.	Hybridisierungen													
	$\sigma_{C1-Zn3}$				$\sigma_{C1-X2}$				$\sigma^*_{Zn-Y}$					
	C		Zn		C		X		Zn		Bes.		Y	
	% s	% p	% s	% p	% s	% p	% s	% p	% s	% p	% s	% p	% s	% p
<b>F</b>	<b>80.5</b>		<b>19.5</b>		<b>25.7</b>	<b>74.3</b>			<b>80.5</b>	<b>0.11</b>	<b>19.5</b>			
<b>A63</b>	22.7	77.1	94.3	2.9	21.6	77.8	28.7	71.3	94.2	2.9	22.7	70.5		
<b>Cl</b>	<b>83.0</b>		<b>17.0</b>		<b>42.3</b>	<b>57.7</b>			<b>83.0</b>	<b>0.19</b>	<b>17.0</b>			
<b>A64</b>	23.5	76.3	95.8	2.2	20.8	78.8	17.6	81.7	95.8	2.2	23.5	76.3		
<b>Br</b>	<b>83.5</b>		<b>16.5</b>		<b>46.5</b>	<b>53.5</b>			<b>83.5</b>	<b>0.22</b>	<b>16.5</b>			
<b>A65</b>	24.2	75.6	96.2	2.1	19.6	80.0	13.6	85.8	96.2	2.1	24.2	75.6		
<b>I</b>	<b>LP</b>		-		<b>51.4</b>	<b>48.7</b>			<b>82.0</b>	<b>0.23</b>	<b>18.0</b>			
<b>A66</b>	29.4	70.5	-	-	15.1	84.6	11.1	88.5	93.6	4.7	12.0	87.5		
<b>OH</b>	<b>81.3</b>		<b>18.7</b>		<b>31.7</b>	<b>68.3</b>			<b>91.3</b>	<b>0.14</b>	<b>18.7</b>			
<b>A67</b>	21.4	78.5	95.0	2.0	24.3	75.3	31.1	68.8	95.0	2.0	21.4	78.5		

Tabelle 21 : NBO-Analyse der HF-Elektronendichte (MP2 - Geometrien) : Polarisierung  $c$  (%C, %X, %Zn, %Y), Hybridisierung  $h$  (%s, %p) und Orbitalbesetzungen (Bes.) der CZn-, CX- und ZnY-Bindungen, sowie NPA-Atomladungen in  $XZnCH_2X$  **A62B**.

Dies hat zur Folge, daß das carbenoide Kohlenstoffatom  $C^1$  eine zunehmend negative Ladung trägt (**A63**  $q(C^1) = -0.47$  ; **A66**  $q(C^1) = -1.19$ ) und gleichzeitig Zink eine weniger positive. Anders als in den Li-Carbenoiden, bei denen die positive Partialladung ist hier am Metall nahezu konstant ist (vgl. Tabelle 8), ist in den Zn-Carbenoiden ein Einfluß von X auf das Metallzentrum vorhanden. Berechnungen mit gemischten X (d.h.  $X^2 \neq X^6$ ) haben ergeben, daß die Partialladung an Zn umso positiver ist, je elektronegativer  $X^6$  ist und gleichzeitig je elektropositiver  $X^2$  ist (z.B. :  $X^6 = F$ ,  $X^2 = I$ ,  $q(Zn) = 1.59$ ). Umgekehrt findet sich, falls  $X^6 = I$  und  $X^2 = F$  ist, eine besonders geringe positive Ladung an Zn  $q(Zn) = 1.30$ .

Die sich ändernde Ladungsverteilung hat Konsequenzen für die Hybridisierung innerhalb der Zn-Carbenoide, was sich vereinfacht durch die in Abbildung 25 dargestellten Lewis-Schreibweisen verdeutlichen läßt.

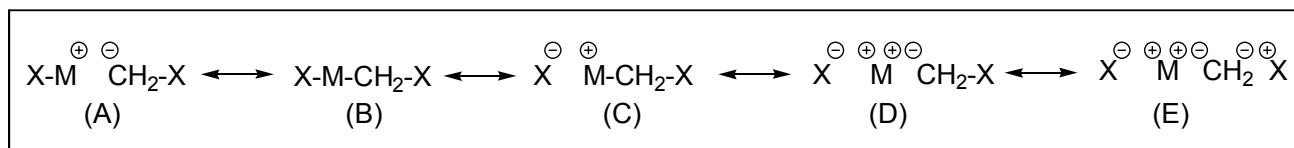


Abbildung 25 : Mesomere Grenzstrukturen der XZn/X-Carbenoide (M = Zn)

Während für alle XZn/X-Carbenoide außer **A66** eine Struktur (C) entsprechende Schreibweise zutreffend ist (vgl. Tabelle 21), wird für X = I ein freies Elektronenpaar am carbenoiden Zentrum C<sup>1</sup> gefunden (Grenzstruktur (A)). Grenzstrukturen (D) oder (E) spielen laut NBO-Analyse bei Zn-Carbenoiden keine Rolle, müssen jedoch bei Mg-Carbenoiden berücksichtigt werden (vgl. A.7.1).

**A66** kommt somit bei den Zn-Carbenoiden eine Sonderstellung zu, da es das einzige Molekül ist, welches nach den Ergebnissen der NBO-Analyse, wie die Li-Carbenoide **A29** (vgl. Tabelle 8), keine Metall-Kohlenstoffbindung aufweist (Grenzstruktur (A)). Die Struktur ist als eine Wechselwirkung zwischen einem IZn<sup>+</sup> Kation und einem CH<sub>2</sub>I<sup>-</sup> Anion zu interpretieren (vgl. Li-Carbenoide, Abbildung 15). Eine deutliche Elektronendonierung findet vom Kohlenstoffanion ("lone pair") in Richtung Kation statt, was sich zum einen in der geringen Besetzung des freien Elektronenpaares (LP an C<sup>1</sup>, 1.73 Elektronen) und zum anderen in der beträchtlichen Populierung (0.23 Elektronen) des  $\sigma^*_{\text{Zn-X6}}$  Orbitals zeigt.

Genau umgekehrt ist die Situation für die elektronegativeren X. Hier findet sich ein freies Elektronenpaar an X<sup>6</sup>, welches in Richtung  $\sigma^*_{\text{Zn-C}}$  doniert (Grenzstruktur (C)). Das Maß der Elektronendonierung hängt dabei von der Elektronegativität von X<sup>6</sup> ab. Beispielsweise befinden sich im Falle von X<sup>6</sup> = F **A63** nur 0.11 Elektronen im  $\sigma^*_{\text{Zn-C}}$  Orbital, während für X<sup>6</sup> = Br **A65** eine Besetzung von 0.22 Elektronen gefunden wird. Welches Orbital als Elektronenpaardonator und welches als Elektronenpaarakzeptor fungiert, wird verständlich, wenn man nicht die atomaren Partialladungen an X<sup>6</sup> und C<sup>1</sup> vergleicht, sondern die Ladungen an X<sup>6</sup> und an der gesamten Methylengruppe CH<sub>2</sub>. Lediglich im Falle von X<sup>2</sup> = X<sup>6</sup> = I **A66** trägt die CH<sub>2</sub>-Gruppe, trotz der positiven Partialladungen der Protonen ( $q(H) \sim 0.2$  pro H-Atom), eine höhere negative Ladung als X<sup>6</sup> - ansonsten ist X<sup>6</sup> stärker negativiert als die Methylen-Einheit.

Abschließend kann festgehalten werden, daß die XZn/X-Carbenoide **A62** eine deutlich kovalentere C-M-Bindung aufweisen als die Li/X-Carbenoide **A29**. Dies hat zur Folge, daß

die C-X-Bindungen der Zn-Carbenoide **A62** einen geringen p-Anteil im C-Orbital dieser Bindung haben und eher mit den C-X-Bindungen der Methylhalogenide  $\text{CH}_3\text{X}$  **A29H** vergleichbar sind. Der p-Anteil im C-Orbital der C-X-Bindungen der Li-Carbenoide dagegen ist hoch und in erster Näherung mit dem der  $\text{CH}_2\text{X}^-$ -Anionen **A60** vergleichbar.

Letztlich bedeutet dies, daß die Li-Carbenoide **A29** nicht nur wegen des höheren s-Anteils der C-Li-Bindung nukleophiler sind, sondern auch elektrophiler, da es zu einer bedeutenden Schwächung bzw. Aufweitung der C-X-Bindungen kommt. Das elektrophilste Zn-Carbenoid ist das bekannte Simmons-Smith-Reagenz ( $\text{IZnCH}_2\text{I}$  **A66**), welches aufgrund seiner elektronischen Struktur (Hybridisierung der carbenoiden Kohlenstofforbitale) am ehesten den Li-Carbenoiden gleicht.

### A.6.2. Die Cyclopropanierung von Ethen mit Zinkcarbenoiden

Analog zur Cyclopropanierung von Ethen durch Li-Carbenoide **A29** (vgl. Kapitel A.5.2) ist auch für  $XZn/X$ -Carbenoide **A62** die Cyclopropanierung von Ethen (Simmons-Smith-Reaktion) berechnet worden. Das Reaktionsprofil ist beispielhaft für das  $FZn/F$ -Carbenoid **A63** (durchgezogener Kurvenverlauf, Abbildung 26) im Vergleich zum  $Li/F$ -Carbenoid **A30** (gestrichelter Kurvenverlauf, Abbildung 26) dargestellt.

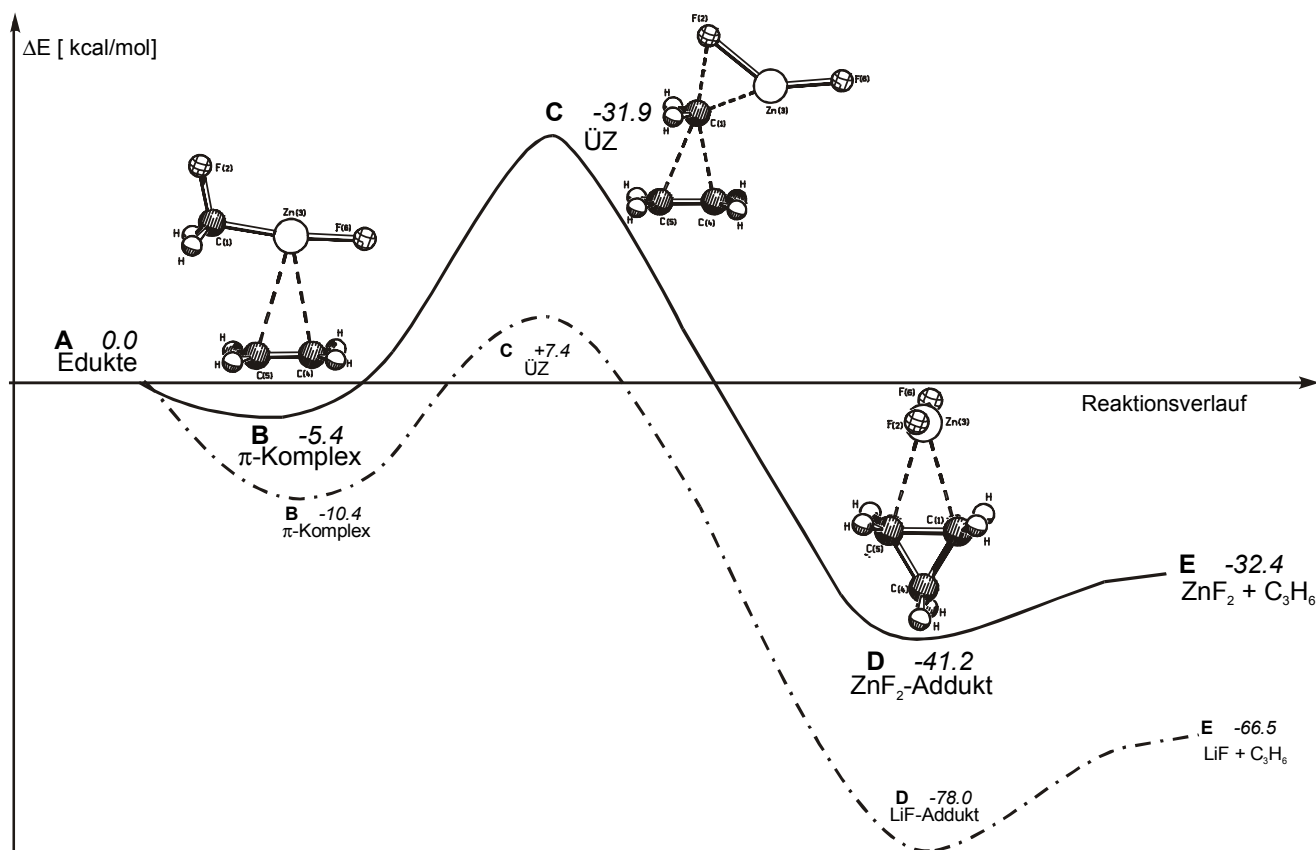


Abbildung 26 : Reaktionsprofil der Addition von  $FZnCH_2F$  **A63** an Ethen **A45** ; rel. Energien  $\Delta E$  [kcal/mol] der Strukturen **B** - **E** gegenüber den Edukten **A** (**A63** + **A45**) - durchgezogene Linie, vgl. Addition von  $LiCH_2F$  **A30** an Ethen **A45** - gestrichelte Linie (Abbildung 16).

Deutlich zu erkennen ist, daß ausgehend von den Edukten **A** vergleichbare Zwischenstufen durchlaufen werden. Im ersten Schritt wird ein  $\pi$ -Komplex [**A63**·**A45**] **B** gebildet, welcher einen Reaktionspfad zum Übergangszustand [**A63**·**A45**]<sup>‡</sup> **C** eröffnet. Der Übergangszustand **C** führt dann unter Energiegewinn zu einem Salzaddukt an Cyclopropan [**A36**· $ZnF_2$ ] **D**; anschließend werden die Produkte **E** gebildet. Der Kurvenverlauf zeigt, daß die Reaktion von **A63** mit **A45** deutlich ungünstiger ist, als die Reaktion von **A30** und **A45**. Zum einen liegt der Übergangszustand [**A63**·**A45**]<sup>‡</sup> **C** mit ca. 32 kcal/mol energetisch mehr als dreimal höher als [**A30**·**A45**]<sup>‡</sup>, zum anderen wird auf der Produktseite, durch die Bildung von  $LiF$  verglichen



mit  $\text{ZnF}_2$ , nur in etwa die Hälfte an Energie gewonnen. Dies wirft die Frage auf, ob eine Cyclopropanierungsreaktion im Falle von **A63** mit  $X = \text{F}$  überhaupt ablaufen würde. Im weiteren ist deshalb untersucht worden, welchen Einfluß die Substituenten  $X$  auf den Reaktionsverlauf der Cyclopropanierung haben. Aus experimenteller Sicht ist bekannt, daß mit dem "Simmons-Smith-Reagenz" ( $\text{IZnCH}_2\text{I}$  **A66** gute bis sehr gute Erfolge bei der Cyclopropanierung zu erreichen sind.<sup>[58]</sup> Anders als in den Li-Carbenoiden **A29** (vgl. A.5.2) ist im Falle der Zn-Carbenoide **A62** eine Abhängigkeit von  $X$  zu erwarten.<sup>26,[72]</sup>

Mittels quantenchemischen Berechnungen ist eine Abhängigkeit von  $X$  gut nachvollziehbar. Die Aktivierungsenergie von **C** sinkt von FZn/F-Carbenoid **A63** in Richtung IZn/I-Carbenoid **A66** um fast 15 kcal/mol auf einen Wert vom  $\Delta E_A = 17.0$  kcal/mol (Tabelle 22). Gleichzeitig wird die Produktbildung ( $\text{ZnX}_2 + \text{Cyclopropan}$ ) **E** um ca. 8 kcal/mol günstiger. Das Reaktionsprofil von **A66** entspricht energetisch damit in etwa dem des Li/OH-Carbenoids **A33** (vgl. Tabelle 9).

	F	Cl <sup>a)</sup>	Cl <sup>b)</sup>	Cl <sup>c)</sup>	Br	I	I <sup>d)</sup>	OH
[XZn/X•Ethen] <b>B</b>	-5.4	-	-4.0	-	-	-	-	-
[XZn/X•Ethen] <sup>‡</sup> <b>C</b>	31.9	21.4 (23.5)	24.8	7.8 (17.3)	19.2	17.0	13.4 (11.6)	44.8
[C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> •ZnX <sub>2</sub> ] <b>D</b>	-41.2	-	-26.7	-	-	-	-44.9 (-37.3)	-
ZnX <sub>2</sub> + C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> <b>E</b>	-32.4	-40.0 (-37.2)	-19.3	-57.5	-40.6	-40.2	-37.8 (-33.5)	-26.9

Tabelle 22 : Relative Energien der Intermediate [**A62•A45**] **B**, **D** [**A36•A68**], der Übergangszustände **C** [**A62•A45**]<sup>‡</sup> und der Produkte **E** (**A68** + **A36**) der Cyclopropanierung im Vergleich zu den Edukten **A** (**A62** + **A45**).

a) Werte in Klammern sind mit 6-311++G(d,p) Basis an Cl berechnet worden; b) Werte aus Lit.<sup>[73]</sup>; c) Werte aus Lit.<sup>[74]</sup> berechnet unter Berücksichtigung von  $\text{ZnCl}_2$  als Lewis-Säure-Katalysator, Wert in Klammern ohne  $\text{ZnCl}_2$ ; d) Werte aus Lit.<sup>[75]</sup>

Das Reaktionsprofil von **A64** und **A65** liegt zwischen dem von **A63** und **A66**. Damit sind die Ergebnisse der Berechnungen der Cyclopropanierung von Ethen **A45** durch **A62** in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Erkenntnissen von Wittig.<sup>[72]</sup>

<sup>26</sup> Wittig : "Den markanten Einfluß des Halogens  $X$  auf die Methylenübertragung demonstriert eine Versuchsreihe, in der Zinkfluorid, -chlorid, -bromid, -iodid unter denselben Bedingungen in etherischer Lösung unter Anwesenheit von Bis-benzoyloxymethylzink auf Cyclohexen einwirkten. Man fand in obiger Reihe 0, 12, 36 und 91% Produkt (Norcaran) der Cyclopropanierung".<sup>[72]</sup>

Berechnungen zur Cyclopropanierung mit dem Simmons-Smith-Reagenz **A66** (oder Modellverbindungen wie z.B. **A64**) sind auch von anderen Arbeitsgruppen durchgeführt worden und liefern vergleichbare Ergebnisse (vgl. Tabelle 22). Besonders erwähnenswert sind Berechnungen von Nakamura et al., in denen gezeigt worden ist, daß eine experimentell bekannte Beschleunigung der Cyclopropanierung durch Lewis-Säure-Katalyse zu einer Absenkung des Übergangszustandes führte. Auf vergleichbarem theoretischen Niveau (B3LYP/6-31A) ist ohne Berücksichtigung der Lewis-Säure  $\text{ZnCl}_2$  für **[A64·A45]<sup>‡</sup>** eine Aktivierungsenergie  $\Delta E_a$  von 17.3 kcal/mol errechnet worden. Mit Berücksichtigung von  $\text{ZnCl}_2$  hingegen, eine fast 10 kcal/mol kleinere von  $\Delta E_a = 7.8$  kcal/mol.<sup>[74]</sup>

Im weiteren soll eine genaue Analyse der Bindungssituation der berechneten Übergangszustände **[XZn/X·Ethen]<sup>‡</sup> C** (Abbildung 27) erfolgen und mit der der Li-Carbenoide **[Li/X·Ethen]<sup>‡</sup>** verglichen werden.

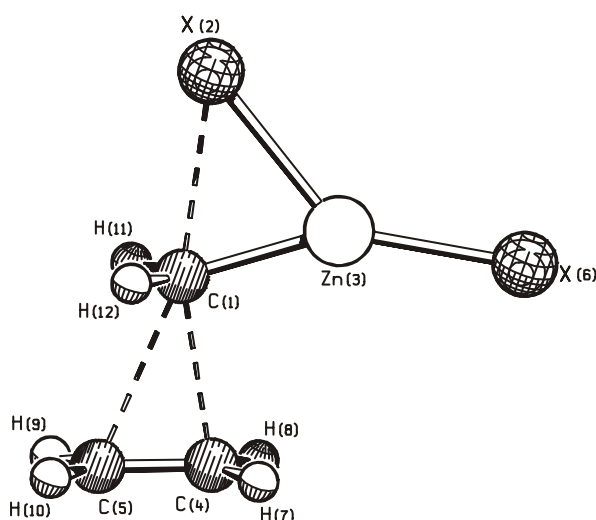


Abbildung 27 : Allgemeine Darstellung des Übergangszustandes **[A62·A45]<sup>‡</sup> C**  
 Strukturdaten für X = F, Cl, Br, I, OH befinden sich in Tabelle 23 und Tabelle 24.

Die allgemeine Darstellung der Struktur der Übergangszustände **C** läßt eine auffallende Ähnlichkeit zu der der Li-Carbenoide erkennen (Abbildung 17). Es findet ein unsymmetrischer Angriff des carbenoiden Kohlenstoffatoms  $\text{C}^1$  am  $\pi$ -System des Olefins statt. Voraussetzung dafür ist, daß es ausgehend vom  $\pi$ -Komplex **[XZn/X·Ethen] B** (vgl. Abbildung 26) zu einer Verkleinerung des  $\text{Zn-C}^1\text{-X}^2$ -Winkels kommt, wodurch eine Bindungsknüpfung zwischen  $\text{X}^2$  und Zn möglich wird. Außerdem muß es zu einer "Seitwärtsbewegung" des Carbenoids **A62** kommen, bei welcher die Wechselwirkung des Metalls mit der Doppelbindung der Wechselwirkung des carbenoiden Kohlenstoffatoms mit

dem  $\pi$ -System weicht. Kommt es statt dessen zu einem Angriff von  $C^1$  an einer olefinischen C-H-Bindung, besteht, wie Bernardi et al. zeigen konnten, die Möglichkeit, daß es unter C-H-Insertion zur Bildung von Propen kommt.<sup>[73]</sup> Die Energiebarriere für den "Insertions-Reaktionspfad" ist jedoch deutlich ungünstiger als für den "Addition-Reaktionspfad". Dies wird durch experimentelle Ergebnisse bestätigt, da kaum Insertionsprodukte gefunden werden.<sup>[58]</sup>

Im Übergangszustand  $[XZn/X\cdot Ethen]^\ddagger$  **C** ist Zink, anders als in der Carbenoidstruktur **A62B** (vgl. Abbildung 24), dreifach koordiniert. Es kommt in Abhängigkeit von  $X = F$  bis  $X = I$  zu einer zunehmenden Verkleinerung des  $C^1-Zn-X^6$ -Winkels. Die  $X^2-Zn-X^6$ -Winkel hingegen sind mit Werten zwischen  $137^\circ$  bis  $139^\circ$  annähernd konstant.

Analog zu den Übergangszuständen  $[Li/X\cdot Ethen]^\ddagger$  (vgl. Tabelle 10, Tabelle 12) sind für  $[XZn/X\cdot Ethen]^\ddagger$  prozentuale Bindungsverlängerungen (Tabelle 23 und Tabelle 24), Partialladungen und Hybridisierungen (Tabelle 25) berechnet worden.

<b>[A62•A45]<sup>‡</sup></b>	<b>C-Zn</b>		<b>C-X</b>		<b>Zn-X</b>		<b>C1-C4</b>	<b>C1-C5</b>
	r	Verl. [%]	r	Verl. [%]	r	Verl. [%]	r <sup>a)</sup>	r <sup>a)</sup>
<b>F</b>	194.3	1.1	195.4	38.8	198.5	-27.2	225.3	240.5
<b>Cl</b>	195.2	1.7	235.6	29.7	232.6	-23.1	231.2	249.0
<b>Br</b>	195.4	1.8	249.6	27.1	245.6	-21.7	230.4	249.8
<b>I</b>	195.7	1.9	270.3	24.2	265.6	-19.6	229.2	251.2
<b>OH</b>	200.7	4.6	199.5	38.4	191.9	-28.9	218.6	237.7

Tabelle 23: : Bindungslängen  $r_{C-Zn}$ ,  $r_{C-X}$ ,  $r_{Zn-X}$ ,  $r_{C1-C4}$ ,  $r_{C1-C5}$  [pm] und Bindungsverlängerungen [%] in den Übergangszuständen  $[A62\cdot A45]^\ddagger$  im Vergleich zu  $X'ZnCH_2X$  **A62** (Tabelle 20). a) Cyclopropan :  $r_{CC} = 150.8$  pm.

<b>[A62•A45]<sup>‡</sup></b>	<b>C-Zn</b>		<b>C-X</b>		<b>Zn-X</b>	
	r	Verl. [%]	r	Verl. [%]	r	Verl. [%]
<b>F</b>	194.3	1.1	195.4	40.9	198.5	13.8
<b>Cl</b>	195.2	1.6	235.6	32.7	232.6	11.7
<b>Br</b>	195.4	1.7	249.6	28.9	245.6	10.7
<b>I</b>	195.7	1.9	270.3	25.9	265.6	9.5
<b>OH</b>	200.7	4.5	199.5	40.4	191.9	8.4

Tabelle 24: : Bindungslängen  $r_{C-Zn}$ ,  $r_{C-X}$ ,  $r_{Zn-X}$  [pm] und Bindungsverlängerungen [%] in den Übergangszuständen  $[A62\cdot A45]^\ddagger$  im Vergleich zu  $Zn(CH_3)_2$  (Tabelle 20),  $CH_3X$  (Tabelle 5) und  $ZnX_2$  (Tabelle 20).

Ähnlich wie bei  $[Li/X\cdot Ethen]^\ddagger$  ist die C-F- und C-OH-Bindung in  $[XZn/X\cdot Ethen]^\ddagger$  am stärksten aufgeweitet; die  $Zn-X^2$ -Bindungen hingegen sind für  $X = F$  **[A63•A45]<sup>‡</sup>** und  $X = OH$  **[A67•A45]<sup>‡</sup>** am stärksten verkürzt.

Für die prozentuale Verlängerung der C-X-Bindung, eine Voraussetzung für das Austreten der Fluchtgruppe X, werden Werte von ~39 % für **[A63•A45]<sup>‡</sup>** und ~24 % für **[A66•A45]<sup>‡</sup>** berechnet. Für die Bindungsverkürzung der Zn-X-Bindung werden Werte im Bereich von -20 % **[A66•A45]<sup>‡</sup>** und -27 % **[A63•A45]<sup>‡</sup>** erhalten. Damit sind diese prozentualen Änderungen deutlich größer als für die **[Li/X•Ethen]<sup>‡</sup>** Übergangszustände. Erklären lässt sich dies durch die unverbrückte Struktur der Zn-Carbenoide **A62B**, im Gegensatz zur verbrückten der Li-Carbenoide **A29A**. Um die Geometrien der Carbenoidfragmente in den Übergangszustände **[A62•A45]<sup>‡</sup>** zu verwirklichen, sind große strukturelle und elektronische Änderungen gegenüber den Carbenoiden **XZnCH<sub>2</sub>X A62B** notwendig. Deutlich geringere strukturelle und elektronische Veränderungen sind zur Verwirklichung der **[Li/X•Ethen]<sup>‡</sup>** Übergangszuständen notwendig. Dies zeigt ein Vergleich der Ergebnisse der NBO-Analyse (Tabelle 12, Tabelle 25).

In den Übergangszuständen **[XZn/X•Ethen]<sup>‡</sup>** findet man (wie in den **[Li/X•Ethen]<sup>‡</sup>** Übergangszuständen) keine  $\sigma_{\text{C-Zn}}$  Bindung mehr. Statt dessen wird an C<sup>1</sup> ein LP mit einem gegenüber den Zn-Carbenoiden **A62B** (vgl. Tabelle 21) deutlich höheren s-Anteil von ca. 39 % erhalten. Interessanterweise sind in **[A62•A45]<sup>‡</sup>** die Hybridisierungen der freien Elektronenpaare an C<sup>1</sup> (welche eher sp<sup>2</sup>- als sp-Charakter haben) unabhängig von X. Anders war dies in den **XZn/X-Carbenoiden A62B**. Die Hybridisierung der  $\sigma_{\text{C-Zn}}$  Bindung des C<sup>1</sup>-Orbitals ist dort deutlich von X abhängig.

Im **FZn/F-Carbenoid A63**, der s-Anteil im C-Orbital der C-Zn-Bindung beträgt nur 23 %, ist daher eine viel größere elektronische Änderung bzw. Umhybridisierung zum Erreichen des Übergangszustandes notwendig als im **IZn/I-Carbenoid A66**. In **A66** beträgt die Hybridisierung des C<sup>1</sup>-Orbital der C-Zn-Bindung bereits 29 % s. Gleiches gilt für den p-Anteil der C<sup>1</sup>-Orbitale der C-X-Bindungen. Das heißt, der zur effektiven C-X-Bindungsspaltung notwendige hohe p-Anteil im C<sup>1</sup>-Orbital der C-X-Bindung erfordert in **A63** eine viel stärkere Änderung der Hybridisierungen an C<sup>1</sup> als in **A66** (vgl. Tabelle 21 und Tabelle 25).

X	Ladungen im X'ZnCH <sub>2</sub> X Fragment				im H <sub>2</sub> C=CH <sub>2</sub> Fragment	
	q(C <sup>1</sup> )	q(X <sup>2</sup> )	q(Zn <sup>3</sup> )	q(X <sup>6</sup> )	q(C <sup>4</sup> )	q(C <sup>5</sup> )
F	-0.55	-0.79	1.72	-0.88	-0.32	-0.30
Cl	-0.68	-0.63	1.58	-0.78	-0.32	-0.30
Br	-0.72	-0.58	1.52	-0.73	-0.32	-0.29
I	-0.76	-0.53	1.43	-0.67	-0.33	-0.28
OH	-0.56	-0.78	1.71	-0.86	-0.31	-0.32

X	Hybridisierungen im X'ZnCH <sub>2</sub> X Fragment												im H <sub>2</sub> C=CH <sub>2</sub> Fragment				
	σ <sub>C1-Zn3</sub>				σ <sub>C1-X2</sub>				σ <sub>Zn3-X2</sub>				π <sub>C-C</sub>				
	C <sup>1</sup>		Zn <sup>3</sup>		C <sup>1</sup>		X <sup>2</sup>		Zn <sup>3</sup>		X <sup>2</sup>		Bes.	C <sup>4</sup>		Bes.	C <sup>5</sup>
% s	% p	% s	% p	% s	% p	% s	% p	% s	% p	% s	% p	% p	% s	% p	% s	% p	
F	LP	1.81	-	-	LP*	0.37	LP	1.89	LP*	0.26	LP	1.83	50.5	1.80	49.5		
	39.0	60.9	-	-	0.0	99.9	18.9	81.1	97.4	1.8	21.0	79.0	2.9	96.8	1.9	97.9	
Cl	LP	1.84	-	-	15.4	1.97	84.6		11.3		88.7		50.0	1.82	50.0		
	39.5	60.5	-	-	0.0	99.9	14.4	85.4	93.8	4.9	17.5	82.1	38.9	60.9	37.7	62.1	
Br	LP	1.84	-	-	16.9	1.96	83.1		13.6		86.4		50.5	1.81	49.5		
	39.5	60.5	-	-	0.1	99.7	11.9	88.0	93.2	5.7	15.0	84.7	2.3	97.4	1.3	98.4	
I	LP	1.85	-	-	18.5	1.94	81.5		17.1		82.9		50.8	1.80	49.2		
	39.5	60.5	-	-	0.0	99.9	11.3	88.5	92.9	6.2	14.2	85.4	2.4	97.4	1.2	98.6	
OH	LP	1.82	-	-	LP*	0.39	LP	1.82	LP*	0.27	LP	1.86	49.3	1.79	50.7		
	38.9	61.0	-	-	0.0	99.9	48.3	51.7	98.1	0.1	22.2	77.7	3.7	96.1	2.2	97.6	

Tabelle 25 : NBO-Analyse der HF-Elektronendichte (MP2-Geometrien) : Polarisierung  $c$  (% C, % X, % Li), Hybridisierung  $h$  (% s, % p) und Orbitalbesetzung (Bes.) der CZn-, CX-, ZnX- und C=C-Bindungen, sowie NPA-Atomladungen ( $q(C1)$ ,  $q(X2)$ ,  $q(Zn3)$ ,  $q(X6)$ ,  $q(C4)$ ,  $q(C5)$ ) in den Übergangszuständen [XZn/X•Ethen]<sup>‡</sup>.

Die Umhybridisierungen und Geometrieänderungen der Carbenoide **A62** haben bedeutende energetische Konsequenzen für den Übergangszustand [**A62•A45**]<sup>‡</sup>. Berechnet man **A63** in der Geometrie des Übergangszustandes, so ist diese Geometrie 39.3 kcal/mol ungünstiger als **A63B**. **A66** ist in der Geometrie des Übergangszustandes hingegen lediglich 23.1 kcal/mol ungünstiger als **A66B** (vgl. Li-Carbenoide A.5.2, Fußnote 18). Die deutlichen Änderungen der Hybridisierungen und Geometrien der Carbenoide bzw. der carbenoiden Kohlenstofforbitale von **A67** und **A63** korreliert ausgezeichnet mit den wesentlich höheren Aktivierungsenergien bei der Cyclopropanierung.

Die prozentualen Änderungen der Metall-Kohlenstoffbindungen in [**A62•A45**]<sup>‡</sup> fallen vergleichsweise gering aus. Sie unterscheiden sich nur unwesentlich von denen in [**A29•A45**]<sup>‡</sup>. Ebenfalls nur geringe Unterschiede finden sich in den C-C-Bindungslängen

zwischen C<sup>1</sup> und den C-Atomen der Ethen-Doppelbindung (C<sup>4</sup> und C<sup>5</sup>). Das Ausmaß der unsymmetrischen Annäherung von C<sup>1</sup> an das  $\pi$ -Systems von Ethen hängt wie in [A29·A45]<sup>‡</sup> von der Bindungsstärke der C-X-Bindung ab. In den Fällen von [A67·A45]<sup>‡</sup> und [A63·A45]<sup>‡</sup> werden kürzere C<sup>1</sup>-C-Bindungen gefunden (Tabelle 23) als bei den übrigen Halogenen, was mit den größeren Bindungsenergien von C-OH und C-F sowie den wesentlich größeren Aktivierungsenergien dieser Übergangszustände korreliert.

Wie für die Übergangszustände der Li-Carbenoide [A29·A45]<sup>‡</sup> (vgl. Schema 10, Tabelle 13), sind auch für die Übergangszustände [A62·A45]<sup>‡</sup> Modellreaktionen berechnet worden. Jedoch zeigt sich, daß eine ähnlich "einfache" Betrachtung (Kompensation der C-X-Bindungsspaltung durch die Li-X-Bindungsknüpfung), in diesem Fall nicht treffend ist. Die Bindungssituation ist aufgrund der wesentlich kovalenteren C-Zn-Bindung in den XZn/X-Carbenoiden eine andere. Zum Erreichen der Übergangszustände sind beträchtliche größere geometrischen und elektronische Änderungen der Carbenoide **A62** verglichen mit **A29** notwendig.

### A.6.3. Dimere Zn-Carbenoide

Zu dimeren Strukturen der Zn-Carbenoide (vgl. Li-Carbenoide [A29]<sub>2</sub>, Kapitel A.5.4) sind bislang ebenso wie zum Reaktionsverlauf einer "eliminierenden Dimerisierung" (vgl. Li-Carbenoide [A29·A29]<sup>†</sup>, Kapitel A.5.3) keine quantenchemischen Berechnungen bekannt.

Erste eigene Berechnungen von XZn/X-Dimeren zeigen eine strukturelle Abhängigkeit von X, welche sich deutlich in der jeweiligen Dimerisierungsenergie von A62 niederschlägt.

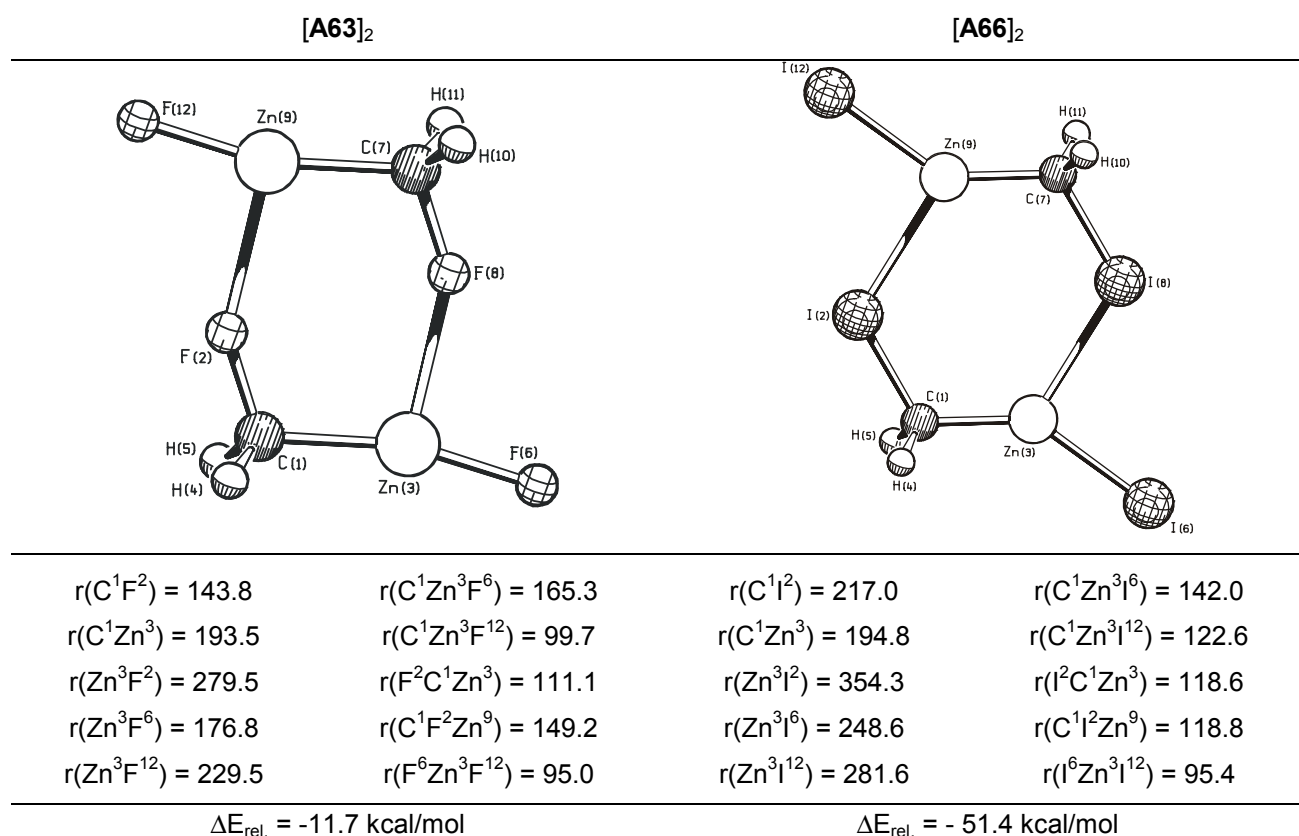


Abbildung 28 : Berechnete Strukturdaten der dimeren Zn-Carbenoide [A63]<sub>2</sub> und [A66]<sub>2</sub>. Bindungslängen in [pm], Bindungswinkel in [°], relative Energien  $\Delta E_{\text{rel.}}$  [kcal/mol] gegenüber zwei Monomeren [A63] bzw. [A66].

Das FZn/F-Carbenoid A63 scheint gegenüber dem Monomer A63 strukturell recht unflexibel. Es kommt im Dimer [A63]<sub>2</sub> zu vergleichsweise geringen geometrischen Änderungen. Anders ist es im IZn/I-Carbenoid A66; hier ist der im Monomer A66 lineare C<sup>1</sup>-Zn<sup>3</sup>-I<sup>6</sup>-Winkel im Dimer mit einem Wert von 142.0 ° deutlich verkleinert. Eine Koordination von Iod an ein zweites Monomer A66 wird so besser möglich. In beiden Dimeren [A63]<sub>2</sub> und [A66]<sub>2</sub> kommt es zur Bildung von Sechsringen mit überbrückenden Halogenatomen (derartige Strukturen wurden bei Li-Carbenoiden nicht gefunden, vgl. A.5.4). Beide weisen jeweils eine lange Zn-X-Bindung zu der zweiten monomeren Baueinheit und eine kurze, gegenüber dem Monomer

kaum veränderte, C-X-Bindung auf.<sup>27</sup> Interessant ist, daß alle Winkel im Sechsring von **[A66]<sub>2</sub>** annähernd gleich groß sind ( $r(C^1Zn^3I^{12}) = 122.6^\circ$ ,  $r(I^2C^1Zn^3) = 118.6^\circ$ ,  $r(C^1I^2Zn^9) = 118.8^\circ$ ), während sich in **[A63]<sub>2</sub>** deutliche Unterschiede zeigen ( $r(C^1Zn^3F^{12}) = 99.7^\circ$ ,  $r(F^2C^1Zn^3) = 111.1^\circ$ ,  $r(C^1F^2Zn^9) = 149.2^\circ$ ).

Die höhere Flexibilität der monomeren IZn/I-Carbenoide **A66** ermöglicht ein deutlich stabileres Dimer **[A66]<sub>2</sub>**. Verglichen mit dem dimeren FZn/F-Carbenoid **[A63]<sub>2</sub>** wird ein Unterschied von fast 40 kcal/mol gefunden ( $\Delta E_{\text{Dimer}} = -51.4$  kcal/mol und  $\Delta E_{\text{Dimer}} = -11.7$  kcal/mol). Aufgrund der vergleichsweise geringen Dimerisierungsenergie von **[A63]<sub>2</sub>** ist fraglich, ob in Lösung eine Dimerisierung überhaupt stattfindet oder ob eine Solvatation von monomerem **A63** energetisch günstiger ist.

---

<sup>27</sup> Ob es auch Zn/C-Dimere mit einem Zn-C-Zn-C-Vierring gibt (ähnlich wie diese bei den Li-Carbenoiden gefunden wurde), ist bisher nicht untersucht worden. Dies scheint jedoch für das Verständnis der "eliminierenden Dimerisierung" bei Zn-Carbenoiden wichtig.



## A.7. Berechnungen an weiteren Metallcarbenoiden

### A.7.1. Strukturen monomerer Natrium- und Magnesiumcarbenoide

Neben Li-Carbenoiden **A29A** und Zn-Carbenoiden **A62B** sind auch Na-Carbenoide<sup>[27]</sup> **A70** und Mg-Carbenoide **A71** berechnet worden. Diese sollen jedoch nicht ausführlich diskutiert werden, sondern lediglich kurz mit den bereits besprochenen Lithium- und Zinkcarbenoiden verglichen werden.

In Abbildung 29 sind die optimierten Geometrien und in Tabelle 26 die entsprechenden Strukturdaten gegeben.

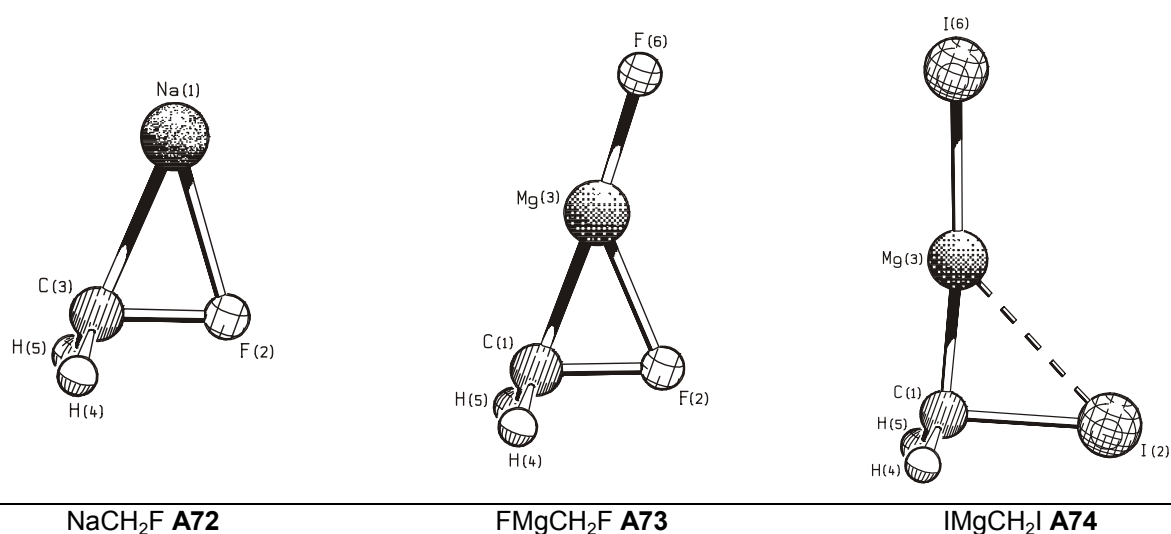


Abbildung 29 : Optimierte Geometrien der Carbenoide NaCH2F **A72**, FMgCH2F **A73** und IMgCH2I **A74**.

M/X / Nr.	C-M		C-X		M-X	
	r	Verl. [%] <sup>a)</sup>	r	Verl. [%] <sup>b)</sup>	r	Verl. [%] <sup>c)</sup>
<b>Na/F / A72</b>	228.5	-2.0	152.5	9.9	222.0	12.6
<b>FMg/F / A73</b>	206.8	-1.7	153.7	10.8	207.9	16.5
<b>IMg/I / A74</b>	208.5	-0.9	222.4	3.6	302.0	18.6

Tabelle 26 : Bindungslängen [pm] und Bindungsverlängerungen [%] der Carbenoide MCH2X **A72**, **A73** und **A74** im Vergleich zu den jeweiligen Bindungslängen von CH3-M, CH3-X und M-X.

a) im Vergleich zu NaCH3 198.2pm bzw. Mg(CH3)2 210.3pm; b) im Vergleich zu H3C-X (Tabelle 5) ;

c) im Vergleich zu NaF 197.2pm, MgF2 178.5pm, MgI2 254.7pm.

Das Na/F-Carbenoid **A72** liegt ganz analog zu den Li-Carbenoiden **A29A** in einer Metall-überbrückten Struktur (Typ A, vgl. Abbildung 7) vor und zeigt eine starke Aufweitung der C-F-Bindung (9.9 % gegenüber CH3F) und Na-X-Bindung (12.6 % gegenüber NaF) sowie eine

leichte Verkürzung der Na-C-Bindung (-2.0 % gegenüber NaCH<sub>3</sub>). Die Partiaalladungen und Hybridisierungen der Kohlenstofforbitale (C-X-Bindung bzw. C-Na-Bindung) (Tabelle 27) sind gegenüber denen des Li/F-Carbenoids **A30** kaum verändert (vgl. Tabelle 8).

Die Mg-Carbenoide **A71** haben einerseits eine überbrückte Struktur, zeigen damit strukturell also eine Ähnlichkeit zu **A29** und **A70**, andererseits ist der C<sup>1</sup>-M<sup>3</sup>-X<sup>6</sup>-Winkel annähernd linear, (wie bei den Zn-Carbenoiden **A62**). Der wesentlich elektropositivere Charakter von Magnesium verglichen mit Zink ist für die Überbrückung eine Erklärung. In den Mg-Carbenoiden **A71** kommt es im Gegensatz zu **A62** zu einer hauptsächlich ionischen Wechselwirkungen des Metalls mit den Substituenten. Dieser ionische Charakter von **A71** im Vergleich zu **A62** wird beispielsweise anhand der Partiaalladungen an Mg deutlich. Mit Werten von  $q(\text{Mg}) = 1.81$  in **A73** und  $q(\text{Mg}) = 1.62$  in **A74** trägt Mg eine deutlich positivere Ladung als das ebenfalls zweiwertige Zink in **A62** (Tabelle 21). Auch die Polarisierung der C-M-Bindung ist in **A71** deutlicher als in **A62**, und mit der der Alkalimetallcarbenoide **A29** und **A70** vergleichbar (Tabelle 21).

M/X	Hybridisierung $\sigma_{\text{C-M}}$				Hybridisierung $\sigma_{\text{C-X}}$				Ladungen			
	% C		% M		% C		% X		$q(\text{M})$	$q(\text{C})$	$q(\text{X}^2)$	$q(\text{X}^6)$
	% s	Bes. % p	% s	% p	% s	% p	% s	% p				
<b>Na/F</b>	<b>LP</b>		<b>LP*</b>		<b>19.3</b>		<b>80.7</b>					-
<b>A72</b>	35.2	64.8	92.0	7.5	12.5	86.8	27.6	72.4	0.92	-0.52	-0.60	-
<b>FMg/F</b>	<b>93.8</b>		<b>6.2</b>		<b>19.7</b>		<b>80.3</b>					
<b>A73</b>	26.8	73.2	88.9	9.8	14.8	84.5	25.6	74.4	1.81	-0.56	-0.58	-0.94
<b>IMg/I</b>	<b>LP</b>		<b>1.88</b>		<b>44.1</b>		<b>55.9</b>					
<b>A74</b>	31.4	68.5	-	-	11.0	88.7	11.5	88.1	1.62	-1.16	-0.07	-0.77

Tabelle 27 : NBO-Analyse der HF-Elektronendichte (MP2-Geometrien) : Polarisierung  $c$  (% C, % X, % M), Hybridisierung  $h$  (% s, % p) und Orbitalbesetzungen (Bes.) der CM- und CX-Bindungen, sowie NPA-Atomladungen ( $q(\text{C})$ ,  $q(\text{X}^2)$ ,  $q(\text{M})$ ,  $q(\text{X}^6)$ ) in MCH<sub>2</sub>X (M = Na, FMg, IMg)

Ähnlich wie bei den Zn-Carbenoiden ist die Struktur der Mg-Carbenoide in Abhängigkeit von X mit verschiedenen mesomeren Lewis-Schreibweisen korrelierbar (vgl. Abbildung 25). Während **A74** als ein IMg<sup>+</sup> Kation, <sup>-</sup>CH<sub>2</sub>X Anion (Grenzstruktur (A), Abbildung 25) zu sehen ist, handelt es sich bei **A73** um ein fast vollständig ionisches Molekül, welches am besten durch die Grenzstrukturen (C) und (D) (Abbildung 25) beschrieben wird.

### A.7.2. Die Cyclopropanierung von Ethen mit Na- und Mg-Carbenoiden

Für die Natrium- und Magnesiumcarbenoide ist kein vollständiges Reaktionsprofil der Cyclopropanierung berechnet worden. Die Übergangszustände  $[M/X \cdot \text{Ethen}]^\ddagger$  **C** sowie deren relative Energie gegenüber den Edukten **A** ( $MCH_2X$  **A1** und Ethen **A45**) befinden sich zusammen mit den relativen Energien der Produkte (MX und Cyclopropan **A36**) in Tabelle 28. Darüber hinaus sind die wichtigsten Strukturdaten der Übergangszustände in Tabelle 29 und Tabelle 30 gegeben; die Ergebnisse der NBO-Analyse (NPA-Ladungen und Hybridisierungen der Übergangszustände) sind in Tabelle 31 aufgelistet.

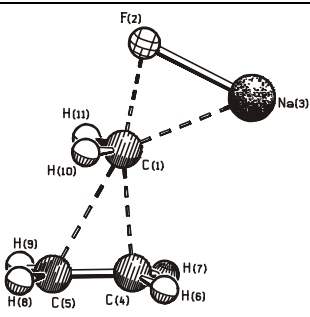
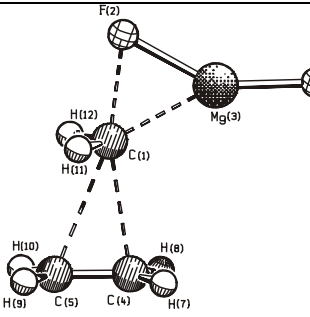
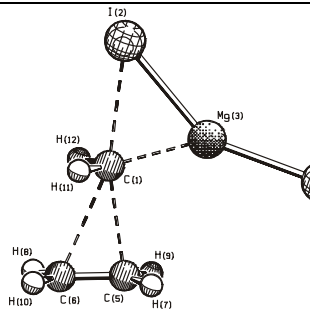
M/X	Na/F	FMg/F	IMg/I
$[M/X \cdot C_2H_4]^\ddagger$ <b>C</b>	 11.2	 4.8	 6.5
MX + C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> <b>E</b>	-62.6	-62.3	-51.6

Tabelle 28 : Relative Energien [kcal/mol] der Übergangszustände **C**  $[Na/F \cdot \text{Ethen}]^\ddagger$ ,  $[FMg/F \cdot \text{Ethen}]^\ddagger$ ,  $[IMg/I \cdot \text{Ethen}]^\ddagger$  und Produkte (MX und Cyclopropan) **E** im Vergleich zu den Edukten ( $MCH_2X$  und Ethen) **A**.

Anhand der relativen Energien der Produkte **E** wird deutlich, daß die Cyclopropanierung mit Na- und Mg-Carbenoiden weniger exotherm verläuft als mit Li-Carbenoiden. Im Vergleich zu Zn-Carbenoiden verläuft sie jedoch exothermer. Dies entspricht in etwa dem, was auch aufgrund der Carben-Bildungsenergien ( $\alpha$ -Eliminierung von MX aus  $MCH_2X$ ) der Carbenoide zu erwarten ist (Tabelle 14) und experimentell bekannt ist.

Der energetisch gegenüber dem Li/F-Carbenoid **A30** leicht ungünstigere Übergangszustand des Na/F-Carbenoids **A72** ( $\Delta E_a = 11.2$  kcal/mol gegenüber  $\Delta E_a = 7.4$  kcal/mol) ist aufgrund der geringeren Elektropositivität und dem größeren Ionenradius von Na gegenüber Li nicht erstaunlich. Na ist dadurch im Na/F-Carbenoid **A72** weniger gut in der Lage, die C-F-Bindung aufzuweiten als Li in **A30** (9.9 % gegenüber 12.3 %). Ähnlich ist dies auch im Übergangszustand  $[A72 \cdot A45]^\ddagger$ , verglichen mit  $[A30 \cdot A45]^\ddagger$ . Auch hier wird eine geringere Aufweitung der C-F-Bindung (22.0 % gegenüber 23.7 %, vgl. Tabelle 10 und Tabelle 29) berechnet. Die C-F-Bindung in  $[A72 \cdot A45]^\ddagger$  hat einen weniger ionischen Charakter. Darüber

hinaus ist der p-Anteil im C-Orbital dieser Bindung geringer (vgl. Tabelle 12 und Tabelle 31). Beides führt zu einer weniger starken Entfaltung von Carben-Charakter (NaF ist weniger stark dekomplexiert), wodurch der Angriff durch ein Nukleophil erschwert wird.

M/X	C-M		C-X		M-X		C1-C4	C1-C5
	r	Verl. / [%]	r	Verl. / [%]	r	Verl. / [%]	r <sup>a)</sup>	r <sup>a)</sup>
Na/F	237.3	3.9	186.0	22.0	206.1	-7.2	213.2	246.0
FMg/F	212.6	2.8	192.2	25.0	189.2	-9.0	241.0	257.7
IMg/I	213.2	2.3	266.6	19.9	270.0	-10.6	234.8	255.7

Tabelle 29 : Bindungslängen  $r_{C-M}$ ,  $r_{C-X}$ ,  $r_{M-X}$ ,  $r_{C1-C4}$ ,  $r_{C1-C5}$  [pm] und Bindungsverlängerungen [%] in den Übergangszuständen  $[Na/F \cdot Ethen]^{\ddagger}$ ,  $[FMg/F \cdot Ethen]^{\ddagger}$  und  $[IMg/I \cdot Ethen]^{\ddagger}$  im Vergleich zum jeweiligen  $MCH_2X$  Carbenoid (Tabelle 26). a) Cyclopropan  $r_{C-C} = 150.8$  pm

M/X	C-M		C-X		M-X	
	r	Verl. / [%]	r	Verl. / [%]	r	Verl. / [%]
Na/F	237.3	1.8	186.0	51.9	206.1	4.5
FMg/F	212.6	1.1	192.2	38.6	189.2	6.0
IMg/I	213.2	1.4	266.6	24.2	270.0	6.0

Tabelle 30 : Bindungslängen  $r_{C-M}$ ,  $r_{C-X}$ ,  $r_{M-X}$  [pm] und Bindungsverlängerungen [%] der Übergangszustände  $[Na/F \cdot Ethen]^{\ddagger}$ ,  $[FMg/F \cdot Ethen]^{\ddagger}$  und  $[IMg/I \cdot Ethen]^{\ddagger}$  im Vergleich zu  $M(CH_3)_x$  (Tabelle 26),  $CH_3X$  (Tabelle 5) und  $MX$  (Tabelle 26).

Unklar ist, weshalb die Übergangszustände beider Mg-Carbenoide sehr niedrige Aktivierungsenergien von lediglich  $\Delta E_a = 4.7$  kcal/mol  $[A73 \cdot A45]^{\ddagger}$  und  $\Delta E_a = 6.5$  kcal/mol  $[A74 \cdot A45]^{\ddagger}$  aufweisen. Da experimentell keine Vergleichsdaten für FMg/F-Carbenoide vorliegen, ist die Beurteilung von  $[A73 \cdot A45]^{\ddagger}$  schwer. Der Übergangszustand  $[A74 \cdot A45]^{\ddagger}$  liegt mit  $\Delta E_a = 6.5$  kcal/mol im Bereich dessen, was auch für das Li/I-Carbenoid  $[A33 \cdot A45]^{\ddagger}$  ( $\Delta E_a = 6.1$  kcal/mol) berechnet wurde. Nach experimentellen Erkenntnissen sind Li-Carbenoide jedoch im allgemeinen reaktiver als Mg-Carbenoide<sup>[76]</sup>, was durch die berechneten Daten nicht gestützt wird. Da bislang keinerlei Berechnungen zur Solvatation oder Dimerisierung von Mg-Carbenoiden existieren, ist eine Aussage, ob dadurch Reaktivitätsunterschiede erklärt werden können, nicht möglich jedoch denkbar.

	Ladungen im MCH <sub>2</sub> X Fragment				im H <sub>2</sub> C=CH <sub>2</sub> Fragment	
	q(C <sup>1</sup> )	q(X <sup>2</sup> )	q(M <sup>3</sup> )	q(X <sup>6</sup> )	q(C <sup>4</sup> )	q(C <sup>5</sup> )
<b>Na/F</b>	-0.45	-0.78	0.97	-	-0.31	-0.38
<b>FMg/F</b>	-0.51	-0.80	1.86	-0.95	-0.32	-0.33
<b>IMg/I</b>	-0.75	-0.55	1.61	-0.78	-0.33	-0.30

	Hybridisierungen im MCH <sub>2</sub> X Fragment								im H <sub>2</sub> C=CH <sub>2</sub> Fragment					
	σ <sub>C1-X2</sub>				σ <sub>C1-M</sub>				π <sub>C-C</sub>					
	C		X		C		Bes.		M		C		Bes.	
% s	% p	% s	% p	% s	% p	% s	% p	% s	% p	% s	% p	% s	% p	
<b>Na/F</b>	<b>10.7</b>	<b>89.3</b>	<b>LP</b>	<b>1.84</b>	<b>LP*</b>	<b>0.03</b>	<b>48.2</b>	<b>1.85</b>	<b>51.8</b>	<b>48.2</b>	<b>1.85</b>	<b>51.8</b>	<b>48.2</b>	<b>1.85</b>
	2.2	97.6	23.7	76.3	43.1	56.9	96.9	2.2	5.8	94.0	2.0	97.9	5.8	94.0

	σ <sub>C1-X2</sub>				LP an C1		LP* an M		LP an X		π <sub>C-C</sub>				
	LP*	0.29	LP	1.83	LP	1.91	LP*	0.12	LP	1.95	49.8	1.88	50.2	49.8	1.88
	0.0	99.9	22.1	77.9	41.4	58.5	98.9	0.7	30.5	69.5	1.8	98.0	1.3	98.5	1.8
<b>FMg/F</b>	<b>17.9</b>	<b>(0.17)*</b>	<b>82.1</b>	<b>LP</b>	<b>1.91</b>	<b>LP*</b>	<b>0.32</b>	<b>LP</b>	<b>1.91</b>	<b>50.5</b>	<b>1.84</b>	<b>49.5</b>	<b>50.5</b>	<b>1.84</b>	<b>49.5</b>
	0.0	99.9	12.5	87.3	41.5	58.5	97.7	0.0	5.4	94.4	2.2	97.6	1.2	98.6	2.2

Tabelle 31 : NBO-Analyse der HF-Elektronendichte (MP2-Geometrien) : Polarisierung  $c$  (% C, % X, % M) Hybridisierung  $h$  (% s, % p) und Orbitalbesetzungen (Bes.) der C-X-, C-M-, M-X- und C=C-Bindungen, sowie NPA-Atomladungen ( $q(C1)$ ,  $q(X2)$ ,  $q(M3)$ ,  $q(X6)$ ,  $q(C4)$ ,  $q(C5)$ ) der Übergangszustände [Na/F•Ethen]<sup>‡</sup>, [FMg/F•Ethen]<sup>‡</sup> und [IMg/I•Ethen]<sup>‡</sup>. <sup>a)</sup> Besetzung des  $\sigma^*_{C-I}$ -Orbitals.

## A.8. Zusammenfassung und Ausblick

In diesem Teil der vorliegenden Arbeit sind Berechnungen zur Struktur und Reaktivität von Carbenoiden durchgeführt worden. Das Gleichgewicht zwischen geschlossenen (**A54**) und offenen (**A55**) metallierten (M = Li, ZnCl) Oxazolen ist mit quantenchemischen Methoden untersucht worden. Es konnte gezeigt werden, daß der höhere s-Charakter der C-Li-Bindung, und als Folge davon die größere Schwächung der C-O-Bindung bei **A54**-Li, zu einer Öffnung zu **A55**-Li führt. Im Falle von Zink ist **A54**-ZnCl gegenüber **A55**-ZnCl das stabilere Isomer, da die C-Zn-Bindung eher kovalenten Charakter hat (vgl. A.4).

Die Reaktion von M/X-Carbenoiden **A1** mit Ethen **A45** zu Cyclopropan **A36** und MX ist für verschiedene X (X = F, Cl, Br, I, OH) und M (M = Li, Na, XZn, XMg) untersucht worden (vgl. A.5.2, A.6.2, A.7.2). Bei den Li/X-Carbenoiden **A29** zeigt sich, daß die Reaktivität maßgeblich von der Schwächung der C-X-Bindung durch die C-Li-Bindung abhängt (vgl. A.5.2). Die C-F-Bindung in **A30** ist davon stärker betroffen als die C-I-Bindung in **A32**. Im Übergangszustand [**A29**·**A45**]<sup>‡</sup> ist Li-X stark von der Methylengruppe (welche dadurch Carben-Charakter erhält) dekomplexiert: die C-X-Bindungsspaltung wird letztlich durch die Li-X-Bindungsbildung kompensiert. Dies führt bei den Halogenen X = Hal zu annähernd gleichen Aktivierungsenergien für die Reaktionen von **A29** mit **A45**. Im Falle von **A33**, X = OH, ist zur Spaltung der starken C-OH-Bindung eine stärkere Beteiligung des Nucleophils **A45** notwendig, da die Li-OH-Bindungsbildung die C-OH-Spaltung weniger gut kompensiert. Dies führt zu einer höheren Aktivierungsenergie.

Im Kontrast zu den Li/X-Carbenoiden **A29** kommt es in den Zn-Carbenoiden **A62** zu nahezu keiner Verlängerung der C-X-Bindungen (A.6.1). Dies führt zu insgesamt höheren Aktivierungsenergien, was mit experimentellen Befunden in Einklang steht. Durch die Berechnungen konnte weiterhin gezeigt werden, daß ein FZn/F-Carbenoid **A63** eine wesentlich höhere Aktivierungsenergie hat als das entsprechende IZn/I-Carbenoid **A66** (vgl. A.6.2). Dies konnte auf die unterschiedlich ausgeprägte Schwächung der C-X-Bindung zurückgeführt werden und macht die Verwendung von **A66** in Cyclopropanierungsreaktionen plausibel.

Neben der Cyclopropanierungsreaktion ist bei den Li/X-Carbenoiden **A29** die "eliminierende Dimerisierung" untersucht worden (vgl. A.5.3). Erstmals konnte ein plausibler Reaktionsverlauf für die Reaktion von zwei Carbenoiden **A29** (eines als Nucleophil das andere als Elektrophil) zu den Produkten **A45** und 2 LiX berechnet werden. Die für X = F, Cl, Br und I berechneten Aktivierungsenergien der Übergangszustände [**A29**·**A29**]<sup>‡</sup> zeigen, daß die Reaktion von 2 **A32** zu **A45** und 2 LiI leichter abläuft als die von 2 **A30**. Dies steht im

Widerspruch zu experimentellen Erkenntnissen, da diesen zufolge die "eliminierende Dimerisierung" der Grund ist weshalb bislang nie ein  $\text{LiCH}_2\text{F}$  Carbenoid nachgewiesen werden konnte. Weitere Untersuchungen zur Abhängigkeit der "eliminierende Dimerisierung" von X sind notwendig um hierfür eine plausible Erklärung zu finden.

Auch zur Solvataion von Li/X-Carbenoiden **A29** sind Studien durchgeführt worden (vgl. A.5.5). Auch hier zeigt sich eine Abhängigkeit von X (X = Hal), welche die Reaktivität und Stabilität der Carbenoiden **A29** beeinflusst. Durch die Solvataion wird die Lewis-Acidität von Li herabgesetzt und dadurch die Li-X-Bindung sowie der Li-C-X-Winkel aufgeweitet. Es kommt zu Bildung von "offen" Carbenoid-Strukturen (vgl. Kristallstrukturen A.1.1.2), in welchen das Metall die C-X-Bindung weniger gut überbrückt. Damit wird die Metall vermittelte Aktivierung ("metal assisted ionization") dieser Bindung und somit letztlich die Elektrophilie der Carbenoide gesenkt. Abhängigkeiten der Reaktivität von **A29** in unterschiedlichen Lösungsmitteln bestätigen diese Annahme.

## A.9. Anhang

## A.9.1. Zusätzliche Tabellen und Abbildungen

zu A.4 : Geometrien der Übergangszustände (ÜZ1 und ÜZ2) der ringöffnenden  $\alpha$ -Eliminierung und des Minimums **A54'**-Li.

ÜZ1		ÜZ2	
$r(\text{C}^2\text{O}^3) = 146.4$	$r(\text{N}^2\text{C}^5) = 140.3$	$r(\text{C}^2\text{O}^3) = 161.4$	$r(\text{N}^1\text{C}^5) = 130.4$
$r(\text{C}^2\text{N}^1) = 133.4$	$r(\text{C}^3\text{C}^4) = 136.2$	$r(\text{C}^2\text{N}^1) = 130.4$	$r(\text{C}^4\text{C}^5) = 136.6$
$r(\text{C}^2\text{Li}^6) = 202.3$	$r(\text{C}^4\text{O}^3) = 136.5$	$r(\text{C}^2\text{Li}^6) = 202.9$	$r(\text{C}^4\text{O}^3) = 135.3$
$r(\text{O}^3\text{Li}^6) = 234.8$	$a(\text{N}^1\text{C}^2\text{O}^3) = 105.5^\circ$	$r(\text{O}^3\text{Li}^6) = 197.4$	$a(\text{N}^1\text{C}^2\text{O}^3) = 102.5^\circ$
E = -252.97183 a. u.		E = -252.97267 a. u.	
A54'-Li			
$r(\text{C}^2\text{O}^3) = 154.1$	$r(\text{N}^1\text{C}^5) = 140.0$	$r(\text{C}^2\text{N}^1) = 131.8$	$r(\text{C}^4\text{C}^5) = 136.5$
$r(\text{C}^2\text{Li}^6) = 202.5$	$r(\text{C}^4\text{O}^3) = 136.2$	$r(\text{O}^3\text{Li}^6) = 201.5$	$a(\text{N}^1\text{C}^2\text{O}^3) = 103.9^\circ$
E = -252.97272 a. u.			

Abbildung 30 : Berechnete Strukturdaten (B3LYP/6-31+G(d)// 6-31+G(d)) der Übergangszustände ÜZ1 und ÜZ2 sowie des Minimums **A54'**-Li. Bindungslängen in [pm], Bindungswinkel in [°], absolute Energien E in Hartree.



zu A.5.2 : Verfolgung der intrinsischen Reaktionskoordinate des Übergangszustandes  $[A30 \cdot A45]^{\ddagger}$  der Cyclopropanierung.

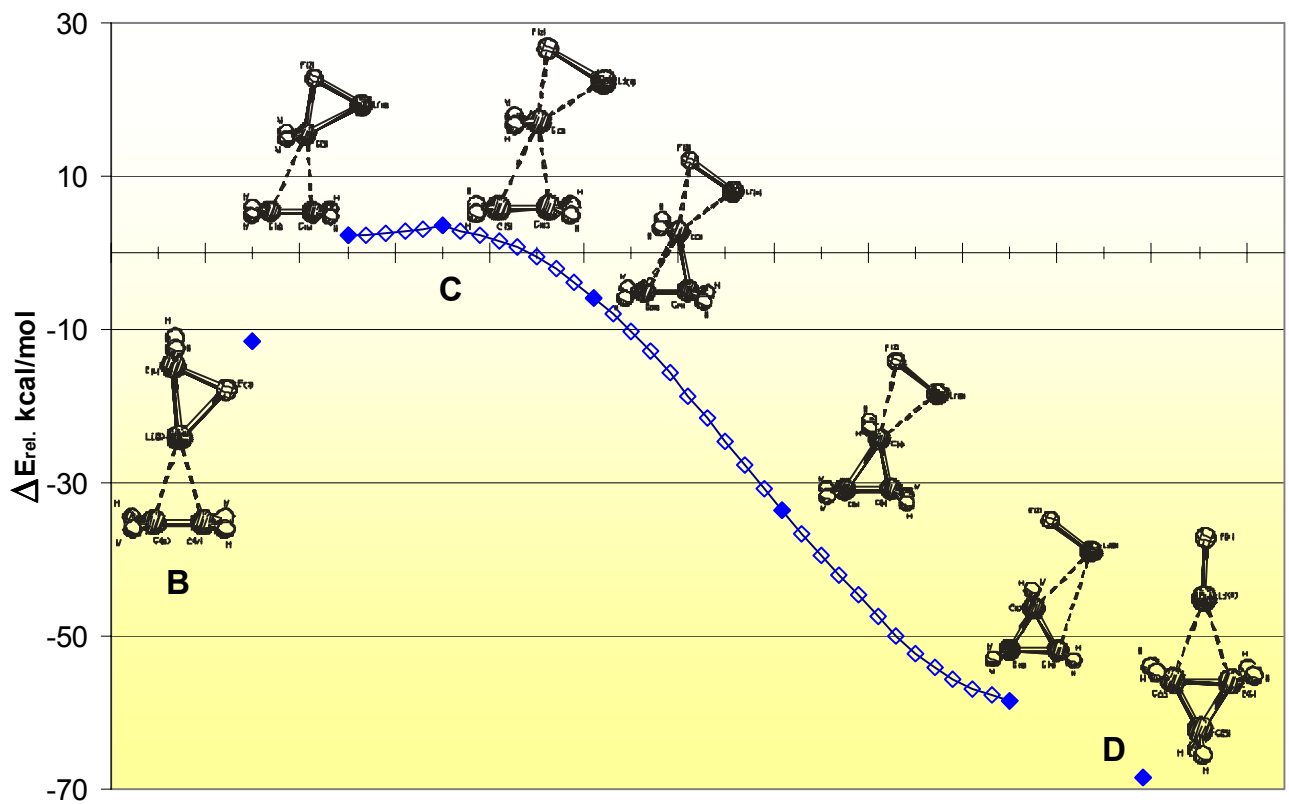


Abbildung 31 : Berechnungen (IRC-Verfolgung - MP2/3-21+G(d)//3-21+G(d)) zur Validierung des Übergangszustandes  $[A30 \cdot A45]^{\ddagger}$  C in Bezug auf die Minima  $[A30 \cdot A45]$  B und  $[A36 \cdot A61]$  D. Zum besseren Verständnis des Verlaufs der Cyclopropanierungsreaktion sind einige der Geometrien (ausgefüllte Datenpunkte) verbildlich.

## zu A.5.4 : Doppelte LiX-Addukte an Ethen

Li/X-Addukt [ <b>A45</b> •2LiX] <b>G</b>				
<b>X</b>	<b>r<sub>C1-X2</sub></b>	<b>r<sub>X2-Li3</sub></b>	<b>r<sub>C1-Li3</sub></b>	<b>r<sub>C1-Li8</sub></b>
<b>F</b>	295.3	160.8	242.0	258.2
<b>Cl</b>	335.6	205.0	243.9	254.6
<b>Br</b>	351.3	220.1	244.2	253.2
<b>I</b>	373.6	242.6	244.8	251.5
<b>OH</b>	313.2	161.6	241.3	257.0

<b>X</b>	<b>r<sub>C1-C6</sub></b>	<b>a<sub>C1-X2-Li3</sub></b>	<b>a<sub>C1-Li3-C6</sub></b>	<b>a<sub>C1-Li3-X2</sub></b>
<b>F</b>	135.0	55.0	31.0	92.1
<b>Cl</b>	135.2	46.2	31.4	96.4
<b>Br</b>	135.3	43.5	31.5	98.2
<b>I</b>	135.4	40.2	31.6	100.1
<b>OH</b>	135.0	49.3	31.2	100.2

Tabelle 32 : Berechnete (MP2/6-311++G(d,p)//6-311++G(d,p)) Li/X-Addukte an Ethen [**A45**•2LiX], Bindungslängen in [pm], Bindungswinkel in [°]

zu A.5.5 : Solvatation von Li/X-Carbenoiden **A29** durch Oxiran.

	<b>k = 0</b>	<b>k = 1</b>	<b>%</b>	<b>k = 2</b>	<b>%</b>	<b>k = 3</b>	<b>%</b>
<b>Li/F</b>							
E <sub>rel.</sub>	0.0	-18.5 (18.5)		-38.0 (19.5)		-47.4 (9.4)	
r(LiX)	178.5	181.3	1.6	187.4	5.0	211.6	18.5
r(LiC)	192.4	195.2	1.5	200.3	4.1	203.6	5.8
r(CX)	155.8	155.1	-0.4	154.2	-1.0	153.2	-1.7
a(LiCX)	60.6	61.1	0.8	62.2	2.6	71.2	17.5
<b>Li/Cl</b>							
E <sub>rel.</sub>	0.0	-19.5 (19.5)		-39.4 (19.9)		-	-
r(LiX)	219.7	222.4	1.2	238.2	8.4	-	-
r(LiC)	194.7	197.3	1.3	200.5	3.0	-	-
r(CX)	190.0	190.7	0.4	189.7	-0.2	-	-
a(LiCX)	69.6	70.0	0.6	75.2	8.0	-	-
<b>Li/Br</b>							
E <sub>rel.</sub>	0.0	-19.4 (19.4)		-39.5 (20.1)		-	-
r(LiX)	237.9	242.3	1.8	264.1	11.0	-	-
r(LiC)	196.0	198.6	1.3	201.9	3.0	-	-
r(CX)	206.7	206.9	0.1	206.1	-0.3	-	-
a(LiCX)	72.4	73.4	1.4	80.7	11.5	-	-
<b>Li/I</b>							
E <sub>rel.</sub>	0.0	-20.0 (20.0)		-40.5 (20.5)		-48.2 (7.7)	
r(LiX)	262.0	273.8	4.5	293.0	11.8	307.0	17.2
r(LiC)	196.7	199.0	1.2	202.3	2.8	206.1	4.8
r(CX)	226.7	226.4	-0.1	225.6	-0.5	227.0	0.1
a(LiCX)	76.1	79.9	5.0	86.3	13.4	90.2	18.5

Tabelle 33 : Strukturelle und prozentuale Veränderungen (%) ausgewählter Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°] (r(LiX), r(LiC), r(CX), a(LiCX)) sowie relative Solvatationsenergien E<sub>rel.</sub> (vgl. Gleichung 1) der Li/X-Carbenoide bei Solvatation mit k = 0 - 3 Oxiran-Molekülen. Werte in Klammern = relativer Energiegewinn durch ein weiteres Oxiranmolekül. Berechnungen auf MP2-Niveau, Basissätze und Pseudopotentiale s. A.3.1.

zu A.5.5 : Solvatation von Li/X-Carbenoiden **A29** durch Wasser.

	<b>S = 0</b>		<b>S = 1</b>		<b>%</b>		<b>S = 2</b>		<b>%</b>		<b>S = 3</b>		<b>%</b>	
<b>Li/F</b>														
$E_{rel.}$	0.0		-19.0				-34.2							
r(LiX)	178.5	(174.4)	181.0	(178.0)	1.4	(2.1)	197.7	(190.6)	10.8	(9.3)	(251.2)	(44.0)		
r(LiC)	192.4	(192.9)	194.8	(195.7)	1.2	(1.5)	199.6	(200.8)	3.7	(4.1)	(211.7)	(9.7)		
r(CX)	155.8	(157.4)	155.2	(156.2)	-0.4	(-0.8)	155.5	(157)	-0.2	(-0.3)	(153.7)	(-2.4)		
a(LiCX)	60.6	(58.7)	61.0	(59.5)	0.7	(1.4)	66.3	(63.0)	9.4	(7.3)	(85.3)	(45.3)		
<b>Li/Cl</b>														
$E_{rel.}$	0.0		-19.8				-35.3							
r(LiX)	219.7	(220.9)	222.1	(227.5)	1.1	(3.0)	241.2	(246.8)	9.8	(11.7)	(296.1)	(34.0)		
r(LiC)	194.7	(196.1)	197.1	(198.9)	1.2	(1.4)	200.5	(203.4)	3.0	(3.7)	(199.5)	(1.7)		
r(CX)	190.0	(204.2)	190.1	(203.2)	0.1	(-0.5)	190.0	(203.4)	0.0	(-0.4)	(211.6)	(3.6)		
a(LiCX)	69.6	(66.9)	70.0	(68.9)	0.6	(3.0)	76.2	(74.7)	9.5	(11.7)	(92.1)	(37.7)		
<b>Li/Br</b>														
$E_{rel.}$	0.0		-19.7				-35.7							
r(LiX)	237.9	(236.5)	242.6	(243.6)	2.0	(3.0)	299.4	(282.5)	25.9	(19.5)	(310.9)	(31.5)		
r(LiC)	196.0	(197.2)	198.4	(200)	1.2	(1.4)	204.6	(204.8)	4.4	(3.9)	(212.2)	(7.6)		
r(CX)	206.7	(221.6)	206.7	(221.2)	0.0	(-0.2)	205.6	(219.5)	-0.5	(-0.9)	(217.3)	(-1.9)		
a(LiCX)	72.4	(68.5)	73.6	(70.5)	1.7	(2.9)	93.7	(83.4)	29.4	(21.8)	(92.7)	(35.3)		
<b>Li/I</b>														
$E_{rel.}$	0.0		-20.0				-36.6							
r(LiX)	262.0	(260.6)	268.9	(269.8)	2.6	(3.5)	317.4	(307.3)	21.1	(17.9)	(331.8)	(27.3)		
r(LiC)	196.7	(198.1)	199.0	(200.8)	1.2	(1.4)	204.2	(205.5)	3.8	(3.7)	(212.5)	(7.3)		
r(CX)	226.7	(244.0)	226.6	(243.7)	0.0	(-0.1)	225.3	(241.9)	-0.6	(-0.9)	(240.1)	(-1.6)		
A(LiCX)	76.1	(71.4)	78.1	(74.0)	2.6	(3.6)	95.2	(86.3)	25.1	(20.9)	(94.1)	(31.8)		

Tabelle 34 : Strukturelle und prozentuale Veränderungen (%) ausgewählter Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°](r(LiX), r(LiC), r(CX), a(LiCX)) sowie relative Solvatationsenergien  $E_{rel.}$  (vgl. Gleichung 1) der Li/X-Carbenoide bei Solvatation mit  $k = 0 - 3$  Wasser-Molekülen. Werte in Klammern sind auf HF-Niveau berechnet worden, die übrigen Daten auf MP2-Niveau, Basissätze und Pseudopotentiale s. A.3.1.

**A.9.2. Berechnete xyz-Geometrien und Energien der wichtigsten Moleküle**
**Carbenoide MCH<sub>2</sub>X**

 LiCH<sub>2</sub>F **A30**, E(MP2) = -146.34343

F	0.000000	0.761564	0.000000
C	0.389195	-0.746543	0.000000
Li	-1.469162	-0.249883	0.000000
H	1.036157	-0.812582	0.880299
H	1.036157	-0.812582	-0.880299

 LiCH<sub>2</sub>Cl **A10**, E(MP2) = -61.58501

Cl	0.000000	0.718666	0.000000
C	0.410710	-1.167854	0.000000
Li	-1.524719	-0.897943	0.000000
H	1.054947	-1.258186	0.880280
H	1.054947	-1.258186	-0.880280

 LiCH<sub>2</sub>Br **A31**, E(MP2) = -59.93530

Br	0.000000	0.475019	0.000000
C	0.413633	-1.550892	0.000000
Li	-1.534053	-1.343663	0.000000
H	1.060182	-1.644657	0.879200
H	1.060182	-1.644657	-0.879200

 LiCH<sub>2</sub>I **A32**, E(MP2) = -57.95574

I	0.000000	0.380808	0.000000
C	0.417680	-1.847891	0.000000
Li	-1.545938	-1.735028	0.000000
H	1.065866	-1.945196	0.878813
H	1.065866	-1.945196	-0.878813

 LiCH<sub>2</sub>OH **A33**, E(MP2) = -122.34165

C	-0.817397	0.148125	-0.000016
O	0.603960	-0.394968	-0.000112
H	0.642720	-1.352625	0.000582
Li	0.686671	1.377054	0.000075
H	-1.315118	-0.253876	-0.889764
H	-1.314917	-0.253667	0.889948

 FZnCH<sub>2</sub>F **A63**, E(MP2) = -464.93812

C	-0.866429	-1.279460	0.000000
Zn	0.000000	0.436051	0.000000
H	-1.491335	-1.425269	0.884100
H	-1.491335	-1.425269	-0.884100
F	0.114113	-2.289604	0.000000
F	0.794914	2.005800	0.000000

 ClZnCH<sub>2</sub>Cl **A64**, E(MP2) = -295.42063

C	-1.508050	-0.675123	0.000000
Zn	0.000000	0.511512	0.000000
H	-2.134717	-0.566610	0.885083
H	-2.134717	-0.566610	-0.885083
Cl	-0.884105	-2.380861	0.000000
Cl	1.667501	1.783131	0.000000

 BrZnCH<sub>2</sub>Br **A65**, E(MP2) = -292.12100

C	-1.782779	-0.055849	0.000000
Zn	0.000000	0.655300	0.000000
H	-2.355750	0.214163	0.886756
H	-2.355750	0.214163	-0.886756
Br	-1.643192	-2.014693	0.000000
Br	2.083425	1.450343	0.000000

 IZnCH<sub>2</sub>I **A66**, E(MP2) = -288.16095

C	-1.879232	0.391984	0.000000
Zn	0.000000	0.786759	0.000000
H	-2.402017	0.743267	0.889502
H	-2.402017	0.743267	-0.889502
I	-2.082965	-1.775314	0.000000
I	2.386350	1.257555	0.000000

 HOZnCH<sub>2</sub>OH **A67**, E(MP2) = -416.92382

C	-1.357343	0.569436	0.013336
Zn	0.510245	0.131782	0.008410
O	2.264284	-0.171438	-0.049834
O	-2.062810	-0.686370	-0.018196
H	-1.611111	1.185476	-0.858144
H	-1.618603	1.144777	0.909917
H	2.560501	-1.030048	0.260435
H	-3.003436	-0.489996	-0.016182

 NaCH<sub>2</sub>F **A72**, E(MP2) = -300.84501

Na	-0.928738	-0.952426	0.000000
F	0.000000	1.064362	0.000000
C	1.129475	0.039502	0.000000
H	1.719632	0.330208	0.877414
H	1.719632	0.330208	-0.877414

 MgCH<sub>2</sub>F **A73**, E(MP2) = -438.41287

C	-1.260205	-1.132331	0.000000
Mg	0.000000	0.507389	0.000000
F	0.216362	-1.560025	0.000000
H	-1.672713	-1.614328	0.886544
H	-1.672713	-1.614328	-0.886544
F	0.995488	1.997133	0.000000

 MgCH<sub>2</sub>I **A74**, E(MP2) = -261.62145

C	-2.077424	1.005228	0.000000
I	-2.224893	-1.213375	0.000000
Mg	0.000000	0.827938	0.000000
I	2.559446	0.862651	0.000000
H	-2.633383	1.310893	0.887940
H	-2.633383	1.310893	-0.887940

Übergangszustände  $[M/X-C_2H_4]^{\ddagger}$  der CyclopropanierungÜbergangszustand **[A30-A45]<sup>‡</sup>**, E(MP2) = -224.71563

C	1.674770	0.726086	0.000000
C	2.027300	-0.581769	0.000004
H	1.615032	1.289436	0.923605
H	2.169484	-1.126829	-0.926744
H	1.615031	1.289430	-0.923609
H	2.169485	-1.126823	0.926755
C	-0.423636	-0.098200	0.000006
H	-0.299725	-0.723246	0.888454
H	-0.299725	-0.723269	-0.888427
Li	-1.869272	1.279622	-0.000021
F	-2.336930	-0.332697	-0.000003

Übergangszustand **[A10-A45]<sup>‡</sup>**, E(MP2) = -139.95797

C	1.621614	0.698235	0.000192
C	1.965607	-0.611531	-0.000187
H	1.567743	1.260377	0.925267
H	2.100453	-1.157968	-0.927345
H	1.567893	1.260999	-0.924510
H	2.100325	-1.158538	0.926652
C	-0.506423	-0.114830	0.000089
H	-0.379202	-0.744735	0.886429
H	-0.378984	-0.745878	-0.885402
Li	-1.774160	1.440160	-0.000833
Cl	-2.820077	-0.409426	0.000120

Übergangszustand **[A31-A45]<sup>‡</sup>**, E(MP2) = -138.30882

C	1.642004	0.685835	0.000025
C	1.987311	-0.624274	0.000033
H	1.594145	1.248606	0.925150
H	2.119507	-1.171426	-0.927120
H	1.594163	1.248602	-0.925103
H	2.119490	-1.171420	0.927191
C	-0.484760	-0.112107	0.000002
H	-0.360623	-0.744871	0.885366
H	-0.360593	-0.744859	-0.885367
Li	-1.683519	1.498705	0.000002
Br	-2.931837	-0.408210	-0.000069

Übergangszustand **[A32-A45]<sup>‡</sup>**, E(MP2) = -136.32993

C	1.677329	0.667147	0.000036
C	2.020365	-0.644232	0.000032
H	1.638079	1.230244	0.925547
H	2.147380	-1.192357	-0.927330
H	1.638117	1.230259	-0.925467
H	2.147343	-1.192372	0.927391
C	-0.455300	-0.105180	-0.000007
H	-0.336583	-0.741289	0.884534
H	-0.336558	-0.741298	-0.884538
Li	1.556632	1.576161	-0.000035
I	-3.097463	-0.404011	-0.000057

Übergangszustand **[A33-A45]<sup>‡</sup>**, E(MP2) = -200.69505

C	0.353809	-0.154170	0.000260
O	2.288350	-0.242678	0.001979
Li	1.724117	1.335324	-0.001089
C	-1.491067	0.716771	-0.000670
C	-2.049825	-0.536652	0.000370
H	-1.459101	1.291042	-0.919959
H	-2.240971	-1.064023	0.928495
H	-1.459131	1.292602	0.917635
H	-2.240881	-1.065576	-0.926895
H	0.228445	-0.761609	-0.898909
H	0.228252	-0.760907	0.899799
H	2.586734	-1.151769	-0.012498

Übergangszustand **[A63-A45]<sup>‡</sup>**, E(MP2) = -543.27117

C	-0.652752	-0.844602	0.000000
Zn	0.000000	0.985479	0.000000
F	1.035478	2.427799	0.000000
F	-1.950471	0.616733	0.000000
C	1.316158	-1.939219	0.000000
C	0.449921	-2.981648	0.000000
H	1.736181	-1.560240	0.924941
H	1.736181	-1.560240	-0.924941
H	0.101176	-3.423409	-0.927198
H	0.101176	-3.423409	0.927198
H	-1.059872	-1.275126	-0.908866
H	-1.059872	-1.275126	0.908866

Übergangszustand **[A64-A45]<sup>‡</sup>**, E(MP2) = -373.77048

C	0.325067	-2.962214	0.000000
C	-0.774781	-0.728158	0.000000
C	1.200649	-1.929472	0.000000
Zn	0.000000	1.063040	0.000000
Cl	-2.325535	1.042334	0.000000
Cl	1.568962	2.481501	0.000000
H	1.619595	-1.547951	0.924776
H	1.619595	-1.547951	-0.924776
H	-0.033166	-3.396604	-0.927473
H	-0.033166	-3.396604	0.927473
H	-1.191228	-1.159739	-0.906699
H	-1.191228	-1.159739	0.906699

Übergangszustand **[A65-A45]<sup>‡</sup>**, E(MP2) = -370.47429

C	-0.786806	-0.740824	0.000000
zn	0.000000	1.048021	0.000000
Br	1.728882	2.485702	0.000000
Br	-2.455168	1.115296	0.000000
C	1.185527	-1.931131	0.000000
C	0.325797	-2.977895	0.000000
H	1.601411	-1.545578	0.924542
H	1.601411	-1.545578	-0.924542
H	-0.028992	-3.414943	-0.927635
H	-0.028992	-3.414943	0.927635
H	-1.203971	-1.173632	-0.906506
H	-1.203971	-1.173632	0.906506

Übergangszustand **[A66-A45]<sup>‡</sup>**, E(MP2) = -366.51780

C	-0.797194	-0.758122	0.000000
Zn	0.000000	1.028632	0.000000
I	-2.649821	1.209831	0.000000
I	1.954216	2.505488	0.000000
C	1.167090	-1.939553	0.000000
C	0.327981	-3.003978	0.000000
H	1.579563	-1.549272	0.924185
H	1.579563	-1.549272	-0.924185
H	-0.022043	-3.444647	-0.927861
H	-0.022043	-3.444647	0.927861
H	-1.216536	-1.191055	-0.906507
H	-1.216536	-1.191055	0.906507

Übergangszustand [A67-A45] <sup>‡</sup> , E(MP2) = -495.23571							
C	-0.742039	-0.866177	0.000000				
Zn	0.000000	0.998954	0.000000				
O	-1.903112	0.755549	0.000000				
O	1.415734	2.123502	0.000000				
C	1.178323	-1.910978	0.000000				
C	0.341886	-2.981524	0.000000				
H	1.600597	-1.530297	0.922982				
H	1.600597	-1.530297	-0.922982				
H	0.004765	-3.431622	-0.927258				
H	0.004765	-3.431622	0.927258				
H	-1.158301	-1.290183	-0.909196				
H	-1.158301	-1.290183	0.909196				
H	-2.832786	0.993328	0.000000				
H	1.168663	3.051464	0.000000				
Übergangszustand [A72-A45] <sup>‡</sup> , E(MP2) = -379.21108							
C	-0.058443	-0.444623	-0.000077				
Na	1.858439	0.954432	-0.000543				
F	1.682367	-1.098577	0.000321				
C	-1.774861	0.820756	0.000950				
C	-2.515151	-0.325912	-0.000832				
H	-1.616502	1.371323	-0.919244				
H	-2.798509	-0.813275	0.925430				
H	-1.616267	1.367948	0.923141				
H	-2.798744	-0.810230	-0.928630				
H	-0.332468	-1.015750	-0.891008				
H	-0.330909	-1.012899	0.893153				
Übergangszustand [A73-A45] <sup>‡</sup> , E(MP2) = -516.78923				Übergangszustand [A74-A45] <sup>‡</sup> , E(MP2) = -339.99501			
C	-0.637908	0.718522	0.005836	C	1.513789	-1.340868	0.000000
Mg	1.350306	-0.032948	-0.001435	I	-0.945913	-2.368089	0.000000
F	0.941069	1.813767	0.007200	Mg	0.000000	0.160388	0.000000
C	-2.160295	-1.149777	0.036228	I	-0.416332	2.697530	0.000000
C	-3.061680	-0.148671	-0.034453	C	3.364033	0.104985	0.000000
H	-1.846360	-1.557864	0.990607	C	4.055278	-1.058160	0.000000
H	-3.422262	0.218678	-0.989478	H	3.147406	0.629063	0.924854
H	-1.799347	-1.647038	-0.857154	H	4.341851	-1.542878	-0.927529
H	-3.469161	0.307970	0.861331	H	3.147406	0.629063	-0.924854
H	-1.066238	1.182548	0.894873	H	4.341851	-1.542878	0.927529
H	-1.064405	1.181085	-0.885246	H	1.810944	-1.896566	0.892746
F	2.572642	-1.348261	-0.012019	H	1.810944	-1.896566	-0.892746
<b>π-Komplexe [M/X-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>] der Cyclopropanierung</b>							
π-Komplex [A30-A45], E(MP2) = -224.74399				π-Komplex [A10-A45], E(MP2) = -139.98659			
C	-1.299165	1.798111	0.000000	C	-1.183964	1.955162	0.000000
F	-1.797273	0.328527	0.000000	Cl	-2.237399	0.341801	0.000000
Li	0.000000	0.365261	0.000000	Li	0.000000	0.388935	0.000000
H	-1.806031	2.209167	0.879807	H	-1.573868	2.477527	0.880146
H	-1.806031	2.209167	-0.879807	H	-1.573868	2.477527	-0.880146
C	2.177631	-0.708117	0.000000	C	2.101312	-0.796510	0.000000
C	1.266143	-1.695467	0.000000	C	1.133848	-1.729745	0.000000
H	2.570561	-0.300673	0.926890	H	2.518428	-0.413818	0.926866
H	2.570561	-0.300673	-0.926890	H	2.518428	-0.413818	-0.926866
H	0.889375	-2.118341	-0.926759	H	0.732746	-2.130135	-0.926357
H	0.889375	-2.118341	0.926759	H	0.732746	-2.130135	0.926357
π-Komplex [A31-A45], E(MP2) = -138.33730				π-Komplex [A32-A45], E(MP2) = -136.35828			
C	-1.237400	1.907324	0.000000	C	1.851379	-0.201836	0.000000
Br	-2.388825	0.194012	0.000000	I	0.000000	1.101871	0.000000
Li	0.000000	0.375790	0.000000	Li	0.370436	-1.508352	0.000000
H	-1.626175	2.433456	0.879189	C	-1.586088	-2.894091	0.000000
H	-1.626175	2.433456	-0.879189	C	-0.532738	-3.730013	0.000000
C	2.164009	-0.676736	0.000000	H	2.382295	0.184439	0.878747
C	1.256439	-1.668527	0.000000	H	2.382295	0.184439	-0.878747
H	2.556960	-0.269372	0.927019	H	-0.099139	-4.094033	0.927025
H	2.556960	-0.269372	-0.927019	H	-0.099139	-4.094033	-0.927025
H	0.880960	-2.092992	-0.926514	H	-2.036470	-2.549630	-0.926391
H	0.880960	-2.092992	0.926514	H	-2.036470	-2.549630	0.926391

$\pi$ -Komplex [A33-A45], E(MP2) = -200.74127							
C	-1.022581	1.928291	0.000000				
O	-1.754492	0.600148	0.000000				
Li	0.000000	0.267446	0.000000				
C	1.106451	-1.884055	0.000000				
C	2.088040	-0.966378	0.000000				
H	-1.351321	2.478904	0.889648				
H	-1.351321	2.478904	-0.889648				
H	2.507489	-0.585726	0.926440				
H	2.507489	-0.585726	-0.926440				
H	0.700151	-2.277926	-0.926981				
H	0.700151	-2.277926	0.926981				
H	-2.708160	0.698828	0.000000				
$\pi$ -Komplex [A63-A45], E(MP2) = -543.33060							
C	1.709274	-0.365402	0.000000				
F	2.766900	0.563938	0.000000				
Zn	0.000000	0.519297	0.000000				
F	-1.455528	1.531900	0.000000				
H	1.829599	-1.000465	0.882539				
H	1.829599	-1.000465	-0.882539				
C	-1.076628	-2.302167	0.000000				
C	-2.135113	-1.476565	0.000000				
H	-0.639318	-2.661387	0.926622				
H	-0.639318	-2.661387	-0.926622				
H	-2.584056	-1.126475	0.923550				
H	-2.584056	-1.126475	-0.923550				
<b>Produktkomplexe [MX·C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>] bei der Cyclopropanierung</b>							
Produktkomplex [A30-A36], E(MP2) = -224.85167				Produktkomplex [A10-A36], E(MP2) = -140.08996			
C	-1.136862	0.104306	0.000000	C	0.767005	-1.532110	0.000000
C	0.000000	1.135580	0.000000	C	-0.770571	-1.530915	0.000000
C	-1.435933	1.575905	0.000000	C	-0.002778	-2.821288	0.000000
H	-1.331595	-0.441209	0.917868	H	1.278777	-1.261633	0.918432
H	-1.331595	-0.441209	-0.917868	H	1.278777	-1.261633	-0.918432
H	-1.823468	2.003467	0.915628	H	-0.003229	-3.397985	0.915794
H	-1.823468	2.003467	-0.915628	H	-0.003229	-3.397985	-0.915794
H	0.561415	1.277311	0.917970	H	-1.281929	-1.259669	0.918436
H	0.561415	1.277311	-0.917970	H	-1.281929	-1.259669	-0.918436
Li	0.901708	-0.994175	0.000000	Li	0.000000	0.617698	0.000000
F	1.990993	-2.176818	0.000000	Cl	0.002990	2.664197	0.000000
Produktkomplex [A31-A36], E(MP2) = -138.43888				Produktkomplex [A32-A36], E(MP2) = -136.45779			
C	-0.775497	2.382298	0.000000	C	-0.771322	2.963976	0.000000
C	0.762614	2.386993	0.000000	C	0.767551	2.965399	0.000000
C	-0.010384	3.673985	0.000000	C	-0.003082	4.253684	0.000000
H	-1.286480	2.110166	0.918512	H	-1.283033	2.693295	0.918679
H	-1.286480	2.110166	-0.918512	H	-1.283033	2.693295	-0.918679
H	-0.012143	4.250861	0.915711	H	-0.003614	4.830476	0.915760
H	-0.012143	4.250861	-0.915711	H	-0.003614	4.830476	-0.915760
H	1.275256	2.118010	0.918516	H	1.279766	2.695682	0.918682
H	1.275256	2.118010	-0.918516	H	1.279766	2.695682	-0.918682
Li	0.000000	0.245232	0.000000	Li	0.000000	0.836620	0.000000
Br	0.005324	-1.952955	0.000000	I	0.001036	-1.585795	0.000000
Produktkomplex [A30-A36], E(MP2) = -200.82141							
C	-1.161672	0.150184	0.000000				
C	-1.423940	1.629332	0.000000				
C	0.000000	1.151737	0.000000				
Li	0.853187	-1.009205	0.000000				
O	1.946554	-2.195453	0.000000				
H	-1.368573	-0.390834	0.917667				
H	-1.368573	-0.390834	-0.917667				
H	-1.801216	2.066624	0.915411				
H	-1.801216	2.066624	-0.915411				
H	0.566115	1.275326	0.917453				
H	0.566115	1.275326	-0.917453				
H	2.589024	-2.898513	0.000000				



Produktkomplex [A63-A36], E(MP2) = -543.38765

C	-1.406540	-0.000398	-0.772761
C	-2.694498	-0.000553	-0.000122
C	-1.406737	-0.001286	0.772917
Zn	1.035166	0.000337	-0.000072
F	1.300535	1.753196	0.000237
F	1.303862	-1.751962	-0.000073
H	-1.138963	-0.923547	-1.275512
H	-1.138583	0.923168	-1.274543
H	-3.270302	-0.917141	-0.000740
H	-3.269861	0.916311	0.000358
H	-1.139430	-0.925085	1.274579
H	-1.139108	0.921860	1.275608

**Li/C-Dimere der Carbenoide**Li/C-Dimer [A30]<sub>2</sub>, E(MP2) = -292.76233

C	1.844599	-0.047280	0.000000
F	1.761249	1.470230	0.000000
Li	0.000000	1.161512	0.000000
H	2.481352	-0.233612	0.872340
H	2.481352	-0.233612	-0.872340
Li	0.000680	-1.165944	0.000000
C	-1.846260	0.049024	0.000000
F	-1.759909	-1.469755	0.000000
H	-2.483419	0.232888	0.872476
H	-2.483419	0.232888	-0.872476

Li/C-Dimer [A10]<sub>2</sub>, E(MP2) = -123.23787

C	1.853579	-0.036996	0.000000
Cl	2.091902	1.838201	0.000000
Li	0.000000	1.131318	0.000000
H	2.445909	-0.332318	0.873650
H	2.445909	-0.332318	-0.873650
Li	0.000407	-1.132798	0.000000
C	-1.853493	0.037298	0.000000
Cl	-2.092181	-1.837918	0.000000
H	-2.445801	0.332644	0.873655
H	-2.445801	0.332644	-0.873655

Li/C-Dimer [A31]<sub>2</sub>, E(MP2) = -119.93714

C	1.849651	-0.036951	0.000000
Br	2.207967	1.958949	0.000000
Li	0.000000	1.129087	0.000000
H	2.431301	-0.356168	0.873568
H	2.431301	-0.356168	-0.873568
Li	0.000099	-1.129427	0.000000
C	-1.849615	0.037007	0.000000
Br	-2.208056	-1.958874	0.000000
H	-2.431248	0.356247	0.873570
H	-2.431248	0.356247	-0.873570

Li/C-Dimer [A32]<sub>2</sub>, E(MP2) = -115.97635

C	1.843825	-0.036325	0.000000
I	2.377541	2.128311	0.000000
Li	0.000000	1.124446	0.000000
H	2.411968	-0.384041	0.873203
H	2.411968	-0.384041	-0.873203
Li	0.000089	-1.124734	0.000000
C	-1.843771	0.036355	0.000000
I	-2.377648	-2.128234	0.000000
H	-2.411887	0.384110	0.873204
H	-2.411887	0.384110	-0.873204

Li/C-Dimer [A33]<sub>2</sub>, E(MP2) = -244.76455

C	-1.859529	0.082508	0.000000
O	-1.774435	-1.419317	0.000000
Li	0.000055	-1.164507	0.000000
C	1.859352	-0.082456	0.000000
O	1.774580	1.419352	0.000000
Li	0.000000	1.164442	0.000000
H	-2.460074	0.357308	0.879571
H	-2.460074	0.357308	-0.879571
H	2.459820	-0.357419	0.879575
H	2.459820	-0.357419	-0.879575
H	-2.645526	-1.818186	0.000000
H	2.645767	1.818007	0.000000

**Doppelte LiX-Addukte an Ethen**

Li/X-Addukt [A45-2LiF], E(MP2) = -292.88493

C	0.000000	0.674746	0.000000
F	-2.694206	1.883909	0.000000
Li	-2.391135	0.304477	0.000000
H	-0.028252	1.248487	0.922101
H	-0.028252	1.248487	-0.922101
C	-0.001185	-0.674911	0.000000
F	2.695813	-1.883634	0.000000
Li	2.389477	-0.304874	0.000000
H	0.027064	-1.248636	0.922121
H	0.027064	-1.248636	-0.922121

Li/X-Addukt [A45-2LiCl], E(MP2) = -123.35937

C	0.000197	-0.675825	0.000000
C	0.000000	0.675710	0.000000
Cl	-3.015971	2.149574	0.000000
Li	-2.391153	0.197461	0.000000
Cl	3.015597	-2.149559	0.000000
Li	2.391505	-0.197191	0.000000
H	0.021233	-1.249138	0.923195
H	0.021233	-1.249138	-0.923195
H	-0.021045	1.249021	0.923199
H	-0.021045	1.249021	-0.923199

Li/X-Addukt [A45-2LiBr], E(MP2) = -120.05615				Li/X-Addukt [A45-2LiI], E(MP2) = -116.09245			
C	0.000011	-0.676339	0.000000	C	0.000016	-0.676851	0.000000
C	0.000000	0.676258	0.000000	C	0.000000	0.676726	0.000000
Br	-3.150577	2.230363	0.000000	I	-3.339144	2.353343	0.000000
Li	-2.387762	0.165875	0.000000	Li	-2.384165	0.123109	0.000000
Br	3.150555	-2.230304	0.000000	I	3.339111	-2.353254	0.000000
Li	2.387784	-0.165797	0.000000	Li	2.384202	-0.122983	0.000000
H	0.020922	-1.248887	0.923976	H	0.017061	-1.249053	0.924571
H	0.020922	-1.248887	-0.923976	H	0.017061	-1.249053	-0.924571
H	-0.020913	1.248806	0.923977	H	-0.017048	1.248928	0.924572
H	-0.020913	1.248806	-0.923977	H	-0.017048	1.248928	-0.924572
Li/X-Addukt [A45-2LiOH], E(MP2) = -244.82583							
C	0.000305	-0.675029	0.000000				
C	0.000000	0.674828	0.000000				
Li	-2.382442	0.289795	0.000000				
O	-2.918165	1.813856	0.000000				
Li	2.382703	-0.289478	0.000000				
O	2.917806	-1.813781	0.000000				
H	0.029960	-1.246340	0.923479				
H	0.029960	-1.246340	-0.923479				
H	-0.029649	1.246137	0.923484				
H	-0.029649	1.246137	-0.923484				
H	-3.352212	2.661673	0.000000				
H	3.351851	-2.661601	0.000000				
<b>Zn/X-Dimere der Carbenoide</b>							
Zn/X-Dimer [A63] <sub>2</sub> , E(MP2) = -929.89480				Zn/X-Dimer [A66] <sub>2</sub> , E(MP2) = -576.34072			
C	1.435986	1.413986	0.000000	C	-1.842432	1.627911	0.000000
F	0.000000	1.491874	0.000000	Zn	0.000000	2.261445	0.000000
Zn	-2.032868	0.426156	0.000000	I	1.353975	4.345763	0.000000
C	-1.436100	-1.414023	0.000000	I	-2.205005	-0.511092	0.000000
F	-0.000135	-1.492090	0.000000	Zn	0.000274	-2.261744	0.000000
Zn	2.032787	-0.426185	0.000000	I	-1.354352	-4.345650	0.000000
H	1.754759	1.971658	0.882044	C	1.842431	-1.627651	0.000000
H	1.754759	1.971658	-0.882044	I	2.205225	0.511120	0.000000
H	-1.754941	-1.971677	0.882035	H	-2.377283	1.980072	0.884892
H	-1.754941	-1.971677	-0.882035	H	-2.377283	1.980072	-0.884892
F	-2.986257	1.915564	0.000000	H	2.377332	-1.980114	0.884777
F	2.986780	-1.915221	0.000000	H	2.377332	-1.980114	-0.884777
<b>Übergangszustände der "eliminierenden Dimerisierung"</b>							
ÜZ der Li/F-Carbenoid Dimerisierung, E(MP2) = -292.68789				ÜZ der Li/I-Carbenoid Dimerisierung, E(MP2) = -123.17373			
C	-1.043187	-1.448983	0.000000	C	-1.337630	-1.235706	0.000000
F	-0.030105	-2.627751	0.000000	Cl	-0.561290	-2.995242	0.000000
Li	0.869331	-1.074958	0.000000	Li	0.637927	-1.111898	0.000000
H	-1.651803	-1.673108	0.882604	C	0.000000	1.078748	0.000000
H	-1.651803	-1.673108	-0.882604	Cl	1.265101	2.823003	0.000000
C	0.000000	1.036912	0.000000	Li	-0.921484	2.817029	0.000000
F	0.949756	2.544554	0.000000	H	-1.983828	-1.269034	0.883552
Li	-0.753209	2.836038	0.000000	H	-1.983828	-1.269034	-0.883552
H	0.468752	0.642088	0.911441	H	0.439663	0.646242	0.910300
H	0.468752	0.642088	-0.911441	H	0.439663	0.646242	-0.910300
ÜZ der Li/I-Carbenoid Dimerisierung, E(MP2) = -115.91948							
C	1.526593	1.107287	0.000023				
C	-1.053329	0.489912	0.000009				
H	1.683561	1.739487	-0.883248				
H	1.683600	1.739505	0.883275				
H	-0.792574	-0.076297	-0.908702				
H	-0.792608	-0.076286	0.908737				
Li	0.845078	-0.762147	0.000055				
I	3.409024	-0.152837	-0.000005				
Li	-2.175634	2.112561	-0.000028				
I	-3.420909	-0.167179	-0.000002				

## A.10. Literatur

- [<sup>1</sup>] G. Köbrich, *Angew. Chem.*, **1972**, *84*, 557 - 596, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1972**, *11*, 473 - 512.
- [<sup>2</sup>] G. L. Closs, R. A. Moss, *J. Am. Chem. Soc.*, **1964**, *86*, 4042 - 4053.
- [<sup>3</sup>] K. B. Sharpless, T. Katsuki, *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, *91*, 5974.
- [<sup>4</sup>] H.- O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun, *Carbon-13 NMR Spectroscopy*, Wiley: New York, **1988**.
- [<sup>5</sup>] a) D. Seebach, R. Hässig, J. Gabriel, *Helv. Chim. Acta*, **1983**, *66*, 308 - 337.  
b) D. Seebach, H. Siegel, J. Gabriel, R. Hässig, *Helv. Chim. Acta*, **1980**, *63*, 2046 - 2053.  
c) D. Seebach, H. Siegel, K. Müllen, K. Hiltbrunner, *Angew. Chem.*, **1979**, *91*, 844 - 845, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, *18*, 784 - 785.  
d) H. Siegel, K. Hiltbrunner, D. Seebach, *Angew. Chem.*, **1979**, *91*, 845 - 846, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1979**, *18*, 785 - 786.
- [<sup>6</sup>] J. C. W. Lohrenz, *Dissertation*, Marburg, **1993**.
- [<sup>7</sup>] L. D. McKeever, R. Waack, M. A. Doran, E. B. Baker, *J. Am. Chem. Soc.*, **1969**, *91*, 1057 - 1061.
- [<sup>8</sup>] D. Seebach, J. Gabriel, R. Hässig, *Helv. Chim. Acta*, **1984**, *67*, 1083 - 1099.
- [<sup>9</sup>] W. Bauer, F. Hampel, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1992**, 903 - 905.
- [<sup>10</sup>] a) G. Boche, F. Bosold, J. C. W. Lohrenz, A. Opel, P. Zulauf, *Chem. Ber.*, **1993**, *126*, 1873 - 1885;  
b) A. Opel, *Dissertation*, Marburg, **1993**.
- [<sup>11</sup>] G. Boche, A. Opel, M. Marsch, K. Harms, F. Haller, J.C.W. Lohrenz, C.Thümmeler, W. Koch, *Chem. Ber.*, **1992**, *125*, 2265 - 2273.
- [<sup>12</sup>] a) W. Kutzelnigg, U. Fleischer, M. Schindler, "*NMR, Basic Principles and Progress*"; Springer: New York, **1990**; *Vol. 23*, S. 165 - 262;  
b) W. Kutzelnigg, *Isr. J. Chem.*, **1980**, *19*, 193;  
c) W. Kutzelnigg, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **1989**, *202*, 11;  
d) M. Schindler, W. Kutzelnigg, *J. Chem. Phys.*, **1982**, *76*, 1919;  
e) M. Bühl, N. J. R. von Eikema Hommes, P. v. R. Schleyer, U. Fleischer, W. Kutzelnigg, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, 2459.
- [<sup>13</sup>] Einen Übersichtsartikel zur Berechnung von NMR- und EPR-Parametern von Verbindungen, welche Übergangsmetalle oder schwere Hauptgruppenelemente enthalten, findet sich in: M. Kaupp, V. G. Malkin, O. L. Malkina, "*Encyclopedia of Computational Chemistry*", Ed.: P. v. R. Schleyer, Wiley: New York, **1998**, S. 1857 ff.
- Für einen neueren DFT-Ansatz zur Berechnung von magnetischen Eigenschaften von Übergangsmetalle und schwere Hauptgruppenelemente siehe z. B.: M. Kaupp, *J. Chem. Phys.*, **1999**, *110*, 3987.
- [<sup>14</sup>] S. Harder, J. Boersma, L. Brandsma, J. A. Kanters, W. Bauer, R. Pi, P. v. R. Schleyer, H. Schöllhorn, U. Thewalt, *Organometallics*, **1989**, *8*, 1688 - 1696.

- [15] G. Boche, F. Bosold, P. Zulauf, M. Marsch, K. Harms, *Angew. Chem.*, **1991**, *103*, 1497 - 1499; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1991**, *30*, 1455 - 1457.
- [16] K. Sorger, W. Bauer, P. v. R. Schleyer, D. Stalke, *Angew. Chem.*, **1995**, *107*, 1766 - 1767.
- [17] M. Marsch, K. Harms, O. Zschage, D. Hoppe, G. Boche, *Angew. Chem.*, **1991**, *103*, 338 - 339; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1991**, *30*, 321 - 323.
- [18] a) A. Müller, *Diplomarbeit*, Universität Marburg, **1993**;  
b) G. Boche, M. Marsch, A. Müller, K. Harms, *Angew. Chem.*, **1993**, *105*, 1081 - 1082, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1993**, *32*, 1032 - 1033.
- [19] A. Müller, M. Marsch, K. Harms, J. C. W. Lohrenz, G. Boche, *Angew. Chem.*, **1996**, *108*, 1639; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1996**, *35*, 1518.
- [20] G. Boche, K. Harms, M. Marsch, A. Müller, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, 1393.
- [21] S. E. Denmark, J. P. Edwards, S. R. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, 723 - 725.
- [22] T. Clark, P. v. R. Schleyer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1979**, 883 - 884.
- [23] "Ab initio studies on the structure and isomerization of the carbenoids  $\text{CH}_2\text{LiX}$  (X = F, Cl)"; H. Qiu, C. Deng, *Chem. Phys. Lett.*, **1996**, *249*, 279 - 283.
- [24] a) I. A. Abronin, R. Zagradnik, G. M. Zhidomirov, *Zh. Strukt. Khim.*, **1980**, *21*, 3 - 8.  
b) M. A. Vincent, H. F. Schaefer III, *J. Chem. Phys.*, **1982**, *77*, 6103 - 6108.
- [25] A. Müller, *Dissertation*, Marburg, **1996**.
- [26] B. T. Luke, J. A. Pople, P. v. R. Schleyer, T. Clark, *Chem. Phys. Lett.*, **1983**, *102*, 148 - 154.
- [27] P. v. R. Schleyer, T. Clark, A. J. Kos, G. W. Spitznagel, C. Rohde, D. Arad, K. N. Houk, N. G. Rondan, *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, *106*, 6467 - 6475.
- [28] H. Stoll, H. Preuss, *J. Chem. Phys.*, **1986**; M. Dolg, *Dissertation*, Stuttgart, **1989**; zusätzliche Orbitalexponenten: Br: d = 0.389, s = 0.040, p = 0.025; I: d = 0.266, s = 0.034, p = 0.0158.
- [29] Übersichtsartikel zu Carbenoiden:  
a) G. Köbrich, *Angew. Chem.*, **1965**, *77*, 75 - 94, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1965**, *4*, 49 - 68;  
b) W. Kirmse, *Angew. Chem.*, **1965**, *77*, 1, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1965**, *4*, 1;  
c) W. Kirmse, "*Carbene, Carbenoide, Carbenanaloga*", Verlag Chemie: Weinheim, **1969**;  
d) R. A. Moss, "*Carbenes*", Ed.: M. Jones Jr., R. A. Moss, Wiley-Interscience: New York, **1973**, Vol. 1, S. 260, S. 285.  
e) D. Seyferth, "*Carbenes*", Ed.: M. Jones Jr., R. A. Moss, Wiley-Interscience: New York, **1975**, Vol. 2, S. 101;  
f) M. Jones Jr., R. A. Moss, "*Carbenes in Reactive Intermediates*", Ed.: M. Jones Jr., R. A. Moss, Wiley-Interscience: New York, **1978**, Vol. 1, S. 82;  
g) P. J. Stang, *Chem. Rev.*, **1978**, *78*, 383;  
h) M. Jones Jr., R. A. Moss, "*Carbenes in Reactive Intermediates*", Ed.: M. Jones Jr., R. A. Moss, Wiley-

Interscience: New York, **1981**, Vol. 2, S. 796;

i) K. G. Taylor, *Tetrahedron*, **1982**, 38, 2751;

j) H. Siegel, *Top. Curr. Chem.*, **1982**, 106, 55;

k) M. Jones Jr., R. A. Moss, "*Carbenes in Reactive Intermediates*", Ed.: M. Jones Jr., R. A. Moss, Wiley-Interscience: New York, **1985**, Vol. 3, S. 62;

Themenv verwandte Veröffentlichungen in denen auch Carbenoide behandelt werden:

l) Li-Verbindungen: M. Gray, M. Tinkl, V. Snieckus, "*Comprehensive Organometallic Chemistry II*", Ed.: G. Wilkinson, Pergamon Press: New York, **1995**, Vol. 11, S.1;

m) MgX-Verbindungen: J. M. Brown, S. K. Armstrong, "*Comprehensive Organometallic Chemistry II*", Ed.: G. Wilkinson, Pergamon Press: New York, **1995**, Vol. 11, S. 129;

n) Zn-Verbindungen: P. Knochel, "*Comprehensive Organometallic Chemistry II*"; Ed.: G. Wilkinson, Pergamon Press: New York, **1995**, Vol. 11, S. 159;

o) "*Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie*", Ed.: M. Regitz, Georg Thieme Verlag: Stuttgart, **1989**, E19b, Vol. 1 und 2;

p) M. Braun, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 444, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, 37, 430.

[<sup>30</sup>] a) A. Lüttringhaus, G. v. Sääf, *Angew. Chem.* **1938**, 51, 915;

b) G. Wittig, L. Löhmann, *Liebigs Ann. Chem.*, **1942**, 550, 260;

c) Übersichtsartikel zu Reaktionen von Ethern mit Organolithium-Reagentien :

A. Maercker, *Angew. Chem.*, **1987**, 99, 1002; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 972.

[<sup>31</sup>] a) L. A. Paquette, A. R. Browne, E. Chamot, J. F. Blount, *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, 102, 643 - 651.

b) R. M. Corey, L. P. J. Burton, R. G. Pecherle, *Synth. Commun.*, **1979**, 9, 735 - 740.

[<sup>32</sup>] K. G. Taylor, J. Chaney, J. C. Deck, *J. Am. Chem. Soc.*, **1976**, 98, 4163.

[<sup>33</sup>] G. Boche, H. M. Walborsky, "*Cyclopropane derived reactive intermediates, Updates from the Chemistry of Functional Groups*", Ed.: S. Patai, Z. Rappoport, J. Wiley: New York, **1990**, Kapitel 4.

[<sup>34</sup>] a) H. Taguchi, H. Yamamoto, H. Nozaki, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **1977**, 50, 1592;

b) H. Nozaki, *Synlett*, **1990**, 441.

[<sup>35</sup>] a) J. Villieras, C. Bacquet, J. F. Normant, *J. Organomet. Chem.*, **1972**, 40, C1;

b) J. Villieras, C. Bacquet, J. F. Normant, *C. R. Acad. Sci. Ser. C*, **1973**, 276, 433;

c) J. Villieras, C. Bacquet, J. F. Normant, *J. Organomet. Chem.*, **1975**, 97, 325; **1975**, 97, 355;

e) G. Köbrich, J. Grosser, *Tetrahedron Lett.*, **1972**, 4117;

f) H. Taguchi, H. Yamamoto, H. Nozaki, *Tetrahedron Lett.*, **1972**, 4661;

g) H. Taguchi, H. Yamamoto, H. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **1974**, 96, 3010; **1974**, 96, 6510;

i) E. Vedejs, R.A. Shepherd, *J. Org. Chem.*, **1976**, 41, 742;

j) H. D. Ward, D.S. Teager, R. K. Murray Jr., *J. Org. Chem.*, **1992**, 57, 1926;

k) W. D. Abraham, M. Bhupathy, T. Cohen, *Tetrahedron Lett.*, **1987**, 28, 2203.

[<sup>36</sup>] a) H. M. Walborsky, M. Duraisamy, *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, 106, 5035;

b) H. M. Walborsky, M. Duraisamy, *Tetrahedron Lett.*, **1985**, 26, 2743;

- c) H. M. Walborsky, J. Rachon, V. Goedken, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7435;
- d) H. M. Walborsky, M. Topolski, M. Duraisamy, J. Rachon, J. Gawronski, K. Gawronska, V. Goedken, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 546 - 555.
- [37] a) P. Fritsch, *Liebigs Ann. Chem.*, **1894**, *279*, 319; W. P. Buttenberg, *Liebigs Ann. Chem.*, **1894**, *279*, 324; H. Wiechell, *Liebigs Ann. Chem.*, **1894**, *279*, 337;
- b) A. A. Bothner-By, *J. Am. Chem. Soc.*, **1955**, *77*, 3293 - 3296.
- c) D. Y. Curtin, E. W. Flynn, R. F. Nystrom, *J. Am. Chem. Soc.*, **1958**, *80*, 4599 - 4601.
- d) G. Köbrich, H. Trapp, *Chem. Ber.*, **1966**, *99*, 680 - 688.
- [38] a) G. Köbrich, W. Drischel, *Tetrahedron*, **1966**, *22*, 2621 - 2636.
- b) G. Köbrich, H. Heinemann, W. Zündorf, *Tetrahedron*, **1967**, *23*, 565 - 584.
- [39] M. Topolsky, *J. Org. Chem.*, **1995**, *60*, 5588 - 5594.
- [40] K. Kitatani, H. Yamamoto, T. Hiyama, H. Nozaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1977**, *50*, 2158 - 2160
- [41] C. Møller, M. S. Plesset, *J. Chem. Phys.*, **1934**, *46*, 618.
- [42] a) P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B* **1964**, *136*, 864;
- b) R. G. Parr, W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, New York, **1989**;
- c) T. Ziegler, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 651 - 667;
- d) E. Wimmer, in *Density Functional Methods in Chemistry*, Hrsg.: J. K. Labanowski, J. W. Antzelm, Springer Verlag, New York, **1991**.
- [43] a) A. D. Becke, *Phys. Rev. A*, **1988**, *38*, 3098;
- b) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B*, **1988**, *37*(2), 785.
- [44] a) A. D. McLean, G.S. Chandler, *J. Chem. Phys.*, **1980**, *72*, 5639;
- b) J. A. Pople, R. Krishnan, J.S. Brinkley, R. Seeger, *J. Chem. Phys.*, **1980**, *72*, 650;
- c) T. Clark, J. Chandrasekhar, G. W. Spitznagel, P. v. R. Schleyer, *J. Comp. Chem.*, **1983**, *4*, 294;
- d) M. J. Frisch, J. A. Pople, J. S. Binkley, "Self-Consistent Molecular Orbital Methods 25: Supplementary Functions for Gaussian Basis Sets", *J. Chem. Phys.*, **1984**, *80*, 3265.
- [45] a) R. Ditchfield, W. J. Hehre, J.A. Pople, *J. Chem. Phys.*, **1971**, *54*, 724;
- b) W.J. Hehre, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, **1972**, *56*, 2257;
- c) P. C. Hariharan, J. A. Pople, *Mol. Phys.*, **1974**, *27*, 209;
- d) M. S. Gordon, *Chem. Phys. Lett.*, **1980**, *76*, 163;
- e) P. C. Hariharan, J. A. Pople, *Theo. Chim. Acta*, **1973**, *28*, 213
- f) T. Clark, J. Chandrasekhar, G. W. Spitznagel, P. v. R. Schleyer, *J. Comp. Chem.*, **1983**, *4*, 294;
- [46] a) M. Dolg, U. Wendig, H. Stoll, H. Preuss, *J. Chem. Phys.*, **1987**, *86*, 866;
- b) A. Bergner, M. Dolg, W. Kuechle, H. Stoll, H. Preuss, *Mol. Phys.*, **1993**, *80*, 1431.

- [47] a) A. E. Reed, R. B. Weinstock, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 735;  
b) A. E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899;  
c) A. E. Reed, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 1736.
- [48] a) Gaussian 94, Revision D.4, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, and J. A. Pople, *Gaussian Inc.*, Pittsburgh PA, © **1995**.
- b) Gaussian 98, Revision A.7, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, and J. A. Pople, *Gaussian Inc.*, Pittsburgh PA, © **1998**.
- [49] E. Keller, *Schakal 92*, Kristallographisches Institut der Universität Freiburg, © **1992**.
- [50] G. Boche, F. Bosold, H. Hermann, M. Marsch, K. Harms, J.C.W. Lohrenz, *Chem. Eur. J.*, **1998**, *4*, 814 - 815.
- [51] Lithiierte Oxazole:
- a) R. Schröder, U. Schöllkopf, E. Blume, I. Hoppe, *Liebigs Ann. Chem.*, **1975**, 533 - 546;  
b) P. A. Jacobi, S. Ueng, D. Carr, *J. Org. Chem.*, **1979**, *44*, 2042 - 2044;  
c) J. C. Hodges, W. C. Patt, C. J. Connolly, *J. Org. Chem.*, **1991**, *56*, 449 - 452;  
d) S. E. Whitney, B. Rickborn, *J. Org. Chem.*, **1991**, *56*, 3058 - 3063;  
e) C. Hilf, F. Bosold, K. Harms, M. Marsch, G. Boche, *Chem. Ber./Recueil*, **1997**, *130*, 1213 - 1221; Die Kristallstruktur von [(Z)-2-Isocyano-lithiumenolat•diglyme]<sub>2</sub> findet sich in dieser Arbeit.
- [52] a) G. Boche, F. Haller, K. Harms, D. Hoppe, W. Koch, J. Lohrenz, M. Marsch, A. Opel, C. Thümmel, O. Zschage, "New Aspects of Organic Chemistry II. Organic Synthesis for Materials and Life Sciences. Proceedings of the Fifth International Kyoto Conference on New Aspects of Organic Chemistry", Nov. 11-15, 1991. (Eds.: Z. Yoshida, Y. Ohshiro), VCH Verlagsgesellschaft: Weinheim, Kodansha Ltd., Tokyo, **1992**, 159 - 179;  
b) G. Boche, F. Bosold, J. C. W. Lohrenz, A. Opel, P. Zulauf, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1873 - 1885.
- [53] a) E. Crowe, F. Horsner, M.J. Hughes, *Tetrahedron*, **1995**, *51*, 8889 - 8900;  
b) B. A. Anderson, N.K. Harn, *Synthesis*, **1996**, 583 - 585.
- [54] a) C. Lambert, I. Lopez-Solera, P. R. Raithby, *Organometallics* **1996**, *15*, 452 - 455, 2-Isocyano-lithiumphenolate und BPh<sub>3</sub> reagieren zu 2-BPh<sub>3</sub>-Benzoxazol-Li At-Komplexen;

- b) Ringschluß durch Bor-Komplexe wurde von E. Vedejs, S.D. Monahan, *J. Org. Chem.*, **1996**, *61*, 5192 - 5193 berichtet.
- [55] G. Boche, C. Hilf, M. Marsch, K. Harms, J. C. W. Lohrenz, *Angew. Chem.*, **1995**, *107*, 509 - 511; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1995**, *34*, 487 - 489.
- [56] C. Auel, *Diplomarbeit*, Marburg, **1998**.
- [57] a) W. Kirmse, "*Carbene Chemistry*", 2. Ed., Academic Press: New York, **1971**;  
b) G. L. Closs, J. J. Coyle, *J. Am. Chem. Soc.*, **1962**, *84*, 4350; **1965**, *87*, 4270;  
c) G. Köbrich, K. Flory, H. R. Merkle, *Tetrahedron Lett.* **1965**, 973;  
d) G. Köbrich, K. Flory, R. H. Fischer, *Chem. Ber.*, **1966**, *99*, 1793;  
e) D. F. Hoeg, D. I. Lusk, A. L. Crumbliss, *J. Am. Chem. Soc.*, **1965**, *87*, 4147;  
f) W. T. Miller Jr., D. M. Whalen, *J. Am. Chem. Soc.*, **1964**, *86*, 2089;  
g) R. A. Moss, F. G. Pilkiewicz, *J. Am. Chem. Soc.*, **1974**, *96*, 5632;  
h) R. Huisgen, U. Burger, *Tetrahedron Lett.*, **1970**, 3053;  
i) H. C. Stiasny, R. W. Hoffmann, *Chem. Eur. J.*, **1995**, *1*, 619;  
j) D. S. Wulfman, B. Polling, "*Reactive Intermediates*", Plenum Press: New York, **1980**, Vol 1.
- [58] a) H. E. Simmons, R. D. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, **1958**, *80*, 5323; **1959**, *81*, 4256;  
b) H. E. Simmons, E. P. Blanchard, **1964**, *86*, 1337; **1964**, *86*, 1347;  
c) H. E. Simmons, T. L. Cairns, S. A. Vladuchick, C. M. Hoiness, *Org. React.*, **1972**, *20*, 1;  
Übersichtsartikel zum Simmons-Smith Reagenz:  
d) A. B. Charette; J.-F. Marcoux, *Synlett*, **1995**, 1197 - 1207;  
e) J. Furukawa, N. Kawabata, *Adv. Organomet. Chem.*, **1974**, *12*, 83 - 134.
- [59] G. L. Closs, L. E. Closs, *Angew. Chem.*, **1962**, *74*, 431.
- [60] a) M. J. Goldstein, W. R. Dolbier Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **1965**, *87*, 2293;  
b) W. Kirmse, G. Wächtershäuser, *Tetrahedron*, **1966**, *22*, 73.
- [61] J. E. Huheey, E.A. Keiter, R.L. Keiter, "*Inorganic Chemistry*", 4<sup>th</sup> Ed., Harper Collins College Publishers: New York, **1993**, S. 187 und S. 197 ;  
Bei  $\chi_{\text{OH}}$  handelt es sich um die Gruppenelektro negativität, es ist schwierig hierfür einen eindeutigen Wert zu ermitteln.
- [62] U. Schöllkopf, M. Eisert, *Liebigs Ann. Chem.*, **1963**, *664*, 76 - 88.
- [63] Experimentell bestimmte Bindungsstärken (298 K) :  
 $\text{H}_3\text{C-F}$  (109 kcal/mol),  $\text{H}_3\text{C-Cl}$  (84 kcal/mol),  $\text{H}_3\text{C-Br}$  (70 kcal/mol),  $\text{H}_3\text{C-I}$  (56 kcal/mol),  $\text{H}_3\text{C-OH}$  (91 kcal/mol);  
a) J. D. Cox, G. Pilcher, "*Thermochemistry of organic and organometallic compounds*", Academic Press: London, **1970**;  
b) J. R. Lacher, H. A. Skinner, *J. Chem. Soc. A*, **1968**, 1034.
- [64] a) R. A. Moss, N. G. Rondan, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, *102*, 1770 - 1776;  
b) J. Mareda, N. G. Rondan, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, *106*, 4291 - 4293.



- [65] a) P. M. Warner, R. D. Herold, *J. Org. Chem.*, **1983**, *48*, 5411;  
b) P. Kocienski, S. Wadman, K. Cooper, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, *111*, 2363;  
c) P. A. Morken, P. C. Bachand, D. C. Swenson, D. J. Burton, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 5430.
- [66] a) Übersichtsartikel : Wanzlick, H.-W., *Angew. Chem.*, **1962**, *74*, 129, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1962**, *1*, 75;  
b) J. A. Paulino, R. R. Squires, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, 5573;  
c) H. - J. Schönherr, H. W. Wanzlick, *Chem. Ber.*, **1970**, *103*, 1037, sowie zitierte Literatur  
d) A. J. Arduengo III, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, 361;  
e) G. Boche, P. Andrews, K. Harms, M. Marsch, K. S. Rangappa, M. Schimeczek, C. Willeke, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 4925.
- [67] a) G. Köbrich, H. Büttner, E. Wagner, *Angew. Chem.* **1970**, *82*, 177, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1970**, *9*, 169;  
b) M. Schlosser, B. Spahic, Le Van Chau, *Helv. Chim. Acta*, **1975**, *58*, 2586.
- [68] D. Seebach, A.K. Beck, *J. Am. Chem. Soc.*, **1969**, *91*, 1540.
- [69] R. A. Moss, H. Fan, R. Gurumurthy, G. - J. Ho, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, 1435.
- [70] P. W. Atkins, "*Physikalische Chemie* ", 2.Auflage, VCH Verlagsgesellschaft: Weinheim, **1990**.
- [71] a) C. Canepa, P. Antoniotti, G. Tonachini, *Tetrahedron*, **1994**, *50*, 8073 - 8084;  
b) C. Canepa, G. Tonachini, *Tetrahedron*, **1994**, *50*, 12511 - 12520.
- [72] G. Wittig, M. Jautelat, *Liebigs Ann. Chem.*, **1967**, *702*, 24.
- [73] F. Bernardi, A. Bottoni, G. P. Miscione, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 12300 - 12305.
- [74] a) A. Hirai, M. Nakamura, E. Nakamura, *Chemistry Letters*, **1998**, 927 - 928.  
b) A. Hirai, M. Nakamura, E. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 5844 - 5845.
- [75] T. K. Dargel, W. Koch, *J. Chem. Soc., Perkin Trans 2*, **1996**, 877 - 881.
- [76] a) J. Villieras, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1967**, 1511 - 1520;  
b) J. Villieras, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1967**, 1520 - 1532;  
c) J. Villieras, *Organomet. Chem. Rev. A*, **1971**, *7*, 81 - 94.  
d) S. Fau, V. Schulze, R. Löwe, R. W. Hoffmann, *J. Chem. Soc., Perkin. Trans. 2*, **1998**, 463 - 465.

## B. Berechnungen an Kupfer(I)-Kupfer(I)-Verbindungen

### B.1. Einleitung

Die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen an Kupfer(I)-Verbindungen sind durch die Kristallstruktur eines "lower order" Cyanocuprates  $[t\text{-BuCu}(\text{CN})\text{Li}(\text{OEt}_2)_2]_\infty$  **B1** (Abbildung 1), welches in der Arbeitsgruppe von Prof. Boche erhalten wurde,<sup>[1]</sup> ausgelöst worden.

Den Strukturdaten in Tabelle 1 ist zum einen ein kurzer Kupfer-Kupfer-Abstand  $r(\text{Cu}^1\text{Cu}^2) = 271.3$  pm zu entnehmen, zum anderen fällt auf, daß die üblicherweise linearen Cuprat-Einheiten  $[t\text{-BuCu}(\text{CN})]^-$  einen von  $180^\circ$  deutlich verschiedenen  $\text{C}^{1/6}\text{Cu}^{1/2}\text{C}^{2/7}$ -Winkel von  $\sim 170^\circ$  aufweisen und nahezu senkrecht (Diederwinkel  $\text{C}^1\text{Cu}^1\text{Cu}^2\text{C}^6 \sim 85^\circ$ ) aufeinander stehen. Die Struktur ist ein erster experimenteller Beweis für eine Kupfer(I)-Kupfer(I)-Wechselwirkung in einem *freien* "Cuprat"-Dimer.

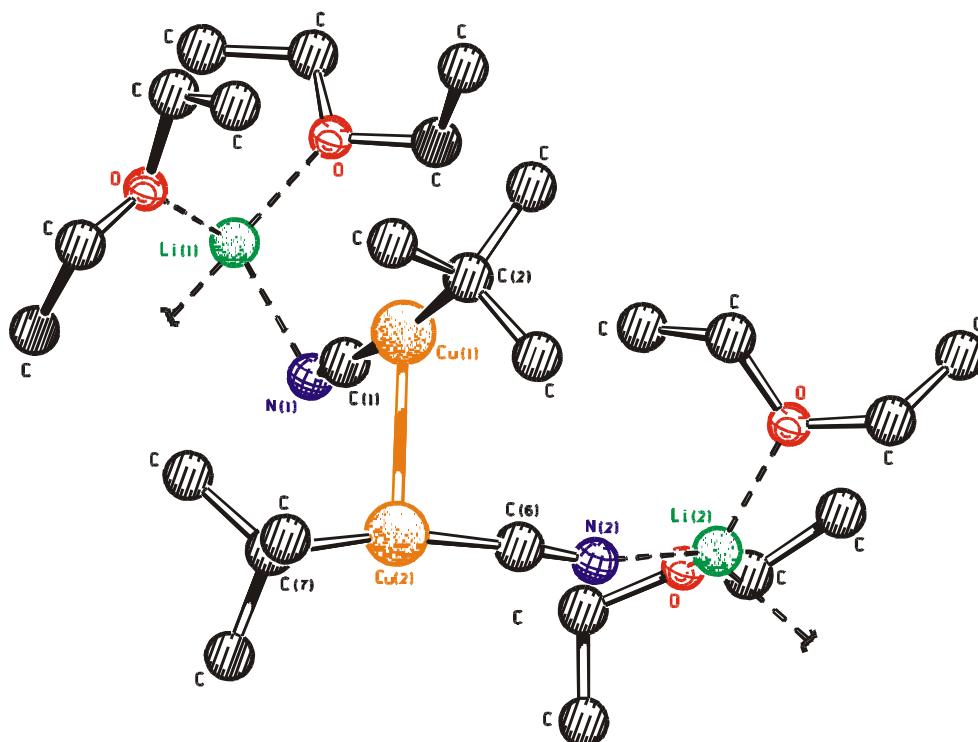


Abbildung 1: Kristallstruktur des Cyanocuprates  $[t\text{-BuCu}(\text{CN})\text{Li}(\text{OEt}_2)_2]_\infty$  **B1**

Abstand	$r$ / [pm]	Winkel	$\alpha$ / [°]
$\text{C}^1\text{Cu}^1$	187.8	$\text{C}^1\text{Cu}^1\text{C}^2$	170.0
$\text{C}^2\text{Cu}^1$	196.9	$\text{C}^2\text{Cu}^1\text{Cu}^2$	103.4
$\text{Cu}^1\text{Cu}^2$	271.3	$\text{C}^1\text{Cu}^1\text{Cu}^2\text{C}^6$	84.6

Tabelle 1 : Strukturdaten von **B1**

Zwei monomere Einheiten ( $t\text{-BuCu}(\text{CN})\text{Li}(\text{OEt}_2)_2$ ) lagern sich zu einem Dimer zusammen und bauen damit die Polymerkette von  $[\text{t-BuCu}(\text{CN})\text{Li}(\text{OEt}_2)_2]_\infty$  **B1** über eine Metall-Metall-Wechselwirkung auf. Von besonderem Interesse ist, daß eine offensichtlich attraktive Wechselwirkung zwischen den Kupferatomen in **B1** vorliegt und damit zwei formal  $d^{10}$ -konfigurierte Fragmente mit abgeschlossener ("closed-shell") Elektronenkonfiguration in Wechselwirkung treten. Nach klassischen Bindungsvorstellungen können Fragmente mit abgeschlossener Elektronenkonfiguration keine Metall-Metall-Bindung eingehen.

Andererseits gibt es eine Vielzahl von Kupferverbindungen und Kupferkomplexen, die clusterartige Bereiche mit sehr kurzen Metall-Metall-Abständen aufweisen.<sup>[2]</sup> Dies wirft die Frage auf, ob die kurzen Metall-Metall-Abstände einer Bindung zugeordnet werden können. Bislang ist sie jedoch nicht eindeutig zu beantworten, obwohl diese Frage auch in einer von der Deutschen Forschungsgemeinschaft in Auftrag gegebenen Studie mit dem Titel "Unkonventionelle Wechselwirkungen in der Chemie der metallischen Elemente" erörtert wurde.<sup>[3]</sup>

Auch bei den anderen Münzmetallen Silber und Gold sind in ihren einwertigen Verbindungen Clusterbildungen mit kurzen Metall-Metall-Abständen bekannt, welche "closed-shell" Metall-Metall-Wechselwirkungen zugeschrieben werden. Hierbei sind insbesondere die für nichtklassische Metall-Metall-Wechselwirkungen recht starken (ca. 5 - 10 kcal/mol) "aurophilen" Wechselwirkungen sowohl experimentell<sup>[4]</sup> als auch theoretisch<sup>[5]</sup> intensiv untersucht worden.

Für eine Vielzahl von Verbindungen anderer Übergangsmetalle (z.B. Pd, Pt, Cd, Zn, Hg) mit  $d^n-d^m$  ( $n, m = 8, 10$ ) Elektronenkonfiguration und auch für Hauptgruppenelemente (z.B. In, Tl, Pb, Bi) mit  $s^2-s^2$  Elektronenkonfiguration sind ebenfalls schwache Wechselwirkungen zwischen "closed-shell" Fragmenten bekannt.<sup>[6]</sup>

## B.2. Die Chemie der Kupfer organischen Verbindungen

### B.2.1. Historie der Organokupfer-Chemie

Reaktionen, welche durch Beigabe von Kupfersalzen über Kupfer-Zwischenstufen ablaufen, wie beispielsweise die Sandmeyer-Reaktion, die Ullmann-Kupplung oder die oxidative Kupplung von Alkinen (Glaser-, Stephens-Castro-, Edlington-, Cadiot-Chodkiewicz-Reaktion) gehören seit nahezu einhundert Jahren zum Arsenal jedes organischen Chemikers.<sup>[7]</sup>

Im Vergleich zu den Elementen Zink, Quecksilber, Lithium oder Magnesium ist die Ära der Organokupfer-Verbindungen jedoch verhältnismäßig jung. Das Interesse an einer gezielten Herstellung und vor allem präparativen Anwendung war zunächst gering. Dies mag verwundern, da Organokupferreagenzien heute eine herausragende Rolle in der organischen Chemie einnehmen.

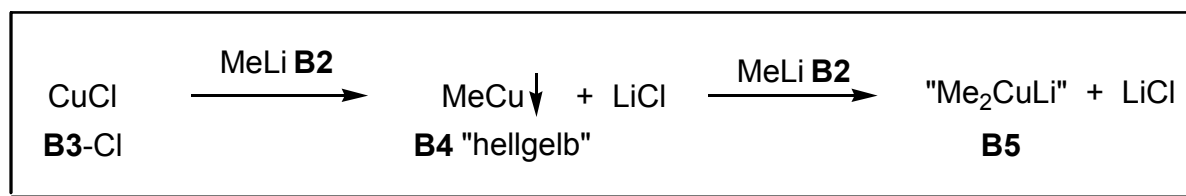
1923 stellte Reich Phenylkupfer durch Transmetallierung einer Phenylgrignard-Verbindung (PhMgBr) her.<sup>[8]</sup> Gilman allerdings war der Erste, der sich eingehender mit Untersuchungen an Phenylkupfer (PhCu) und anderen Kupferorganen beschäftigte.<sup>[9]</sup> Da die relativ unreaktiven Monoorganokupfer-Verbindungen (RCu) eine geringe thermische Stabilität aufweisen und ihre saubere präparative Darstellung problematisch ist, dauerte es bis 1952 bevor Gilman den Durchbruch erreichte.<sup>[10]</sup>

Er setzte ein Äquivalent Methyllithium (MeLi) **B2** mit ebenfalls einem Äquivalent Kupfer(I)chlorid (CuCl) **B3-Cl**<sup>1</sup> zu dem hellgelben, schwerlöslichen und vor allem explosiven Methylkupfer (MeCu) **B4** um. Das erhaltene Produkt löste er in einer etherischen Lösung, welche ein zweites Äquivalent MeLi **B2** enthielt. Vermutlich ohne sich der Tragweite seiner Umsetzung bewußt zu sein, hatte er damit das erste Cuprat (LiCuMe<sub>2</sub>) **B5** hergestellt (Schema 1).

Aufgrund der enormen synthetischen Bedeutung, welche die Cuprate inzwischen erlangt haben, werden Verbindungen des Typs LiCuR<sub>2</sub> auch heute noch als Gilman-Reagenzien bezeichnet.

---

<sup>1</sup> Die Bezeichnung von CuCl (**B3-Cl**) leitet sich von der allgemeinen Bezeichnung CuX **B3** ab. Es soll dadurch ausgedrückt werden, daß X=Cl ist. In ähnlicher Weise werden in diesem Teil der Arbeit auch Reste R näher bezeichnet, z.B. LiCuR<sub>2</sub> **B7**, LiCu(CN)R **B7-CN**.



Schema 1 : Darstellung von Methylkupfer und Lithiumdimethylcuprat ("Gilman-Cuprat")

Frühe Untersuchungen der Reaktivität von Organocupraten, welche ab Anfang der 60er Jahre vor allem von House<sup>[11]</sup>, Corey und Posner<sup>[12]</sup> durchgeführt wurden, ließen das synthetische Potential und die deutlich höhere Reaktivität (verglichen mit Monoorganokupfer-Verbindungen) schnell erkennen. Besonders eignen sich die neuen Cuprat-Reagentien für Substitutionsreaktionen mit einer Vielzahl von gesättigten (Halogenalkane, Carbonsäurechloride, Oxirane) und ungesättigten Elektrophilen (Allyl-, Propagyl-derivate), sowie für 1,4-Additionsreaktionen an  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonylverbindungen<sup>2,[13]</sup> (vgl. B.2.3.1). Erstmals konnten Syntheseprobleme gelöst werden, für die es bis dahin keinen einfachen Zugang gab. Erwähnt sei die stereoselektive Synthese trisubstituierter Alkene, welche Corey die Totalsynthese des Cecropia-Juvenilhormons erlaubte.<sup>[14]</sup>

Neben der Möglichkeit Organokupfer-Verbindungen über anionische Cuprat-Spezies in Lösung zu halten - damit waren zugleich eine höhere Reaktivitäten gewährleistet - erkannte man Mitte der 60er Jahre, daß tertiäre Phosphane ebenfalls in der Lage sind, schwerlösliche Kupferorganyle in Lösung zu überführen. Es entwickelte sich eine Chemie der Alkyl- und Arylkupfer-Phosphankomplexe.<sup>[15]</sup> Probleme ergaben sich jedoch durch den hohen synthetischen Aufwand, sowie aufgrund der thermischen Instabilität dieser Kupferorganyle, weshalb diese Chemie zumeist mit dem Erlernen spezieller Techniken verbunden war. Heute hat in der organischen Synthese daher nur die mit bedeutend geringerem Aufwand durchführbare Gilman-Cupratchemie Bedeutung.

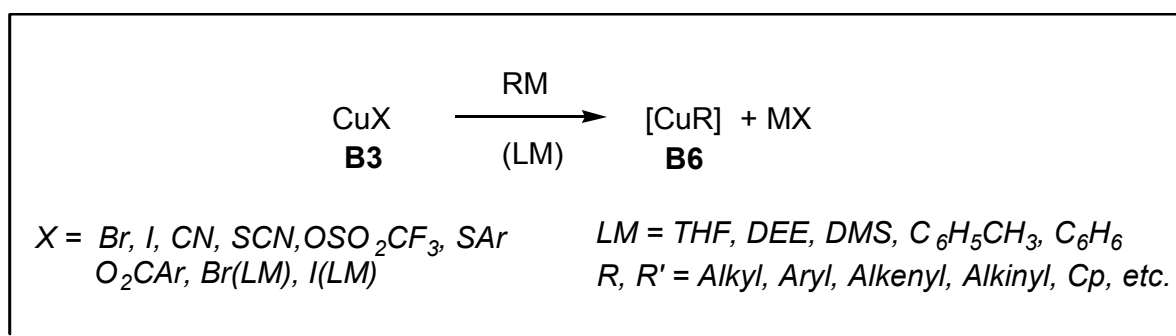
<sup>2</sup>Erste Hinweise hierfür hatte bereits 1945 Kharasch et al.,<sup>[13]</sup> als es ihm gelang, die schlechte Selektivität von Grignardverbindungen bei der Addition an  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Enone durch Zugabe von 1% eines Cu(I)-Salzes deutlich zugunsten des 1,4-Additionsproduktes zu verschieben.

## B.2.2. Klassifizierung und Synthese von Organokupfer-Spezies

Die Organokupfer-Chemie zeichnet sich durch eine große Vielzahl unterschiedlicher Verbindungen aus. Meist sind jedoch, wenn von Kupferorganylen geredet wird, Cuprate gemeint, also monovalente Kupfer(I)-verbindungen, welche mit einem anionischen, organischen Rest verknüpft sind. Andere kupferorganische Verbindungen haben eher untergeordnete Bedeutung. Leicht verständlich ist dies, wenn man die Unterschiede in der Reaktivität, Zugänglichkeit und Stabilität betrachtet. In diesem Abschnitt wird daher nur kurz auf monoorganische Kupferverbindungen und deren Aggregate eingegangen. Der größere Teil widmet sich den Cupraten.

### B.2.2.1. Monoorganokupfer-Verbindungen

Die Synthese von Monoorganokupfer-Verbindungen war zu Beginn der kupferorganischen Chemie problematisch. Häufig wurden Kupferorganyle mangels besseren Wissens ohne genaue Synthesestrategie hergestellt. Ein tieferes strukturelles Verständnis, wie auch verbesserte Synthesemethoden waren notwendig, um eine rationale Synthese zu ermöglichen. Inzwischen weiß man, daß die selektive Verwendung bestimmter Ausgangsmaterialien, die Nutzung wohl definierter metallorganischer Reagenzien und die gezielte Wahl zusätzlicher Liganden (koordinierendes LM eingeschlossen) einen entscheidenden Einfluß auf die Produktbildung haben. Probleme ergeben sich bei der Synthese von Kupferorganylen durch Hydrolyse-, Oxidations- und Temperatur-Empfindlichkeit (viele Alkylkupfer-Verbindungen explodieren beim Erhitzen). Oft ist bereits eine aufwendige Reinigung der Ausgangssubstanzen für eine erfolgreiche Umsetzung notwendig.



Schema 2 : Allgemeine Darstellung von Kupferorganylen

Die Synthese von Kupferorganylen erfolgt meist über eine Transmetallierung (Schema 2).<sup>[2]</sup> Es können eine Vielzahl von Kupfer(I)salzen (CuX) mit Organolithium-, Organomagnesium-, Organozink- oder anderen Organometall-Reagenzien (RM) umgesetzt werden. In Abhängigkeit von der verwendeten metallorganischen Verbindung können verschiedene funktionelle Gruppen übertragen werden.

Die Struktur von Kupferorganylen, welche formal als [CuR] zu formulieren sind, war vor der Entwicklung der routinemäßigen Kristallstrukturanalyse gänzlich unbekannt. Mit zunehmender Zahl bekannter Verbindungen wurde schnell klar, daß monomere Organokupfer-Verbindungen CuR **B6** eine Seltenheit sind. Vielmehr liegen derartige Verbindungen in Form von Dimeren [CuR]<sub>2</sub> [**B6**]<sub>2</sub>, Tetrameren [CuR]<sub>4</sub> [**B6**]<sub>4</sub>, Hexameren [CuR]<sub>6</sub> [**B6**]<sub>6</sub> oder anderen, (höheren) Aggregaten [CuR]<sub>n</sub> [**B6**]<sub>n</sub> vor. Eine Auswahl von Kristallstrukturen wird in Kapitel B.2.4.1 besprochen. Weitgehend unklar ist, wie Kupferorganyle in Lösung vorliegen. Da sie in den meisten organischen Lösungsmitteln schwerlöslich sind, ist die Ausbildung von polymeren Aggregaten [CuR]<sub>n</sub> wahrscheinlich.

### **B.2.2.2. Cuprate**

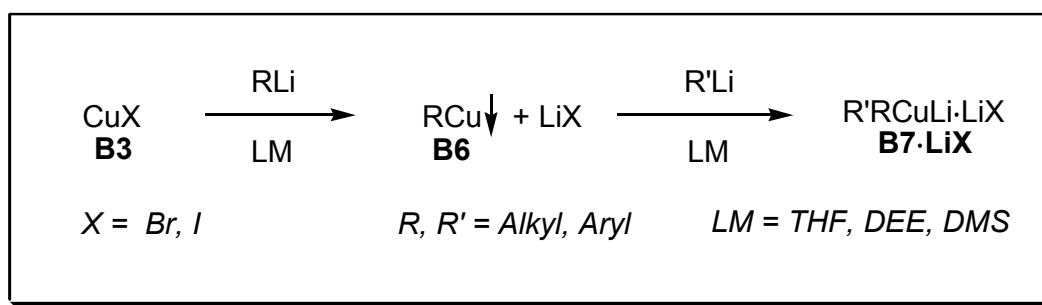
Im Laufe der letzten Jahrzehnte hat sich die Cuprat-Chemie nicht nur zu einer der wichtigsten C-C-Verknüpfungsreaktionen weiterentwickelt, sondern sie stellt auch ein unverzichtbares Hilfsmittel in nahezu allen Bereichen der organischen Synthese da. Aufgrund der Fülle unterschiedlicher Cuprat-Verbindungen, erscheint eine weitere Untergliederung angebracht. Die Herstellung von Cupraten soll im Folgenden stets ausgehend von Lithiumorganylen (LiR , R = Alkyl, Aryl) diskutiert werden, andere Metallorganyle sind als Ausgangsstoffe jedoch ebenfalls denkbar.

#### *B.2.2.2.1. Homocuprate*

Prinzipiell kann zwischen Homo- und Heterocupraten unterschieden werden. Bei Homocupraten handelt es sich um Cuprate, welche entweder zwei identische (LiCuR<sub>2</sub> *homoleptisch*<sup>3</sup>) oder zwei unterschiedliche organische Reste (LiCuRR' *heteroleptisch*) tragen. Die Darstellung der Homocuprate kann allgemein nach Schema 3 erfolgen.

---

<sup>3</sup> Der Begriff "homoleptisch" wird verwendet, falls gleiche Liganden an ein Metallatom gebunden sind, als "heteroleptisch" wird das Gegenteil, also unterschiedliche Liganden am selben Metallzentrum, bezeichnet.



Schema 3 : Darstellung von Homocupraten

Bei der Umsetzung (gemäß Schema 3) ist zu unterscheiden, ob eine Isolierung der schwerlöslichen Monoorganokupfer-Verbindung **B6** erfolgt oder nicht. Bei einer direkten Umsetzung von CuX **B3** mit 2 eq. RLi befindet sich immer 1 eq. Salz (LiX) mit in Lösung, was allgemein durch die Schreibweise  $\text{R}_2\text{CuLi} \cdot \text{LiX}$  **B7·LiX** formuliert wird. Ob dies einen Einfluß auf die Reaktivität des entstehenden Cuprates hat, konnte bislang nicht zweifelsfrei geklärt werden. Eine Diskussion dazu findet sich im Kapitel B.2.4.2.3. Bei einer Isolation von **B6** kann durch mehrmaliges Waschen der schwerlöslichen Verbindungen eine weitgehend "salzfreie" Darstellung von **B7** erfolgen (M. John<sup>[16]</sup>). Darüber hinaus ist eine Variation des organischen Restes bedingt möglich.<sup>4</sup> Bei Zugabe eines Überschusses von RLi beschrieben manche Autoren eine erhöhte Reaktivität und postulierten eine trikoordinierte, dianionische "higher-order" Kupferspezies.<sup>[22]</sup>

#### B.2.2.2.2. Heterocuprate

Im Gegensatz zu den Homocupraten, tragen Heterocuprate mindestens einen Rest, welcher über ein Heteroatom Y an das Kupferzentrum gebunden ist. Man unterscheidet weiterhin zwischen Verbindungen, welche einen organischen Rest tragen ( $\text{LiCu(Y)R}$  **B7-Y** *heteroleptisch*) und Verbindungen ohne ans Kupfer gebundenen organischen Rest ( $\text{LiCuY}_2$  *homoleptisch*). Letztere sind jedoch aus synthetischer Sicht für den organischen Chemiker nur von geringer Bedeutung.<sup>5</sup>

Es sei darauf hingewiesen, daß der Begriff "*gemischte Cuprate*" in der Literatur häufig synonym zum Begriff "Heterocuprate" verwendet wird, was zu einer nicht eindeutigen begrifflichen Trennung von Homo- und Heterocupraten führt. Streng genommen sind

<sup>4</sup> In Lösung finden selbst bei tiefen Temperaturen Austauschprozesse ("Liganden-Scrambling") zwischen den am Kupferzentrum gebundenen organischen Reste statt. Dies erschwert die Darstellung definierter Spezies  $\text{R'RCuLi}$ .

<sup>5</sup> Es ist beispielsweise möglich Silyl- oder Stannylreste anstelle eines organischen Restes zu übertragen.

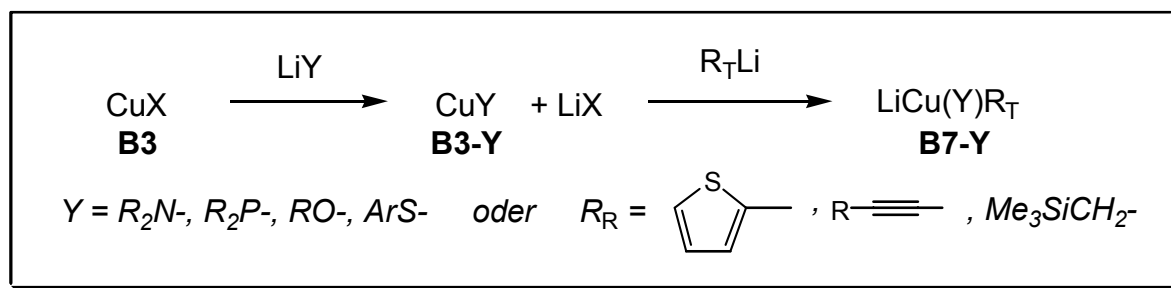


Cuprate, welche einen über Kohlenstoff gebundenen Rest  $Y = R_R$  ( $R_R =$  -thienyl, -alkinyl, - $\text{CH}_2\text{SiR}_3$ , -CN, usw.) enthalten (vgl. Schema 4), als heteroleptische Homocuprate zu bezeichnen.

Normalerweise haben Heterocuprate eine geringere Reaktivität als Homocuprate, dennoch ist diese meist ausreichend für gute Ausbeuten. Vorteilhaft ist auch die oft höhere thermische Stabilität von Heterocupraten, deren günstiger Preis sowie in einigen Fällen, deren andere Selektivität verglichen mit den entsprechenden Homocupraten.

Bei einer Umsetzung von **B7-Y** wird in der Regel nur ein Rest übertragen, daher ist es von Vorteil, daß Heterocuprate generell einen "fester" gebundenen Rest<sup>[17]</sup> (engl. "residual"  $R_R$ ) und einen "schwächer" gebundenen Rest (engl. "transferable"  $R_T$ ) enthalten (vgl.  $[\text{H}_3\text{CCu-X}]^-$  B.6.3.1). Dies gewährleistet eine höhere Wirtschaftlichkeit und ein beispielsweise wertvoller organischer Rest wird nicht verschwendet.

Die Darstellung der Heterocuprate erfolgt analog zu der von Homocupraten (Schema 4).<sup>[18]</sup> Einziger Unterschied ist, daß das Kupfersalz im ersten Schritt mit einer Lithium-Heteroatomverbindung ( $\text{LiY}$ ) umgesetzt wird. Die im Gegensatz zu  $\text{CuR}$  meist längere Zeit stabilen Verbindungen  $\text{CuY}$ ,<sup>[19]</sup> werden dann in einem zweiten Schritt mit einer lithiumorganischen oder metallorganischen Verbindung ( $\text{LiR}_T$ ) zum Heterocuprat umgesetzt.

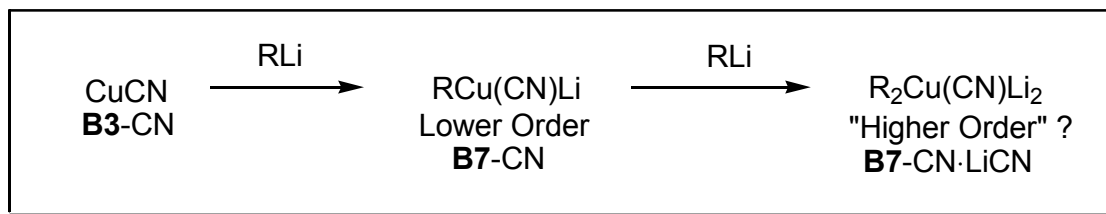


Schema 4 : Herstellung von Heterocupraten bzw. gemischten Cupraten

#### B.2.2.2.3. Cyanocuprate

Eine gesonderte Stellung nehmen die oft fälschlich als Heterocuprate bezeichneten Cyanocuprate ein. Bereits nach Umsetzung von 1 eq.  $\text{RLi}$  mit Kupfer(I)cyanid **B3-CN** erhält man eine von Lipshutz als "lower order" Cyanocuprat **B7-CN** (LO-Cyanocuprat) bezeichnete Verbindung.<sup>[20]</sup> Die Umsetzung der relativ unreaktiven, jedoch dafür häufig regio- und stereoselektiv reagierenden LO-Cyanocuprate mit einem weiteren Äquivalent  $\text{RLi}$  führt zu

einer in der Literatur kontrovers diskutierten Verbindung mit der Zusammensetzung  $R_2Cu(CN)Li_2$  **B7-CN·LiCN** (Schema 5).



Schema 5 : Darstellung von Cyanocupraten

Lipshutz stellt bei diesen, von ihm als "higher order" Cyanocuprate (HO-Cyanocuprate oder Lipshutz-Cuprate) bezeichneten Verbindungen eine bemerkenswerte Reaktivität und Stabilität im Vergleich zu Gilman-Cupraten (**B7·LiX**) fest.<sup>[21]</sup> Er führte dies auf eine Spezies mit dreifacher Koordination am Kupfer  $[Cu(CN)R_2]^{2-}$  zurück.<sup>6,[22],[23]</sup> Nach zahlreichen, neueren Erkenntnissen (vgl. B.2.4.2) ist eine derartige Spezies jedoch unwahrscheinlich, weshalb die insbesondere von Bertz propagierte Bezeichnung Cyano-Gilman-Cuprate (**B7-CN·LiCN**) treffender erscheint.

<sup>6</sup> Für die Existenz dreifach koordinierter Kupferspezies gibt es in Form der Verbindung  $[Li_3(CuPh_3)(CuPh_2)(SMe_2)_4]$  einen Kristallstruktur-Hinweis.<sup>[23]</sup> Zudem wird von andern Autoren eine erhöhte Reaktivität bei Verbindungen des Typs  $Li_2CuR_3$  (R = Ph) berichtet.<sup>[22]</sup>

### B.2.3. Reaktionen und synthetische Bedeutung

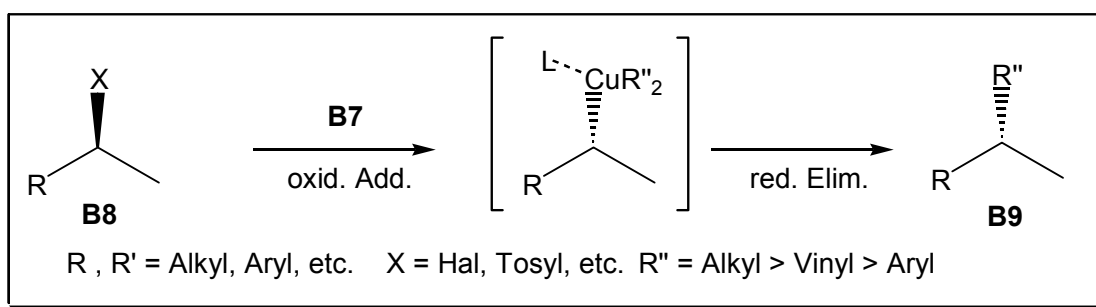
#### B.2.3.1. Wichtige Reaktionen in der Cupratchemie

In diesem Abschnitt sollen nur die wichtigsten Reaktionen der Cuprate erläutert werden, für weitere Informationen zu Reaktionen der Cuprate sei auf die zahlreichen Übersichtsartikel verwiesen.<sup>[24],[7]</sup>

In der organischen Synthese haben Umsetzungen unter Zugabe von Kupfersalzen sowie die Cupratchemie Bedeutung erlangt. Synthesen unter Verwendung von Monoorganokupfer-Verbindungen sind praktisch nicht bekannt. In einer Vielzahl von Reaktionen unter Zugabe von Kupfersalzen ist jedoch der genaue Mechanismus bis heute nicht geklärt. Das Auftreten von Monoorganokupfer-Verbindungen in Form "reaktiver" Zwischenstufen ist dabei wahrscheinlich.

##### B.2.3.1.1. Substitutionsreaktionen

Nucleophile Substitutionen gehören zu den häufigsten Cupratreaktionen.<sup>[24]b</sup> Die auch als Corey-Posner-Reaktion<sup>[25]</sup> bezeichnete Umsetzung kann an einer Vielzahl von Alkyl- und Arylverbindungen durchgeführt werden.<sup>[26]</sup> Dabei wird eine Verbindung RX unter Austritt der Fluchtgruppe X (X = Hal, Tosyl, usw.) mit einem Organocuprat unter C-C-Verknüpfung gekuppelt (Schema 6).<sup>[27]</sup>



Schema 6 : Substitutionsreaktion bei Cupraten

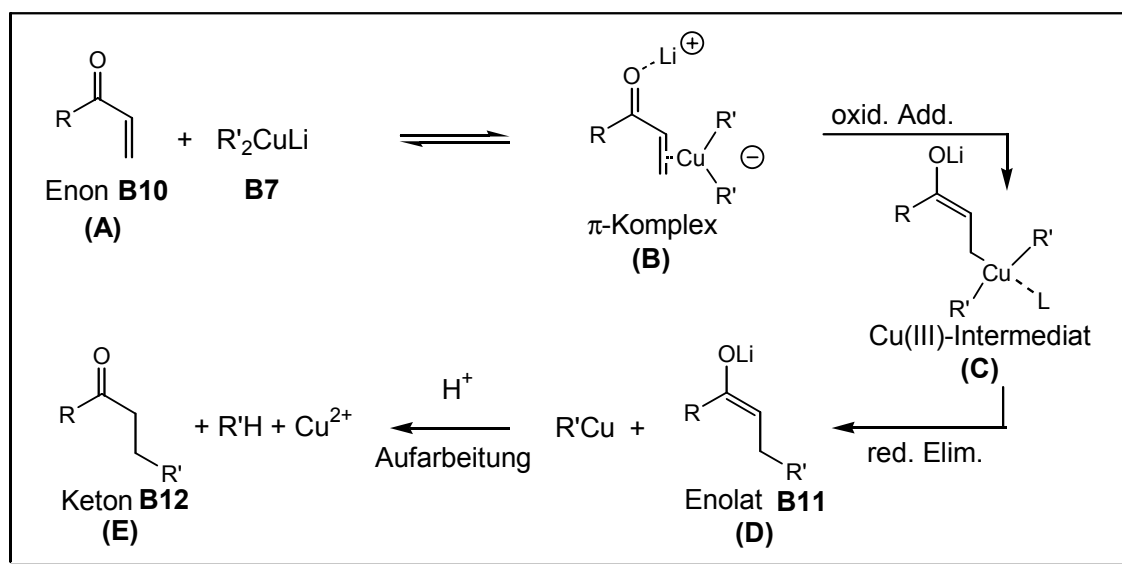
Die Kupplung von Organocupraten **B7** mit Alkylverbindungen (**B8**-Alkyl) verläuft unter Inversion der Konfiguration, was auf einen S<sub>N</sub>2-artigen Mechanismus schließen lässt. Die oxidative Addition führt vermutlich zur Ausbildung eines Cu(III)-Intermediates. Unter reduktiver Eliminierung kommt es zur Übertragung des organischen Restes (**B9**-Alkyl). Dies konnte jedoch bisher nicht zweifelsfrei nachgewiesen werden. Ebenfalls diskutiert werden radikalische bzw. elektronentransfer Mechanismen.<sup>[28],[11]a</sup>

Die Reaktion von Arylhalogeniden (**B8**-Aryl) mit **B7** verläuft mechanistisch anders als bei den Alkylverbindungen. Vermutlich kommt es zuerst zu einem Halogen-Metall-Austausch unter Bildung eines Arylcuprates ( $\text{LiCu}(\text{Ar})\text{R}$  **B7**-Aryl) und eines Alkylhalogenides ( $\text{RX}$ ). Anschließend erfolgt die C-C-Verknüpfung in umgekehrter Reihenfolge.<sup>[26]a</sup> Der Nachweis des intermediär gebildeten Arylcuprates gelingt durch das Abfangen mit anderen Elektrophilen.<sup>[29]</sup>

Die Reaktivität am elektrophilen Kohlenstoffzentrum folgt der bei Substitutionsreaktionen üblichen Reihenfolge primär > sekundär >> tertiär. Die Cupratreaktivität steigt im allgemeinen mit der Lösungsmittelbasizität und der Nucleophilie der Cupratliganden.<sup>[24]b</sup> Weiterhin wird in neuesten Berechnungen auf die nicht unbedeutende Rolle des Kations hingewiesen.<sup>7,[30],[31]</sup>

### B.2.3.1.2. Konjugierte Addition an $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonylverbindungen

Die Reaktion von Cupraten mit  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonylverbindungen **B10** stellt die wichtigste Anwendung da. Erste mechanistische Untersuchungen zur Addition an Enone wurden von House und Whitesides durchgeführt.<sup>[32]</sup> Eine vollständige Klärung steht bis heute aus. Aufgrund einer Vielzahl von Untersuchungen ist jedoch ein Mechanismus gemäß Schema 7 wahrscheinlich.<sup>[31]</sup>



Schema 7 : Mechanismus der konjugierten Addition von Cupraten an Enone

<sup>7</sup> In Gegenwart von 12-Krone-4 findet die Reaktion von  $(\text{CH}_3)_2\text{CuLi}\cdot\text{LiI}$  mit 1-Dodecanyl bromid (in Ether bei  $0^\circ \rightarrow 25^\circ$ ) nicht statt.<sup>[30]</sup> (siehe auch <sup>[31]</sup>)

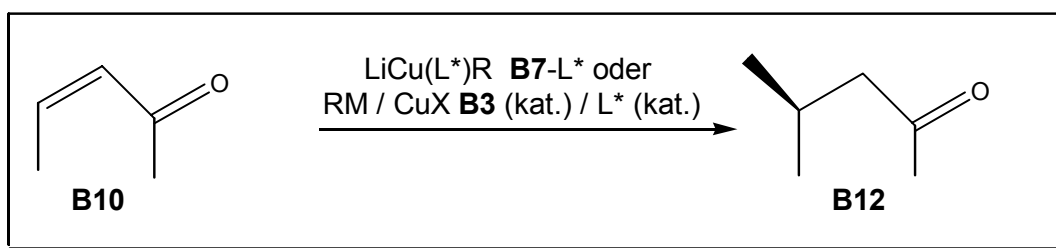
Folgende Beobachtungen können dazu herangezogen werden:

- Das nach dem Pearson-Konzept<sup>[33]</sup> "harte" Li-Kation senkt die LUMO-Energie des Enons **B10** durch Vorkomplexierung des Carbonylsauerstoffs entscheidend ab.<sup>[34]</sup> Wird das Li-Kation durch Kronenether oder andere stark koordinierenden Additive komplexiert, sind die entsprechenden Cuprate weniger bzw. überhaupt nicht reaktiv. Ähnliches findet man bei Na-Cupraten.<sup>[35]</sup>
- Enon-Cuprat- $\pi$ -Komplexe (Schritt **(B)**) sind durch stereochemische Befunde,<sup>[36]</sup> <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie<sup>[37]</sup> und mittlerweile auch XANES<sup>[38]</sup> nachgewiesen; Cu(I)-Olefin Komplexe (ähnlich Ni<sup>0</sup>) sind schon seit längerer Zeit wohlbekannt und charakterisiert.<sup>[39]</sup> Die Kinetik stimmt mit dem Bild eines vorgelagerten Gleichgewichts überein.<sup>[40]</sup>
- Kupfer in der hohen Oxidationsstufe III (Schritt **(C)**) wurde lange Zeit für energetisch unzugänglich gehalten. Nach quantenchemischen Rechnungen mit NBO-Analysen liegt im formalen Cu(III)-Intermediat jedoch eher eine für Cu(I) typische Atomladung vor. Zusätzliche Stabilisierung erfährt das Intermediat durch einen vierten Liganden L (z.B. Lösungsmittel).<sup>[41]</sup> Dies wurde auch als Grund für höhere Reaktivitäten bei Zugabe von Trimethylsilylhalogeniden (an Cu koordinierend) angesehen,<sup>[42]</sup> obwohl für letztere auch eine elektrophile Aktivierung des Enons **B10** diskutiert wurde.<sup>[43]</sup>
- Eine von Lipshutz beschriebene höhere Reaktivität von Cyanocupraten<sup>[17],[21],[44]</sup> wurde von Bertz durch Erstellen von "logarithmic reactivity profiles" relativiert.<sup>[45]</sup> Geringe Reaktivitätsunterschiede werden durch Zugabe von Pyridin aufgehoben und können auch auf der oben genannten Stabilisierung des Cu(III)-Intermediates in Schritt **(C)** beruhen.
- Eine mit steigender LM-Polarität abnehmende Reaktivität könnte auf einem Absenken der Lewis-Acidität von Lithium und folglich geringerer Aktivierung von **B10**, aber auch auf einer Änderung im Aggregationsverhalten der Cuprate beruhen (vgl. B.2.4.2).<sup>[46]</sup> Es wird vermutet, daß Cu(III) in einem Dimer durch ein zweites Kupferzentrum stabilisiert wird.<sup>[47]</sup> Neueste Rechnungen favorisieren eine frühe Öffnung eines Dimer-Clusters, gefolgt von geometrisch und energetisch ähnlichen Übergangszuständen bei Monomer und Dimer.<sup>[31]</sup> Die Anwesenheit von Lithiumhalogeniden scheint ebenfalls die Reaktivität herabzusetzen.<sup>[41]</sup>

Moderne enantioselektive<sup>[48]</sup> und diastereoselektive<sup>[49]</sup> Varianten der Additionsreaktionen werden teilweise mit hochfunktionalisierten Resten<sup>[50]</sup> oder kupferkatalytisch geführt. Darüber hinaus sind elegant Wege für Folgereaktionen entwickelt worden.<sup>[51]</sup>

### B.2.3.1.3. Neuere Reaktionen in der Cupratchemie

Mit chiral modifizierten Organokupfer-Verbindungen des Typs  $\text{RCu}(\text{L}^*)\text{Li}$  **B7-L\*** konnten jüngst interessante Fortschritte in der kupferkatalysierten, enantioselektiven Michael-Addition<sup>[48]h</sup> erzielt werden. Idee bei den Reagenzien **B7-L\*** ist, einen chiralen, nichtübertragbaren Liganden  $\text{L}^*$  für die Kontrolle des stereochemischen Verlauf der Übertragung von R auf ein Substrat zu verwenden (Schema 8).



Schema 8 : Enantioselektive, (katalytische) Michael-Addition mit chiralen Kupferorganyle **B7-L\***.

Verschiedene Arbeitsgruppen (Bertz, Corey, Dieter, Rossiter, Tanaka)<sup>[48]g</sup> konnten zeigen, daß auf diese Weise kupferkatalysierte Reaktionen möglich sind, welche ee-Werte von teilweise über 90% liefern. Als chirale Liganden  $\text{L}^*$  wurden dabei in der Vergangenheit meist Alkohole und Amine genutzt. Neueste Untersuchungen favorisieren für Reaktionen unter Kupfer(I)-Katalyse hingegen "weiche", leicht polarisierbare Phosphor- und Schwefel-Liganden. Möglich sind auch Umsetzungen unter Beigabe von  $\text{Cu}(\text{II})$ -Salzen, z.B.  $\text{Cu}(\text{OTf})_2$ . Wie dabei die eigentlich katalytisch aktiven Spezies aussehen, ist jedoch bislang nicht klar. Vermutet wird, daß es sich bei dem eigentlich chiralen Katalysator um eine  $\text{Cu}(\text{I})$ -Spezies handelt.

### B.2.4. Strukturen und Bindungsverhältnisse von Organokupfer-Verbindungen

In diesem Abschnitt sollen verschiedenen Bindungstypen und Strukturmerkmale bekannter Organokupfer-Verbindungen erläutert werden. Die Kristallstrukturen einer Vielzahl von Kupferorganyle [CuR] **B6** sind heute ebenso bekannt, wie die von einigen Lithiumcupraten **B7**. Nahezu unbekannt sind Magnesiumcuprate<sup>8,[52]</sup> und interessanterweise gänzlich unbekannt sind Zinkcuprate, was erstaunlich ist.

Die meisten Kupferorganyle, welche formal mit der Summenformel [CuR] beschrieben werden können, sind mehrkernige, aggregierte Verbindungen mit kurzen (< 270 pm) Metall-Metall-Abständen. Darüber hinaus kommt es zur Verbrückung, teilweise von mehr als zwei Metallatomen, durch organische Reste. Die Ausbildung von spitzen (< 90°) Metall-Kohlenstoff-Metall-Winkeln  $\alpha(\text{MCM})$  ist charakteristisch. Auffällig ist auch die bemerkenswerte Fähigkeit der einwertigen Kupfer- und Lithiumkationen, sich in Strukturen gegenseitig zu ersetzen. Dies führt dazu, daß Lithiumcuprat-Strukturen oft Ähnlichkeiten zu entsprechenden reinen Organokupfer-Strukturen oder zu reinen Organolithium-Strukturen haben. Beispiele dafür sind die von P. P. Power et al.<sup>[23]</sup> untersuchten Strukturen von  $\text{Cu}_4\text{Ph}_4(\text{DMS})_2$  **B13**,  $\text{Li}_2\text{Cu}_2\text{Ph}_4(\text{DMS})_3$  **B14**,  $\text{Li}_4\text{Ph}_4(\text{DMS})_4$  **B15** (Abbildung 2, Kristallstrukturen s. Anhang B.8.1), oder die von van Koten et al. gefundene Serie  $\text{Cu}_4(\text{Ar})_4$ <sup>[53]</sup> **B16**,  $\text{Li}_2\text{Cu}_2(\text{Ar})_4$ <sup>[54]</sup> **B17**,  $\text{Li}_4(\text{Ar})_4$ <sup>[55]</sup> **B18** (Ar =  $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2$ ) (ohne Abbildung, Kristallstrukturen s. Anhang).

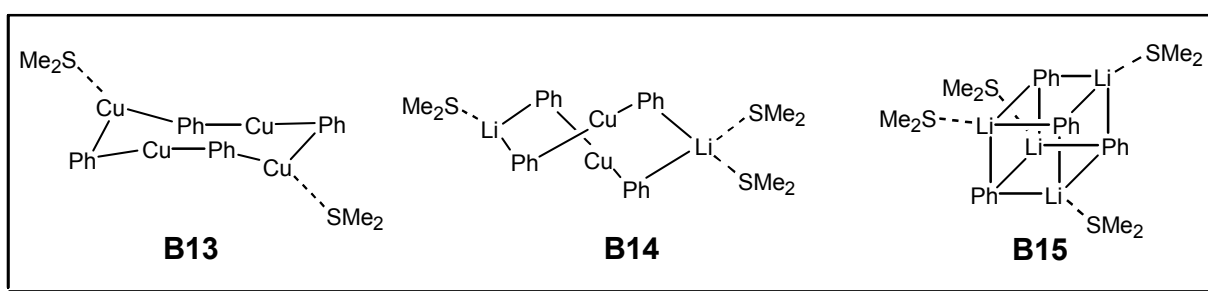


Abbildung 2 : Darstellung verschiedener  $[\text{Cu}_{4-n}\text{Li}_n\text{Ph}_4\text{DMS}_x]$  Strukturen ( $n = 0,2,4$ )

In beiden Serien wird Kupfer durch Lithium ersetzt. Ein Vergleich der Ionenradien der einwertigen Kationen  $\text{Cu}^+$  ( $r_{\text{Cu}^+} = 91 \text{ pm}$ ) und  $\text{Li}^+$  ( $r_{\text{Li}^+} = 90 \text{ pm}$ ) macht dies verständlich.

Unterschiede zwischen Kupfer und Lithium bestehen neben der Elektropositivität vor allem im Koordinationsverhalten. Für  $\text{Cu}^+$  findet man eine starke Bevorzugung der linearen

<sup>8</sup> Ein Beispiel ist der von S. I. Khan et al. erhaltene Komplex  $[\text{MgCu}_4\text{Ph}_6(\text{OEt}_2)]$ <sup>[52]a</sup> sowie der von van Koten et al. synthetisierte Komplex  $[(\text{CuR})_4(\text{MgR}'_2)_2]$  (R = Mesityl, R' =  $\text{SC}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{Me})\text{NMe}_2$ ) (Kristallstrukturen s. Anhang).<sup>[52]b</sup>

Zweifach-Koordination, während  $\text{Li}^+$  eine flexiblere, meist tetraedrische Koordination bevorzugt. In Struktur **B13** streben sämtliche Cu-Atome eine lineare Koordination an (Abbildung 2) – die Phenylgruppen sind senkrecht zur CuCu-Achse gedreht. Es entsteht ein nahezu planarer Achtring. In der Lithiumcuprat-Struktur **B14** ist die  $[\text{PhCuPh}]^-$  Baueinheit ebenfalls fast ideal linear. Da Lithium KZ 4 anstrebt, werden jeweils zwei Phenylgruppen von Lithium überbrückt und die Absättigung der Koordinationssphäre erfolgt über zusätzliche DMS-Liganden.<sup>9</sup> Im reinen Lithiumorganyl **B15** weisen alle Lithiumatome die KZ 4 auf. Es entsteht eine Art Würfelstruktur, wobei die Ecken des verzerrten Würfels abwechselnd von Li(DMS) und Phenylgruppen besetzt sind. Im Gegensatz zu den Strukturen, welche Kupfer enthaltenden, finden sich hier keine linearen Baueinheiten. Die Li-Atome bilden eine für Li-Organyle typische tetraedrische Baueinheit (z.B. Methyllithium), die Seitenflächen werden von Phenylringen überbrückt.

Ein weiteres Merkmal in der Organokupfer-Chemie ist die Überbrückung von Kupferatomen durch organische Anionen. In Abbildung 3 sind die verschiedenen Bindungorbitale (je nach Hybridisierung) des Kohlenstoffs, welche zur Überlappung mit entsprechenden Metallorbitalen herangezogen werden können, schematisch dargestellt.

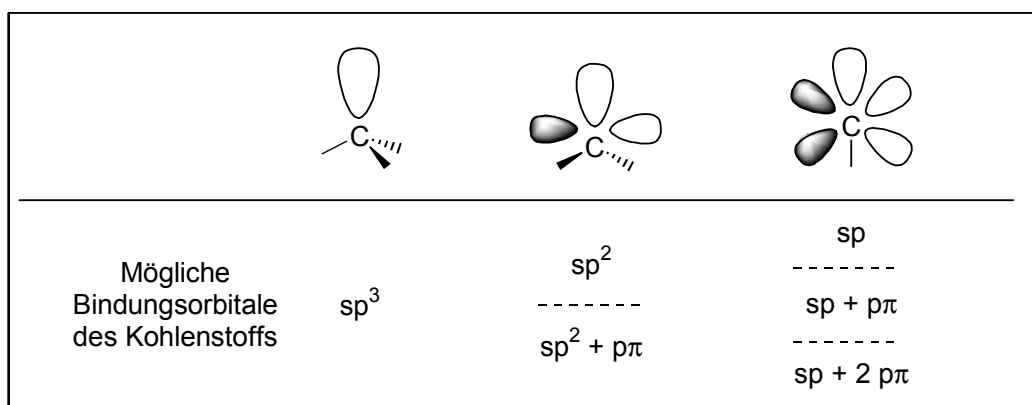


Abbildung 3 : Bindungorbitale von Alkyl-, Alkenyl- and Alkynyl-Anionen

$sp^3$ -hybridisierte Gruppen (z.B. Alkyl) fungieren lediglich als Zweielektronendonatoren (2e-Donatoren),  $sp^2$ - (z.B. Alkenyl) bzw.  $sp$ -hybridisierte Kohlenstoffreste (z.B. Alkynyl) können auch als vier (4e-) oder sogar Sechselektronendonatoren (6e-Donatoren) dienen. Hieraus ergeben sich verschiedene Bindungsvarianten, von denen einige in Abbildung 4 dargestellt

<sup>9</sup> Ideal ist vermutlich die Koordination von jeweils zwei DMS-Liganden pro Li-Atom, wenngleich andere Strukturen mit drei Liganden bekannt sind und sich daher die Frage stellt, ob elektronische Gründe die Koordination eines vierten Liganden verhindern.



sind. Die Existenz derartiger Strukturelemente ist fast lückenlos durch Kristallstrukturen belegt.<sup>[2]</sup>

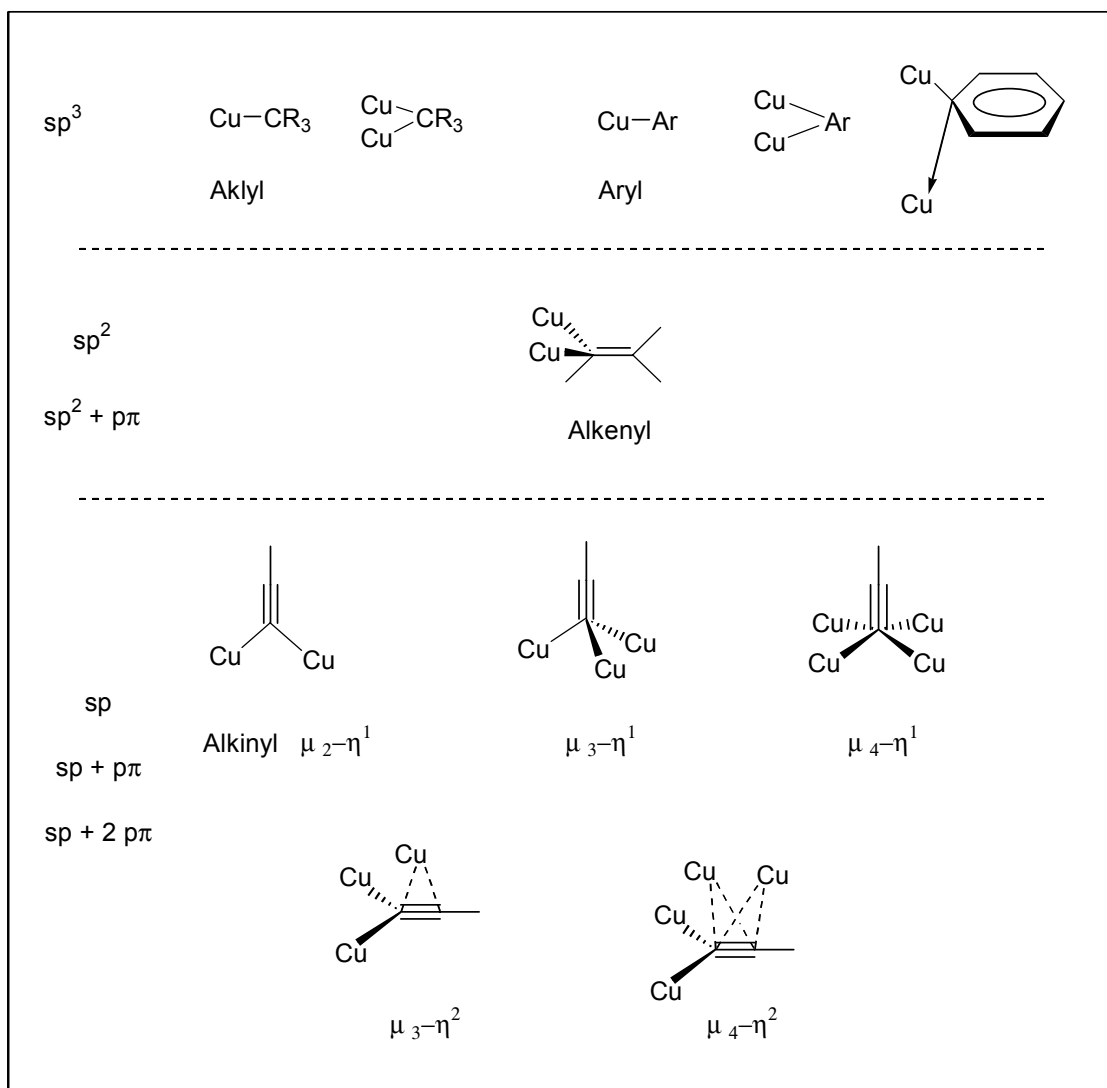


Abbildung 4 : Bindungsmöglichkeiten verschiedener organischer Reste

Auffällig ist, daß sich in vielen Beispielen zwei oder mehr Kupferatome sehr nahe kommen und dabei clusterartige Cu-Bereiche ausbilden. Die mit dieser Aggregation verbundenen kurzen Kupfer-Kupfer-Abstände sind ebenfalls charakteristisch bei Organokupfer-Verbindungen. Bemerkenswerterweise sind die CuCu-Abstände meist kürzer als der doppelte van der Waals-Radius (280 pm) und häufig sogar kürzer als der CuCu-Abstand im reinen Metall (256 pm)<sup>10,[56]</sup>.

<sup>10</sup> In 1,5-Ditolylpentaazadienido-kupfer(I) [(CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-N<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Cu]<sub>3</sub><sup>[56]</sup> (s. Abbildung 16) wurde der kürzeste bekannte CuCu-Abstand (235 pm) gemessen, dies entspricht in etwa der Summe der Kovalenzradien von Kupfer.

Da Kupfer meist als einwertiges Metall vorliegt, hat dies zu zahlreichen Spekulationen über die Art der Wechselwirkungen zwischen den Metallatomen geführt. Formal hat einwertiges Kupfer eine abgeschlossene  $d^{10}$ -Elektronenkonfiguration. Eine Metall-Metall-Bindung würde eine, nach klassischen Bindungsvorstellungen unmögliche, attraktive Wechselwirkungen zwischen zwei geschlossen-schaligen  $d^{10}$ -Fragmenten implizieren (vgl. dazu "d10d10-Metall-Metall-Wechselwirkungen" Kap. B.3).

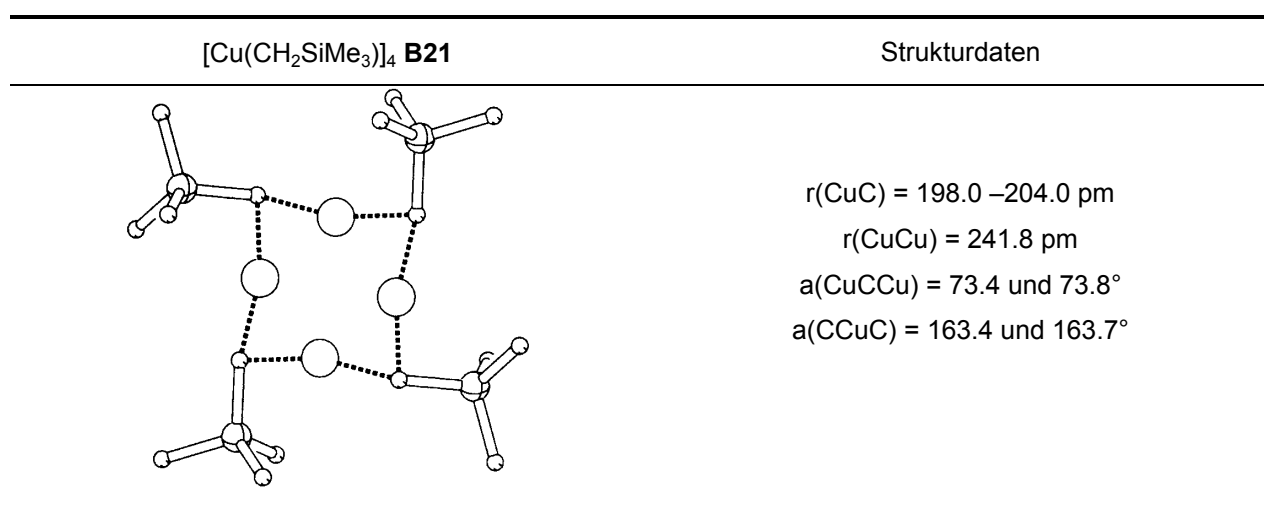
#### **B.2.4.1. Kristallstrukturen von Organokupfer-Verbindungen**

E. R. Corey et al. synthetisierten und charakterisierten mittels Röntgenkristallographie einen der ersten Mehrkern-Kupfer-Komplexe (Tetrakis-[1,3-dimethyltriazenokupfer(I)]) **B19**.<sup>[57]</sup> Es wurde eine rautenförmige  $\text{Cu}_4$ -Baueinheit mit einem gemittelten CuCu-Abstand von 266 pm gefunden. Van Koten und Mitarbeitern gelang 1970 die Synthese der ersten außergewöhnlich stabilen Organokupfer-Verbindungen,<sup>[58]</sup> und wenig später wurde die Struktur von (4-Methyl-2-cupriobenzyl)dimethylamine  $[\text{Cu}(4\text{-MeC}_6\text{H}_3\text{NMe}_2)]_4$  **B20** erhalten.<sup>[59]</sup> Auch hier findet sich eine  $\text{Cu}_4$ -Einheit mit einem gemittelten Abstand von  $\sim 238$  pm zwischen den einzelnen Kupferatomen. Die frühen Strukturen weckten aufgrund der kurzen CuCu-Abstände das Interesse vieler Forscher, weshalb inzwischen etliche Strukturen von Kupferorganylanen bekannt sind und sich die Frage stellt, was für Schlüsse daraus gezogen werden können.

Bis heute limitiert ist die Anzahl bekannter Alkylkupfer-Verbindung. Die erste Struktur einer Alkylkupfer-Verbindung konnte in Form des Tetrameren  $[\text{Cu}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)]_4$  **B21** erhalten werden (Abbildung 5).<sup>[60]</sup> Die Kupfer-Kohlenstoff-Bindungen befinden sich mit Werten zwischen 198 - 204 pm im Bereich normaler CuC-Einfachbindungen.<sup>11,[61]</sup> Die Kohlenstoffatome sind nahezu tetraedrisch koordiniert, der vierte Bindungsvektor deutet auf den Mittelpunkt der CuCu-Achse. Sowohl die Kohlenstoffatome als auch sämtliche Kupferatome liegen in einer Ebene.

---

<sup>11</sup> Aus 567 Strukturen, welche eine CuC-Einfachbindung aufweisen, wurde ein mittlerer Abstand von  $r(\text{CuC}) = 205.2$  pm errechnet.<sup>[61]</sup>

Abbildung 5 : Struktur und Strukturdaten von [Cu(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] **B21**

Eine 2e3c-Bindung, ähnlich der in Al<sub>2</sub>Me<sub>6</sub>,<sup>[62]</sup> wird von den Autoren für das ungewöhnliche Einknicken der Kupferatome ( $a(\text{CCuC}) \sim 164^\circ$ ) angenommen, was plausibel ist, wenn die beteiligten Bindungorbitale nicht auf der Kern-Kern-Verbindungsachse liegen. Die Bindung entsteht durch sp<sup>3</sup>-Carbanionen (2e-Donator) sowie leere sp-/sd-Orbitale auf Seiten des Kupfers (Abbildung 6). Quantenchemische Untersuchungen an **B21** existieren von R. Hoffmann.<sup>[63]</sup> Weitere eigene quantenchemische Betrachtungen dazu finden sich in Kapitel B.6.2.2.

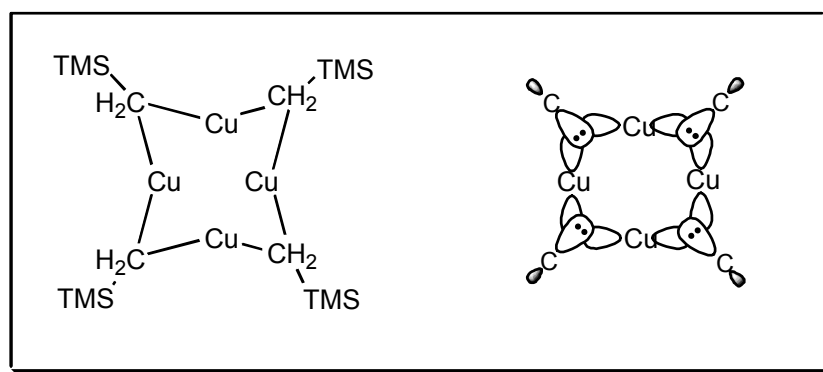


Abbildung 6 : 2e3c-Bindung in tetrameren Alkylkupfer-Verbindungen

Den Strukturdaten (Abbildung 5) ist zu entnehmen, daß extrem kurze Metall-Metall-Abstände ( $r(\text{CuCu}) = 241.8 \text{ pm}$ ), sowie spitze CuCCu-Winkel ( $a(\text{CuCCu}) \sim 73.6^\circ$ ) vorliegen. Die Autoren führen dies nicht auf eine CuCu-Wechselwirkung zurück, sondern auf die Überbrückung durch den Liganden (vgl. B.2.4).

Wird eines der Methylen-Protonen in **B21** gegen einen Pyridinrest ausgetauscht, kommt man zu Verbindung [Cu<sub>4</sub>{CH(TMS)pyr}<sub>4</sub>]<sup>[64]a</sup> **B22**. Der Austausch beider Protonen in **B21** gegen

ein TMS-Gruppen und Pyridin liefert  $[\text{Cu}_2\{\text{C}(\text{TMS})_2\text{pyr}\}_2]^{[64]b}$  **B23** (Abbildung 7). Interessanterweise ist **B22** ähnlich wie **B21** tetramer, wohingegen **B23** dimer ist.

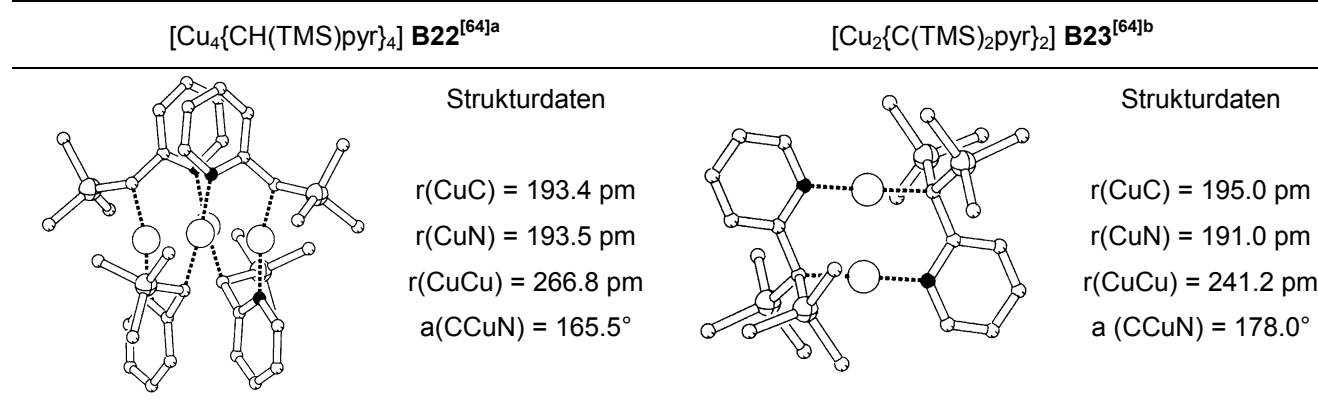


Abbildung 7 : Struktur und Strukturdaten von  $[\text{Cu}_4\{\text{CH}(\text{TMS})\text{pyr}\}_4]$  **B22** und  $[\text{Cu}_2\{\text{C}(\text{TMS})_2\text{pyr}\}_2]$  **B23**

Dies kann zum einen auf die in dieser Serie zunehmende sterische Hinderung zurückgeführt werden, zum anderen kann aber auch eine bessere elektronische Absättigung der Cu-Atome dafür verantwortlich sein. In beiden Molekülen **B22** und **B23** wird der Pyridinrest, vermutlich wegen einer energetisch günstigen CuN-Wechselwirkung, zur Koordination am Kupferzentrum herangezogen. Die Strukturen **B22** / **B23** unterscheiden sich durch ihre 2e2c-Bindungen von  $[\text{Cu}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)]_4$  **B21**, wo vermutlich 2e3c-Bindungen vorliegen. Offensichtlich ist durch die zusätzliche Koordination des Kupfers am Stickstoff eine bessere elektronische Absättigung des Übergangsmetalls sowie die Vermeidung starker, sterischer Spannungen möglich. In **B22** finden sich in etwa gleich lange CuC- und CuN-Bindungen mit Längen von  $r(\text{CuC}) = 193.4 \text{ pm}$  und  $r(\text{CuN}) = 193.5 \text{ pm}$ . In **B23** dagegen liegt eine deutlich kürzere CuN-Bindung von  $r(\text{CuN}) = 191.0 \text{ pm}$  gegenüber  $r(\text{CuC}) = 195.0 \text{ pm}$  vor. Eine nahezu optimal lineare Koordination ( $a(\text{CCuN}) = 178.0^\circ$ ) des Kupferzentrums liegt in **B23** vor, in **B22** beträgt der Winkel ( $a(\text{CCuN}) = 165.5^\circ$ ). Weitere Beispiele für Alkylkupfer-Verbindungen sind der dreikernige Komplex  $[\text{Cu}(\text{Ph}_2\text{PCHPPH}_2)]_3^{[65]}$  **B24**, sowie die Alkylcuprate, welche im Anschluß behandelt werden.

Bei Arylkupfer-Verbindungen kommt es neben der Ausbildung linearer Cuprat-Einheiten  $[\text{CuAr}_2]^-$  ebenfalls zur Bildung von Elektronenmangel-Bindungen, bei der zwei Cu-Atome überbrückt werden (Abbildung 8). Vereinfacht kann dies durch drei Orbital-Wechselwirkungen beschrieben werden. Das niedrigste MO ist eine bindende Kombination

eines  $sp^2$ -C-Orbitals mit gegenseitig bindenden Cu-Orbitalen<sup>12</sup> **(A)**, ein zweites energetisch höheres MO erhält man aus einer Kombination eines  $\pi$ -C-Orbitals mit gegenseitig antibindenden Cu-Orbitalen **(B)**. Rückdonierung kann von besetzten, gegenseitig antibindenden Cu-Orbitalen in ein  $\pi^*$ -C-Orbital erfolgen **(C)**. Ist nur das niedrigste MO, welches schematisch durch **(A)** repräsentiert wird, besetzt, sind kurze CuCu-Abstände möglich, da keine Orbital-Orbital-Abstoßungen zu erwarten sind.

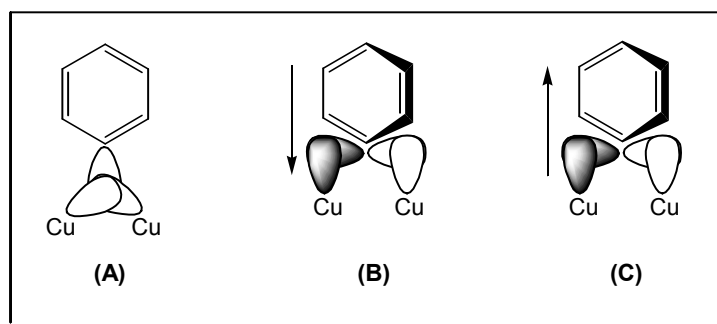
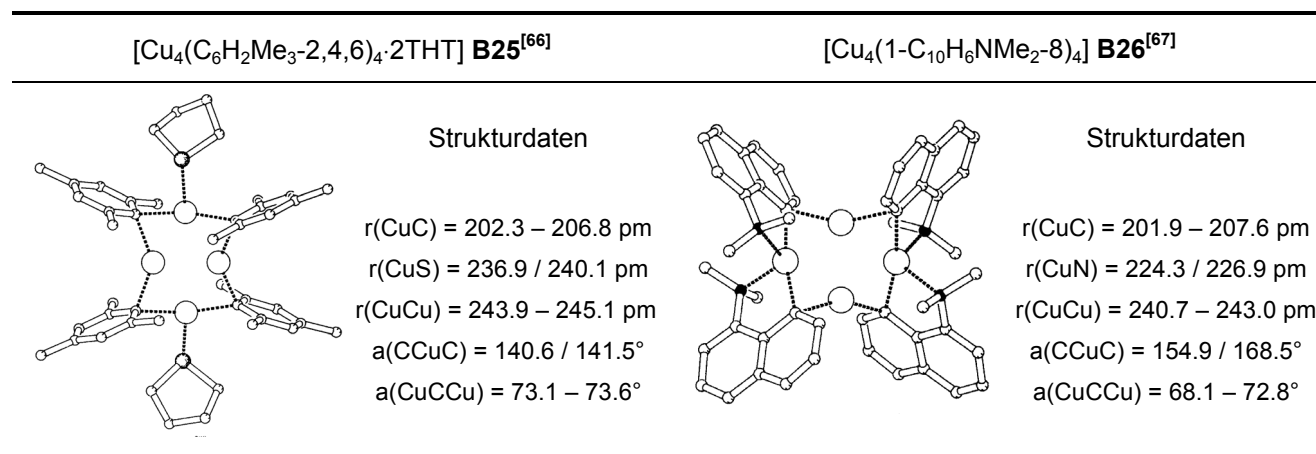


Abbildung 8 : Elektronenmangel Bindung

Arylkupfer-Verbindungen  $[CuAr]$  sind offensichtlich häufig elektronendefizient, denn fast immer findet man Tetramere, bei welchen einige oder alle Kupferatome durch Schwefel- (z.B. DMS, THT) oder andere Liganden koordinativ abgesättigt werden.<sup>13</sup> Zwei Beispiele hierfür sind in Abbildung 9 zu sehen.

Abbildung 9: Struktur von  $[Cu_4(C_6H_2Me_3-2,4,6)_4 \cdot 2THT]$  **B25** und  $[Cu_4(1-C_{10}H_6NMe_2-8)_4]$  **B26**

<sup>12</sup> Welche Orbitale des Kupfers eine Rolle spielen, ist unklar. Wahrscheinlich ist jedoch die Beteiligung der  $d_z^2$ - und  $d_x^2-y^2$ -Orbitale.

<sup>13</sup> Zwei seltene Gegenbeispiele hierfür sind  $[CuMes]_5$  oder  $[Cu_4(C_6H_2/Pr_3-2,4,6)_4]$  - Strukturen siehe Anhang.

Verständlich ist, daß es durch Erhöhung des sterischen Anspruchs der Liganden möglich ist, die energetisch günstigen Tetramere in kleiner Aggregate (z.B. Dimere  $[\text{Cu}_2(\text{C}_6\text{H}_2\text{Ph}_3-2,4,6)_2\text{DMS}]$  **B27**<sup>[68]</sup> (s. Abbildung 29) oder Monomere  $\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_2\text{tBu}_3-2,4,6)\text{-DMS}$ ) **B28**<sup>[68]</sup>,  $\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_2\text{Ph}_3-2,4,6)$  **B29**<sup>[69]</sup>) zu separieren.

Bei Kupferorganyleen mit bidentaten oder noch höher zähnigen Liganden wird oft der Einbau von Kupfersalzen in die Kristallstruktur beobachtet<sup>[53],[70],[71]</sup> (z.B. Abbildung 10). Zum einen werden dadurch vermutlich sterische Spannungen abgebaut und die Flexibilität des Systems erhöht, zum anderen werden elektronische Gründe diskutiert.

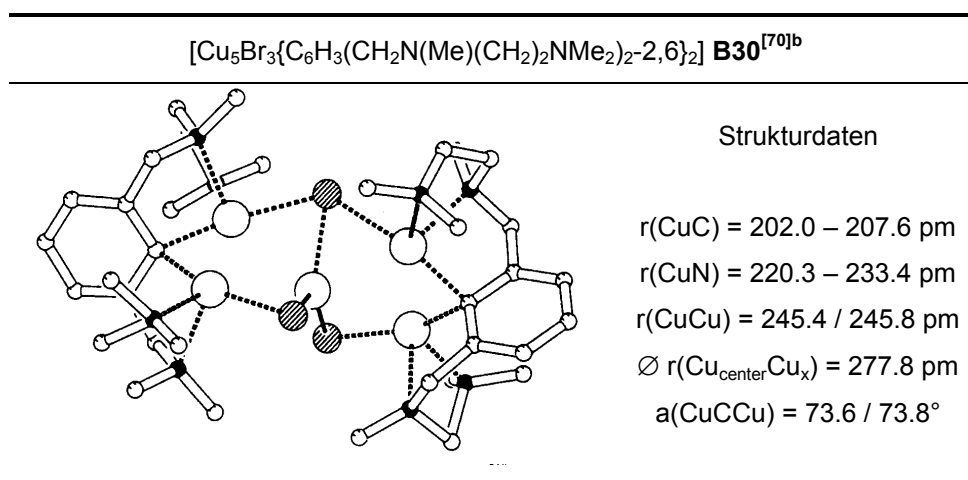


Abbildung 10 : Struktur von  $[\text{Cu}_5\text{Br}_3\{\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_2\text{N}(\text{Me})(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2)_{2-2,6}\}_2]$  **B30**

Die Interpretation solcher Strukturen ist äußerst schwierig. So ist z.B. fraglich, ob in **B30** eine Wechselwirkung zwischen einer  $[\text{CuBr}_3]^{2-}$ -Baueinheit und zwei  $[\text{Cu}_2\{\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_2\text{N}(\text{Me})(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2)_{2-2,6}\}]^+$ -Baueinheiten vorliegt, oder andere weniger offensichtliche Untereinheiten.

Für weitere, strukturelle Details von Kupferorganyleen sei auf eine jüngst erschienene Zusammenfassung von van Koten und Mitarbeitern verwiesen, in welcher unter anderem auch die strukturell vielseitigen Alkynyl-Kupfer-Verbindungen betrachtet werden.<sup>[2]</sup>

## B.2.4.2. Struktur und Reaktivität der Cuprate

### B.2.4.2.1. Strukturen im Festkörper

Aggregation spielt bei Kristallstrukturen von Cupraten eine bedeutend geringere Rolle als in Monoorganokupfer-Verbindungen. Es ist prinzipiell zwischen zwei Strukturtypen zu unterscheiden. Zum einen gibt es Strukturen, welche den Charakter von Solvenz-getrennten Ionenpaaren (engl. "solvent separated ion pair" –SSIP) haben, zum anderen sind Strukturen mit Kontaktionenpaar-Charakter (engl. "contact ion pair" -CIP) bekannt.

Nach neuesten Untersuchungen von Boche und Mitarbeitern<sup>[72]</sup> hängt die Verwirklichung der jeweiligen Struktur von der Fähigkeit des verwendeten Solvenz ab, das Lithium-Kation  $\text{Li}^+$  zu solvatisieren. Kristallisiert man Cuprate aus gut solvatisierenden Lösungsmittel wie THF, Kronenether, Aminen, DME oder ähnlichen, so werden nahezu ausnahmslos Strukturen mit SSIP-Charakter gebildet. Man findet eine zumeist optimal lineare Cuprate-Einheit  $[\text{RCuR}]$ , sowie ein von unterschiedlich vielen LM-Molekülen solvatisiertes Kation  $[\text{Li}(\text{LM})_n]^+$ .

Handelt es sich um  $\text{Li}^+$  schlecht solvatisierende Lösungsmittel (Diethylether, DMS, u.a.), so hält sich das Li-Kation bevorzugt in der Nähe der negativ geladenen  $\alpha$ -Kohlenstoffatome der Cupratanionen auf. Dies führt zu dimeren Lithiumcuprat-Strukturen. Die Cuprat-Einheiten sind meist nicht ganz linear und entlang der CuCu-Achse annähernd  $90^\circ$  gegeneinander verdrillt. Aufgrund der Überbrückung der  $\alpha$ -Kohlenstoffatome durch Lithium kommt es zu achtatomigen Cyclen (s.h. Anhang B.8.1). Zusätzliche Stabilisation erfahren die Lithiumcuprat-Ringe wahrscheinlich über schwache CuCu-Wechselwirkungen.

Tabelle 2 zeigt eine Aufstellung nahezu aller bekannten Lithiumcuprat-Strukturen; eine deutliche Abhängigkeit der Festkörperstrukturen vom LM ist zu erkennen. Besonders markant ist dies beim Diphenylcuprat  $[\text{CuPh}_2]$ , welches in Anwesenheit von 12-Krone-4 als Monomer vorliegt, hingegen in Diethylether und Dimethylsulfid als Dimer kristallisiert.

Erwähnenswert sind auch die vor kurzem erhaltenen Strukturen  $[\text{Li}(\text{THF})_2\{\text{Cu}(\text{CN})\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Trip}_2\}]_2$  **B31** von Power et al.<sup>[73]</sup>,  $[\{2\text{-(Me}_2\text{NCH}_2\text{)C}_6\text{H}_4\}_2\text{CuLi}_2(\text{CN})(\text{THF})_4\}]_\infty$  **B32** von van Koten<sup>[74]</sup> sowie die von Boche und Mitarbeiter synthetisierten Verbindungen  $[\text{t-BuCu}(\text{CN})\text{Li}(\text{OEt}_2)_2]_\infty$  **B1** und  $\text{t-Bu}_2\text{CuLi}_2(\text{CN})(\text{THF})(\text{pmdeta})$  **B33**.<sup>[1]</sup> Bei **B31** und **B1** handelt sich um die ersten Kristallstrukturen von LO-Cyanocupraten. Die Strukturen lassen eine deutlich Koordination von CN am Kupfer erkennen, wie dies in zahlreichen, experimentellen Untersuchungen vorhergesagt wurde.

Interessanter noch sind die Strukturen von **B33** und **B32**, da aufgrund der Festkörperstrukturen die langjährige Kontroverse über die mögliche Struktur von

Verbindungen des Typs  $[\text{LiCu}(\text{CN})\text{R}_2]$  ein Ende gefunden hat.<sup>[75]</sup> Die beiden experimentellen Strukturbefunde sind mit NMR-Untersuchungen von Bertz<sup>[76]</sup> und Berger<sup>[77]</sup>, mit EXFAS und XANES Untersuchungen<sup>[78]</sup>, mit IR-Studien von Penner-Hahn<sup>[79]</sup>, sowie mit quantenchemischen Rechnungen<sup>[80],[45]</sup> im Einklang - CN ist nicht an das Kupferzentrum gebunden. Vielmehr wird in beiden Strukturen ein  $[\text{Li}-\text{C}\equiv\text{N}-\text{Li}]^+$  Kation gebildet, welches im Falle von **B33** ein vom Cuprat-Anion vollständig losgelöstesSSIP bildet, im Falle von **B32** über intramolekulare Wechselwirkungen mit den  $\text{NMe}_2$ -Gruppen des Diarylcuprat-Anions verbunden ist und deshalb eine polymere Kette ausbildet. Klar ist damit, daß in Strukturen des Typs  $[\text{LiCu}(\text{CN})\text{R}_2]$  kein "higher order" Cuprat vorliegt.<sup>[75]</sup>

Summenformel	Cuprat-Anion	Kation	Lösungsmittel	Nr./ Lit.
<b>Monomere</b>				
$[\text{Li}(12\text{-K-4})_2][\text{CuPh}_2](\text{THF})$	$[\text{CuPh}_2]^-$	$\text{Li}^+$	THF/12-K-4 <sup>§</sup>	<b>B34</b> <sup>[81]</sup>
$[\text{Li}(12\text{-K-4})_2][\text{CuMe}_2]$	$[\text{CuMe}_2]^-$	$\text{Li}^+$	THF/12-K-4	<b>B35</b> <sup>[81]</sup>
$[\text{Li}(12\text{-K-4})_2][\text{Cu}(\text{Br})\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2](\text{Tol})$	$[\text{Cu}(\text{Br})\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]^-$	$\text{Li}^+$	THF/12-K-4, Tol/Hex	<b>B36</b> <sup>[81]</sup>
$[\text{Cu}(\text{dppe})_2][\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_3\text{-2,4,6})_2]$	$[\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_3\text{-2,4,6})_2]^-$	$[\text{Cu}(\text{dppe})_2]^+$	THF	<b>B37</b> <sup>[82]</sup>
$t\text{-Bu}_2\text{CuLi}_2(\text{CN})(\text{THF})(\text{pmdeta})$	$[\text{Cu}(t\text{-Bu})_2]^-$	$[\text{Li}_2(\text{CN})]^+$	THF/PMDETA	<b>B33</b> <sup>[1]</sup>
$[\text{Ar}^1_2\text{CuLi}_2(\text{CN})(\text{THF})_4]_\infty^*$	$[\text{Ar}^1_2\text{Cu}]^-$	$[\text{Li}_2(\text{CN})]^+$	THF	<b>B32</b> <sup>[74]</sup>
$\text{Li}[\text{Cu}\{\text{C}(\text{SiCH}_3)_3\}_2]$	$[\text{Cu}\{\text{C}(\text{SiCH}_3)_3\}_2]^-$	$\text{Li}^+$	THF	<b>B38</b> <sup>[83]</sup>
$[\text{Li}(\text{THF})_4][\text{Cu}(\text{fluorenyl})_2\text{PPh}_3]$	$[\text{Cu}(\text{fluorenyl})_2\text{PPh}_3]^-$	$\text{Li}^+$	THF	<b>B39</b> <sup>[84]</sup>
<b>Dimere</b>				
$[\text{Li}_2\text{Cu}_2\text{Ph}_4(\text{SMe}_2)_3]$	$[\text{CuPh}_2]^-$	$\text{Li}^+$	DMS	<b>B34</b> <sup>[23]</sup>
$\{[\text{Li}(\text{OEt}_2)]\{\text{CuPh}_2\}\}_2$	$[\text{CuPh}_2]^-$	$\text{Li}^+$	$\text{Et}_2\text{O}$	<b>B40</b> <sup>[85]</sup>
$[\text{Ar}^3_2\text{CuLi}(\text{Et}_2\text{O})]^\ddagger$	$[\text{Ar}^3_2\text{Cu}]^-$	$\text{Li}^+$	$\text{Et}_2\text{O}$	<b>B17</b> <sup>[54]</sup>
$[\text{Li}_2\text{Cu}_2(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_4(\text{SMe}_2)_2]_\infty$	$[\text{Cu}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]^-$	$\text{Li}^+$	DMS	<b>B41</b> <sup>[86]</sup>
$[\text{Li}_2\text{Cu}_2(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_4(\text{OEt}_2)_2]$	$[\text{Cu}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]^-$	$\text{Li}^+$	$\text{Et}_2\text{O}$	<b>B41</b> <sup>[72]</sup>
$[t\text{-BuCu}(\text{CN})\text{Li}(\text{OEt}_2)_2]_\infty$	$[\text{Cu}(\text{CN})t\text{-Bu}]^-$	$\text{Li}^+$	$\text{Et}_2\text{O}$	<b>B1</b> <sup>[1]</sup>
$[\text{Li}(\text{THF})_2\{\text{Cu}(\text{CN})\text{Ar}^2\}]_2^\dagger$	$[\text{Cu}(\text{CN})\text{Ar}^2]^-$	$\text{Li}^+$	$\text{Et}_2\text{O}:\text{THF}$ 20:1	<b>B31</b> <sup>[73]</sup>

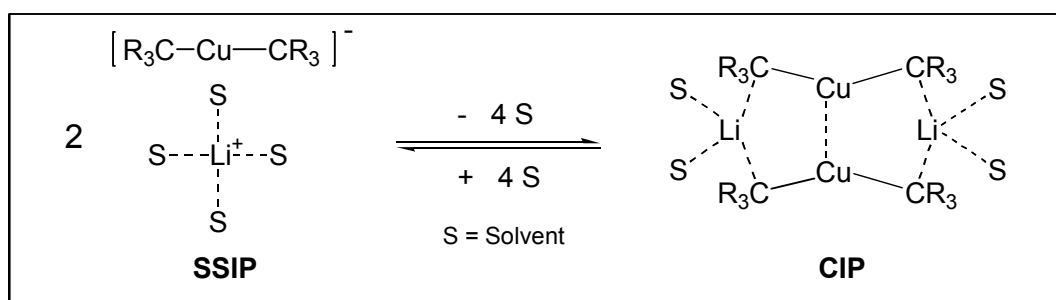
Tabelle 2 : Monomere und dimere Lithiumcuprat-Strukturen

(\* $\text{Ar}^1$  = 2-( $\text{Me}_2\text{NCH}_2$ ) $\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $\ddagger\text{Ar}^3$  = 2-( $\text{H}_2\text{NCH}_2$ ) $\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $^\dagger\text{Ar}^2$  =  $\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Trip}_2$ ; <sup>§</sup>12-K-4 = 12-Krone-4)



## B.2.4.2.2. Strukturen in Lösung

Die strukturellen Verhältnisse von Cupraten in Lösung werden ebenfalls durch das Koordinationsverhalten des Lösungsmittels bezüglich  $\text{Li}^+$  bestimmt. So liegt ein temperaturabhängiges Gleichgewicht zwischen einer monomeren Form mit dem Charakter eines SSIP und einer dimeren Form mit CIP-Charakter vor (Schema 9). Mit Hilfe von NMR-Messungen an salzfreien Cupraten kann bei  $-60\text{ }^\circ\text{C}$  nachgewiesen werden, daß in dem gut koordinierendem THF das Gleichgewicht stark auf der Seite des Monomers liegt, während das Gleichgewicht in  $\text{Et}_2\text{O}$  bei gleicher Temperatur fast gänzlich auf der Seite des Dimers liegt. Dieser Befund konnte von Boche und Mitarbeitern durch HOESY-Messungen (*HOESY - Heteronuclear Overhauser Enhancement Spectroscopy*) zwischen den  $^6\text{Li}$ -Kernen und den  $^1\text{H}$ -Kernen der  $\text{CH}_3$ -Gruppen von Dimethylcupraten erhalten werden.<sup>[87]</sup> Bei räumlicher Nähe der betrachteten Atome wird ein Kreuzsignal unterschiedlicher Intensität erhalten. Die Intensität des Kreuzsignals ist bei diesen Messungen sowohl abstands- als auch konzentrationsabhängig, so daß für einen Vergleich bei gleichen Konzentrationen gemessen werden muß.



Schema 9 : Gleichgewicht zwischen monomeren und dimeren Lithiumcuprat-Strukturen in Lösung

Ein gewisser Intensitätssprung bezüglich des Kreuzsignals kann in Messungen an salzhaltigen ( $\text{LiX}$ ,  $\text{X} = \text{Br}, \text{I}, \text{CN}$ ) Cupraten gefunden werden, welcher jedoch nicht mit einer Strukturänderung in Einklang zu bringen ist.

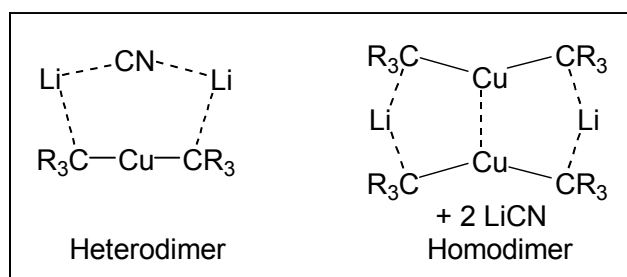


Abbildung 11 : Verschiedene dimere Cyano-Gilman-Cupratstrukturen

Interessant ist, daß nach neuesten NMR-Messungen<sup>[88]</sup> gesichert scheint, daß im Falle der Cyano-Gilman-Cuprate ( $R_2CuLi \cdot LiCN$ ) in Lösung ebenfalls ein Homodimer  $(R_2CuLi)_2$  und  $2LiX$  vorliegt und nicht das vielfach postulierte Heterodimer (Abbildung 11).

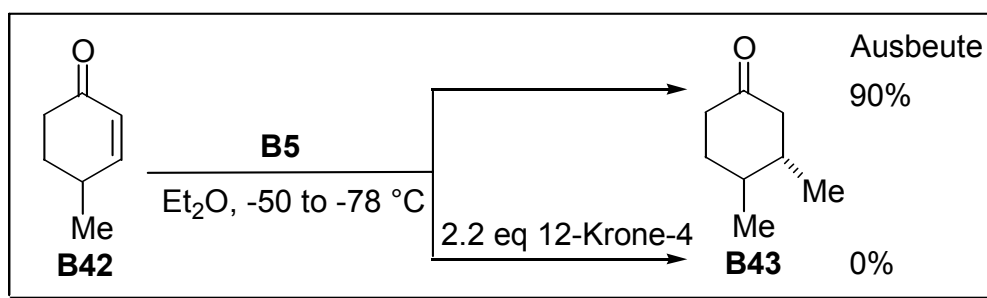
#### B.2.4.2.3. *Reaktivität von Lithiumcupraten*

Die Frage, welche Faktoren die Reaktivität von Cupraten beeinflussen ist schwierig und nicht eindeutig zu beantworten. Neueste Erkenntnisse der Arbeitsgruppe von Boche und Mitarbeiter liefern allerdings einen vielversprechenden Ansatz dafür.<sup>[87]</sup>

In der Vergangenheit war die Frage der Reaktivität hauptsächlich durch die Diskussion geprägt, ob und weshalb Cuprate, welche durch die Umsetzung von  $2 RLi$  und  $CuCN$  hergestellt werden, "besser" reagieren als Cuprate, welche aus  $2 RLi$  und  $CuX$  ( $X = Br, I$ ) entstehen. Nach Auffassung von Lipshutz, der eine "bessere Reaktivität" der Cyanocuprate postulierte,<sup>[89]</sup> ist dies durch eine "higher order" (HO) Cuprat-Struktur ( $[Cu(CN)R_2]^{2-}$ ) mit einem dreifachkoordinierten Kupferatom zu begründen (vgl. B.2.2.2.3). Eine derartige Dianion-Struktur in "HO-Cyanocupraten" liegt jedoch nicht vor, wie bereits erläutert wurde.

Neuere Untersuchungen sprechen vielmehr dafür, daß eine Abhängigkeit vom Lösungsmittel und der damit verbundenen Struktur (vgl. B.2.4.2.2 ) besteht. führte Studien mittels Die Messung logarithmischer Reaktionsprofile (LRP) ermöglichten es Bertz zur Reaktivität von Lithiumcupraten mit 2-Cyclohexenon und Iodcyclohexan eine systematische Aussage zu treffen. Er konnte zum einen zeigen, daß keine Reaktivitätsunterschiede zwischen Iodo-Gilman- bzw. Cyano-Gilman-Reagenzien bestehen, zum anderen folgerte er, daß Cuprat-Reaktionen in  $Et_2O$  generell schneller ablaufen als in THF.<sup>[90]</sup>

Auch Ouannes, Dressaire und Langlois beobachteten eine deutliche Abhängigkeit von stark koordinierenden Verbindungen (Lösungsmitteln).<sup>[35]a</sup> Sie führten die Reaktion von 4-Methylcyclohexenon **B42** mit Lithiumdimethylcuprat **B5** mit und ohne Zusatz von Kronenether (12-Krone-4) durch. Ohne Zusatz wurden 90% **B43** erreicht, mit Zusatz von 12-Krone-4 fand kein Umsatz zu **B43** statt (Schema 10). Ähnliches wurde bei der Umsetzung von Säurechloriden und  $\beta$ -Ketoestern in Gegenwart von 12-Krone-4 beobachtet (vgl. auch B.2.3.1). Zweifellos kann dies nur bedeuten, daß im Falle einer starken  $Li^+$ -Komplexierung, wie dies bei 12-Krone-4 der Fall ist, die Cuprat-Reaktivität drastisch gesenkt wird, bzw. verschwindet.



Schema 10 : Umsetzung von 4-Methylcyclohexenon mit Lithiumdimethylcuprat

Eine Erklärung ist, daß das Li<sup>+</sup>-Kation durch die Komplexbildung nicht mehr als Lewis-Säure wirken kann (vgl. B.2.3.1). Außerdem kommt es den experimentellen Befunden zufolge, zur Bildung einer monomeren Cuprat-Spezies, welche als SSIP vorliegt. Die Annahme, daß ein Cuprat mit SSIP-Charakter weniger reaktiv ist, als Cuprate welche in einer Dimerstruktur mit CIP-Charakter vorliegen, würde auch die Messungen der LRP in THF und Et<sub>2</sub>O von Bertz<sup>[90]</sup> erklären. Gestützt wird diese Annahme weiterhin durch quantenchemische Berechnungen von Nakamura et al.,<sup>[91]</sup> welcher für den Angriff eines Dimers an einem Enonsystem einen günstigeren Übergangszustand findet als für ein entsprechendes Monomer.

Abschließend sei angemerkt, daß in der Cupratchemie eine Vielzahl von unterschiedlichen (auch falschen) Meinungen zu diesem Thema existieren. Zurückzuführen ist dies darauf, daß bereits geringe Abweichungen der Reaktionsbedingungen (z.B. Herstellung der Reagenzien) die Vergleichbarkeit der durchgeführten Experimente eigentlich unmöglich macht, jedoch wurde und wird trotzdem versucht verschiedene Experimente zu vergleichen.

### B.3. $d^{10}d^{10}$ -Metall-Metall-Wechselwirkungen

#### B.3.1. Allgemeines

Bei klassischen Bindungsüberlegungen wird davon ausgegangen, daß starke kovalente Wechselwirkungen (Bindungen) zwischen offenschaligen (engl. "*open-shell*") Spezies nur dann auftreten, wenn mehr bindende als antibindende Orbitale besetzt sind. Starke ionische Wechselwirkungen erhält man, wenn geschlossenschalige (engl. "*closed-shell*") Spezies unterschiedliche elektrische Ladungen tragen.

Im Unterschied dazu sind zwischen geschlossenschaligen Spezies ohne Ladung keine Wechselwirkungen zu erwarten, Metalle mit einer positiven Partialladung sollten sich sogar abstoßen.  $d^{10}d^{10}$ -Metall-Metall-Wechselwirkungen werden daher häufig als nichtklassische Metall-Metall-Wechselwirkungen bezeichnet. Andere Autoren sprechen auch von nichtbindenden Wechselwirkungen (engl. "*nonbonded-interactions*").<sup>14,[92]</sup>

Zahlreiche Untersuchungen von stofflichen Eigenschaften sowie kristallographische Belege lieferten vor etwa 20 Jahren verstärkt Hinweise, daß es in Verbindungen bestimmter Elemente zu bindenden "*nichtklassischen*" Wechselwirkungen zwischen "*closed-shell*"-konfigurierten Molekülen kommt.<sup>15,[3]</sup> Vor allem Elemente der 11. und 12. Gruppe (Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg), sowie die schweren, als "posttransition elements" bezeichneten Elemente der 13. - 16. Gruppe (Ga, In, Tl, Ge, Sn, Pb, As, Sb, Bi, Se, Te) fielen durch derartige Verbindungen auf. Nach bisherigen Erkenntnissen liegen die Bindungsstärken bei "*closed-shell*"-Wechselwirkungen mit bis zu 10 kcal/mol im Bereich von Wasserstoffbrückenbindungen (WSBB). Sie sind damit schwächer als die meisten kovalenten oder ionischen Bindungen,<sup>16</sup> aber dennoch stärker als Van der Waals-Bindungen. Wenn man bedenkt, welche strukturelle Bedeutung WSBB zukommt, so sind Effekte von "*closed-shell*" Attraktionen nicht zu vernachlässigen. Es stellt sich jedoch die Frage, ob die Wechselwirkungen einer Bindung zugeordnet werden können oder nicht.<sup>17,[93],[94]</sup> Damit

---

<sup>14</sup> Die Bezeichnung "*nonbonded interactions*" erscheint nicht passend, da keinesfalls geklärt ist, daß *keine* Bindung vorliegt.

<sup>15</sup> Die Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) förderte innerhalb des Schwerpunktprogrammes "Neue Phänomene in der Chemie metallischer Elemente mit abgeschlossenen inneren Elektronenzuständen" ein Projekt des Titels "Unkonventionelle Wechselwirkungen in der Chemie der metallischen Elemente".<sup>[3]</sup>

<sup>16</sup> Als stärkste Bindung gilt die von CO (255.8 kcal/mol); eine der schwächsten kovalenten Bindungen ist die von ON-NO<sub>2</sub> (9.7 kcal/mol). Die meisten Bindungen sind jedoch im Bereich von 70 – 150 kcal/mol zu finden.

<sup>17</sup> Das einzige Beispiel, bei dem eine  $d^{10}$ - $d^{10}$ -Wechselwirkung (Bindung) im Gaszustand, in Lösung und im Kristall eindeutig nachgewiesen werden konnte, ist 1,3-Bis[di(*t*-butyl)phosphino]propan-platin(0).<sup>[93]</sup>

einher gehen Überlegungen, ob diese Wechselwirkungen, welche im Kristall unter anderem durch kurze Metall-Metall-Abstände auffallen, auch in Lösung vorliegen und strukturbestimmenden Einfluß haben. Möglich wäre, daß kurze Metall-Metall-Abstände im Kristall durch Packungseffekt zustande kommen, oder die Ligandengeometrie<sup>[95]</sup> im Festkörper einen so starken Einfluß hat, daß die Metallatome "künstlich" zusammengebracht werden.

Klar ist, daß nichtklassische Wechselwirkungen zwischen (meist homoatomaren) Molekülen dem Einfluß klassischer Wechselwirkungen nachgeordnet werden müssen. Bei der Kristallbildung greift die Tendenz nichtklassische Wechselwirkungen auszubilden erst dann, wenn primäre Koordinationsbedürfnisse innerhalb der Komplexe befriedigt sind. Somit entspricht deren Einfluß dem einer Sekundärstruktur bei Proteinen.<sup>[96]</sup> Keine Bindungsart kommt in Reinstform vor, wie dies beispielsweise schematisch durch die Bindungspyramide<sup>[97]</sup> darstellbar ist (Abbildung 12).<sup>18</sup> Eine experimentelle, aber auch eine theoretische Klärung der tatsächlichen Bindungsverhältnisse wird dadurch erschwert und führt oft zu widersprüchlichen Interpretationen.

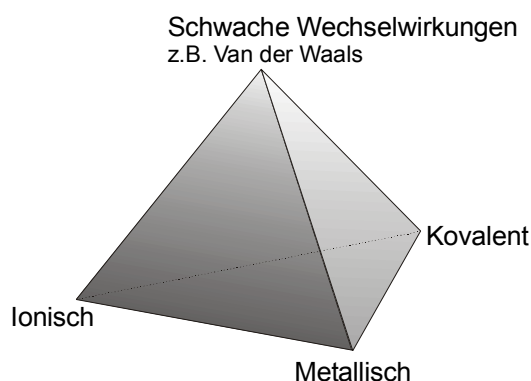


Abbildung 12 : Bindungspyramide

Unklar ist bei der Betrachtung nichtklassischer Wechselwirkungen auch die Ursache-Wirkungs-Beziehung, also ob nichtklassische Wechselwirkungen "aktiv" eine schwache Bindung herbeiführen oder "closed-shell"-konfigurierte Moleküle die Ausbildung kurzer Atomabstände nur "dulden".

Darüber hinaus bleibt die Frage, welche strukturellen Formen prädestiniert sind, um derartige Wechselwirkungen zu fördern, bzw. bei welchen Strukturen überhaupt Wechselwirkungen auftreten können? Es muß zwischen Wechselwirkungen innerhalb eines Moleküls (*intramolekular*) und Wechselwirkungen zwischen zwei und mehreren Molekülen

<sup>18</sup> Dies kann beispielsweise bedeuten, daß ionische, metallische und kovalente Anteile zu einer Bindung beitragen, die Einzelbeiträge sind von der jeweiligen Verbindung abhängig.

(*intermolekular*) unterschieden werden. Betrachtet man intramolekulare Wechselwirkungen, muß nochmals getrennt werden zwischen Molekülen, in denen wechselwirkende Metallatome an unterschiedliche Atome gebunden sind, und solchen, in denen die Metallatome am selben Zentralatom koordinieren (Abbildung 13).

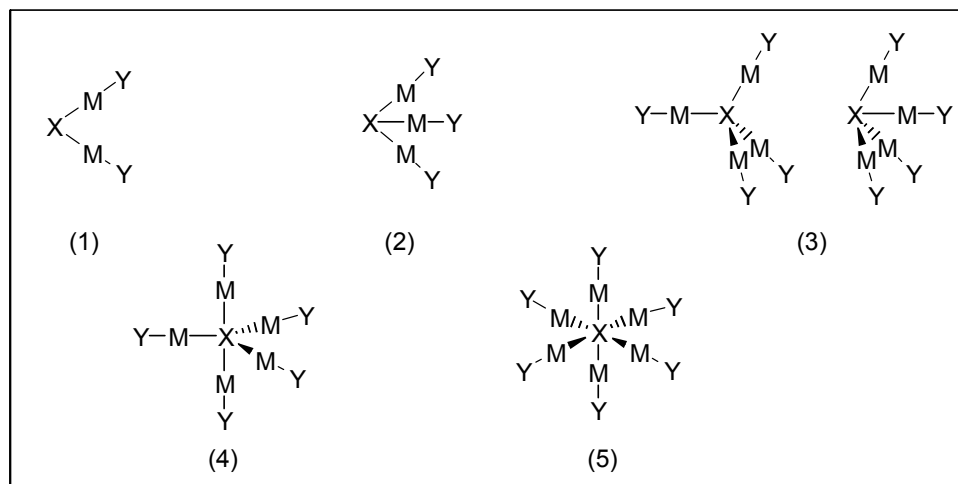


Abbildung 13 : Cluster des Typs  $X(MY)_n$  ( $n = 2-6$ ) ; Aggregation von Metallatomen M um ein Zentralatom X, Y = Metallligand.

Eigentlich ist zu erwarten, daß die Abstoßung zwischen den Metallkationen in Komplexen des Typs  $X(MY)_n$  mit zunehmendem  $n$  ansteigt. Um so überraschender war die Erkenntnis, daß beispielsweise für  $M = Cu$  Werte zwischen  $n = 2$  und  $n = 4$  angenommen werden. Für  $M = Au$  werden sogar Komplexe mit  $n = 2 - 6$  verwirklicht. Bekannte Beispiele sind äußerst interessante Verbindungen, wie das Hexaauriomethan-Kationen  $[C(AuPPh_3)_6]^{2+}$ ,<sup>[98]</sup> oder die beiden Verbindungen, die von Metallatomen tetraedrisch koordinierten Sauerstoff enthalten:  $[Cu_{10}(O)_2(Mes)_6]^{[99]}$  und  $[O\{AuP(o-Tolyl)_3\}_4]^{2+}$ .<sup>[100]</sup>

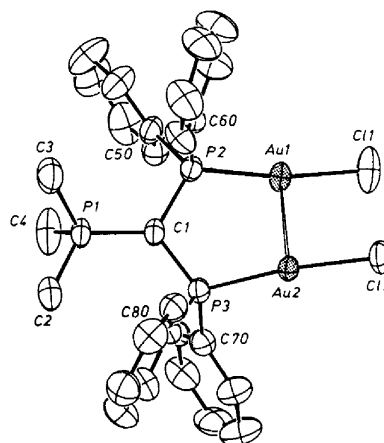
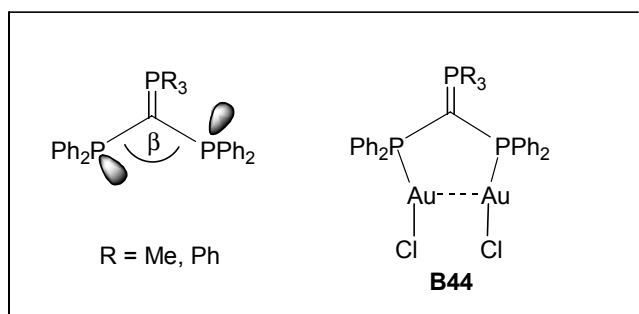
Zur "Aurophilie"<sup>19,[98]</sup> des Goldes existieren viele weitere experimentelle Beispiele,<sup>[101],[4]</sup> jedoch kann mit experimentellen Methoden häufig nur wenig zur Erklärung der Ursache der "Metallophilie" beigetragen werden. In den letzten Jahren ist daher verstärkt versucht worden mit Hilfe von quantenchemischen Berechnungen Erkenntnisse zu erhalten. Für das Kation  $[O(AuPPh_3)_4]^{2+}$  (Modell für  $[O\{AuP(o-Tolyl)_3\}_4]^{2+}$ <sup>[100]</sup>) wurde z.B. eine Stabilisierung durch aurophile Wechselwirkungen von bis zu 26 kcal/mol ermittelt.<sup>[118]d</sup> Die theoretischen Untersuchungen<sup>[6]</sup> an Gold-Komplexen stellt eine der Grundlagen für das Verständnis der wenig untersuchten CuCu-Wechselwirkungen.

<sup>19</sup> Der Begriff "Aurophilie" (engl. aurophilicity) kommt aus dem Laborjargon von Schmidbaur und Mitarbeitern. Er beschreibt das Phänomen von Goldatomen sich in ihren Verbindungen zu Clustern oder clusterartigen Bereichen mit kurzen Metall-Metall-Abständen zusammenzuschließen. Inzwischen hat dieser Ausdruck Eingang in die Literatur gefunden und wird vielfach verwendet.

### B.3.2. Experimentelle Untersuchungen zu aurophilen Wechselwirkungen

Mitte der 70er Jahre wurden erste Strukturen<sup>[102]</sup> und Spektren<sup>[103]</sup> von ein- und mehrkernigen Gold(I)-Verbindungen erhalten, welche auf eine attraktive Wechselwirkung zwischen d<sup>10</sup>-konfigurierten Goldatomen schließen ließen. Zuvor existierten keine Untersuchungen dieses Phänomens.

Ab Anfang der 80er Jahre versuchten dann mehrere Arbeitsgruppen, darunter auch maßgeblich Schmidbaur et al., zahlreiche offene Fragen mittels gezielter Synthesen von Goldkomplexen zu klären. Schmidbaur konnte durch die Synthese zweikerniger Goldkomplexe, welche die Möglichkeit zu intra- oder intermolekularen Wechselwirkungen zwischen den Metallatomen haben, zum einen überzeugende Beweise für die Existenz der Wechselwirkungen finden, zum anderen war eine quantitative Bestimmung der Stärke der Wechselwirkungen möglich.<sup>[104]</sup>



**B44**

Abbildung 14 : Kristallstruktur von  $(\text{CH}_3)_3\text{PC}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{AuCl}]_2$  **B44**, sowie schematische Darstellung des unkomplexierten und komplexierten Zustandes des doppelt Phosphino-substituierten Ylids.

Dadurch, daß im Ylid (Abbildung 14) in Lösung und im Kristall eine syn-/anti-Orientierung der freien Elektronenpaare am P-Atom der PPh<sub>2</sub>-Gruppen vorliegt, zur Bildung der 1:2-komplexierten Goldverbindung aber eine syn-/syn-Anordnung der Elektronenpaare erforderlich ist, kann die Rotationsbarriere für eine Drehung um die C-PPh<sub>2</sub>-Bindung bestimmt werden. Die Rotation erfordert im Falle von R = Ph eine Aktivierungsenergie von 11.0 kcal/mol, im Falle von R = Me 9.5 kcal/mol. Für R = Ph wurde das syn-/anti-Produkt erhalten, für R = Me aufgrund der geringeren sterischen Hinderung am ylidischen P-Atom jedoch das erwünschte syn-/syn-Produkt **B44**. Mittels NMR, Mößbauerspektroskopie und Röntgenstrukturanalyse konnte das syn-/syn-Produkt zweifelsfrei nachgewiesen wurde. Die Anziehung der Goldatome wird deutlich, da eine Annäherung auf  $r(\text{AuAu}) = 300$  pm stattfindet und darüber hinaus eine deutliche Abwinkelung der PAuCl-Achse

( $\angle \text{PAuCl} = 171.6^\circ$ ) gefunden wird. Damit war klar, daß AuAu-Wechselwirkungen eine strukturbestimmende Kraft sind: neben der überwundenen Rotationsbarriere der C-PPh<sub>2</sub>-Bindung, findet sich in **B44** auch ein gegenüber dem unkomplexierten Liganden verkleinerter Ph<sub>2</sub>P-C-PPh<sub>2</sub>-Winkel. Die Wechselwirkungsenergie zwischen den Goldatomen wird von Schmidbaur mit 7-8 kcal/mol abgeschätzt, was mit Bindungsstärken bei WSBB vergleichbar ist (vgl. B.3.1).

Vor etwa 10 Jahren begannen eine Reihe von Forschungsgruppen, darunter die von Balch,<sup>[105]</sup> Fackler,<sup>[106]</sup> Gray,<sup>[107]</sup> Che<sup>[108]</sup> und andere,<sup>[109]</sup> systematisch das Emissionsverhalten von ein- und mehrkernigen Phosphangold(I)-Komplexen zu untersuchen.<sup>[110]</sup> Seit einiger Zeit wird vermutet, daß in den mehrkernigen Au-Komplexen - neueste Beispiele zu entsprechenden Ag-Komplexen sind ebenfalls bekannt<sup>[111]</sup> - ein direkter Zusammenhang zwischen der beobachtbaren Lumineszenz und den AuAu-Wechselwirkungen besteht.<sup>[112]</sup> Jüngst konnte dafür ein erster experimenteller Nachweis von Che und Mitarbeitern erbracht werden.<sup>[113]</sup> Dem bei einem AuAu-Abstand von 277 pm beobachteten elektronischen  $5d\sigma^* \rightarrow 6p\sigma$  Übergang<sup>20</sup> konnten im Resonanz-Raman-Spektrum eine AuAu-Grundzustands-schwingung von  $88 \text{ cm}^{-1}$  sowie Obertöne im Bereich von  $176 - 350 \text{ cm}^{-1}$  zugeordnet werden. Aufgrund der interessanten photochemischen Eigenschaften und der strukturchemischen Besonderheit von Gold(I)-Komplexen, sich durch attraktive Metall-Metall-Wechselwirkungen zu supramolekularen Einheiten zusammenschließen, wird bereits über konkrete Anwendungen<sup>[110]</sup> als photochemische Schalter<sup>[114]</sup> oder Energiespeicher<sup>[115]</sup> nachgedacht.

### B.3.3. Berechnungen aurophiler Wechselwirkungen

Erste qualitative Arbeiten mittels MO-Betrachtungen der beteiligten Fragment-Orbitale wurden von Alvarez, Hoffmann und Jiang veröffentlicht.<sup>[116]</sup> Danach begann Pyykkö Anfang der 90er-Jahre mit intensiven Untersuchungen der  $d^{10}$ - $d^{10}$ -Wechselwirkungen in geschlossenschaligen Systemen.<sup>[117]</sup> Der Wissensstand über Wechselwirkungen zwischen geschlossenschaligen Systemen wurde 1997 von ihm in einem Übersichtsartikel "Strong closed-shell interactions" zusammengefaßt.<sup>[6]</sup> Seit 1997 erschienen von Pyykkö vier Arbeiten mit dem Titel "Theory of  $d^{10}$ - $d^{10}$  closed shell attraction", in welchen vorwiegend Wechselwirkungen zwischen Au(I)-Au(I)-Kernen behandelt werden.<sup>[5],[118]</sup> Die wichtigsten Ergebnisse dieser Berechnungen sind die folgenden:

<sup>20</sup> Der  $5d\sigma^* \rightarrow 6p\sigma$  Übergang bei Au<sub>2</sub>-Verbindungen wurde bereits früher von Fackler et al. beschrieben.<sup>[112]</sup>



- In allen Fällen, wo inter- oder intramolekulare Metall-Metall-Attraktionen zwischen d<sup>10</sup>-konfigurierten Molekülen vorkommen, ist die Einbeziehung von Korrelationseffekten essentiell.<sup>21</sup> Auf dem HF-Niveau werden die anziehenden Wechselwirkungen nicht reproduziert, sondern sind repulsiv.
- Bei attraktiven AuAu-Wechselwirkungen handelt es sich um einen reinen Korrelationseffekt, um 25-30 % verstärkt durch relativistische Effekte.<sup>[119]</sup>
- Die Stärke der Wechselwirkung nimmt bei C<sub>2</sub>-symmetrischen Verbindungen des Typs (H<sub>3</sub>PAu-X)<sub>2</sub> mit der Weichheit<sup>22</sup> des Liganden (X = F) -5.2 kcal/mol / (X = I) -7.7 kcal/mol zu. Folgende Reihe (X = F < H < Cl < CH<sub>3</sub> < Br < C≡CH < I) konnte aufgestellt werden (Abbildung 15).

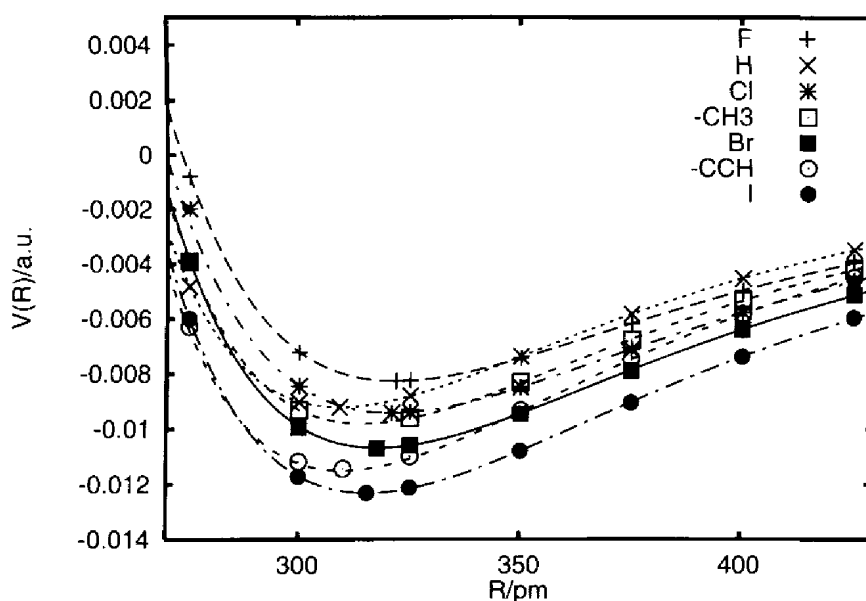


Abbildung 15 : Potentialkurven von (H<sub>3</sub>P-Au-X)<sub>2</sub> ; (1 a.u. ≡ 627,51 kcal/mol)

- Kein allgemeiner Zusammenhang zwischen der Stärke der Metall-Metall-Attraktion und dem Gleichgewichtsabstand der AuAu-Bindung konnte ermittelt werden. Nur für X = F, Cl, Br, I ist ein linearen Trend erhalten worden.
- Versuche die AuAu-Wechselwirkungsenergie mit zahlreichen Parametern wie z.B. Partialladung (Mulliken-, NBO-Ladungen), Dipolmoment, HOMO/LUMO-Energie, etc. zu korrelieren, lieferten keine eindeutigen Trends.

<sup>21</sup> Die Berechnungen werden dadurch sehr "teuer" bzw. zeitaufwendig; die betrachteten Moleküle müssen auf korreliertem Niveau optimiert werden.

<sup>22</sup> Weichheit, im Sinne des Konzepts von Pearson über "hard acids and soft bases".<sup>[166]</sup>

- Ein Vergleich von  $(\text{H}_3\text{PMCl})_2$  ( $\text{M} = \text{Au}, \text{Ag}, \text{Cu}$ ) zeigt, daß AgAg-Wechselwirkungen ca. 15% schwächer und CuCu-Wechselwirkungen ca. 50% schwächer sind als AuAu-Attraktionen.
- Bei allen Rechnungen auf hohem Niveau (MP2, MP3, MP4(SDQ), CCSD(T), etc.) findet man eine Attraktion, jedoch oszilliert die berechnete Attraktionsenergie in Abhängigkeit von der verwendeten Methode. MP2 neigt zu leichter Überschätzung der Wechselwirkung.
- Die Verwendung eines Au-Basissatzes mit zwei f-Funktionen ist wichtig: Eine kompakte f-Polarisationsfunktion mit kleinem Exponent wird für die Beschreibung der intramolekularen Wechselwirkung, eine zweite mit großem Exponent, also diffusem Charakter, wird zur Beschreibung der intermolekularen Wechselwirkungen benötigt.

### B.3.4. Untersuchungen zu cuprophilen Wechselwirkungen

Bisherige Erkenntnisse über die Struktur sowie andere stoffliche Eigenschaften<sup>[120]</sup> von Kupferorganyle liefern folgende Fakten:

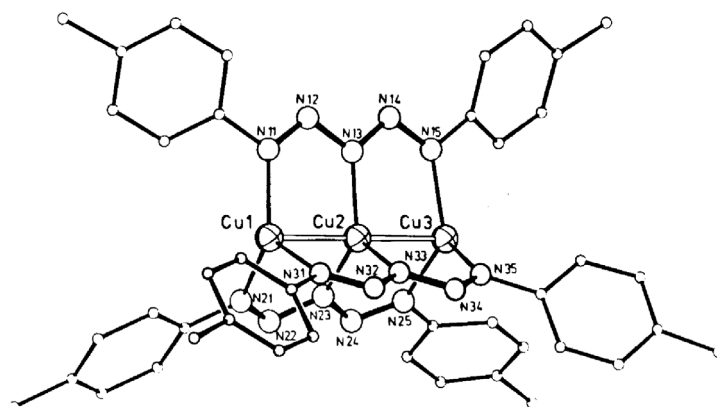
- Trotz formal abgeschlossener d<sup>10</sup>-Elektronenkonfiguration sind nahezu keine monomeren Kupferorganyle bekannt. Ohne eine starke sterische Hinderung aufgrund der Liganden haben Cu(I)-Komplexe somit eine deutliche Tendenz zu Aggregation oder Clusterbildung.
- CuCu-Bindungsabstände in oligomeren oder polymeren Komplexen sind bis zu 20 pm kürzer als im Metall (256 pm). Besonders in Liganden-überbrückten Strukturen werden häufig kurze CuCu-Abstände beobachtet.
- Obwohl Kupfer(I) eine lineare Koordination bevorzugt, kommt es in aggregierten Organokupfer-Verbindungen oft zum Abknicken der [RCuR] Einheiten ( $\alpha(\text{RCuR}) < 180^\circ$ ).
- Es gibt keine spektroskopischen Hinweise auf Metall-Metall-Wechselwirkungen in Kupferorganyle, jedoch konnte in Triazenido- und Pentaazadienido-Komplexen von Cu(I) ein temperaturabhängiger Paramagnetismus nachgewiesen werden. Die magnetische Suszeptibilität zeigt eine deutliche Korrelation zum Metall-Metall-Abstand.<sup>[121]</sup>

#### B.3.4.1. Experimentelle Arbeiten zu cuprophilen Wechselwirkungen

Experimentelle Arbeiten, in denen CuCu-Wechselwirkungen direkt untersucht worden sind, sind kaum bekannt. Strähle gelang es, eine Reihe von Verbindungen mit sehr kurzen CuCu-Abständen durch Umsetzung von Kupfersalzen mit Liganden des Typs RN<sub>3</sub>R<sup>-</sup> und RN<sub>5</sub>R<sup>-</sup>, darzustellen.<sup>[94]</sup> Unter anderem erhielt er die Verbindung mit dem bislang kürzesten CuCu-Abstand  $r(\text{CuCu}) = 235 \text{ pm}$  (Abbildung 16). Die Untersuchung der Liganden (RN<sub>3</sub>R<sup>-</sup> / RN<sub>5</sub>R<sup>-</sup>), welche durch ihre Brückenfunktion kurze Metall-Metall-Abstände bewirken können, wurden im Hinblick auf den elektronischen Einfluß der Substituenten R und möglicher "charge-transfer" (CT) Wechselwirkungen vom Metall zum Liganden durchgeführt. Bei Molekülen mit Triazenido-Liganden RN<sub>3</sub>R<sup>-</sup> konnte bei drei analogen Verbindungen des Typs [Cu(RN<sub>3</sub>R)]<sub>4</sub> gezeigt werden, daß der CuCu-Abstand mit zunehmender Elektronegativität des Substituenten von 266 pm (R = Me) über 261 pm (R = p-F-phenyl) auf 258 pm (R = p-CF<sub>3</sub>-phenyl) abnimmt.<sup>[122]</sup> Dies legt einen zunehmenden CT antibindender Metallelektronen in tiefliegende, leere  $\pi^*$ -Orbitale des Liganden nahe.

Tri-[1,5-ditoly-pentaazadienido-kupfer(I)] **B45**

## Strukturdaten



$$r(\text{Cu}^1\text{Cu}^2 / \text{Cu}^2\text{Cu}^3) = 234.8 / 235.8 \text{ pm}$$

$$r(\text{Cu}^1\text{N}^{x1} / \text{Cu}^3\text{N}^{x5}) = 200.6 - 205.2 \text{ pm}$$

$$r(\text{Cu}^2\text{N}^{x3}) = 194.1 - 195.2 \text{ pm}$$

$$r(\text{N}^{x1}\text{N}^{x2} / \text{N}^{x4}\text{N}^{x5}) = 126.7 - 129.6 \text{ pm}$$

$$r(\text{N}^{x2}\text{N}^{x3} / \text{N}^{x3}\text{N}^{x4}) = 132.0 - 135.4 \text{ pm}$$

$$a(\text{NNN}) = 109.7 - 113.9^\circ$$

$$a(\text{Cu}^1\text{Cu}^2\text{Cu}^3) = 180^\circ$$

$$a(\text{NCuN}) = 114.0 - 123.1^\circ$$

Abbildung 16 : Kristallstruktur von Tri-[1,5-ditoly-pentaazadienido-kupfer(I)] **B45**, mit x ist die jeweilige N-Kette (x = 1-3) bezeichnet.

In Verbindungen mit Pentaazadienido-Liganden  $\text{RN}_5\text{R}'$  hingegen konnte keine Abhängigkeit vom Substituenten R gefunden werden.<sup>[123]a,b,c</sup> Erwähnenswert ist, daß eine Reihe von Cu(I)- und Ag(I)-Triazenido- und Pentaazadienido-Komplexe einen temperaturabhängigen Paramagnetismus zeigen. Die magnetische Suszeptibilität weist dabei eine Korrelation zum Metall-Metall-Abstand auf, sie wird größer, wenn der Metall-Metall-Abstand abnimmt (Tabelle 3). Dies deutet nach Jansen darauf hin, daß höhere elektronische Zustände berücksichtigt werden müssen.<sup>23,[120]</sup>

Verbindung	$r(\text{CuCu}) / [\text{pm}]$	$\chi (\text{Mol}) 10^{-6} [\text{emu/mol}]$
$[\text{Cu}(\text{F-phenyl-N}_3\text{-phenyl-F})_4]$	260.7	210
$[\text{Cu}(\text{MeOphenyl-N}_5\text{-phenylOMe})(\text{py})_2]$	256.8	357
<b>B45</b>	235.3	544

Tabelle 3 : Magnetische Eigenschaften von Kupfer-Triazenido- / Pentaazadienido-Komplexen.

Trotz weniger experimenteller Daten weisen die Autoren auf die Möglichkeit hin, die magnetischen Eigenschaften der Metallkomplexe als Maß zur Abschätzung der Stärke der  $d^{10}d^{10}$ -Wechselwirkungen zu verwenden.

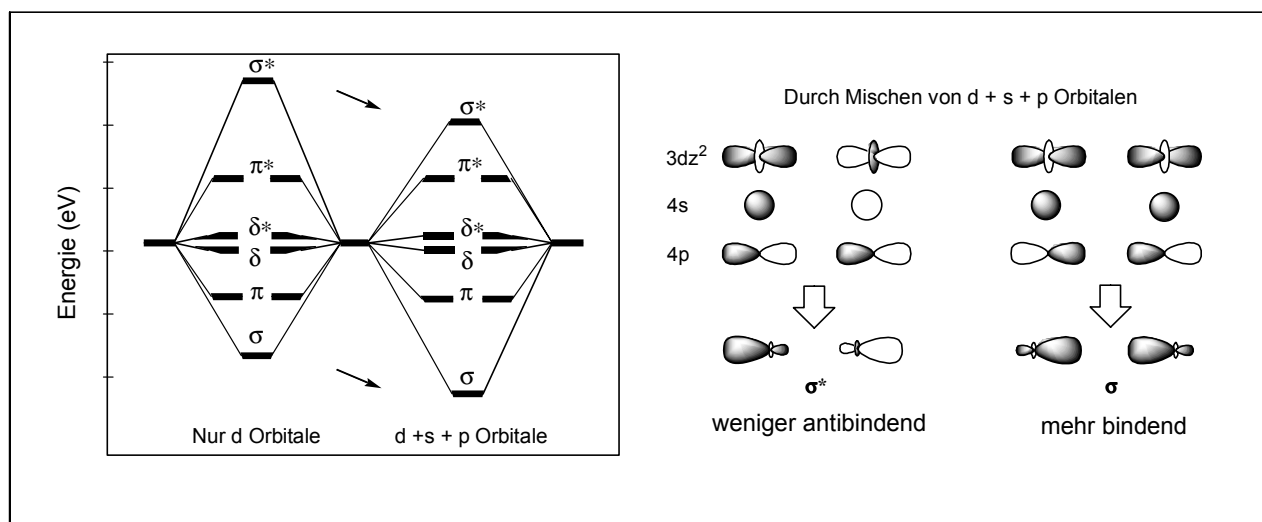
<sup>23</sup> Eine strenge quantenchemische Behandlung eines Bindungssystems verlangt die Berücksichtigung aller Kombinationen von elektronischen Zuständen deren Wechselwirkungsintegrale unter gegebenen Umständen (Symmetrie) von Null verschieden sind. In der Praxis lassen sich die meisten Bindungsphänomene bereits durch die Berücksichtigung der Valenzelektronen im Grundzustand erklären. Der temperaturabhängige Paramagnetismus läßt sich jedoch nur mit Hilfe höherer Zustände verstehen.

Erwähnenswert ist weiterhin eine jüngst erschienene Arbeit von Zou et al.<sup>[124]</sup>, in welcher mit kombinierten Röntgen- und Elektronenbeugungsmethoden ein Cu<sub>2</sub>O-Kristall untersucht wurde. Aufgrund neuer, verbesserter Aufnahmetechniken, bei denen es unter anderem möglich ist, fehlerfreie Bereiche des Cu<sub>2</sub>O-Kristalls zu erkennen, waren sie in der Lage, ein bemerkenswert detailliertes Bild der Elektronenverteilung zu erhalten. Es scheint als wäre Kupfer(I)oxid bei weitem nicht nur ionisch aufgebaut, die Differenzelektronendichte zeigt zwischen den Cu-Atomen signifikante Maxima. Gleichzeitig wird die Elektronendichte an den Cu-Atomen reduziert, wobei die entstehenden Löcher in ihrer Form stark an die von d<sub>z<sup>2</sup></sub>-Orbitalen erinnern. Um so erstaunlicher ist, daß der CuCu-Abstand immerhin 302 pm beträgt, was bei weitem nicht der kürzeste bekannte Abstand ist. Jüngst erschien zur Frage der Interpretation dieser Ergebnisse jedoch von anderen Autoren ein unterschiedlicher Ansatz.<sup>[125]</sup>

#### **B.3.4.2. Theoretische Arbeiten zu cuprophilen Wechselwirkungen**

Verschiedene Arbeiten zur Erklärung der auffallend kurzen Metall-Metall-Abstände in Organokupfer-Verbindungen sind erschienen. R. Hoffmann und P. K. Mehrotra haben sich zuerst theoretisch mit Cu(I)Cu(I)-Wechselwirkungen in d<sup>10</sup>d<sup>10</sup>-Systemen beschäftigt.<sup>[63]</sup> Sie führten an Kationen des Typs Cu<sub>n</sub><sup>n+</sup> (n = 2-4) "Extended Hückel Type"-Berechnungen (EHT) mit speziell angepaßten Parametern durch. Ein stabiles Dimer (Cu<sub>2</sub><sup>2+</sup>) aus zwei Kationen Cu<sup>+</sup> kann danach durch Umhybridisierung der 3d-Orbitale (insbesondere solcher mit entsprechender Symmetrie z.B. 3dz<sup>2</sup> Schema 11, rechts) unter Beteiligung leerer 4s- und 4p-Orbitale gebildet werden.

Durch das "Einmischen" von 4s und 4p-Anteilen in 3d σ- und σ\*-Orbitale erfahren diese eine Stabilisierung. Es entsteht ein σ\*-Orbital, welches einen weniger antibindenden Charakter hat, sowie ein σ-Orbital, welches stärker bindend ist. Durch diese energetische Absenkung sowohl des σ\* als auch des σ Orbitals (Schema 11, links), wird die "closed-shell" Abstoßung in eine leichte Anziehung konvertiert. Eine derartige Anziehung in Cu<sub>2</sub><sup>2+</sup> wird jedoch von verschiedenen Autoren angezweifelt.<sup>[126],[92],[95]</sup> Trotzdem gilt eine Umhybridisierung der 3d-Orbitale unter Beteiligung leerer 4s- und 4p-Orbitale als nicht unwahrscheinlich.<sup>[116],[120],[124],[127]</sup>



Schema 11 : Umhybridisierung der 3d Orbitale unter Beteiligung leerer 4s- und 4p-Orbitale.

Das Phänomen der kurzen CuCu-Abstände wurde auch von Ahlrichs und Mitarbeitern an  $\text{Cu}_2^{n+}$ -Kationen ( $n = 0-2$ ), sowie an  $\text{D}_{2\text{H}}$ -symmetrischen Dimeren  $\text{Cu}_2\text{X}_2$  ( $\text{X} = \text{H}, \text{F}, \text{Cl}$ ) **[B3]**<sub>2</sub>, als Modellverbindungen für überbrückte Kupferverbindungen, untersucht.<sup>[126]</sup> Aufgrund der durchgeführten *ab initio* "coupled pair functional" (CPF) Berechnungen unter Berücksichtigung relativistischer Effekte erster Ordnung (CPF+RC) können folgende Punkte zusammengefaßt werden:

- (1) Sowohl die CuX-Bindung, als auch die CuCu-Bindung sind sehr sensitiv gegenüber kleinen elektronischen Änderungen.
- (2) Attraktive, dispersionsartige Wechselwirkungen zwischen Kupferatomen, in Verbindung mit relativistischen Effekten, neigen zur Verkürzung von CuCu-Abständen.
- (3) Vielfach ist der "electronic bite size"<sup>24</sup> von mehrzähligen Liganden Grund für extrem kurze CuCu-Abstände - kovalente Kupfer-Ligand-Wechselwirkungen können helfen, die "Cu<sup>+</sup>Cu<sup>+</sup>"-Coulomb-Abstoßung zu reduzieren.
- (4) Die Überbrückung von  $\text{Cu}_2$  durch H, F und Cl ist verschieden zu interpretieren:
  - $(\text{CuH})_2$  **[B3-H]**<sub>2</sub> ist aufgrund der Orbitalsymmetrien ideal für 2e3c-Bindungen  $\Rightarrow$  kürzester bislang berechneter CuCu-Abstand ( $r(\text{CuCu}) = 215.5 \text{ pm}$ ).

<sup>24</sup> Unter "electronic bite size" (engl. elektronische Bißgröße) ist der (unveränderliche) Abstand von zwei oder mehr am Metall koordinierenden Atomen eines Liganden gemeint.

- (CuF)<sub>2</sub> [B3-F]<sub>2</sub> ist vorwiegend ionisch ⇒ die positiv polarisierten Cu-Atome stoßen sich ab, dies führt zu einem langen CuCu-Abstand (r(CuCu) = 251.6 pm).
- (CuCl)<sub>2</sub> [B3-Cl]<sub>2</sub> besitzt mehr kovalente Bindungsanteile ⇒ kürzerer CuCu-Abstand (r(CuCu) = 243.2 pm) als in (CuF)<sub>2</sub>, da Cu weniger polarisiert ist.

Darüber hinaus existieren neuere theoretische Arbeiten von F. A. Cotton und Mitarbeitern,<sup>[92]</sup> von M. Bénard,<sup>[128]</sup> von I. Dance<sup>[129]</sup> und von S. Alvarez.<sup>[130]</sup> Cotton kommt aufgrund von Dichtefunktionalrechnungen, genau wie in einer älteren Arbeit,<sup>[95]</sup> zu dem Schluß, daß in Verbindungen mit kurzen CuCu-Abständen keine CuCu-Bindung ("bond order zero") vorliegt und führt die kurzen CuCu-Abstände auf den "bite size" des Liganden zurück. Bénard und Mitarbeiter führten an einem Cu-Zweikernkomplex ebenfalls DFT-Berechnungen durch und kommen aufgrund der Annahme einer heterolytischen Bindungsspaltung zum Ergebnis, daß die WW hauptsächlich ionischer Natur ist. Fraglich erscheint bei dieser Betrachtung jedoch die Annahme, daß eine heterolytische Bindungsspaltung stattfindet! Dance et al. beschreiben einen sehr kurzen CuCu-Abstand von 236 pm in [(MePh<sub>3</sub>P)<sub>2</sub><sup>+</sup>(Cu<sub>2</sub>Br<sub>5</sub>)<sup>2-</sup>].<sup>[129]</sup> Es wird dabei ein delokalisiertes (Cu<sup>1.5+</sup>)<sub>2</sub> Paar diskutiert und die Autoren weisen auf die Relevanz von gemischtvalenten, zweikernigen Kupfer-Verbindungen in biochemischen Systemen (z.B. Cytochrom C Oxidase CCO<sup>[131]</sup>) hin.

Von besonderem Interesse ist eine quantenchemische Arbeit von S. Alvarez<sup>[130]</sup>, mittels Bader-Analyse<sup>[132]</sup> konnte in [Cu(NH<sub>3</sub>)Cl]<sub>2</sub> ein bindungskritischer Punkt mit einer von Null verschiedenen Elektronendichte gefunden werden.<sup>25</sup>

---

<sup>25</sup> Nach Bader's Theorie bedeutet dies, daß eine CuCu-Bindung vorliegt.

### **B.3.4.3. Zusammenfassung**

Die verschiedenen Arbeiten zu kurzen CuCu-Abständen können prinzipiell auf drei Erklärungsansätze zur Beschreibung der attraktiven Wechselwirkungen zwischen den Kupferatomen zusammengefaßt werden:

- (1) Attraktive Metall-Metall-Wechselwirkungen werden durch eine Umhybridisierung der  $(n-1)d$  (bei Cu 3d) Orbitale unter Beteiligung leerer, antibindender ns und np Orbitale (bei Cu 4s, 4p) ermöglicht.
- (2) Liganden nehmen auf einem "charge-transfer"-Weg antibindende Metallelektronen auf und fördern dadurch die Bildung von Metall-Metall-Bindungen.
- (3) Es handelt sich um nichtklassische Wechselwirkungen im Sinne verstärkter Dispersionskräfte.
- (4) Ionische Beiträge spielen möglicherweise ähnlich wie bei Gold-Gold-Wechselwirkungen eine Rolle.<sup>[133]</sup>

Als Konsequenz für quantenchemische Berechnungen ergibt sich hieraus, daß - falls Punkt (3) wichtig ist "Extended Hückel"- Hartree-Fock- und auch DFT-Berechnungen keine zufriedenstellende Beschreibung des Problems liefern können (vgl. B.3.3).



#### **B.4. Aufgabenstellung**

Der experimentelle Nachweis von schwachen Metall-Metall-Wechselwirkungen gestaltet sich extrem schwierig. Zum einen sind häufig viele Experimente notwendig, um ein klares Bild der Situation zu erhalten, zum anderen sind die Substanzen, welche Metall-Metall-Kontakte vermuten lassen, in den meisten Fällen präparativ schwer zu handhaben. Mit Hilfe von spektroskopischen Methoden (z.B. Raman-, IR-, NMR-, EXAFS-Spektroskopie), oder durch Messungen der magnetischen Eigenschaften, sowie durch Röntgenstrukturanalyse gelingt es, Informationen (z.B. über Kraftkonstanten, Bindungsabstände, Schwingungsfrequenzen, usw.) zu bekommen. Jedoch ist nicht gesichert, daß diese eine zufriedenstellende Lösung der unterschiedlichen Fragestellungen liefern.

Auch der quantenchemische Zugang liefert noch häufig wenig zufriedenstellende Ergebnisse. Zur Behandlung des Problems sind hochgenaue Berechnungen notwendig weshalb meistens lediglich Modellstudien an kleinen Systemen durchgeführt werden können. Es ergeben sich jedoch trotzdem Vorteile, da eine zielgerichtete Herangehensweise möglich ist und ein bedeutend geringerer Aufwand, verglichen mit experimentellen Studien, notwendig ist.

Da eine experimentelle Untersuchung des Cyanocuprates **B1** aufgrund der geringen Stabilität äußerst schwierig ist, war es das Ziel dieser Arbeit, mit Hilfe von quantenchemischen Berechnungen Informationen zur Ursache des kurzen Kupfer-Kupfer-Abstand ( $\text{Cu}^1\text{Cu}^2$  271.3 pm) und der Kristallgeometrie von **B1** zu erhalten. Von besonderem Interesse ist dies aus mehrerlei Hinsicht, auch im bezug auf andere dimere Cupratstrukturen. Erstens ist ein Einfluß einer CuCu-Wechselwirkung auf das lösungsmittel- und temperaturabhängige Gleichgewicht zwischen SSIP- und CIP-Strukturen denkbar (vgl. B.2.4.2.2) und zweitens kann eine Beeinflussung der Reaktivität von Cupraten (vgl. B.2.4.2.3) nicht ausgeschlossen werden. Bei einem CIP, also einer Dimerstruktur, ist im Gegensatz zu einem SSIP, eine Stabilisierung des Übergangszustandes, beispielsweise bei Additionsreaktionen an  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonylverbindungen, durch ein räumlich naheliegendes zweites Kupferatom denkbar (vgl. B.2.3.1).<sup>[91]</sup>

Eine exakte Berechnung des Komplexes **B1** ist aufgrund der Größe des Systems nicht durchführbar. Nur aufwendige quantenchemische *ab initio* Berechnungen können zur Untersuchung des Systems angewendet werden. Das in Abbildung 17 gezeigte Modellsystem  $(\text{H}_3\text{CCuX})_2$  [**B46**]<sub>2</sub>, welches aus zwei rechtwinklig übereinander stehenden Monomeren  $\text{H}_3\text{CCuX}$  **B46** aufgebaut werden kann, schien aufgrund ähnlicher geometrischer

Eigenschaften zur Untersuchung von **B1** geeignet. Darüber hinaus besteht aber auch die Möglichkeit, durch gezielte Variation von X, den Ligandeneinfluß zu studieren.

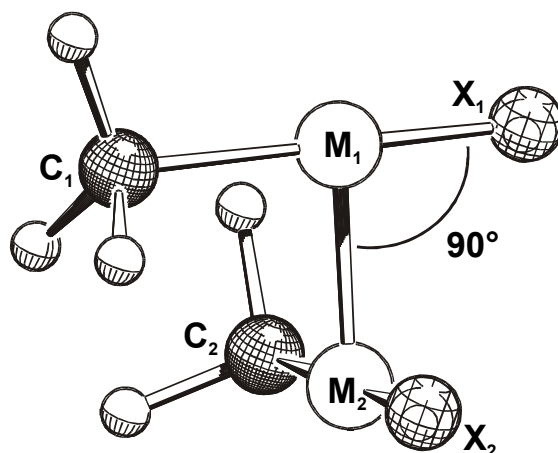


Abbildung 17 : Struktur der Modell-Dimere  $(\text{H}_3\text{C-Cu-X})_2$  [**B46**]<sub>2</sub>

Es stellte sich die Frage, ob ein Einfluß der verschiedenen Liganden X ( $\sigma$ -Donor- /  $\pi$ -Akzeptor-Liganden) auf die Metallzentren vorhanden ist und wie stark ein solcher Einfluß auf die Wechselwirkung zwischen den Metallatomen ist. Zuerst wurden die Geometrien der Modell-Monomere des Typs  $\text{H}_3\text{CCu-X}$  **B46** ( $\text{X} = \text{OH}_2, \text{SH}_2, \text{NH}_3, \text{PH}_3, \text{N}_2, \text{CNH}, \text{CO}, \text{CH}_2, \text{CS}, \text{CNLi}$ ) optimiert, um diese dann unter Beibehaltung der Monomergeometrie zu  $\text{C}_2$ -symmetrischen, rechtwinkligen Dimeren  $(\text{H}_3\text{CCu-X})_2$  [**B46**]<sub>2</sub> zusammenzubringen (Abbildung 17). Im jeweiligen Dimer wurde der optimale CuCu-Gleichgewichtsabstand bestimmt. Gleichzeitig wurde die Berechnung möglichst genauer Dimerisierungs- bzw. Attraktionsenergien als Maß für die Stärke der Wechselwirkung angestrebt. Weiterhin wurde versucht, über die Hershbach-Laurie-Gleichung einen allgemeinen Zusammenhang zwischen den Metall-Metall-Abständen in  $\text{Cu}_2$ -Systemen und den Kraftkonstanten der entsprechenden CuCu-Bindungen herzuleiten.

Neben den Untersuchungen der neutralen Monomere **B46**, deren Eigenschaften Rückschlüsse auf CuCu-Attraktionen in den entsprechenden Dimeren [**B46**]<sub>2</sub> liefern sollten, wurden analog Heterocuprate, also die einfach negativ geladenen Methylkupferverbindungen des Typs  $[\text{CH}_3\text{Cu-X}]^-$  **B47** ( $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{OH}, \text{SH}, \text{NH}_2, \text{PH}_2, \text{CH}_3, \text{SiH}_3, \text{CN}, -\text{CCH}$ ), untersucht. Die Ermittlung der Molekülgeometrien, der Bindungsstärken, sowie von Partialladungen stand dabei im Mittelpunkt.

Vorbereitende Berechnungen zur Untersuchung von CuCu-Wechselwirkungen wurden am einfachsten Molekül mit einer (ungestörten) CuCu-Bindung, dem Kupfer-Dimer  $\text{Cu}_2$  **B48** durchgeführt. In vielfacher Hinsicht sollten diese Berechnungen als wichtiger Indikator

dienen, da wenig experimentelle und theoretische Vergleichsdaten zu  $\text{Cu}_2$ -Systemen vorhanden sind.

In einem weiteren Teil der Arbeiten zu Cu(I)-Verbindungen sind Berechnungen zu Methylkupfer  $\text{CuCH}_3$  **B4** sowie den Oligomeren  $(\text{CuCH}_3)_n$  [**B4**]<sub>n</sub> ( $n = 2 - 4$ ) durchgeführt worden. Von besonderem Interesse war hierbei die Klärung der Frage, weshalb es bei Kupferorganylen  $\text{CuR}$  zu Aggregation kommt und gerade tetramere Strukturen am häufigsten verwirklicht werden. Die Ausbildung von kurzen CuCu-Abständen, wie dies in einer Vielzahl von Kristallstrukturen experimentell gefunden wurde, läßt vermuten, daß auch hier CuCu-Attraktionen eine Rolle spielen.

## B.5. Quantenchemische Berechnungsverfahren

### B.5.1. Verwendete Methoden und Basissätze

In dieser Arbeit sind ausschließlich *ab initio* Berechnungen auf korreliertem Niveau durchgeführt worden. Notwendig war dies, da schwache CuCu-Wechselwirkungen nach bisherigen Erkenntnissen hauptsächlich durch Korrelationseffekte zu erklären sind, welche auf Hartree-Fock (HF) Niveau per Definition<sup>26</sup> nicht beschrieben werden.<sup>[5],[6]</sup> Die Molekülenergien und alle Geometrien sind deshalb mit dem störungstheoretischen Ansatz zweiter Ordnung nach Møller und Plesset unter Berücksichtigung der Elektronenkorrelation aller Elektronen (MP2(full)-Verfahren) berechnet worden. Frequenzberechnungen zur Ermittlung des Charakters des stationären Punktes sind in allen Fällen, wo die Berechnung der Ableitungen zweiter Ordnung (Hesse-Matrix) analytisch oder numerisch möglich war,<sup>27</sup> ebenfalls auf MP2-Niveau durchgeführt worden.

Für die Berechnungen sind folgende Basissätze verwendet worden:

- **Basissatz 1 (BS1):** H - Cl 6-31+G(d) All-Elektronenbasissatz;<sup>[134]</sup> Pseudopotentiale (ECPs) von Stoll und Preuss für Cu, Br, I.<sup>[135]</sup> Valenzbasissatzaufspaltung für Cu (311111/22111/411),<sup>[135]a</sup> für Br und I (4111/4111/1).<sup>[135]b</sup>
- **Basissatz 2 (BS2):** wie BS1, jedoch mit zwei zusätzlichen f-Polarisations-Basisfunktionen am Cu (Koeffizienten :  $\alpha_1 = 3.70$ ;  $\alpha_2 = 0.24$  <sup>[5]a</sup>), Valenzbasisaufspaltung für Cu (311111/22111/411/11)
- **Basissatz 3 (BS3):** H, B - F, Al - Cl cc-pVDZ All-Elektronenbasissatz;<sup>[136]</sup> Li 6-31+G(d) All-Elektronenbasissatz;<sup>[134]</sup> Cu, Br, I Pseudopotentiale von Stoll und Preuss wie bei BS1.<sup>[135]</sup>
- **Basissatz 4 (BS4):** wie BS3, jedoch um diffuse Funktionen für H, B - F, Al - Cl erweitert, AUG-cc-pVDZ All-Elektronenbasissatz.<sup>[136]</sup>

Falls andere Basissätze oder Pseudopotentiale verwendet wurden, sind diese entsprechend angegeben.

---

<sup>26</sup> Als Korrelationsenergie wird die Energiedifferenz zur tatsächlichen Energie eines Systems bezeichnet, welche durch das HF-Limit nicht erfaßt wird.

<sup>27</sup> Ein enormer Bedarf an Ressourcen (Rechenzeit, Hauptspeicher und Festplattenkapazität) ist zur Durchführung von Frequenzberechnung großer Moleküle notwendig. In vielen Fällen konnte daher aufgrund der zur Verfügung stehenden Möglichkeiten keine Frequenzberechnung erfolgen.

Mittels der NBO-Analyse sind die Partialladungen (NPA) der einzelnen Atome ermittelt worden.<sup>28</sup> Es sind dazu Einzelenergie-Berechnungen (Single-Point) mit den optimierten Geometrien unter Verwendung der MP2-Elektronendichte durchgeführt worden. Relative und absolute Energien sind falls nicht anders vermerkt, weder um die Nullpunktschwingungsenergie (ZPE) noch um den Basissatz-Superpositions-Fehler (BSSE) korrigiert.

### **B.5.2. Verwendete Hard- und Software**

Zur Berechnung von Molekülgeometrien, Energien und Frequenzen, sowie zur Ermittlung von NPA-Ladungen wurde das Programmpaket Gaussian94<sup>29,[137]a</sup> bzw. Gaussian98<sup>[137]b</sup> verwendet. Die graphische Aufbereitung von Geometrien wurde mittels SCHAKAL 92<sup>[138]</sup> durchgeführt, Morse-Potentialkurven wurden mit Microcal Origin<sup>[139]</sup> (Version 4.1 / 5.0) angepaßt.

Die Berechnungen wurden auf Rechnern des Hessischen Höchstleistungsrechnerverbundes (HHLR) in Marburg (IBM Parallelrechner SP2), Darmstadt (Fujitsu/SNI VPP300/6) und Kassel (SGI - R8000), sowie den in der Arbeitsgruppe vorhandenen Computern, einer Silicon Graphics-Workstation (SGI Indigo<sup>2</sup> - R10000), sowie einem Linux-PC (Intel Pentium II – 400 MHz) durchgeführt. Weitere Rechnungen wurden auf einem eigenen PC (Intel Pentium II – 450 MHz) unter Linux (SuSe 6.1) getätigt.

---

<sup>28</sup> Eine vollständige NBO-Analyse der MP2-Elektronendichte ist in vielen Fällen unmöglich, da negative Orbitalbesetzungen keine Transformation in lokalisierte Orbitale zulassen; NPA-Ladungen können trotzdem erhalten werden.

<sup>29</sup> Zu Beginn dieser Arbeit war die Optimierung von Molekülgeometrien unter Verwendung von f-Funktionen nicht möglich, weshalb viele Berechnungen mit BS1 durchgeführt wurden. Die Software "Gaussian" stellt erst seit der Version Gaussian98 entsprechende Möglichkeiten zur Verfügung; Optimierungen unter Verwendung von BS2 waren nun möglich.

## B.6. Berechnungen an Kupfer(I)-Kupfer(I)-Verbindungen

### B.6.1. Das Kupfer-Dimer Cu<sub>2</sub>

Das Kupfer-Dimer **B48** ist das einfachste Beispiel für eine Wechselwirkung zwischen zwei Kupferatomen. Jedoch handelt es sich nicht um eine Wechselwirkung zwischen zwei "closed-shell" Fragmenten, da Kupfer die Elektronenkonfiguration  $d^{10}s^1$  aufweist. Es kommt zur Bildung eines doppelt besetzten  $\sigma$ -Orbitals und eines unbesetzten  $\sigma^*$ -Orbitals.

Berechnung an **B48** wurden zur Ermittlung der Bindungslänge und Bindungsstärke einer reinen CuCu-Bindung durchgeführt. Anders als bei den meisten anderen Verbindungen mit CuCu-Wechselwirkungen existieren experimentell ermittelte Daten und Berechnungen. Darüber hinaus konnte durch die Berechnung ein geeignetes theoretisches Niveau gefunden werden, d.h. auf diese Weise wurde das Pseudopotential ("effectiv core potential" ECP) für Kupfer, sowie ein entsprechender Valenzbasissatz getestet. Die ermittelten Daten sind in Tabelle 4 gegeben.

Quelle <sup>30</sup>	$r(\text{CuCu}) / [\text{pm}]$	$\omega / [\text{cm}^{-1}]$	$\Delta E_D / [\text{kcal/mol}]$	$\Delta\Delta E_D / [\text{kcal/mol}]^\dagger$	Polarisierbarkeit*
exper. <sup>[140]</sup>	222.0	265	47.3	0.0	41
BS1	224.1	272	40.1	-7.2	49.1
BS2	219.1	304	49.4 (49.0)	2.1 (1.7)	39.6
BS2 (BSSE)	-	-	41.9 (41.5)	-5.4 (-5.8)	39.1
Morse-Fit	219.1	302	48.8	1.5	-
HW3 <sup>[141]</sup>	233.1	228	34.4 (34.0)	-12.9 (-13.3)	65.9
HW3 + 2f	220.7	272	45.8 (45.4)	-1.4 (-1.8)	60.2
6-31+G* <sup>[142]</sup>	202.8	-	93.1 (92.5)	45.8 (45.2)	74.3
Bauschlicher <sup>[143]</sup>					
CPF	228.8	249	42.2	-5.1	-
CPF+RC	225.0	257	45.4	-1.8	-
Ahlrichs <sup>[126]</sup>					
CPF+RC	246.6	165	38.0	-9.3	-

Tabelle 4 : Bindungslängen [pm]  $r(\text{CuCu})$ , Wellenzahlen  $[\text{cm}^{-1}]$   $\omega$  und Bindungsdissoziationsenergien (BDE) [kcal/mol] von Cu<sub>2</sub>. Werte in Klammern beinhalten ZPE-Korrektur. <sup>†</sup>Abweichungen ( $\Delta\Delta E_D$ ) bezüglich des experimentellen Werts; \*Atomare Polarisierbarkeit des Cu-Atoms.

<sup>30</sup> Eine Reihe weiterer Berechnungen zu Cu<sub>2</sub> sind bekannt, welche nicht alle aufgeführt sind.

In eigenen MP2-Rechnungen wurden zwei von unterschiedlichen Gruppen entwickelte Kupfer-Pseudopotentiale, das "Stuttgarter-ECP" (BS1 / BS2 ; vgl. B.5.1), sowie das Pseudopotential der Gruppe von Hay & Wadt mit der Valenzbasis HW3 und HW3+2f<sup>[141]</sup> erprobt. Ein jüngst publizierter "6-31G\*" All-Elektronen-Kupfer-Basissatz<sup>[142]</sup> wurde ebenfalls getestet.<sup>31</sup> Das "Stuttgarter-ECP" ist ein quasi-relativistisches Pseudopotential<sup>32</sup> der entsprechende Valenzbasis (BS1 / BS2) ist von TZ+P Qualität. Das ECP von Hay & Wadt berücksichtigt im Unterschied dazu relativistische Effekte nicht, der Valenzbasis ist von DZ+P Qualität. Zum Vergleich wurden neben den experimentell bekannten Daten "coupled-pair functional"-Berechnungen (CPF) von Ahlrichs und Bauschlicher, welche teilweise relativistische Effekte (CPF+RC) berücksichtigen, herangezogen.

Im Vergleich zum Experiment liefert die "6-31G\*" All-Elektronenbasis weder einen verlässlichen CuCu-Abstand noch eine genaue BDE ( $\Delta\Delta E_D = 45.8$  kcal/mol). Gute Ergebnisse liefern die Pseudopotential-Rechnungen. Es fällt auf, daß die Augmentierung der Cu-Basis mit zwei f-Funktionen sowohl im Falle der Hay/Wadt-Basis (HW3 zu HW3+2f) als auch im Falle der Stoll/Preuss-Basis (BS1 zu BS2), eine Verkürzung des CuCu-Abstandes sowie eine deutliche energetische Stärkung der Bindung zur Folge hat. Beides führt zur besseren Übereinstimmung mit den experimentellen Daten. In einer Arbeit über die Notwendigkeit diffuser f-Funktionen gelangt Bauschlicher zu einem ähnlichen Ergebnis.<sup>[143]</sup>

Gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten liefern das Hay/Wadt-ECP mit der HW3+2f-Valenzbasis, das Stoll/Preuss-ECP mit BS2-Valenzbasis, sowie die von Bauschlicher und Ahlrichs durchgeführten Berechnungen.

Zur genaueren Untersuchung der CuCu-Bindung und zum Testen der Morsepotentialanpassung wurde mit BS2 eine Berechnung der CuCu-Potentialkuve durchgeführt (Abbildung 18). Die Variation des Abstandes  $r(\text{CuCu})$  im Bereich von 200 - 270 pm ist mit einer Energieänderung gegenüber dem Gleichgewichtsabstand  $R_e$ , von lediglich 15 kcal/mol verbunden, was für eine deutliche Flexibilität der Bindung beweist.

---

<sup>31</sup> Es sind weitere All-Elektronen-Basissätze für Kupfer entwickelt worden (z.B. von Wachters), welche aufgrund des hohen Rechenaufwandes nicht verwendet worden sind.

<sup>32</sup> Bei quasi-relativistischen Pseudopotentialen werden gewisse relativistische Effekte, insbesondere skalar relativistische, durch die Fitprozedur berücksichtigt, ohne eine vollrelativistische Rechnung durchzuführen.

Für den harmonischen Bereich des Potentials zwischen 205 pm und 235 pm wurden Parameter für ein Morsepotential<sup>33</sup> "gefittet" (Gleichung 1).

$$y = y_0 - D (1 - e^{-a(x-x_0)})^2$$

Gleichung 1 : Allgemeine Form des Morsepotentials<sup>34</sup>

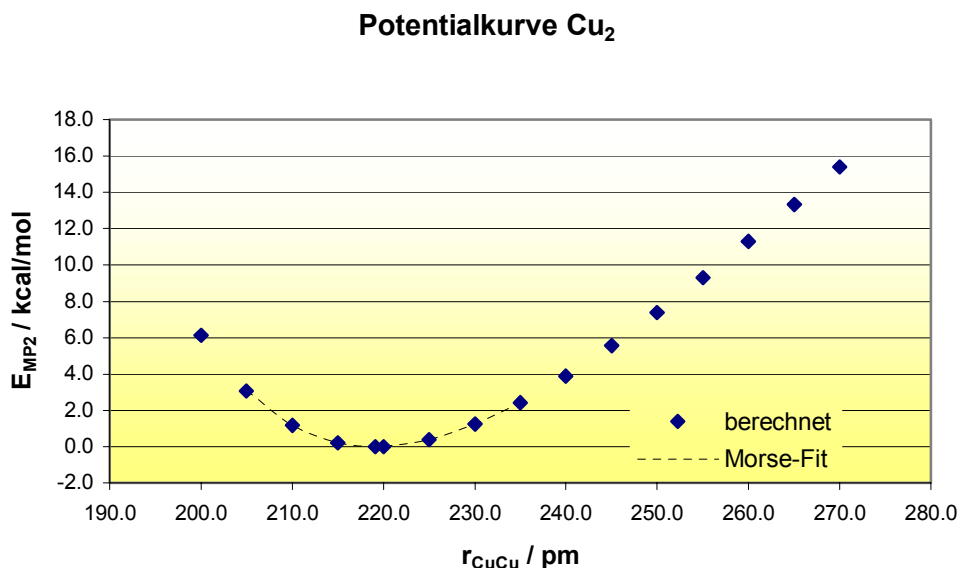


Abbildung 18 : Potentialkurve von Cu<sub>2</sub> **B48**

Als Startparameter für die Anpassung (Fitprozedur) des Potentials wurden die mit BS2 errechneten Werte des GG-Abstands  $r(\text{CuCu}) = 219.1$  pm verwendet ( $x_0 = 4.1408$  bohr /  $y_0 = -393.55447$  hartree)<sup>35</sup>. Folgende Parameter  $a$  und  $D$  (in atomaren Einheiten) wurden erhalten:

<sup>33</sup> Die Morsepotential-Kurven wurden in allen Fällen im Bereich des Gleichgewicht-Abstandes (harmonischer Bereich) nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit der Software Origin angepaßt.

<sup>34</sup>  $D$  : Tiefe des "Potentialtopfes"; um die Bindungsdissoziationsenergie  $E_D$  zu erhalten, muß dieser Wert eigentlich um den Betrag der Nullpunktsschwingungsenergie korrigiert werden. Dies erfolgte nicht, jedoch wird dadurch kein nennenswerter Fehler verursacht.  $\mu$  : reduzierte Masse; in einem zweiatomigen, homoatomaren Molekül entspricht diese der halben Atommasse  $m_a$  ( $\mu = m_a/2$ ).  $a$  : empirischer Parameter, steht mit der Kraftkonstante der Bindung über  $k = 2a^2D$  in Beziehung.

<sup>35</sup> 1 bohr = 52.9177249 pm ; 1 hartree = 627.5095 kcal/mol.



a / [kg/Js <sup>2</sup> ]	D / [hartree]	x <sub>0</sub> / [bohr]	y <sub>0</sub> / [hartree]
0.840	0.078	4.14077	-393.55447

Mittels a und D kann nun über den Zusammenhang  $k = 2a^2D$  eine Kraftkonstante von  $k(\text{CuCu}) = 170.9 \text{ N/m}$ , eine Schwingung von  $\omega = (k/\mu)^{-1/2} = 302.1 \text{ cm}^{-1}$ , sowie eine BDE von  $E_D = 48.8 \text{ kcal/mol}$  ermittelt werden. Experimentell wurden Werte von  $k = 172 \text{ N/m}$ ,  $\omega = 264.6 \text{ cm}^{-1}$  und  $E_D = 47.3 \text{ kcal/mol}$  bestimmt.<sup>[140]</sup>

Mittels der erhaltenen Morsepotential-Parameter kann nun die Attraktion zweier Kupferatome bei beliebigen CuCu-Abständen berechnet werden – allerdings nur unter der Annahme, daß das Potential auch den anharmonischen Bereich, also den Bereich sehr großer oder kleiner CuCu-Abständen, korrekt beschreibt. Für  $r(\text{CuCu}) = 400 \text{ pm}$  erhält man beispielsweise eine Wechselwirkungsenergie von  $\Delta E \sim 5 \text{ kcal/mol}$ , für  $r(\text{CuCu}) = 500 \text{ pm}$  eine von  $\Delta E \sim 1 \text{ kcal/mol}$ .

Mittels BS1 und insbesondere mittels BS2 werden gute bis sehr gute Wert für die atomare Polarisierbarkeit des Kupferatoms errechnet (Tabelle 4). Da die korrekte Beschreibung der Polarisierbarkeit des Cu-Atoms im Hinblick auf Dispersionswechselwirkungen zwischen zwei Kupferatomen von Bedeutung ist (vgl. B.6.4.3), schien das "Stuttgarter"-Pseudopotential für Cu sowie BS1 und BS2 (vgl. B.5.1) für die weiteren Berechnungen sinnvoll. Bei den Berechnungen von **B48** wurde zwar kein signifikanter Unterschied zwischen dem nicht relativistischen Pseudopotential von Hay und Wadt und dem quasi-relativistischen von Stoll und Preuss gefunden. Auf den Einfluß von relativistischen Effekten ist jedoch mehrfach hingewiesen worden (vgl. B.6.5, Abbildung 51),<sup>[144]</sup> weshalb dieser bei den weiteren Berechnungen nicht außer Acht gelassen werden sollte. Dies war ebenfalls ein Grund für die Verwendung der "Stuttgarter"-Pseudopotentialmethode.

## B.6.2. Methylkupfer

### B.6.2.1. Monomeres Methylkupfer $\text{CuCH}_3$

Methylkupfer ist der einfachste Vertreter einer kupferorganischen Verbindung. Die Herstellung dieser hellgelben, sehr instabilen Verbindung wurde bereits 1952 von Gilman beschrieben.<sup>[145]</sup> Die Reindarstellung dieser Verbindung ohne Salzeinlagerungen ist mit einer Reihe von Problemen behaftet,<sup>[16]</sup> da festes Methylkupfer in Lösung polymer  $(\text{CuCH}_3)_n$  vorliegt und sich daher in keinem organischen Lösungsmittel löst. Oberhalb von  $-20^\circ\text{C}$  zersetzt es sich in Suspension unter Methanabscheidung. Bei Luftzutritt oder dem Versuch einer Isolierung explodiert es.

Eine Stabilisierung von **B4** gelingt in Form der tris-Triphenylphosphan-Verbindung (Abbildung 19).<sup>[146]</sup> Der aus der Kristallstruktur erhaltene CuC-Abstand  $r(\text{CuC}) = 204.3 \text{ pm}$  ist allerdings wegen der vierfach-Koordination am Cu viel länger als der durch *ab initio* Berechnungen ermittelte (Tabelle 5).

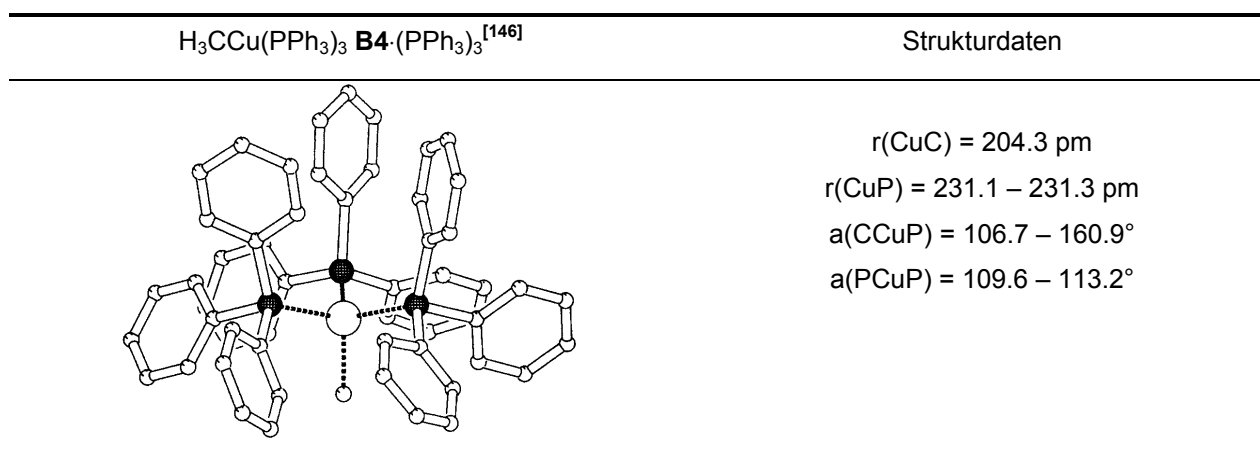


Abbildung 19 : Kristallstruktur von  $\text{H}_3\text{CCu}(\text{PPh}_3)_3$

In grundlegenden Studien wurden von I. Antes und G. Frenking<sup>[147]</sup> verschiedene Methoden und Basissätze bzw. Pseudopotentiale für Kupfer zur Berechnung von Methyl- und Phenylkupfer erprobt und mit anderen Berechnungen verglichen. Zwei wichtige Erkenntnisse wurden gewonnen:

- Es ist eine deutliche CuC-Bindungsverkürzung beim Übergang von HF auf MP2-Niveau zu beobachten, das heißt, das Hartree-Fock-Verfahren liefert zu lange Bindungsabstände; die Berücksichtigung von Elektronenkorrelation ist für eine korrekte Beschreibung der Bindungsverhältnisse wichtig.

- Eine deutliche Bindungsverkürzung wird auch beim Übergang vom nicht relativistischen Hay/Wadt-Pseudopotentialen<sup>[141]</sup> zum quasirelativistischen ECP von Stoll und Preuss beobachtet, das heißt relativistische Effekte spielen bei Kupfer eine nicht zu vernachlässigende Rolle.<sup>36,[144]</sup>

In Abbildung 20 sind Geometrie und Strukturdaten von **B4** wiedergegeben. In Tabelle 5 finden sich Daten eigener Berechnungen sowie einige Vergleichswerte.

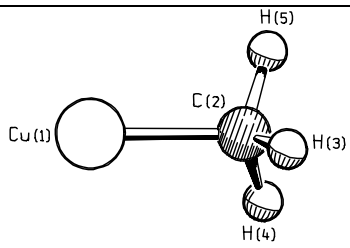
CuCH <sub>3</sub> <b>B4</b>	Ladungen	Strukturdaten
	Cu <sup>1</sup> +0.43 C <sup>2</sup> -1.13 CH <sub>3</sub> -0.43	$r(\text{Cu}^1\text{C}^2) = 186.8 \text{ pm}$ $r(\text{C}^2\text{H}) = 109.4 \text{ pm}$ $r(\text{Cu}^1\text{H}) = 245.1$ $a(\text{Cu}^1\text{C}^2\text{H}) = 108.8^\circ$ $\Sigma [a(\text{HCH})] = 330.3^\circ$
$E_{\text{MP2}}(\text{BS1}) = -236.30907$		$\text{C}_{3v} / \text{NIMAG } 0$

Abbildung 20 : Berechnete Struktur (MP2/BS1) von Methylkupfer **B4**.  
NPA-Ladungen der MP2-Elektronendichte

Nr.	Methode / Basis	$r(\text{CuC}) / [\text{pm}]$	BDE / [kcal/mol]
(a)	MP2 / BS1	186.8	55.3 (52.2)
(b)	MP2 / BS2	184.8	61.3 (57.9)
(c)	MP2 / BS3	186.3	-
(d)	MP2 / STG+2f/cc-pVTZ <sup>†</sup>	182.8	66.3
(e)	B3LYP / BS1 <sup>§</sup>	189.8	-
(f)	BP86 / STG+2f/cc-pVTZ <sup>†</sup>	187.8	61.2
(g)	CCSD(T) <sup>£</sup> / STG+2f/cc-pVTZ <sup>†</sup>	-	57.7
-----			
(h)	Frenking <sup>[147]</sup> : MP2 / STG/6-31+G* <sup>‡</sup>	186.8	52.3
(i)	Frenking <sup>[147]</sup> : MP2 / HW3/6-31+G* <sup>§</sup>	192.3	47.0
(j)	Bauschlicher <sup>[144]</sup> : MCPF <sup>¥</sup>	193.6	45.8
-----			
(k)	Experiment <sup>[148]</sup>	-	53.3

Tabelle 5 : Berechnete CuC-Bindungslänge  $r(\text{CuC})$  und Bindungsdissoziationsenergien BDE von **B4**.

<sup>†</sup> STG+2f/cc-pVTZ - Stuttgarter ECP plus zwei f-Funktionen für Kupfer (vgl. B.5.1),<sup>[135]</sup> Dunning cc-pVTZ Basis für C und H.<sup>[136]</sup> <sup>§</sup> Basis BS1, Berechnungen mit Hybrid-Dichtefunktional B3LYP. <sup>£</sup> Energieberechnungen unter Verwendung der Geometrien aus (d). <sup>‡</sup> STG/6-31+G\* – entspricht BS1. <sup>§</sup> Hay/Wadt ECP und Valenzbasis HW3 für Kupfer,<sup>[141]</sup> 6-31+G\* Basis für C und H.<sup>[134]</sup> <sup>¥</sup> MCPF – Cu All-Elektronen-Basissatz,<sup>[149]a</sup> erweitert um zwei diffuse p-, eine diffuse d-Funktion<sup>[149]b</sup> sowie eine f-Polarisationsfunktion,<sup>[149]c</sup> Basis für C und für H.<sup>[149]d</sup>

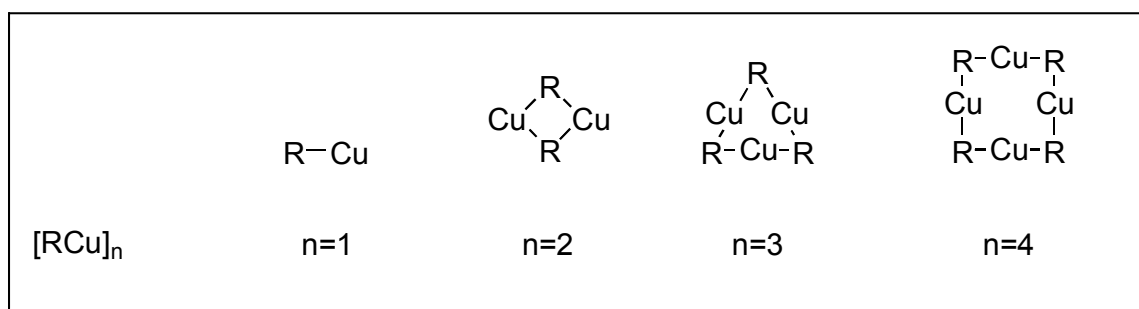
<sup>36</sup> Auf den relativistischen Effekt bei Kupfer, der die CuC-Bindung von **B4** verkürzt (~ 4 – 5 pm) und stärkt (ca. 3 kcal/mol) wurde auch von Bauschlicher hingewiesen.<sup>[144]</sup>

Die Daten der eigenen Berechnungen (**a**) – (**f**) zeigen eine gute Übereinstimmung mit den vorhandenen Rechnungen. Auffällig ist, daß sowohl das Erweitern der Kupferbasis um zwei f-Funktionen von BS1 (**a**) nach BS2 (**b**) als auch das Erweitern der C, H-Basis von BS2 (**b**) auf tripel- $\zeta$ -Qualität (cc-pVTZ) (**c**) eine Verkürzung des Bindungsabstandes und damit eine Stärkung der CuC-Bindung zur Folge hat. Ob die mit der größeren Basis berechnete Bindungsverkürzung von immerhin  $\Delta r(\text{CuC}) = 4 \text{ pm}$  ((**a**)  $r(\text{CuC}) = 186.8 \text{ pm}$  / (**c**)  $r(\text{CuC}) = 182.8 \text{ pm}$ ) den tatsächlichen Verhältnissen näher kommt oder auf einer Überschätzung der Wechselwirkungen beruht, konnte nicht geklärt werden.

Die Rechnungen auf Dichtefunktional-Niveau (B3LYP (**e**) / BP86 (**f**)) liefern bei gleicher Basis längere Bindungen  $r(\text{CuC}) = 189.8 \text{ pm}$  (**e**) /  $r(\text{CuC}) = 187.8 \text{ pm}$  (**f**) als die MP2-Rechnungen, die genauen Gründe hierfür sind jedoch unklar. Fraglich ist, ob der experimentell ermittelte Wert der Bindungsdissoziationsenergie (BDE = 53.3 kcal/mol (**k**)) nicht zu klein bestimmt wurde, da unabhängig von der verwendeten Methode (MP2 (**d**), BP86 (**f**), CCSD(T) (**g**)) alle Berechnungen unter Verwendung einer guten Basis von tripel- $\zeta$ -Qualität höhere Werte für die BDE von **B4** liefern.

**B.6.2.2. Oligomeres Methylkupfer (CuCH<sub>3</sub>)<sub>n</sub>**

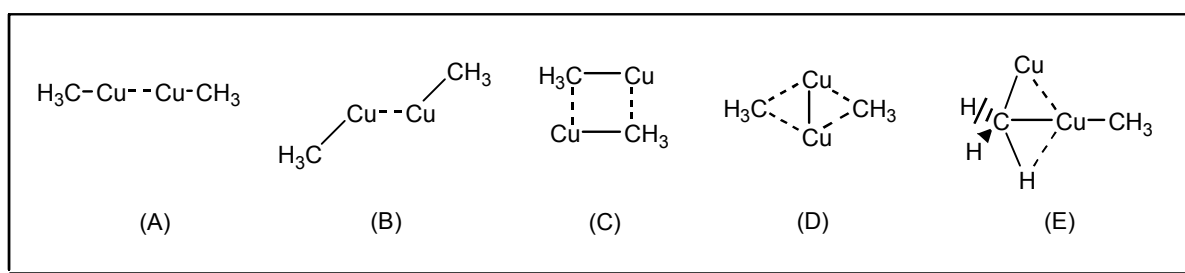
Die Untersuchungen an oligomeren Methylkupfer-Aggregaten (CuCH<sub>3</sub>)<sub>n</sub> (n = 2-4) [B4]<sub>n</sub> sollten klären, welche Gründe es für eine bevorzugte Bildung tetramerer Verbindungen gibt und welche Effekte dabei eine Rolle spielen. Bekannt ist, daß in einer hypothetischen Serie von Aggregaten [CuR]<sub>n</sub> (n = 1 - 4) (Abbildung 21) das Tetramere [RCu]<sub>4</sub> am leichtesten gebildet wird und auch in vielen Kristallstrukturen Verwirklichung findet (vgl. B.6.2.2.7 sowie Strukturen im Anhang). Möglicherweise liegt dies daran, daß es in den niedrigeren Aggregaten (n < 4) nicht möglich ist, die bevorzugt lineare Koordination (vgl. B.2.4) an allen Kupferatomen auszubilden. Es kommt zu Winkeln α(RCuR) welche teilweise deutlich von 180° abweichen und welche destabilisierend wirken könnten; dies kann im Tetramer vermieden werden. Insbesondere bei starker Abweichung von der linearen Koordination am Kupfer wird oft die Koordination eines zusätzlichen Liganden oder LM-Moleküls am Kupfer beobachtet. Hat diese Erhöhung der Koordinationszahl am Metallzentrum von KZ 2 auf KZ 3 / KZ 4 einen stabilisierenden Einfluß (vgl. B.2.4.1) ?

Abbildung 21 : Strukturelemente verschiedener [RCu]<sub>n</sub> (n = 1 - 4) Aggregate

Im Zusammenhang mit diesen Fragen war besonders von Interesse, welche Stabilisierung Methylkupfer durch Anlagerung weiterer CuCH<sub>3</sub>-Einheiten erfährt. Da fast alle Organokupfer-Verbindungen oligomer oder polymer sind - bisher gelang lediglich bei einer Arylkupfer-Verbindung mit sterisch sehr anspruchsvollem Rest die Isolation einer monomeren Spezies CuR<sup>[69]</sup> - schien eine Untersuchung lohnend.

B.6.2.2.1. Untersuchungen an dimerem Methylkupfer ( $\text{CuCH}_3$ )<sub>2</sub>

Zu dimeren Methylkupfer-Strukturen existieren bislang keine Berechnungen. Verschiedene hypothetische Dimer-Strukturen von  $[\text{B4}]_2$  sind jedoch denkbar (Abbildung 22). Die Strukturen (A), (C) und (D) sind als Startstrukturen für eine Geometrieoptimierung gewählt worden.


 Abbildung 22 : Verschiedene  $(\text{MeCu})_2$   $[\text{B4}]_2$  Strukturen

Ein Struktur  $[\text{B4}]_2$ - (A) entsprechendes Minimum, welches ausschließlich durch eine  $d^{10}$ - $d^{10}$ -Wechselwirkung Stabilisierung erfährt, konnte auf der Energiepotentialfläche nicht gefunden werden. Die Optimierung führt zu einem gewinkelten Übergangszustand  $[\text{B4}]_2$ - (B). Den Strukturdaten (Abbildung 23) ist zu entnehmen, daß in  $[\text{B4}]_2$ - (B) ein sehr kurzer CuCu-Abstand von  $r(\text{CuCu}) = 234.3$  pm vorliegt. Rechnerisch liegt dieser zwischen dem eines  $\text{Cu}_2$ -Dimers (vgl. B.6.1) und einem  $\text{Cu}_2^+$ -Dimer.<sup>37</sup> Eine symmetrische Schwingung mit einer Schwingungsfrequenz von  $\omega = 183.0$   $\text{cm}^{-1}$  und einer Kraftkonstante von  $k = 49.5$  N/m, konnte der CuCu-Bindung zugeordnet werden.

$(\text{CuCH}_3)_2$ $[\text{B4}]_2$ - (B)	Ladungen	Strukturdaten
	Cu <sup>1</sup> +0.43 C <sup>2</sup> -1.14 CH <sub>3</sub> -0.43	$r(\text{Cu}^1\text{C}^2) = 187.0$ $r(\text{Cu}^1\text{Cu}^4) = 234.3$ $r(\text{Cu}^1\text{C}^3) = 362.7$ $r(\text{Cu}^1\text{H}^5) = 242.4$ $r(\text{C}^2\text{H}^5) = 109.7$ $a(\text{Cu}^1\text{Cu}^4\text{C}^3) = 118.5$ $a(\text{Cu}^1\text{C}^2\text{H}^5) = 106.6$
$E_{\text{MP2}}(\text{BS1}) = -472.64150$		$\text{C}_s$ / NIMAG 1 ( $45.4$ $\text{cm}^{-1}$ )

 Abbildung 23 : Berechnung (MP2/BS1) von dimerem Methylkupfer  $[\text{B4}]_2$  - Struktur (B). NPA-Ladungen der MP2-Elektronendichte, Abstände [pm], Winkel [°].

<sup>37</sup> Eigene Berechnungen (MP2/BS2) von  $\text{Cu}_2^+$  ergaben einen CuCu-Abstand von  $r(\text{CuCu}) = 235.1$  pm ,  $\omega = 205.5$   $\text{cm}^{-1}$  ,  $k = 156.5$  N/m.

Der CuC-Abstand  $r(\text{CuC}) = 187.0 \text{ pm}$  der beiden  $\text{CuCH}_3$ -Einheiten ist gegenüber dem Monomer **B4** ( $r(\text{CuC}) = 186.8 \text{ pm}$ ) kaum verändert, der  $\text{Cu}^1\text{Cu}^4\text{C}^3$ -Winkel beträgt annähernd  $120^\circ$ . Der  $\text{Cu}^1\text{C}^2\text{H}^5$ -Winkel ist mit  $\alpha(\text{CuCH}) = 106.6^\circ$  deutlich kleiner als die anderen CuCH-Winkel ( $\alpha(\text{CuCH}) = 110.2^\circ$ ). Eine Ladungsumverteilung findet im Dimer  $[\text{B4}]_2\text{-}(B)$  nicht statt, wie im Monomer **B4** werden Partialladungen von  $+0.43$  an Cu und  $-1.14$  an C gefunden (Abbildung 23).

Erstaunlich ist, daß für  $[\text{B4}]_2\text{-}(B)$  eine Dimerisierungsenergie von  $\Delta E_{\text{Dimer}} = -14.7 \text{ kcal/mol}$  gegenüber zwei monomeren MeCu **B4** berechnet wird. Diese Stabilisierungsenergie ist nach bisherigen Erkenntnissen für eine reine CuCu-Wechselwirkung zu groß,<sup>38,[5]</sup> obwohl augenscheinlich lediglich eine Bindung zwischen den beiden Cu-Zentren vorliegt. Eine Wechselwirkung von  $\text{Cu}^4$  bzw.  $\text{Cu}^1$  mit  $\text{C}^2$  bzw.  $\text{C}^3$  ist wegen der Entfernung von  $r(\text{Cu}^{4/1}\text{C}^{2/3}) = 362.3 \text{ pm}$  einer Abschätzung zufolge zu groß, um einen stabilisierenden Beitrag zu liefern.<sup>39</sup>

Der negative Eigenwert bzw. die zugehörige imaginäre Schwingungsfrequenz ( $\omega = 45.4 \text{ cm}^{-1}$ ) des Übergangszustandes<sup>40</sup>  $[\text{B4}]_2\text{-}(B)$  gehört, zu einem "Hin- und Herschalten" (entsprechend der Doppelpfeile) des überbrückenden Cu-Atoms zwischen den energetisch identischen Minima  $[\text{B4}]_2\text{-}(E)$  und  $[\text{B4}]_2\text{-}(E)'$  (Abbildung 24).

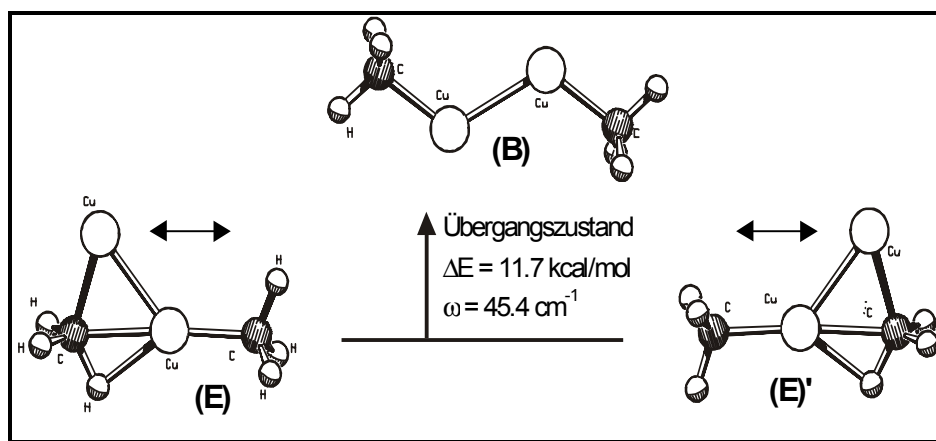


Abbildung 24 : Optimierte Dimethylkupfer-Strukturen (E) bzw. (E)', sowie deren Übergangszustand (B).

<sup>38</sup> Attraktive CuCu-Wechselwirkungen sind im Bereich von ca.  $5 \text{ kcal/mol}$  zu erwarten,<sup>[5],[130]</sup> im Vergleich dazu sind AuAu-Wechselwirkungen mit  $<15 \text{ kcal/mol}$  (vgl. Pyykkö B.3.3) verhältnismäßig stark.

<sup>39</sup> Bei Annäherung eines Cu-Radikals an ein  $\text{CH}_3$ -Radikal unter verschiedenen "Einflug"-Winkeln konnte erst ab einem CuC-Abstand von  $\sim 325 \text{ pm}$  eine attraktive Wechselwirkung gegenüber den beiden isolierten Radikalen ermittelt werden.

<sup>40</sup> Eine Überprüfung (IRC), ob  $[\text{B4}]_2\text{-}(B)$  die Minima  $[\text{B4}]_2\text{-}(E)$  und  $[\text{B4}]_2\text{-}(E)'$  verbindet, erfolgte nicht.

<sup>41</sup>  $[\text{B4}]_2\text{-}(E)$  und  $[\text{B4}]_2\text{-}(E)'$  unterscheiden sich durch die Rotation von  $\text{CH}_3$  an Cu, welche nahezu ohne Energieaufwand ( $\sim 1 \text{ kcal/mol}$ ) möglich ist.

Bemerkenswert ist, daß die Geometrieoptimierungen ausgehend von den Strukturen **[B4]<sub>2</sub>**-(C) und **[B4]<sub>2</sub>**-(D) (Abbildung 22) ebenfalls in beiden Fällen zu **[B4]<sub>2</sub>**-(E) bzw. (E)' führten (Abbildung 25). Andere Minima konnten nicht gefunden werden.

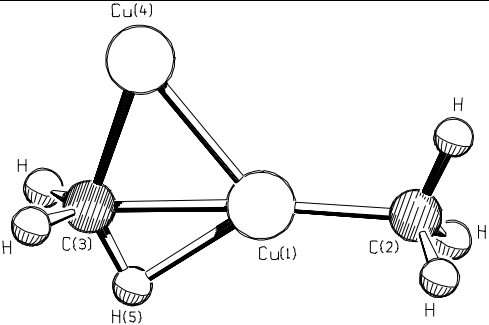
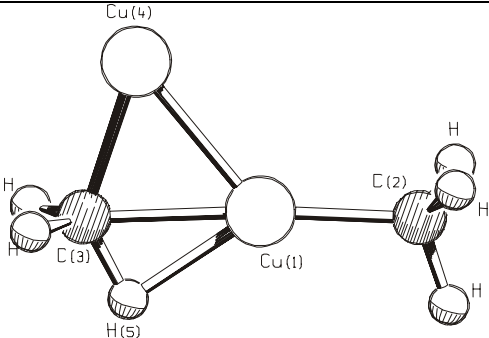
(CuCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <b>[B4]<sub>2</sub></b> -(E)	Ladungen	Strukturdaten
 <p><math>E_{\text{MP2}}(\text{BS1}) = -472.66011</math></p>	Cu <sup>1</sup> +0.51 C <sup>2</sup> -1.26 C <sup>3</sup> -1.32 Cu <sup>4</sup> +0.63 C <sup>2</sup> H <sub>3</sub> -0.59 C <sup>3</sup> H <sub>3</sub> -0.56	$r(\text{Cu}^1\text{C}^2) = 188.6$ $r(\text{Cu}^1\text{C}^3) = 208.8$ $r(\text{Cu}^1\text{Cu}^4) = 232.3$ $r(\text{Cu}^1\text{H}^5) = 188.4$ $r(\text{C}^3\text{H}^5) = 111.6$ $r(\text{Cu}^4\text{C}^3) = 196.4$ $a(\text{C}^2\text{Cu}^1\text{C}^3) = 175.6$ $a(\text{Cu}^4\text{C}^3\text{Cu}^1) = 69.9$ $a(\text{Cu}^4\text{Cu}^1\text{C}^2) = 131.8$
C <sub>s</sub> / NIMAG 0		
(CuCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <b>[B4]<sub>2</sub></b> -(E)'	Ladungen	Strukturdaten
 <p><math>E_{\text{MP2}}(\text{BS1}) = -472.66003</math></p>	Cu <sup>1</sup> +0.51 C <sup>2</sup> -1.32 C <sup>3</sup> -1.26 Cu <sup>4</sup> +0.63 C <sup>2</sup> H <sub>3</sub> -0.59 C <sup>3</sup> H <sub>3</sub> -0.56	$r(\text{Cu}^1\text{C}^2) = 188.6$ $r(\text{Cu}^1\text{C}^3) = 208.8$ $r(\text{Cu}^1\text{Cu}^4) = 232.3$ $r(\text{Cu}^1\text{H}^5) = 188.4$ $r(\text{C}^3\text{H}^5) = 111.6$ $r(\text{Cu}^4\text{C}^3) = 196.4$ $a(\text{C}^2\text{Cu}^1\text{C}^3) = 175.6$ $a(\text{Cu}^4\text{Cu}^1\text{C}^3) = 69.9$ $a(\text{C}^3\text{Cu}^1\text{Cu}^4) = 131.8$
C <sub>s</sub> / NIMAG 0		

Abbildung 25 : Berechnungen (MP2/BS1) von dimerem Methylkupfer **[B4]<sub>2</sub>**, Struktur (E) / (E)'. NPA-Ladungen der MP2-Elektronendichte, Abstände [pm], Winkel [°].

**[B4]<sub>2</sub>**-(E) / (E)' erfahren eine deutliche Stabilisierung von  $\Delta E_{\text{Dimer}} = -26.3$  kcal/mol gegenüber zwei Molekülen **B4**. Berechnungen auf anderen Rechenniveaus sagen gar attraktive Energien von über 30 kcal/mol vorher (Tabelle 6). Den Daten zufolge besteht eine starke Abhängigkeit der Dimerisierungsenergien vom verwendeten Basissatz sowie von der Methode. Die Vergrößerung der Kupfer-Basis um zwei f-Funktionen (BS2) führt im Falle von **[B4]<sub>2</sub>**-(B), (Tabelle 6 - Rechnungen (a) / (b)) bzw. im Falle von **[B4]<sub>2</sub>**-(E) (Tabelle 6 - Rechnungen (c) / (d)) zu einer Änderung  $\Delta E_{\text{Dimer}} = 7 - 8$  kcal/mol. Gravierend ist der Unterschied zwischen BS1 und BS2 in **[B4]<sub>2</sub>**-(B) und **[B4]<sub>2</sub>**-(E) auch in bezug auf die Änderung des CuCu-Abstandes. Bei **[B4]<sub>2</sub>**-(B) beträgt die Änderung in Abhängigkeit vom Basissatz  $\Delta r(\text{CuCu}) = 9.3$  pm, bei **[B4]<sub>2</sub>**-(E)  $\Delta r(\text{CuCu}) = 5.2$  pm. Wird bei der Berechnung von **[B4]<sub>2</sub>**-(E) auch der Basissatz an C und H vergrößert (Tabelle 6 - Rechnungen (e)), nimmt



$\Delta E_{\text{Dimer}}$  weiter zu ( $\Delta E_{\text{Dimer}} = -36.2$  kcal/mol). Die CuCu-Bindung wird auf  $r(\text{CuCu}) = 228.1$  pm leicht verlängert, die CuC-Bindungslängen hingegen verkürzt.

Nr.	Struktur	Methode (Basis)	E / [kcal/mol]		Abstände r / [pm]			
			$\Delta E$	$\Delta E_{\text{BSSE}}$	$\text{Cu}^1\text{Cu}^4$	$\text{Cu}^1\text{C}^2$	$\text{Cu}^1\text{C}^3$	$\text{Cu}^4\text{C}^3$
(a)	<b>[B4]<sub>2</sub></b> -(B)	MP2 (BS1)	-14.7	-	234.3	187.0	362.7	187.0
(b)	<b>[B4]<sub>2</sub></b> -(B)	MP2 (BS2)	-21.5	-	225.0	184.5	-	184.5
(c)	<b>[B4]<sub>2</sub></b> -(E)	MP2 (BS1)	-26.3	-25.8	232.3	188.6	208.8	196.4
(d)	<b>[B4]<sub>2</sub></b> -(E)	MP2 (BS2)	-34.1	-	227.1	187.2	205.0	193.9
(e)	<b>[B4]<sub>2</sub></b> -(E)	MP2 (STG+2f/cc-pVTZ) <sup>†</sup>	-36.2	-30.3	228.1	185.8	201.6	192.0
(f)	<b>[B4]<sub>2</sub></b> -(E)	BP86 (STG+2f/cc-pVTZ) <sup>†</sup>	-21.3	-	233.4	190.5	222.9	193.4

Tabelle 6 : Relative Bindungsenergien [kcal/mol] von **[B4]<sub>2</sub>**, ohne ( $\Delta E$ ) und mit ( $\Delta E_{\text{BSSE}}$ ) Korrektur des BSSE-Fehlers (s. B.6.4.2). Bindungslängen von **[B4]<sub>2</sub>**-(B) und **[B4]<sub>2</sub>**-(E) in [pm]. <sup>†</sup> STG+2f/cc-pVTZ - Stuttgarter ECP<sup>[135]</sup> an Cu augmentiert um zwei f-Funktionen (vgl. BS2), Dunning cc-pVTZ Basis an C und H.<sup>[136]</sup>

Das BP86-Dichtefunktional-Niveau (Tabelle 6 - Rechnung (f)) liefert eine deutlich kleinere Dimerisierungsenergie von ( $\Delta E_{\text{Dimer}} = -21.3$  kcal/mol).<sup>42</sup> Darüber hinaus ist bei (f) insbesondere die  $\text{Cu}^1\text{C}^3$ -Bindung deutlich länger ( $r(\text{Cu}^1\text{C}^3) = 222.9$  pm) als bei den MP2-Rechnungen (c) - (e). Ebenfalls länger ist bei (f) der CuCu-Abstand ( $r(\text{Cu}^1\text{Cu}^4) = 233.4$  pm) sowie die  $\text{Cu}^1\text{C}^2$ -Bindung ( $r(\text{Cu}^1\text{Cu}^4) = 190.5$  pm).

Da für die Rechnungen (e) und (f) derselbe Basissatz verwendet wurde, können die deutlichen energetischen und geometrischen Unterschiede auf eine Abhängigkeit von der verwendeten Methode zurückgeführt werden. Dies wiederum lässt auf starke Korrelationseffekte schließen, da diese in einem störungstheoretischen Ansatz, wie z.B. MP2, und in Dichtefunktionalberechnungen, wie z.B. BP86, unterschiedlich behandelt werden.

Die für **[B4]<sub>2</sub>**-(E) berechneten NPA-Ladungen (MP2/BS1) liefern folgendes Bild:  $\text{Cu}^4$  trägt eine deutlich höhere positive Ladung von (+0.63) gegenüber  $\text{Cu}^1$  (+0.51); gleichzeitig ist  $\text{C}^3$  (-1.32) negativer geladen als  $\text{C}^2$  (-1.26). Es liegt also ein Ladungsungleichgewicht an den Kupferzentren und Kohlenstoffatomen vor.

Aufgrund der vorliegenden Daten ist die Frage, wie Struktur (E) zu interpretieren ist und welche Wechselwirkungen im Einzelnen zur Stabilisierung beitragen, schwierig zu beantworten. Im Rahmen der Arbeit konnte dies nicht vollständig geklärt werden. Eine

<sup>42</sup> Bei B3LYP-Rechnungen mit BS1 sowie bei BP86-Rechnungen mit ADF unter Verwendung einer Basis von triple- $\zeta$  Qualität wurden ähnliche Werte berechnet.

Energie-Dekompositionanalyse<sup>43</sup> scheint hierfür lohnend, um ein besseres Verständnis für das Aggregationsverhalten von Kupferorganylen zu erhalten. Abbildung 26 zeigt verschiedene Möglichkeiten, welche als Ansatz für eine Interpretation dienen können, jedoch werden diese im Rahmen der Arbeit nicht näher diskutiert.

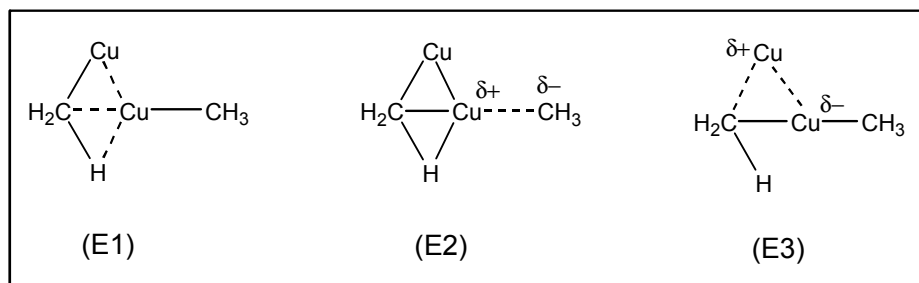


Abbildung 26 : Interpretationsmöglichkeiten von Struktur (E)

[B4]<sub>2</sub>-(E1) kann als eine Art Methylkupfer stabilisiertes Methylkupfer verstanden werden, [B4]<sub>2</sub>-(E2) als Wechselwirkung zwischen einem (Cu<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sup>+</sup> Kation und einem CH<sub>3</sub><sup>-</sup> Anion; [B4]<sub>2</sub>-(E3) schließlich wäre als Cu<sup>+</sup> überbrücktes Cuprat ([Cu(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>) anzusehen (Abbildung 27), ein Vergleich mit LiCu(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> **B5** ist in diesem Fall interessant.

LiCu(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <b>B5</b>	Ladungen	Strukturdaten	
	Cu <sup>1</sup> +0.46	$r(\text{Cu}^1\text{C}^2) = 189.4$	
	C <sup>2</sup> -1.28	$r(\text{Cu}^1\text{Li}^4) = 227.8$	
	C <sup>3</sup> -1.43	$r(\text{Cu}^1\text{C}^3) = 196.5^{44}$	$a(\text{C}^3\text{Cu}^1\text{C}^3) = 178.8$
	Li <sup>4</sup> +0.88	$r(\text{Li}^4\text{C}^3) = 204.2$	$a(\text{Li}^4\text{C}^3\text{Cu}^1) = 69.2$
	C <sup>2</sup> H <sub>3</sub> -0.64	$r(\text{Cu}^1\text{H}^5) = 242.0$	$a(\text{Li}^4\text{Cu}^1\text{C}^2) = 124.2$
	C <sup>3</sup> H <sub>3</sub> -0.72	$r(\text{C}^3\text{H}^5) = 109.8$	
$E_{\text{MP2}}(\text{BS1}) = -283.56086$		C <sub>s</sub> / NIMAG 0	

Abbildung 27 : Berechnete (MP2/BS1) Struktur von LiCu(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> **B5**. NPA-Ladungen der MP2-Elektronendichte, Abstände [pm], Winkel [°].

Bei **B5** und [B4]<sub>2</sub>-(E) sind die Cu<sup>1</sup>M-Abstände (M = Li<sup>4</sup>, Cu<sup>4</sup>) (227.8 pm / 232.3 pm), die MC<sup>3</sup>Cu<sup>1</sup>-Winkel (69.2° / 69.9°) und die Cu<sup>1</sup>C<sup>2</sup>-Abstände (189.4 pm / 188.6 pm) annähernd gleich. Zudem findet man in [B4]<sub>2</sub>-(E) und **B5** eine für Cuprat-Strukturen typische, lineare CCuC-Baueinheit ( $a(\text{C}^3\text{Cu}^1\text{C}^2) = 175.6^\circ$  und  $178.8^\circ$ ) (vgl. B.2.4).

<sup>43</sup> 'Energy decomposition analysis': Analyse der einzelnen Energiebeiträge eines Moleküls bzw. einzelner Molekülorbitale.

<sup>44</sup> Im Dimethylcuprat-Anion ist  $r(\text{CuC}) = 192.8$  pm.

B.6.2.2.2. Berechnungen an Kationen des Typs  $\text{CH}_3\text{Cu}_2^+$ 

Um weitere Hinweise auf die Art der Wechselwirkung in  $[\text{B4}]_2$  zu erhalten, sind die in Abbildung 28 dargestellte Strukturen von Kationen des Typs  $[\text{Cu}_2\text{CH}_3]^+$  **B49** untersucht worden.

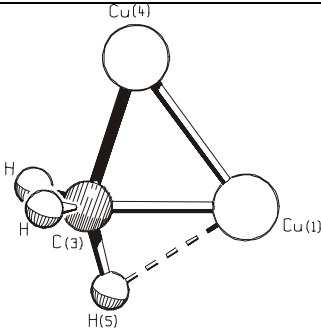
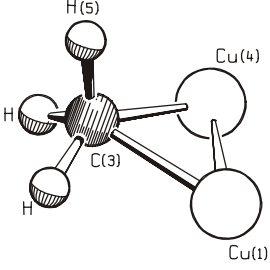
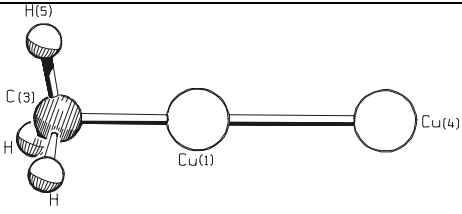
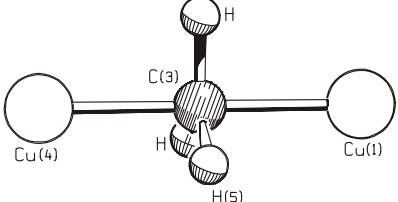
$[\text{Cu}_2\text{CH}_3]^+$ <b>B49</b> -(A)	Ladungen	Strukturdaten	
 <p><math>E_{\text{MP2}}(\text{BS1}) = -432.67492</math></p>	<p><math>\text{Cu}^1 +0.74</math>  <math>\text{Cu}^4 +0.74</math>  <math>\text{C}^3 -1.35</math>  <math>\text{CH}_3 -0.50</math></p>	<p><math>r(\text{Cu}^1\text{C}^3) = 199.8</math>  <math>r(\text{Cu}^1\text{Cu}^4) = 236.5</math>  <math>r(\text{Cu}^4\text{C}^3) = 198.1</math>  <math>r(\text{Cu}^1\text{H}^5) = 200.2</math></p>	<p><math>r(\text{C}^3\text{H}^5) = 111.1</math>  <math>r(\text{Cu}^1\text{H}) = 232.7</math>  <math>a(\text{Cu}^1\text{C}^3\text{Cu}^4) = 72.9</math>  <math>a(\text{Cu}^4\text{C}^3\text{H}^5) = 146.8</math></p>
$C_s$ / NIMAG 1 ( $-96.2 \text{ cm}^{-1}$ )			
$[\text{Cu}_2\text{CH}_3]^+$ <b>B49</b> -(B)	Ladungen	Strukturdaten	
 <p><math>E_{\text{MP2}}(\text{BS1}) = -432.67512</math></p>	<p><math>\text{Cu}^1 +0.74</math>  <math>\text{Cu}^4 +0.74</math>  <math>\text{C}^3 -1.36</math>  <math>\text{CH}_3 -0.49</math></p>	<p><math>r(\text{Cu}^1\text{C}^3) = 198.7</math>  <math>r(\text{Cu}^1\text{Cu}^4) = 236.8</math>  <math>r(\text{Cu}^4\text{C}^3) = 198.7</math>  <math>r(\text{Cu}^1\text{H}^5) = 255.8</math></p>	<p><math>r(\text{C}^2\text{H}^5) = 109.3</math>  <math>r(\text{Cu}^1\text{H}) = 209.9</math>  <math>a(\text{Cu}^1\text{C}^3\text{Cu}^4) = 73.2</math>  <math>a(\text{CuC}^3\text{H}) = 80.0</math></p>
$C_s$ / NIMAG 0			
$[\text{Cu}_2\text{CH}_3]^+$ <b>B49</b> -(C)	Ladungen	Strukturdaten	
 <p><math>E_{\text{MP2}}(\text{BS1}) = -432.60106</math></p>	<p><math>\text{Cu}^1 +0.70</math>  <math>\text{Cu}^4 +0.16</math>  <math>\text{C}^3 -0.62</math>  <math>\text{CH}_3 +0.13</math></p>	<p><math>r(\text{Cu}^1\text{C}^3) = 186.8</math>  <math>r(\text{Cu}^1\text{Cu}^4) = 250.1</math>  <math>r(\text{Cu}^1\text{H}^5) = 234.7</math>  <math>r(\text{C}^3\text{H}^5) = 109.5</math></p>	<p><math>a(\text{Cu}^1\text{C}^3\text{H}^5) = 101.6</math>  <math>a(\text{Cu}^4\text{Cu}^1\text{C}^3) = 180.0</math>  <math>\Sigma [a(\text{HCH})] = 348.3</math></p>
$C_{3v}$ / NIMAG 2 ( $-164.8 \text{ cm}^{-1}$ zweifach entartet)			
$[\text{Cu}_2\text{CH}_3]^+$ <b>B49</b> -(D)	Ladungen	Strukturdaten	
 <p><math>E_{\text{MP2}}(\text{BS1}) = -432.66741</math></p>	<p><math>\text{Cu}^1 +0.70</math>  <math>\text{Cu}^4 +0.16</math>  <math>\text{C}^3 -0.62</math>  <math>\text{CH}_3 +0.13</math></p>	<p><math>r(\text{Cu}^1\text{C}^3) = 196.7</math>  <math>r(\text{Cu}^1\text{Cu}^4) = 393.5</math>  <math>r(\text{Cu}^1\text{H}^5) = 225.4</math>  <math>r(\text{C}^3\text{H}^5) = 110.0</math></p>	<p><math>a(\text{Cu}^1\text{C}^3\text{H}^5) = 90.0</math>  <math>a(\text{Cu}^1\text{C}^3\text{Cu}^4) = 180.0</math></p>
$D_{3h}$ / NIMAG 0			

Abbildung 28 : Berechnungen (MP2/BS1) von verschiedene Kationen des Typs  $(\text{Cu}_2\text{CH}_3)^+$  **B49**, NPA-Ladungen der MP2-Elektronendichte, Abstände [pm], Winkel [°].

Bei **B49**-(B) und **B49**-(D) handelt es sich um energetische Minima, wobei **B49**-(B) eigenen Berechnungen zufolge gegenüber **B49**-(D) um 4.8 kcal/mol günstiger ist. Zu einem anderen Ergebnis kommen Busch und Mitarbeiter, welche auf HF-Niveau das  $D_{3H}$ -symmetrische Kation **B49**-(D) im Vergleich zu **B49**-(B) als 3.9 kcal/mol stabiler berechnet haben.<sup>[150]</sup>

Insbesondere **B49**-(A) zeigt eine auffällige strukturelle Ähnlichkeit zu **[B4]<sub>2</sub>**-(E). Bei **B49**-(A) handelt es sich um einen Übergangszustand, welcher jedoch energetisch nur minimal (0.2 kcal/mol) oberhalb des Minimums **B49**-(B) liegt. Die Kationen **B49**-(A) und **B49**-(B) sind strukturell und energetisch sehr ähnlich (Abbildung 28). Vermutlich handelt es sich um Strukturisomere eines Carbanion ( $\text{CH}_3^-$ ) stabilisierten  $\text{Cu}_2^{2+}$ -Kations. Das freie Elektronenpaar des Carbanions deutet ähnlich wie in **[B4]<sub>2</sub>**-(E), im Sinne einer 2e3c-Bindung senkrecht auf die Mitte der CuCu-Bindungsachse. Die Wechselwirkung zwischen dem  $\text{H}^5$ -Proton und  $\text{Cu}^1$  scheint nur einen geringen energetischen Beitrag zu liefern, da **B49**-(A) und **B49**-(B) annähernd gleiche Energien haben. Der CuCu-Abstand in (A) und (B) entspricht mit Längen von  $r(\text{CuCu}) = 236.5 \text{ pm}$  und  $r(\text{CuCu}) = 236.8 \text{ pm}$  in etwa dem eines  $\text{CuCu}^+$ -Kations ( $r(\text{CuCu}) = 235.1 \text{ pm}$ ).<sup>37</sup> Die  $\text{Cu}^+$ -Kationen erfahren eine beträchtliche Stabilisierung: **B49**-(A) ist gegenüber **B4** und einem isolierten Cu-Kation um 54.8 kcal/mol stabiler, die Minima **B49**-(B) / **B49**-(D) um 55.0 kcal/mol bzw. 50.2 kcal/mol.

Weniger günstig (-8.4 kcal/mol) ist die lineare Koordination von  $\text{Cu}^+$  an **B4**, wie die Berechnungen im  $C_{3V}$ -symmetrischen Kation **B49**-(C) ergaben (Abbildung 28). Auffällig ist der verglichen mit **B49**-(A) und **B49**-(B) wesentlich längere CuCu-Bindungsabstand ( $r(\text{Cu}^1\text{Cu}^4) = 250.1 \text{ pm}$ ). Das bedeutet, daß eine Überbrückung der beiden Cu-Atome durch das Carbanion, wie in **B49**-(A), **B49**-(B) und **[B4]<sub>2</sub>**-(E), eine starke Annäherung der Cu-Atome ermöglicht, oder gar der Grund ist. Mit der Überbrückung ist ein energetischer Gewinn verbunden, jedoch kann dies aufgrund der ebenfalls beträchtlichen Stabilisierung von **B49**-(D) (50.2 kcal/mol) nicht entscheidend sein.

Letztlich unklar bleibt, welche Art von Wechselwirkung in **B49**-(C) zur Stabilisierung des  $\text{Cu}^+$ -Kations führt. Von besonderem Interesse ist jedoch die starke veränderte Ladungsverteilung in **B49**-(C). An  $\text{Cu}^4$  wird eine positive Ladung von +0.16 Elektronen gefunden (Abbildung 28). Das bedeutet, verglichen mit Methylkupfer **B4** (vgl. Abbildung 20) und einem  $\text{Cu}^+$ -Kation werden 0.84 Elektronen in Richtung  $\text{Cu}^4$  verschoben. Etwa 0.51 Elektronen werden hierbei vom Kohlenstoff  $\text{C}^3$ , der Rest von  $\text{Cu}^1$  (0.27) sowie den Protonen geliefert. Möglicherweise wird durch diese deutliche Ladungsverschiebung die  $\text{Cu}^1\text{Cu}^4$ -Kationabstoßung reduziert, so daß eine Metall-Metall-Wechselwirkung zwischen den beiden  $d^{10}$ -konfigurierten Cu-Atomen zur Stabilisierung von **B49**-(C) beitragen kann.

In Bezug auf  $[\mathbf{B4}]_2$  konnten die Berechnungen an **B49** nicht klären, weshalb die Koordination eines weiteren Carbanions ( $\text{CH}_3^-$ ) an ein  $\text{Cu}_2\text{CH}_3^+$ -Kation (z.B. **B49**-(A) oder **B49**-(B), Abbildung 28 ) nicht zu einer zweifach überbrückten Struktur (z.B.  $[\mathbf{B4}]_2$ -(C) oder  $[\mathbf{B4}]_2$ -(D), Abbildung 22) führt. Eine zweifach Überbrückung eines  $\text{Cu}_2^{2+}$ -Kations scheint offensichtlich energetisch gegenüber einer linearen Anordnung benachteiligt zu sein. In  $[\mathbf{B4}]_2$ -(E) tritt nur ein Cu-Atom in Wechselwirkung mit dem zweiten Carbanion. Interessant ist, daß  $[\mathbf{B4}]_2$ -(E) als ein halbes Tetramer (vgl. B.6.2.2.7, Abbildung 34) gesehen werden kann, das heißt die Wechselwirkungen welche zur Dimerbildung führen sind letztlich auch Vorstufe der Tetramerbildung.

## B.6.2.2.3. Zweikernige Kupferorganyle, Vergleich zwischen Theorie und Experiment

Ein Vergleich von  $[\mathbf{B4}]_2\text{-}(E)$  mit der einzig bekannten, zweikernigen Arylkupfer-Verbindung  $(\text{Cu}_2(\text{C}_6\text{H}_2\text{Ph}_{3-2,4,6})_2(\text{DMS})_2)$   $\mathbf{B50}^{[151]}$  scheint lohnend. Im Gegensatz zu den meisten anderen zweikernigen Strukturen enthält  $\mathbf{B50}$  außer zwei an Cu-kordinierten LM-Molekülen DMS keine weiteren Heteroatome (Abbildung 29). Äußerst sperrige 2,4,6-Triphenylbenzol-Substituenten wurden verwendet, um die Bildung höherer Aggregate (z.B. eines Tetramers) zu verhindern. Außerdem ist in diesem Fall die Bildung einer dimeren Ringstruktur, (vgl. Abbildung 7 (rechts)) nicht möglich.

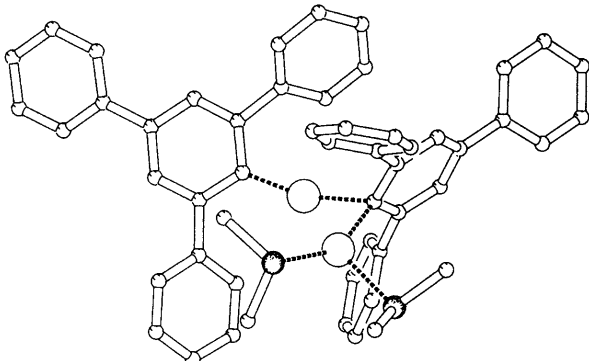
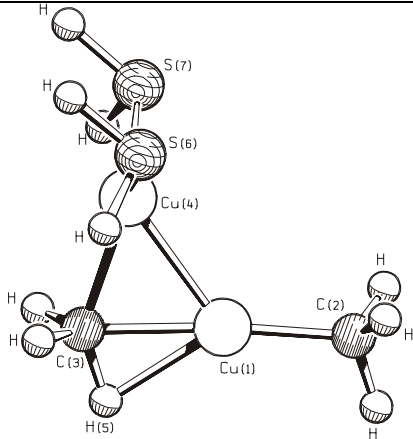
$\text{Cu}_2(\text{C}_6\text{H}_2\text{Ph}_{3-2,4,6})_2(\text{DMS})_2$ $\mathbf{B50}^{[151]}$	$(\text{CuCH}_3)_2 \cdot 2 \text{SH}_2$ $[\mathbf{B4}]_2\text{-}(E) \cdot 2 \text{SH}_2$	
		
Kristallstrukturdaten $\mathbf{B50}$	Strukturdaten $[\mathbf{B4}]_2\text{-}(E) \cdot 2 \text{SH}_2$	Strukturdaten $[\mathbf{B4}]_2\text{-}(E)$
$r(\text{CuCu}) = 244.3$	$r(\text{Cu}^1\text{Cu}^4) = 236.3$	$r(\text{Cu}^1\text{Cu}^4) = 232.3$
$r(\text{CuS}) = 227.3 / 234.0$	$r(\text{Cu}^4\text{S}) = 225.7$	-
$r(\text{CuC}_{\text{term}}) = 193.5$	$r(\text{Cu}^1\text{C}^2) = 189.1$	$r(\text{Cu}^1\text{C}^2) = 188.6$
$r(\text{CuC}_{\text{bridge}}) = 201.7$	$r(\text{Cu}^1\text{C}^3) = 202.1$	$r(\text{Cu}^1\text{C}^3) = 208.8$
$r(\text{CuC}_{\text{bridge}}) = 202.7$	$r(\text{Cu}^4\text{C}^3) = 206.6$	$r(\text{Cu}^4\text{C}^3) = 196.4$
$a(\text{CuC}_{\text{bridge}}\text{Cu}) = 74.3$	$a(\text{Cu}^4\text{C}^3\text{Cu}^1) = 70.6$	$a(\text{Cu}^4\text{C}^3\text{Cu}^1) = 69.9$
$a(\text{C}_{\text{term}}\text{CuC}_{\text{bridge}}) = 163.0$	$a(\text{C}^2\text{Cu}^1\text{C}^3) = 175.2$	$a(\text{C}^2\text{Cu}^1\text{C}^3) = 175.6$

Abbildung 29 : Kristallstruktur von  $[\text{Cu}_2(\text{C}_6\text{H}_2\text{Ph}_{3-2,4,6})_2(\text{DMS})_2]$   $\mathbf{B50}$  im Vergleich zu Berechnungen (MP2/BS1) von  $[\mathbf{B4}]_2\text{-}(E) \cdot 2 \text{SH}_2$  und  $[\mathbf{B4}]_2\text{-}(E)$  (Abbildung 25); Abstände in [pm], Winkel in [°].

Zwischen  $\mathbf{B50}$  und  $[\mathbf{B4}]_2\text{-}(E)$  ist eine deutliche Ähnlichkeit zu erkennen. Hauptunterschiede sind der in  $\mathbf{B50}$  deutlich längere CuCu-Abstand (244.3 pm gegenüber 232.3 pm), sowie der kleinere CCuC-Winkel (163.0° gegenüber 175.6°). Bei der Berechnung von  $[\mathbf{B4}]_2\text{-}(E)$  unter Berücksichtigung von zwei Lösungsmittelmolekülen ( $\text{SH}_2$  als Modell für DMS), erhält man eine Verlängerungen der Metall-Metall-Bindung, trotzdem stehen sich weiterhin  $r(\text{CuCu})$ -Werte von 244.3 pm und 236.3 pm gegenüber. Dies kann zweierlei bedeuten, entweder ist

SH<sub>2</sub> kein gutes Modell für einen DMS-Liganden oder es gibt andere, z.B. methodische, elektronische oder sterische Gründe für die große Abweichung.

Durch die Koordination von zwei SH<sub>2</sub> erfährt das Dimer (E) eine deutliche Stabilisierung von fast 40 kcal/mol.<sup>45</sup> Eine große Änderung der Partialladungen in [B4]<sub>2</sub>-(E)•2 SH<sub>2</sub> (Cu<sup>4</sup> (+0.59), Cu<sup>1</sup> (+0.48), C<sup>3</sup> (-1.38), C<sup>2</sup> (-1.26), H (+0.24), H<sup>5</sup> (+.026)) kann gegenüber [B4]<sub>2</sub>-(E) nicht gefunden werden.

Als Folge der Ligandenkoordination ist auch eine Änderung der Kohlenstoff-Metall-Bindungen in [B4]<sub>2</sub>-(E) • 2 SH<sub>2</sub> verglichen mit [B4]<sub>2</sub>-(E) zu beobachten. Der Cu<sup>1</sup>C<sup>3</sup>-Abstand wird deutlich kürzer (208.8 pm → 202.1 pm) und entspricht damit fast exakt der Bindungslänge in **B50** (r(Cu<sup>1</sup>C<sup>3</sup>) = 201.7 pm). r(Cu<sup>4</sup>C<sup>3</sup>) wird deutlich länger (196.6 pm → 206.6 pm), allerdings in stärkerem Maße als in **B50** r(Cu<sub>bridge</sub>C) = 202.7 pm. Letztlich bedeutet dies, daß die lineare Cuprateinheit gestärkt wird, da Cu<sup>4</sup> besser stabilisiert wird.

Das starke Abknicken des CCuC-Winkles in **B50** (a(CCuC) = 163.0°) ist am ehesten durch sterische Gründe, nämlich dem enormen Platzbedarf der Substituenten, zu erklären. Verglichen mit [B4]<sub>2</sub>-(E) ist in [B4]<sub>2</sub>-(E) • 2 SH<sub>2</sub> durch die Koordination zusätzlicher Liganden keine auffällige Änderung des CCuC-Winkels zu beobachten. Möglicherweise ist der stark geknickte a(CCuC)-Winkel in **B50** auch Grund für den gegenüber [B4]<sub>2</sub>-(E) • 2 SH<sub>2</sub> (a(CuCCu) = 70.6°) leicht größeren CuCCu-Winkel von 74.3° und damit für den längeren CuCu-Abstand.

Das für [B4]<sub>2</sub>-(E) berechnete Ladungsungleichgewicht an Cu und C ist vermutlich kein Grund für die Anlagerung weiterer Kupferorganyle - in einer tetrameren Ringstruktur sollte eine ausgeglichene Ladungsverteilung vorliegen. Durch die Koordination von 2 SH<sub>2</sub> kommt keine auffällige Ladungsänderung zustande, weshalb eine Donor- / Akzeptorstabilisierung unwahrscheinlich ist.

---

<sup>45</sup> (CuCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + 2 SH<sub>2</sub> → (CuCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>•2 SH<sub>2</sub> + ΔE ; ΔE = -39.1 kcal/mol

#### B.6.2.2.4. Zusammenfassung

Für das Dimer  $[\mathbf{B4}]_{2^-}(\text{E})$  kann an dieser Stelle folgendes festgehalten werden:

- Die Ausbildung einer linearen Cuprat-Einheit liefert den Hauptbeitrag der Stabilisierung von  $[\mathbf{B4}]_{2^-}(\text{E})$ ;<sup>46</sup> eine einfache Überbrückung der beiden Cu-Atome durch  $\text{CH}_3^-$  wird bevorzugt; eine zweifache Überbrückung wird nicht gefunden.
- Die Wechselwirkung der beiden Cu-Zentren spielt eine stabilisierende Rolle; Methylkupfer ist, obwohl es sich um eine "closed-shell"-Verbindung handelt, in der Lage ein  $\text{Cu}^+$ -Kation auch in einer linearen, nicht überbrückten Anordnung (**B49**-(C)) mit 8.4 kcal/mol zu stabilisieren.
- Eine Erhöhung der KZ an Cu ( $\text{KZ} > 2$ ) ist energetisch günstig, es werden dadurch Wechselwirkungen zu anderen Atomen möglich; im Dimer  $[\mathbf{B4}]_{2^-}(\text{E})$  beispielsweise mit  $\text{H}^5$ , in einem Tetramer eröffnet dies die Möglichkeit dafür, daß weiterer Methylkupfer-Moleküle angelagert werden.
- Deutliche Unterschiede der relativen Dimerisierungsenergien (ca. 10 kcal/mol) werden bei Berechnungen an  $[\mathbf{B4}]_{2^-}(\text{E})$  zwischen dem DFT-Niveau und dem MP2-Verfahren gefunden. Dispersionswechselwirkungen (welche auf DFT-Niveau nicht erfaßt werden) z.B. aufgrund einer CuCu-Wechselwirkung wären eine mögliche Erklärung. Die saubere Trennung einer CuCu-Attraktion von anderen Effekten ist jedoch in diesem Fall nicht möglich.
- Durch die Koordination von 2  $\text{SH}_2$  wird die lineare Cuprateinheit gestärkt, da das überbrückende  $\text{Cu}^4$  besser stabilisiert wird. Der CuCu-Abstand wird dadurch etwas länger, ebenso kommt es zu einer deutlichen Verlängerung des  $\text{Cu}^4\text{C}^3$ -Abstandes. Eine deutliche Änderung der Partialladungen wird durch die Koordination nicht gefunden, d.h. eine klassische Donor- / Akzeptorstabilisierung bei der Elektronendichte vom Liganden zum Metall verschoben wird, wird nicht beobachtet.

---

<sup>46</sup> Ein lineares Cuprat-Anion ( $\text{Cu}(\text{CH}_3)_2^-$ ) und ein  $\text{Cu}^+$ -Kation ist energetisch günstiger (33.7 kcal/mol) als ein  $\text{Cu}_2\text{CH}_3^+$ -Kation und ein  $\text{CH}_3^-$ -Anion.



### B.6.2.2.5. Richtungsabhängigkeit der Wechselwirkungen in dimerem Methylkupfer

Weitere Berechnungen an dimerem Methylkupfer wurden zur Untersuchung der CuCu-Wechselwirkung durchgeführt. Dazu wurden Potentialkurven der Annäherung zweier Methylkupfer-Moleküle mit unterschiedlicher räumlicher Anordnung berechnet. Berücksichtigt wurden vier verschiedene Anordnungen der beiden monomeren Methylkupfer-Einheiten (Abbildung 30). Zur Berechnung der einzelnen Energiewerte wurde jeweils nur der CuCu-Abstand im Bereich von  $r(\text{CuCu}) = 210 - 500 \text{ pm}$  variiert. Die Struktur der Methylkupfer-Moleküle wurde nicht verändert und entspricht der optimierten Geometrie (Abbildung 20). Bei Verkürzung der CuCu-Bindungen ist im Falle der linearen Anordnung (A) eine Wechselwirkung zwischen den jeweiligen Methylgruppen und den Kupferatomen des anderen Methylkupfer-Moleküls, im Gegensatz zu den rechtwinkligen Anordnungen (B), (C) und (D), auszuschließen. Bei einem CuCu-Abstand von  $r(\text{CuCu}) = 210.0 \text{ pm}$  beträgt der minimale CuC-Abstand in (B), (C) und (D)  $r(\text{CuC}) = 281.1 \text{ pm}$ , der minimale CuH-Abstand beträgt  $r(\text{CuH}) = 287.1 \text{ pm}$ . Eine attraktive Wechselwirkungen zwischen Cu und Methyl ist möglich.<sup>39</sup>

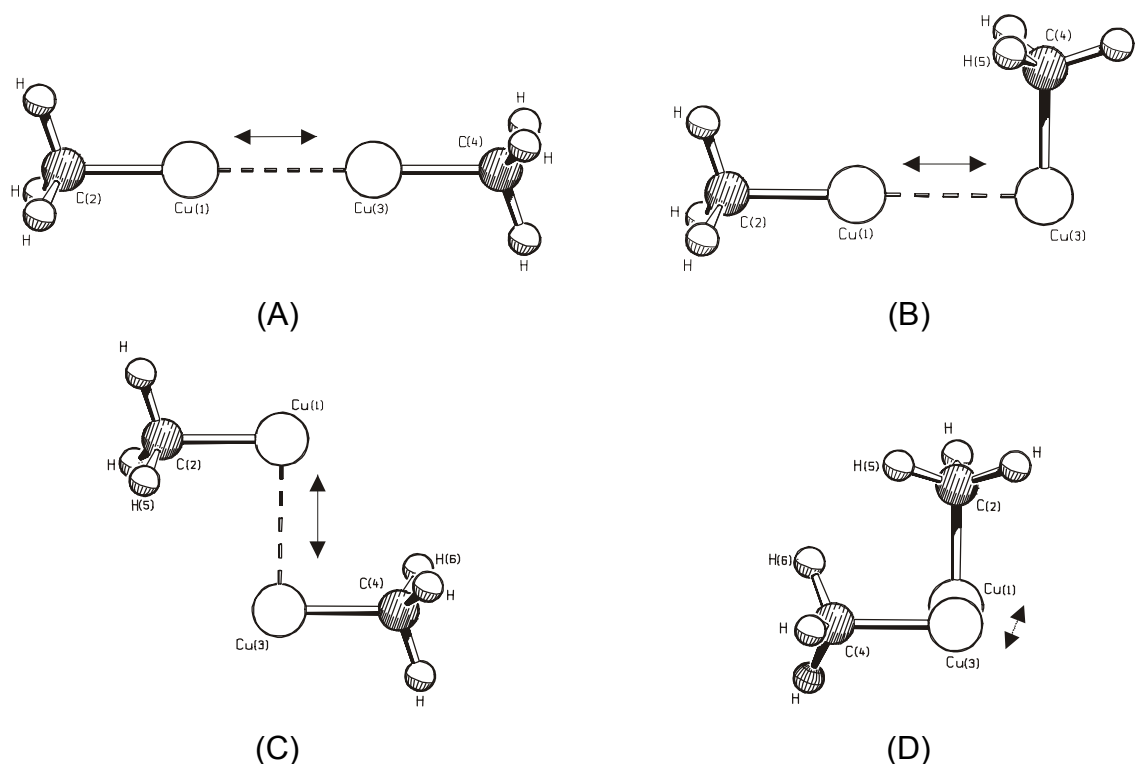


Abbildung 30 : Annäherung zweier Methylkupfer-Moleküle. Doppelpfeile machen die Änderung des CuCu-Abstandes deutlich.

Die Lage der Minima der Potentialkurven (Abbildung 31) ist in Tabelle 7 gegeben.

Anordnung	$r(\text{CuCu}) / [\text{pm}]$	$\Delta E_{\text{rel.}} / [\text{kcal/mol}]^*$
(A) / BS1	-	-
(A) / BS2	266.9	-1.34
(B) / BS1	242.2	-12.87
(C) / BS1	239.5	-10.79
(D) / BS1	267.8	-4.92

Tabelle 7 : Lage der jeweiligen Minima der Potentialkurven, \*  $\Delta E_{\text{rel.}}$  – Stabilisierung gegenüber zwei isolierten Molekülen  $\text{CuCH}_3$ .

Bei Verwendung von BS1 wird lediglich für die lineare Anordnung (A) keine Attraktion zwischen den beiden Methylkupfer-Molekülen gefunden; die Kurve ist repulsiv (Abbildung 31). Dies spricht gegen eine CuCu-Wechselwirkung, da nur diese Anordnung eine Wechselwirkung mit einer Methylgruppe ausschließt.

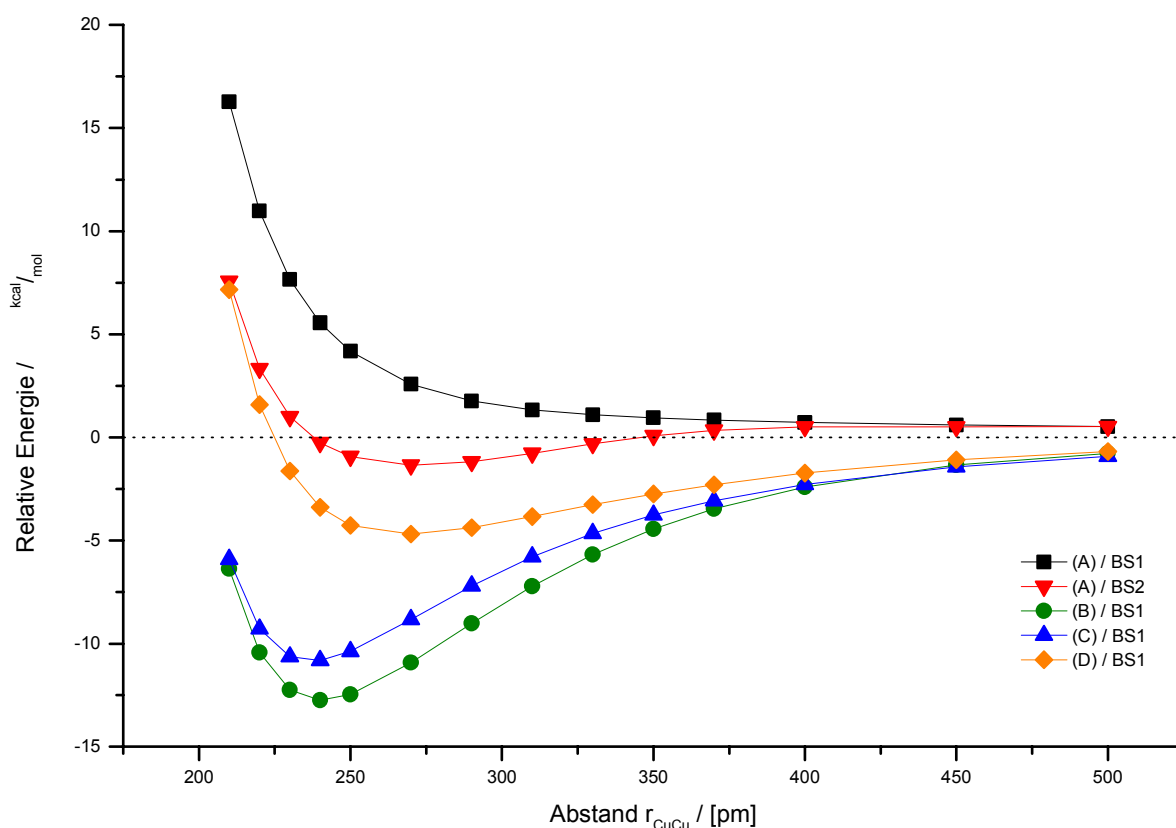


Abbildung 31 : Potentialkurven der Annäherung zweier Methylkupfer-Moleküle unterschiedlicher, räumlicher Anordnung (Abbildung 30).

Erstaunlich ist jedoch, daß bei einer um zwei f-Funktionen größeren Cu-Basis (BS2) eine Anziehung von ( $\Delta E = -1.3$  kcal/mol,  $r(\text{CuCu}) = 266.9$  pm) erhalten wird (Abbildung 31 ; (A) / BS(2)).<sup>47</sup> Die Berücksichtigung von f-Funktionen am Kupfer ist demnach für die Beschreibung der intermolekularen CuCu-Wechselwirkungen notwendig. Dies deckt sich mit Ergebnissen von P. Pyykkö (vgl. B.3.3),<sup>[5]</sup> sowie den Berechnungen an **B48** (vgl. B.6.1), **[B4]<sub>2</sub>** und **B49** (vgl. B.6.2.2).

Die einzelnen Potentialkurven sollen nicht im Detail diskutiert werden. Auffällig ist jedoch, daß für die Anordnungen (B), (C) und (D) ab einem Abstand von ca. 325 – 350 pm eine deutliche Zunahme der Wechselwirkungsenergie beobachtet wird. Dies ist in Einklang mit der Abschätzung einer Cu/Methyl-Wechselwirkung ab  $\sim 325$  pm,<sup>39</sup> sollte jedoch nicht überinterpretiert werden. Der Hauptbeitrag der Attraktion wird in den Fällen (B), (C) und (D) nicht durch eine Metall-Metall-Wechselwirkung geliefert, sondern durch eine Cu/Methyl-Wechselwirkung. Weshalb die Anordnungen (B) und (C) besser stabilisiert werden ( $\sim 13$  kcal/mol bzw.  $\sim 11$  kcal/mol) als (D) ( $\sim 5$  kcal/mol) konnte nicht geklärt werden.

---

<sup>47</sup> Die Optimierung (MP2/BS2) des CuCu-Abstands der linearen Struktur (A) unter Berücksichtigung der Methylrelaxation liefert einen Wert von 269.7 pm und eine Anziehung von 1.9 kcal/mol zwischen den beiden Monomeren.

---

### B.6.2.2.6. Zusammenfassung

Aufgrund der Untersuchungen zur Richtungsabhängigkeit der CuCu-Wechselwirkung an dimerem Methylkupfer  $[\text{B4}]_2$  ergibt sich neben dem bereits unter B.6.2.2.4 Gesagten folgendes Bild:

- Die Wechselwirkung zwischen zwei Methylkupfer-Molekülen ist richtungsabhängig. Dominant ist die Wechselwirkung zwischen Cu und Methyl, eine CuCu-Wechselwirkung ist allerdings auch vorhanden.
- Für die Beschreibung der CuCu-Wechselwirkung sind bei einer linearer Annäherung von zwei Methylkupfer-Molekülen (Typ (A)) f-Funktionen am Kupfer notwendig. Die berechnete (MP2/BS2) CuCu-Attraktion beträgt im Fall (A) ca. 1.5 kcal/mol.
- Welche Faktoren die CuCu-Attraktion weiterhin beeinflussen, konnte nicht geklärt werden. Denkbar ist, daß die Verteilung (Topologie) der Elektronendichte bzw. die räumliche Gestalt der Orbitale an Cu einen Einfluß auf die Stärke der Wechselwirkung hat. Unterschiede in den Fällen (B) - (D) könnten so erklärt werden. Die Bildung von  $(d_z^2\text{-s})$ -Hybridorbitalen,<sup>[63],[116],[127]a,[152]</sup> also das Einmischen von s-Zuständen in die  $d^{10}$ -Schale, ist mit Überlegungen einer Richtungsabhängigkeit der CuCu-Wechselwirkung ebenso im Einklang, wie eine Richtungsabhängigkeit aufgrund von gerichteten Dispersionswechselwirkungen<sup>48,[5],[152]c</sup> zwischen den Cu-Zentren.<sup>[120]</sup>

---

<sup>48</sup> Durch das Einmischen von s-Zuständen in die  $d^{10}$ -Schale wird die Kugelsymmetrie gestört und es kann zur Bildung eines Quadrupolmoments kommen. Die resultierenden Quadrupol-Quadrupol-Wechselwirkungen können qualitativ an Dispersionswechselwirkungen<sup>[152]c</sup> erinnern.

B.6.2.2.7. Berechnungen an trimerem  $(\text{CuCH}_3)_3$  und tetramerem Methylkupfer  $(\text{CuCH}_3)_4$ 

Neben Berechnungen an dimerem Methylkupfer  $[\text{B4}]_2$  wurden auch Berechnungen an trimerem  $[\text{B4}]_3$  und tetramerem Methylkupfer  $[\text{B4}]_4$  durchgeführt. In Abbildung 32 sind die Strukturen und wichtigsten Geometriedaten der  $\text{C}_{3\text{H}}$ - und  $\text{C}_1$ -symmetrischen (fast  $\text{C}_3$ -Symmetrie) Trimere  $[\text{B4}]_3$  gegeben; Struktur und Geometrie des Tetrameren  $[\text{B4}]_4$  finden sich in Abbildung 34.

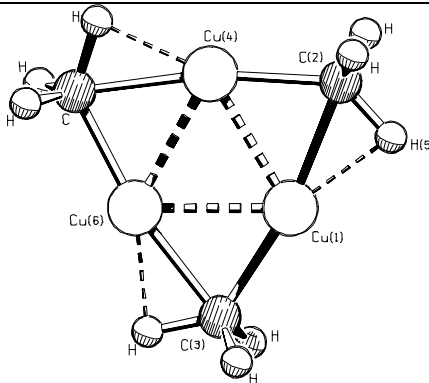
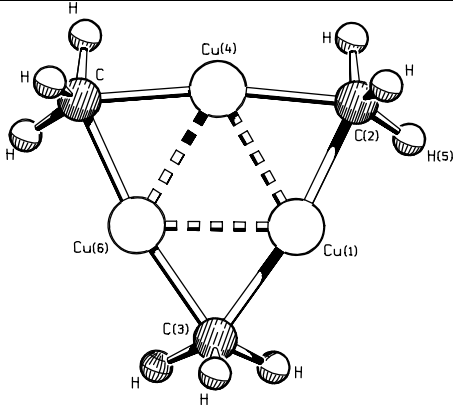
(CuCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> [B4] <sub>3</sub> -(A)	Strukturdaten
	$r(\text{Cu}^1\text{C}^2) = 207.8$ $r(\text{Cu}^1\text{C}^3) = 198.3$ $r(\text{Cu}^1\text{Cu}^4) = 235.3$ $r(\text{Cu}^1\text{H}^5) = 188.3$ $r(\text{C}^2\text{H}^5) = 112.6$ $r(\text{Cu}^4\text{C}^2) = 198.3$
$E_{\text{MP2}}(\text{BS1}) = -709.06700$	$\text{C}_{3\text{H}}$
(CuCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> [B4] <sub>3</sub> -(B)	Strukturdaten
	$r(\text{Cu}^1\text{C}^2) = 203.6$ $r(\text{Cu}^1\text{C}^3) = 203.6$ $r(\text{Cu}^1\text{Cu}^4) = 233.2$ $r(\text{Cu}^1\text{H}^5) = 217.2$ $r(\text{C}^2\text{H}) = 110.7/109.6$
$E_{\text{MP2}}(\text{BS1}) = -709.06261$	$\text{C}_1$ (annähernd $\text{C}_3$ )

 Abbildung 32 : Berechnete Strukturen (MP2/BS1) von  $[\text{B4}]_3$ , Abstände [pm], Winkel [°].

Für  $[\text{B4}]_3$ -(B) ergab die Berechnungen eine deutliche Stabilisierung von  $\Delta E = -85.0$  kcal/mol, für  $[\text{B4}]_3$ -(A) sogar  $\Delta E = -87.7$  kcal/mol gegenüber drei Methylkupfer **B4**. Der Energiegewinn der Addition von Methylkupfer an  $[\text{B4}]_2$ -(E) beträgt  $\Delta E = -58.7$  kcal/mol bzw.  $\Delta E = -61.4$  kcal/mol, also mehr als das Doppelte dessen, was für die Dimerisierung von  $2 \text{ B4} \rightarrow [\text{B4}]_2$ ,  $\Delta E_{\text{Dimer}} = -26.3$  kcal/mol vgl. B.6.2.2.1) errechnet wurde. Gründe für die deutliche

Stabilisierung konnten im Rahmen dieser Arbeit nicht gefunden werden, da eine genaue Untersuchung der einzelnen Energiebeiträge ist sehr zeitaufwendig und nicht in jedem Fall erfolgsversprechend.

Der CuCu-Abstand gegenüber **[B4]<sub>2</sub>-(E)** verändert sich in den Trimeren **[B4]<sub>3</sub>** nur geringfügig. Deutliche Unterschiede werden zum Teil bei den CuC-Bindungen gefunden. Vermutlich ist die Ausbildung der Ringstruktur und das Angleichen der CuC-Bindungen ein Grund für den deutlichen Energiegewinn (vgl. B.6.2.2.8). Auch die in **[B4]<sub>2</sub>-(E)** berechneten Ladungsunterschiede (NPA-Ladungen) an den einzelnen Cu- und C-Atomen finden sich in **[B4]<sub>3</sub>** nicht.

Ein Vergleich mit experimentellen Daten ist nicht möglich. Dreikernige Strukturen, in welchen alle Cu-Atome von organischen Resten überbrückt werden, sind bislang nicht bekannt. Eine seltene Struktur mit dreikerniger Cu-Baueinheit ist  $[\text{Cu}_3(\text{Mes})(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_5)_2]$  **51** (Abbildung 33), jedoch liegt hier kein  $C_3$ -symmetrischer Cu-Kern (gleichseitiges Dreieck) vor, sondern ein  $C_{2v}$ -symmetrischer (gleichschenkliges Dreieck),<sup>[153]</sup> die Überbrückung erfolgt durch einen Aromaten (Mesitylgruppe) und zwei aromatische Carboxylgruppen. Die aromatische Überbrückung führt zu einer Annäherung von zwei Cu-Atomen auf 242.1 pm.

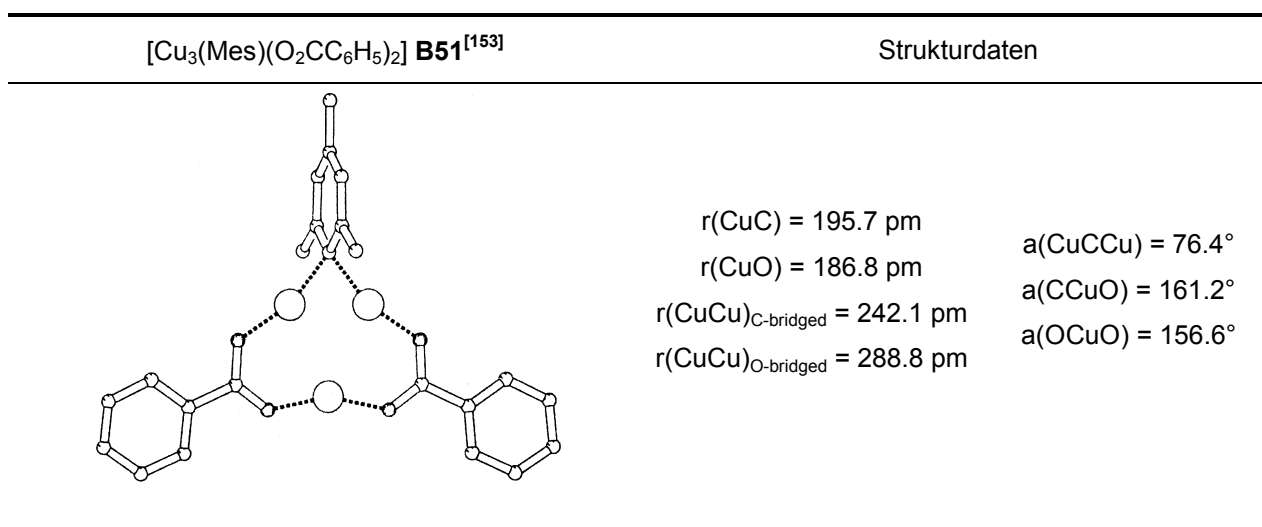


Abbildung 33 : Kristallstruktur des dreikernigen Kupferkomplex **B51**.

Abbildung 34 zeigt die optimierte Geometrie einer  $C_{4H}$ -symmetrischen, tetrameren Methylkupfer-Verbindungen  $[\mathbf{B4}]_4$ .<sup>49</sup> Gegenüber der  $C_{3H}$ -symmetrischen Verbindung wird für die Anlagerung eines weiteren Moleküls  $CuCH_3$  erneut ein beträchtlicher Energiegewinn von  $\Delta E = -51.4$  kcal/mol errechnet. Dies entspricht einer Gesamt-Stabilisierung des Tetramers gegenüber vier Methylkupfer-Molekülen von  $\Delta E = -139.1$  kcal/mol.<sup>50</sup>

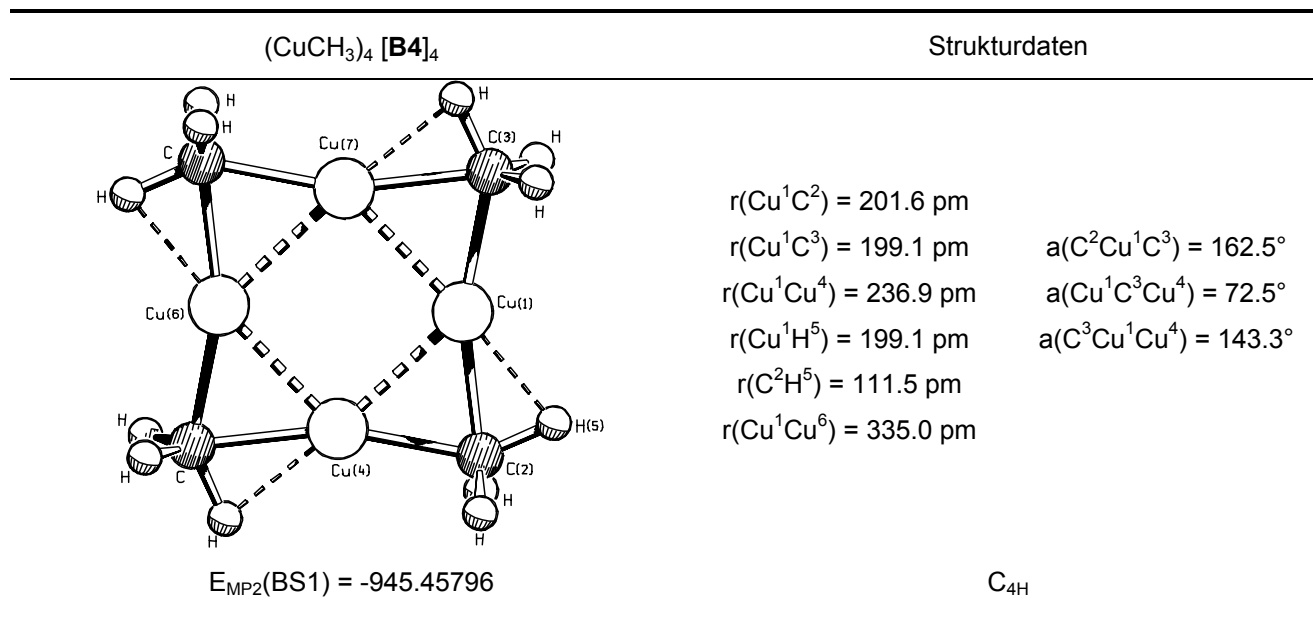


Abbildung 34 : Berechnete (MP2/BS1) Struktur von  $(CuCH_3)_4$   $[\mathbf{B4}]_4$ .

Den Strukturdaten ist zu entnehmen, daß im Tetramer  $[\mathbf{B4}]_4$  eine weitgehende Angleichung der CuC-Bindungen vorliegt. Die Werte von  $r(Cu^1C^2) = 201.6$  pm und  $r(Cu^1C^3) = 199.1$  pm unterscheiden sich nur noch geringfügig. Die Partialladungen der einzelnen Atome betragen: Cu (+0.59), C (-1.36), H (+0.25) und  $H^5$  (+0.26). Die  $CuH^5$ -Bindung ist mit einem Wert von  $r(CuH^5) = 199.1$  pm deutlich länger als in  $[\mathbf{B4}]_2$ -(E) ( $r(CuH^5) = 188.4$  pm) und  $[\mathbf{B4}]_3$ -(A) ( $r(CuH^5) = 188.3$  pm), was auf eine geringere elektronische Beteiligung schließen läßt, als dies im Dimer und Trimer der Fall ist. Andere Werte findet man auch für die Winkel  $a(CCuC)$  und  $a(CuCCu)$ . Mit  $a(CCuC) = 162.5^\circ$  ist der  $CCuC$ -Winkel deutlich kleiner als im Dimer und Trimer. Der  $CuCCu$ -Winkel hingegen ist leicht größer  $a(CuCCu) = 72.5^\circ$ . Eine Erklärung dafür ist eine attraktive Wechselwirkungen zwischen den Cu-Atomen; eine andere die Überbrückung der Cu-Atomen durch die  $CH_3$ -Gruppen.<sup>[92]</sup>

<sup>49</sup> Für eine  $C_4$ -symmetrische Verbindung, welche analog zu der annähernd  $C_3$ -symmetrischen Verbindung gedrehte Methylgruppen aufweist, konnte kein Minimum gefunden werden.

<sup>50</sup> Für tetraedrisch aggregiertes  $(MeLi)_4$  wurde eine Stabilisierung von 157.1 kcal/mol gegenüber vier MeLi errechnet (MP2/6-31+G(d));  $s^2s^2$ - Metall-Metall-Wechselwirkungen könnten auch hier eine Rolle spielen.

In einem Vergleich soll die berechnete Struktur den bekannten Kristallstrukturen gegenübergestellt werden. In Kapitel B.2.4.1 ist bereits die Kristallstruktur von  $[\text{Cu}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)]_4$  **B21** (Abbildung 5) diskutiert worden, in Abbildung 35 ist eine weitere Strukturen eines tetrameren Kupferorganyls zu sehen. **B52**  $[\text{Cu}_4(\text{C}_6\text{H}_2\text{iPr}_3-2,4,6)_4]^{[154]}$  ist eines der wenigen Beispiele von Arylkupferorganylen ohne zusätzliche Ligandenkoordination am Kupfer. Grund hierfür sind die drei sterisch anspruchsvollen iso-Propylreste. Bereits in der Mesityl-Verbindung **B25**<sup>[66]</sup> (Abbildung 9) wird die Koordination von Tetrahydrothiophen beobachtet<sup>51</sup> (vgl. auch Anhang  $[(\text{CuMes})_4(\text{Mg}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{Me})\text{NMe}_2)_2)]^{[52]b}$ ).

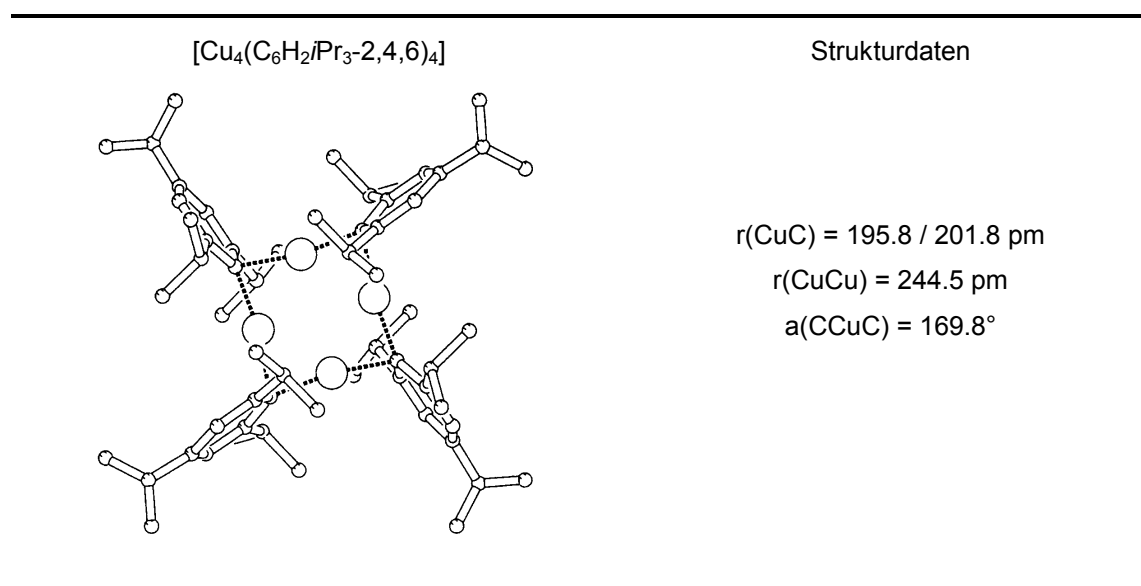


Abbildung 35 : Kristallstrukturdaten der tetrameren Organokupfer-Verbindung  $[\text{Cu}_4(\text{C}_6\text{H}_2\text{iPr}_3-2,4,6)_4]$  **B52**.

Der Vergleich der Geometriedaten zeigt für alle Strukturen ohne zusätzliche Ligandenkoordination eine gute bis sehr gute Übereinstimmung mit den errechneten Werten (vgl.  $[\text{Cu}_4(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_4]$  **B21**,  $[\text{Cu}_4(\text{C}_6\text{H}_2\text{iPr}_3-2,4,6)_4]$  **B52**). Größere Abweichungen finden sich, falls weitere Liganden am Cu koordinieren. Es kommt zu einer Verzerrung der ansonsten fast ideal  $C_4$ -symmetrischen Verbindungen. In **B25** kann beispielsweise beobachtet werden, daß der normalerweise nach innen geknickte  $\text{CCuC}$ -Winkel nun durch die Koordination von Schwefel in zwei Fällen nach außen knickt. An den Cu-Atomen wo kein Schwefel-Ligand koordiniert, kommt es zu wesentlich kleineren Winkeln von  $a(\text{CCuC}) \sim 141 \text{ pm}$ . Die Schwefelatome, als weiche Liganden, gehen offensichtlich eine günstige Wechselwirkung mit zwei der Kupferzentren ein. Eine bessere elektronische Absättigung des Übergangsmetalls ist so, verglichen mit der Überbrückung durch organische Reste,

<sup>51</sup> Von Mesitylkupfer ist auch eine pentamere Struktur  $[\text{CuMes}]_5$  ohne koordinierendes LM bekannt.<sup>[66]</sup>



gewährleistet. Weitere tetramere Strukturen, in welchen zusätzliche Heteroatome am Cu koordinieren sind vielfältig. Beispiele sind  $[\text{Cu}_4(\text{C}_6\text{H}_4\text{Me-2})_4(\text{DMS})_2]$  **B53**,<sup>[155]</sup>  $[\text{Cu}_4(\text{C}_6\text{H}_2\text{CH}_4\text{NMe}_2\text{-2})_4]$  **B16**,<sup>[53]</sup>  $[\text{Cu}_4(1\text{-C}_{10}\text{H}_6\text{NMe}_2\text{-8})_4]$  **B26**,<sup>[67]</sup>  $[\text{Cu}_4(\text{Mes})_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2\text{-2})_2]$  **B54**<sup>[156]</sup> oder  $[\text{Cu}_4(\text{Vinyl})_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2\text{-2})_2]$  **B55**.<sup>[157]</sup>

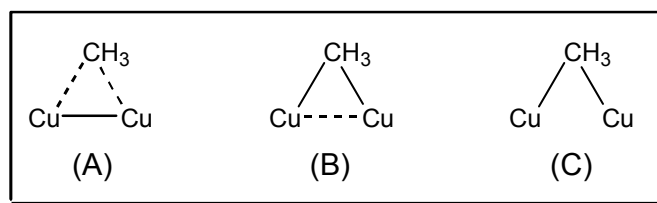
## B.6.2.2.8. Zusammenfassung der Berechnungen an oligomerem Methylkupfer

Übersicht der wichtigsten oligomeren Methylkupfer-Strukturen  $[\mathbf{B4}]_n$  ( $n = 1 - 4$ ).

	MeCu	(MeCu) <sub>2</sub>	(MeCu) <sub>3</sub>	(MeCu) <sub>4</sub>
Nr.	<b>[B4]</b>	<b>[B4]<sub>2</sub></b> (-E)	<b>[B4]<sub>3</sub></b> (-A)	<b>[B4]<sub>4</sub></b>
Abbildungsnr.	Abbildung 20	Abbildung 25	Abbildung 32	Abbildung 34
Symmetrie	C <sub>3v</sub>	C <sub>s</sub>	C <sub>3h</sub>	C <sub>4h</sub>
Energien [kcal/mol]				
$\Delta E^*$	0.0	-26.3	-87.7	-139.1
$\Delta\Delta E^\ddagger$	0.0	-26.3	-61.4	-51.4
$\Delta E_{\text{Mono}}^\dagger$	-	-13.2	-29.2	-34.8
Abstände [pm]				
r(Cu <sup>1</sup> Cu <sup>4</sup> )	-	232.3	235.3	236.9
r(Cu <sup>1</sup> C <sup>2</sup> )	186.8	188.6	198.3	199.1
r(Cu <sup>1</sup> C <sup>3</sup> )	-	208.8	207.8	201.6
r(Cu <sup>4</sup> C <sup>3</sup> )	-	196.4	198.3	199.1
Winkel [°]				
a(CCuC)	-	175.6	169.2	162.5
a(CuCCu)	-	69.9	70.8	72.5
a(CCuCu)	-	131.8	116.5	143.3
NPA-Ladungen				
Cu <sup>1</sup>	+0.43	+0.51	+0.61	+0.59
C <sup>2</sup>	-1.13	-1.26	-1.36	-1.36
C <sup>3</sup>	-	-1.32	-1.36	-1.36
Cu <sup>4</sup>	-	+0.63	+0.61	+0.59

Tabelle 8 : Daten der berechneten (MP2/BS1) oligomeren Methylkupfer-Verbindungen (CuCH<sub>3</sub>)<sub>n</sub> ( $n = 1 - 4$ ). Abstände in [pm], Winkel in [°]. \* $\Delta E$ -Werte  $\equiv$  Aggregationsenergie verglichen mit  $n$  CuCH<sub>3</sub>;  $^\ddagger\Delta\Delta E$ -Werte  $\equiv$  Energiegewinn bei Anlagerung eines weiteren Monomers,  $^\dagger\Delta E_{\text{Mono}}$   $\equiv$  Stabilisierung pro Monomer.

- In oligomerem Methylkupfer  $[\mathbf{B4}]_n$  ( $n = 2, 3, 4$ ) gibt es CuCu-Wechselwirkungen welche die Aggregation fördern. Eine genaue energetische Unterscheidung zwischen der Stabilisierung, welche ein System  $[\mathbf{B4}]_n$  durch eine Methyl-Überbrückung bzw. eine CuCu-Attraktionen erfährt ist jedoch nicht möglich, da mehrere nicht trennbare Effekte (s. Grenzstrukturen Abbildung 36) zu berücksichtigen sind.

Abbildung 36 : Unterschiedliche Grenzstrukturen für ein  $\text{Cu}_2\text{CH}_3^+$ -Fragment.

- Für ein lineares Kation  $\text{MeCu}-\text{Cu}^+$  **B49**-(C) wird gegenüber  $\text{Cu}^+$  und  $\text{MeCu}$  eine Stabilisierung von ca. 8 kcal/mol erhalten. Für eine lineare  $\text{MeCu}-\text{CuMe}$  Anordnung wird eine anziehende Wechselwirkung von 1 - 2 kcal/mol berechnet. In beiden Fällen ist die  $\text{CuCu}$ -Wechselwirkungen unabhängig von anderen Effekten.
- Die räumliche Gestalt der Orbitale an Cu bzw. die Topologie der Elektronendichte kann als Ursache für eine Richtungsabhängigkeit (vgl. B.6.2.2.5) der  $\text{CuCu}$ -Attraktion angesehen werden. Eine stärkere  $\text{CuCu}$ -Wechselwirkung (als bei einer linearen Anordnung) im Bereich von 5 kcal/mol bis maximal 10 kcal/mol ist für eine rechtwinklige Anordnung der Methylkupfer-Moleküle wahrscheinlich, kann jedoch nicht sauber von anderen Effekten getrennt werden.
- Die Ausbildung einer linearen Cuprat-Einheit ist in einem Dimer **[B4]<sub>2</sub>**-(E) strukturbestimmend. Eine einfache Überbrückung von zwei Cu-Atomen wie schematisch für ein  $\text{Cu}_2\text{CH}_3^+$ -Fragment in Abbildung 36 dargestellt ist somit für **[B4]<sub>2</sub>**-(E) günstiger als eine doppelte Überbrückung, wie diese von Ahlrichs et al.<sup>[126]</sup> für  $(\text{CuX})_2$  (X = F, Cl, H) berechnet wurde (vgl. B.3.4.2).
- Mit der Ausbildung eines symmetrischen Tetramers ist ein hoher Gewinn an Aggregationsenergie verbunden. Die Stabilisierung pro Monomer  $\Delta E_{\text{Mono}}$  (Tabelle 8) nimmt vom Dimer (13.2 kcal/mol), zum Trimer (29.2 kcal/mol) und zum Tetramer (34.8 kcal/mol) zu. Interessanterweise ist der Energiegewinn ( $\Delta\Delta E$ -Wert) bei der Anlagerung des dritten Moleküls  $\text{CuCH}_3$  am größten. Das dies mit der Ausbildung eines symmetrischen, clusterartigen Bereichs aus drei Cu-Atomen (welcher für  $n = 3$  erstmals möglich ist) zusammenhängt, ist denkbar.
- Wechselwirkungen der Cu-Zentren mit weichen Liganden (z.B. Schwefel im Lösungsmittel DMS) oder auch Wasserstoff (vgl. **[B4]<sub>2</sub>**-(E)) unter Erhöhung der Koordinationszahl sind vorteilhaft.

### B.6.3. Monomere einfach substituierte Methylkupfer-Verbindungen $\text{H}_3\text{CCu-X}$

Die Berechnung monomerer, einfach substituierter Methylkupfer-Verbindungen des Typs  $\text{H}_3\text{CCu-X}$  ist aus mehrfacher Hinsicht interessant. Falls X ein anionischer Rest ist, gelangt man zu Heterocupraten  $[\text{H}_3\text{CCu-X}]^-$  **B47** (vgl. B.2.2.2.2). Im Falle eines neutralen X kann  $\text{H}_3\text{CCu-X}$  **B46** als ligandenstabilisiertes Methylkupfer angesehen werden.

Da Heterocuprate **B47** häufig in der organischen Synthese eingesetzt werden, ist das Wissen über Bindungsstärken, Bindungslängen sowie andere Moleküleigenschaften auch für praktisch arbeitende Chemiker von fundamentalem Interesse.

Bei den Untersuchungen der neutralen Verbindungen  $\text{H}_3\text{CCu-X}$  **B46** war vor allem der elektronische Einfluß von X auf Cu von Interesse, um später bei den Berechnungen der entsprechenden Dimere  $(\text{H}_3\text{CCuX})_2$  **[B46]<sub>2</sub>** ein besseres Verständnis für die CuCu-Wechselwirkungen zu bekommen. Darüber hinaus sollte der stabilisierende Einfluß eines Liganden X auf Methylkupfer bzw. das Kupferzentrum untersucht werden, da einige Kristallstrukturen von Kupferorganyleen zusätzliche Liganden (meist LM) aufweisen, welche am Kupferzentrum koordinieren, (vgl. Strukturen im Anhang, sowie B.6.2.2.7).

Alle Geometrien der Verbindungen **B46** / **B47** wurden vollständig optimiert und sind bezüglich des Winkels  $\alpha(\text{CCuX})$  annähernd linear ( $\alpha(\text{CCuX}) > 176^\circ$ ). Zu erwähnen ist, daß gerade die neutralen Verbindungen eine leichte Drehbarkeit der Gruppe X besitzen.<sup>52</sup> Auch die Drehung der Methylgruppe am Kupfer ist meist nahezu ohne Energieaufwand ( $< 1 - 2$  kcal/mol) möglich.

#### B.6.3.1. Anionische Methylkupfer-Verbindungen $[\text{H}_3\text{CCu-X}]^-$

Heterocuprate mit Anionen des Typs  $[\text{RCuX}]^-$  **B47** werden vielfach in der organischen Synthese eingesetzt, nicht zuletzt da sie als "Transfer-Reagenzien" besondere Bedeutung erlangt haben. In der Synthese sind neben den organischen Resten  $\text{X} = \text{CR}_3$  vor allem folgende (Heteroatom)-Liganden X von Bedeutung :  $-\text{SiR}_3^-$ ,  $-\text{NR}_2^-$ ,  $-\text{PR}_2^-$ ,  $-\text{OR}^-$ ,  $-\text{SR}^-$ ,  $-\text{CN}^-$ ,  $-\text{CCR}^-$ .

Bei den Berechnungen sind zur Vereinfachung die Substituenten R jeweils durch Wasserstoff ersetzt. Zusätzlich sind für X sämtliche Halogene berücksichtigt worden, wodurch sich folgende Reihe berechneter Verbindungen mit anionischem Rest aufstellen läßt:  $\text{X} = \text{F}^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{NH}_2^-$ ,  $\text{CH}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SH}^-$ ,  $\text{PH}_2^-$ ,  $\text{SiH}_3^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{CCH}^-$ .

<sup>52</sup> Eine Nachoptimierung der Geometrien mit strengen Konvergenzkriterien war häufig notwendig, um exakte Minimumstrukturen zu erhalten.

Bindungsdissoziationsenergien (BDE) sind für eine Bindungsspaltung von  $[\text{CH}_3\text{CuX}]^-$  **B47** in  $\text{CuCH}_3$  **B4** und  $\text{X}^-$  ermittelt worden, ebenso für eine Spaltung in  $\text{CuX}$  **B3** und  $\text{CH}_3^-$  (Tabelle 9). Neben den BDE sind die CuC- und CuX-Bindungslängen der Anionen **B47** sowie der entsprechenden Salze  $\text{CuX}$  **B3** in Tabelle 9 gegeben.<sup>53</sup> Berechnungen der NPA-Partialladungen der einzelnen Atome bzw. Atomgruppen finden im Anhang (Tabelle 20) sollen jedoch nicht näher diskutiert werden.

X	<b>B47</b>		<b>B3</b>		r(CuX)
	r(CuC)	$\Delta E_D(\text{CuC})$	r(CuX)	$\Delta E_D(\text{CuX})$	
$\text{F}^-$ <sup>‡</sup>	188.9	111.7	181.7	70.9	176.4
$\text{OH}^-$ <sup>†</sup>	189.8	103.9	183.1	79.1	177.1
$\text{NH}_2^-$ <sup>†</sup>	190.9	96.2	185.2	85.4	179.6
$\text{CH}_3^-$ <sup>*</sup>	192.8	85.9	192.8	85.9	186.8
$\text{Cl}^-$ <sup>‡</sup>	189.7	110.4	215.1	57.1	206.5
$\text{SH}^-$ <sup>†</sup>	190.9	103.4	216.5	64.7	209.2
$\text{PH}_2^-$ <sup>†</sup>	192.3	95.0	221.4	67.4	215.9
$\text{SiH}_3^-$ <sup>‡</sup>	193.4	91.9	227.0	67.1	221.9
$\text{Br}^-$ <sup>‡</sup>	190.0	110.2	229.1	50.9	219.6
$\text{I}^-$ <sup>‡</sup>	190.2	109.8	249.7	44.6	237.9
$\text{CN}^-$ <sup>‡</sup>	191.3	116.2	186.0	67.9	182.3
$\text{CCH}^-$ <sup>‡</sup>	191.8	107.3	185.1	77.2	180.4

Tabelle 9 : Berechnungen (MP2/BS1) an **B47**; Bindungsdissoziationsenergien (ZPE korrigiert) in [kcal/mol] für eine Spaltung von **B47** in  $\text{CuCH}_3$  und  $\text{X}^-$  -  $\Delta E_D(\text{CuX})$ , sowie für eine Spaltung in  $\text{CuX}$  und  $\text{CH}_3^-$  -  $\Delta E_D(\text{CuC})$ . CuC- und CuX Bindungslängen in [pm].  
<sup>‡</sup>  $\text{C}_{3V}$  - symmetrisch, <sup>†</sup>  $\text{C}_s$  - symmetrisch, <sup>\*</sup>  $\text{D}_{3D}$  - symmetrisch.

Die Berechnungen der Bindungsdissoziationsenergien  $\Delta E_D(\text{CuX})$  für einen Bindungsbruch in **B4** und  $\text{X}^-$  zeigen innerhalb der ersten Achterperiode einen deutlichen Trend (Abbildung 37). Von  $\text{X} = \text{F}^-$  zu  $\text{X} = \text{CH}_3^-$  nimmt die Bindungsdissoziationsenergie von  $\Delta E_D = 70.9$  kcal/mol auf  $\Delta E_D = 85.9$  kcal/mol zu. Bei einer Interpretation der Wechselwirkung zwischen  $\text{CuCH}_3$  und  $\text{X}^-$  im Sinne des Lewis-Säure / -Base Konzeptes<sup>[158]</sup> bedeutet dies, daß man eine Zunahme der BDE mit zunehmender Basenstärke von X findet. Ein nur gering verschiedener Trend zeigt sich bei den Elementen der zweiten Achterperiode. Von  $\text{X} = \text{Cl}^-$  zu  $\text{X} = \text{PH}_2^-$  nehmen die

<sup>53</sup> Daten zu den Berechnungen der BDE und Bindungslängen unter Verwendung von BS3 und BS4, finden sich im Anhang (Tabelle 20).

Bindungsstärken von  $\Delta E_D = 57.1$  kcal/mol auf  $\Delta E_D = 67.4$  kcal/mol zu. Von  $X = \text{PH}_2^-$  zu  $X = \text{SiH}_3^-$  ist eine leichte Abnahme zu erkennen.

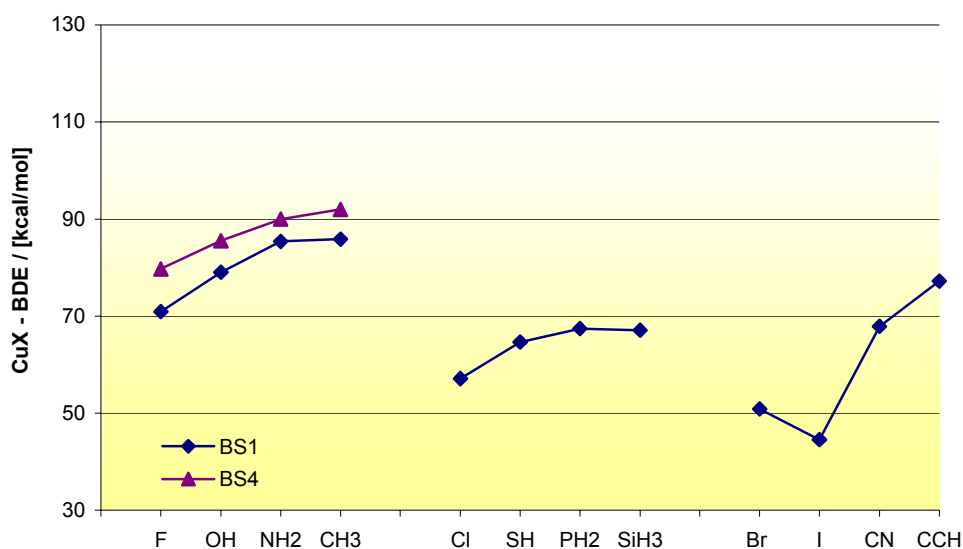


Abbildung 37 : Graphische Darstellung der Cu-X-Bindungsdissoziationsenergien in **B47**

Falls X zunehmend stark an das Kupferzentrum gebunden wird, kommt es zu einer Schwächung der gegenüberliegenden CuC-Bindung und damit zu deren Verlängerung. Innerhalb einer Achterperiode ( $X = \text{F}^- \rightarrow X = \text{CH}_3^-$ ;  $X = \text{Cl}^- \rightarrow X = \text{PH}_3^-$ ) korreliert die Bindungsverlängerung der CuC-Bindung mit der zunehmenden BDE zwischen der Lewis-Säure  $\text{CuCH}_3$  und der Lewis-Base  $X^-$  (Tabelle 9, Abbildung 38).

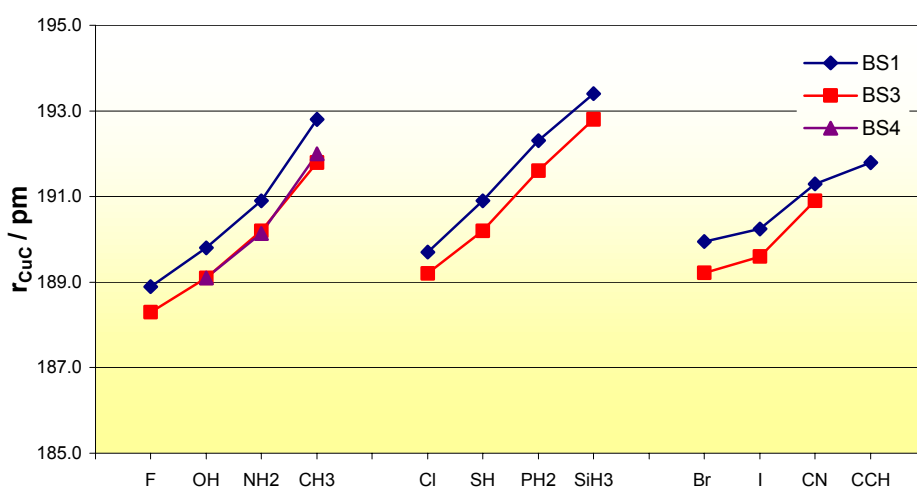


Abbildung 38 : Graphische Darstellung der CCu-Bindungslänge in **B47** in Abhängigkeit vom Substituenten X

Lediglich im Falle von  $X = \text{SiH}_3^-$  wird unabhängig vom Basissatz die längste CuC-Bindung gefunden, was aufgrund der gegenüber  $X = \text{PH}_2^-$  abnehmenden BDE verwunderlich ist.

Innerhalb der ersten Periode von  $X = \text{F}^- \rightarrow X = \text{CH}_3^-$  werden im Vergleich zur zweiten Periode von  $X = \text{Cl}^- \rightarrow X = \text{SiH}_3^-$  insgesamt kürzere CuC-Bindungen gefunden (Tabelle 9). Da die Elemente der ersten Achterperiode höhere BDE aufweisen, sind durch den Sekundäreffekt der CuC-Bindungsaufweitung eigentlich längere CuC-Bindungen zu erwarten, was nicht der Fall ist. Eine mögliche Erklärung hierfür ist die höhere Polarisierbarkeit der Elemente der zweiten Achterperiode, welche dadurch die Fähigkeit besitzen, eine negative Ladung besser über das Anion **B47** zu delokalisieren. Durch eine höhere Polarisierbarkeit von X kommt es zu einer geringeren Ladungstrennung innerhalb des Moleküls, wodurch die elektrostatische Wechselwirkung (Coulomb-Anziehung) zwischen der  $\text{CH}_3^-$ -Gruppe und dem Cu-Atom schwächer wird. Als Beispiel sei  $X = \text{SiH}_3^-$  angeführt; hier wird die längste CuC-Bindung ( $r(\text{CuC}) = 193.4 \text{ pm}$ ) und gleichzeitig der geringste Ladungsunterschied  $\Delta q = 1.09$  zwischen  $\text{CH}_3^-$  und Cu ( $q(\text{CH}_3^-) = -0.73$ ;  $q(\text{Cu}) = 0.36$ ) gefunden. Diese Korrelation wird auch durch die Berechnungen der NPA-Partialladungen für andere X (Tabelle 20, Abbildung 52) gestützt, wenngleich die Unterschiede marginal sind und nicht überinterpretiert werden sollten.

Auffällig ist auch die im Vergleich zu  $X = \text{PH}_2^-$  (entgegen dem Trend) höhere negative Ladung der  $\text{SiH}_3^-$ -Gruppe (Tabelle 20), welcher jedoch nicht zuviel Bedeutung beigemessen werden sollte. Eine genauere Untersuchung der einzelnen Atomladungen von **B47-SiH<sub>3</sub>** hat ergeben, daß sich dies durch die unterschiedlichen Elektronegativitäten von Si ( $\chi_{\text{Si}} = 1.7$ ) im Vergleich zu Phosphor P ( $\chi_{\text{P}} = 2.1$ ) erklären läßt.

Die heterolytische Spaltung der Anionen **B47** in  $\text{CuX}$  **B3** und  $\text{CH}_3^-$  liefert Informationen darüber, wie "leicht" ein Carbanion  $\text{CH}_3^-$  in Abhängigkeit vom Substituenten X entfernt werden kann. Von Interesse ist dies im Zusammenhang mit der Verwendung von Heterocupraten als "Transfer-Reagenzien" (vgl. B.2.2.2.2).

Die in Tabelle 9 aufgelisteten BDE zeigen innerhalb einer Periode eine deutliche Abnahme der BDE ( $\Delta\Delta E_{\text{D}} = -25.8 \text{ kcal/mol}$  von  $X = \text{F}^- \rightarrow X = \text{CH}_3^-$ ;  $\Delta\Delta E_{\text{D}} = -18.5 \text{ kcal/mol}$  von  $X = \text{Cl}^- \rightarrow X = \text{SiH}_3^-$ ), jedoch nicht innerhalb einer Gruppe.

Innerhalb einer Periode (z.B.  $X = \text{F}^- \rightarrow X = \text{CH}_3^-$ ) nimmt die Elektronegativität von X, und damit verbunden auch die Lewis-Säurestärke von  $\text{CuX}$  **B3**, ab. Dies erklärt, weshalb  $\text{CH}_3^-$  als Lewis-Base aus **B47-CH<sub>3</sub>** (BDE = 85.9 kcal/mol) leichter abgespalten wird als aus **B47-F** (BDE = 111.7 kcal/mol).

Dem gegenüber steht, daß **B47-F** (BDE = 111.7 kcal/mol) und **B47-I** (BDE = 109.8 kcal/mol) oder auch **B47-OH** (BDE = 103.9 kcal/mol) und **B47-SH** (BDE = 103.4 kcal/mol) nahezu

identische Bindungsdissoziationsenergien für eine Abspaltung von  $\text{CH}_3^-$  liefern. Die Elektronegativität, welche innerhalb einer Gruppe ebenfalls abnimmt (z.B.  $\chi_{\text{F}} = 4.1 \rightarrow \chi_{\text{I}} = 2.2$ ) kann somit nicht alleiniges Kriterium für die heterolytische Spaltung in **B3** und  $\text{CH}_3^-$  sein.

Ad hoc könnte man für die Spaltung von **B47** in **B3** und  $\text{CH}_3^-$  auch einen gegensätzlichen Trend der BDE erwarten, wie für die Spaltung von **B47** in **B4** und  $\text{X}^-$  (Tabelle 9). Dies ist ebenfalls nicht der Fall.

Eine Erklärung der Daten liefert erneut die innerhalb einer Gruppe drastisch zunehmende Polarisierbarkeit der Liganden X. Iod besitzt beispielsweise eine geringere Elektronegativität als Fluor, auf Grund seiner Größe ( $r_{\text{VDW}}(\text{F}) \sim 140 \text{ pm}$ ,  $r_{\text{VDW}}(\text{I}) \sim 220 \text{ pm}$ ) ist es jedoch viel eher in der Lage, eine negative Ladung zu delokalisieren.<sup>54</sup> Dies führt bei der Spaltung von **B47** in **B3** und  $\text{CH}_3^-$  zu einer Kompensation des Trends, der für die BDE durch den Gang der Elektronegativitäten (innerhalb einer Periode) gefunden wird. Für  $\text{X} = \text{Hal}$  kompensieren sich diese beiden Effekte am besten; der Unterschied der BDE zwischen  $\text{X} = \text{F}$  und  $\text{X} = \text{I}$  beträgt lediglich  $\Delta\Delta E_{\text{D}} = 1.9 \text{ kcal/mol}$  (Tabelle 9). Eine größere und sogar negative Differenz erhält man beim Vergleich von  $\text{CH}_3^-$  und  $\text{SiH}_3^-$  ( $\Delta\Delta E_{\text{D}} = -6.0 \text{ kcal/mol}$ ). Die hohe Polarisierbarkeit von  $\text{X} = \text{SiH}_3^-$  führt in diesem Fall sogar zu einer Überkompensation des Trends der aufgrund der Elektronegativitäten zu erwarten wäre.

Betrachtet man abschließend sowohl die BDE für eine Cu-X-Bindungsspaltung, als auch für eine Cu- $\text{CH}_3$ -Bindungsspaltung (Tabelle 9), so entsteht der Eindruck, daß die Abspaltung von X im Vergleich zu  $\text{CH}_3^-$  deutlich günstiger ist. Für eine Cu-X Bindungsspaltung sind niedriger Energien  $\Delta E_{\text{D}}(\text{CuX})$  notwendig als für eine Cu- $\text{CH}_3$ -Bindungsspaltung  $\Delta E_{\text{D}}(\text{CuC})$ . Aus experimentellen Studien ist jedoch bekannt, daß bei Heterocupraten **B47** in der Regel - eine Ausnahme sind beispielsweise gemischte Silyl- oder Stanylcuprate, hier wird bevorzugt die Silyl- / Stanylgruppe übertragen<sup>[159]</sup> - der organische Rest R, also die  $\text{CH}_3^-$ -Gruppe übertragen wird. Maßgeblich dafür, welche Gruppe übertragen wird, sind somit offensichtlich nicht die BDE von **B47**.

Es stellt sich die Frage welche andere Gründe eine Rolle spielen, ob beispielsweise die Nukleophilie von  $\text{CH}_3^-$  gegenüber der von X entscheidend ist. Anhand der vorhandenen Daten kann dies nicht endgültig beantwortet werden. Vor kurzen sind zu dieser Frage allerdings

---

<sup>54</sup> Ein Molekül  $\text{I}_3^-$  ist im Gegensatz zu  $\text{F}_3^-$  sehr stabil; ebenso ist  $\text{I}_2$  ein Feststoff  $\text{F}_2$  dagegen ein Gas. Beides beruht lediglich auf der bei Iod deutlich höheren Polarisierbarkeit. Bekannt ist dies auch bei den höheren Edelgas-Homologen, wo deutliche Wechselwirkungen zwischen Atomen vorhanden sind, die auf deren größeren Polarisierbarkeit beruhen.



DFT-Studien von Nakamura et al. erschienen.<sup>[160]</sup> Er kommt dort zu dem Schluß, daß die C-X-Bindungsstärken für die Transferselektivität (also die Frage, welcher Rest übertragen wird) wenig entscheidend ist. Dies wird, wie erläutert, durch die eigenen Berechnungen indirekt bestätigt. Nach Nakamura wird die Transferselektivität nachhaltig durch die Fähigkeit der zu transferierenden Gruppe zu einer effektiven, bzw. nicht effektiven Metallkoordination (bzw. Überbrückung) beeinflusst. Er konnte zeigen, daß organische Reste R dazu in weit höherem Maße befähigt sind als andere Gruppen X.

Betrachtet man die BDE der Cu-CH<sub>3</sub>-Bindungsspaltung im Bezug auf Stabilität<sup>55</sup> (und damit häufig auch Reaktivität), so sind die BDE in Übereinstimmung mit dem, was als Lehrmeinung vertreten wird. Es ist beispielsweise schwieriger, CH<sub>3</sub><sup>-</sup> aus **B47**-CN ( $\Delta E(\text{CuC}) = 116.2$  kcal/mol) oder **B47**-NH<sub>2</sub> ( $\Delta E(\text{CuC}) = 96.2$  kcal/mol) abzuspalten als aus **B47**-CH<sub>3</sub> ( $\Delta E(\text{CuC}) = 85.9$  kcal/mol). Im Falle des LO-Cyanocuprates **B47**-CN ist die höhere thermische Stabilität<sup>[48]g.[161]</sup> auch mit der Reaktivität, welche als niedriger angesehen wird, korrelierbar (vgl. auch B.2.2.2).

Fazit der Berechnungen an Heterocuprat-Anionen [H<sub>3</sub>CCu-X]<sup>-</sup> **B47** :

- Die Bindungsspaltung der CuC-Bindung in CuX **B3** und CH<sub>3</sub><sup>-</sup> ist allgemein schwieriger ( $\Delta E_{\text{D}}(\text{CuC}) = 85.9 - 116.2$  kcal/mol) als die Spaltung der CuX-Bindung in CuCH<sub>3</sub> **B4** und X<sup>-</sup> ( $\Delta E_{\text{D}}(\text{CuC}) = 44.6 - 85.9$  kcal/mol). Das heißt die Bindungsdissoziationsenergien ist die nicht maßgeblich für die Transferselektivität bei Heterocupraten.
- Die CuX-Bindungsstärke wird innerhalb einer Periode von der Lewis-Basizität von X gegenüber CuCH<sub>3</sub> **B4** bestimmt (z.B.  $\Delta E_{\text{D}}(\text{Cu-F}) = 70.9$  kcal/mol;  $\Delta E_{\text{D}}(\text{Cu-CH}_3) = 85.9$  kcal/mol). Innerhalb einer Gruppe korreliert die CuX-Bindungsdissoziationsenergie mit der abnehmenden Elektronegativität von X (z.B.  $\Delta E_{\text{D}}(\text{Cu-F}) = 70.9$  kcal/mol;  $\Delta E_{\text{D}}(\text{Cu-I}) = 44.6$  kcal/mol).
- Der Einfluß von X auf die CuC-Bindung in **B47** zeigt sich sowohl bei den CuC-Abständen, wie auch bei den BDE. Innerhalb einer Periode nehmen die CuC-BDE deutlich ab (z.B. X = F,  $\Delta E_{\text{D}}(\text{Cu-C}) = 111.7$  kcal/mol; X = CH<sub>3</sub><sup>-</sup>,  $\Delta E_{\text{D}}(\text{Cu-C}) = 85.9$  kcal/mol). Innerhalb einer Gruppe kommt es zu einer Kompensation des Einflusses der abnehmenden

---

<sup>55</sup> Gemischte bzw. Heterocuprate gelten, verglichen mit Dialkyl- / Diarylcupraten, als thermisch stabiler.

Elektronegativität durch die zunehmende Polarisierbarkeit von X (z.B. X = F,  $\Delta E_D(\text{Cu-C}) = 111.7 \text{ kcal/mol}$ ; X =  $\text{CH}_3^-$ ,  $\Delta E_D(\text{Cu-I}) = 109.8 \text{ kcal/mol}$ ).

- In Übereinstimmung im experimentellen Befunden wird für Heterocuprat-Anionen **B47** eine höhere Stabilität bezüglich der  $\text{CH}_3^-$  Abspaltung berechnet als für das Dimethylcuprat-Anion **B47-CH<sub>3</sub>**.

**B.6.3.2. Neutrale Methylkupfer-Verbindungen  $H_3CCu-X$** 

Die neutralen Methylkupfer-Verbindungen des Typs ( $H_3CCu-X$ ) **B46** wurden aus zweierlei Gründen berechnet. Zum einen dienen sie als monomere Baueinheit für die Untersuchung der CuCu-Wechselwirkung in den rechtwinkeligen Dimeren  $[B46]_2$ <sup>56</sup> (vgl. B.6.4), zum anderen ist eine Studie verschiedener X als Liganden am Kupferzentrum von Interesse. Eine Klassifizierung der verschiedenen Liganden X ist schwierig und soll daher nur in beschränktem Maße durchgeführt werden. Als  $\sigma$ -Donatoren werden die Liganden X = OH<sub>2</sub>, SH<sub>2</sub>, (Modell-Verbindungen für Ether und Thioether) sowie X = NH<sub>3</sub>, PH<sub>3</sub> (Modell-Verbindungen für Amine und Phosphine) eingestuft. Als  $\sigma$ -Donatoren und  $\pi$ -Akzeptoren werden die Liganden X = N<sub>2</sub>, CNH, CO, CH<sub>2</sub>, CS, CNLi. angesehen. Die Verbindung **B46-CNLi**, soll als Modell für ein Li-Cyanocuprat dienen.

Alle berechneten Verbindungen sind annähernd linear ( $\alpha(CCuX) > 176^\circ$ ) und stellen Minima der jeweiligen Potentialflächen dar, was durch die Überprüfung der Schwingungsfrequenz belegt worden ist. Die Bindungsdissoziationsenergien (BDE) und CuC- / CuX-Bindungslängen sind unter Verwendung verschiedener Basissätze berechnet worden (Tabelle 10).<sup>57</sup>

Unabhängig vom Basissatz wird ein einheitlicher Trend für die berechneten BDE und auch Bindungslängen erhalten (Abbildung 39), wengleich die Augmentierung des Kupferbasissatzes (BS1) um zwei f-Funktionen (BS2) zu durchschnittlich ca. 5 - 6 kcal/mol stabileren CuX-Bindungen und zu im Mittel ca. 2 pm kürzeren CuX-Bindungen führt. Nicht gänzlich auszuschließen ist, daß diese Abweichungen, welche eine Verkürzung und damit Stärkung der Kupfer-Substituent-Bindungen bei BS2 verglichen mit BS1 hervorrufen, auf einem Basissatzeffekt beruhen. Eine zu gute Beschreibung von Kupfer, verglichen mit den Atomen der anderen Substituenten, ist denkbar.<sup>58,[162]</sup>

---

<sup>56</sup> Lediglich an formal neutralen 'closed-shell' Cu(I)-Verbindungen ist es möglich, eine  $d^{10}-d^{10}$ -Wechselwirkung zwischen zwei Kupferzentren zu untersuchen.

<sup>57</sup> Die Berechnungen mit BS2 und BS3 zeigen gegenüber BS1 trotz geringfügiger Abweichungen einen einheitlichen Trend und befinden sich daher im Anhang (Tabelle 21).

<sup>58</sup> Es ist bekannt, daß derartige Effekte auftreten können, falls der Basissatz schlecht balanciert ist.<sup>[162]</sup> Bestätigt wird dies durch eine Berechnung mit einer 6-311++G(2d,p) Basis (für die Atome H, C, O, S) für X=OH<sub>2</sub> und X=SH<sub>2</sub> allerdings nicht. Im Falle von X=OH<sub>2</sub> werden verglichen mit BS2 minimal kürzere CuC- / CuX-Bindungen ( $r(CuC) = 185.2$  pm,  $r(CuO) = 193.1$  pm) gefunden, im Falle von X=SH<sub>2</sub>, längere ( $r(CuC) = 187.2$  pm,  $r(CuO) = 216.0$  pm).

X	BDE		Abstände		Ladungen		
	$\Delta E_D(\text{CuX})$		$r(\text{CuC})$	$r(\text{CuX})$	$p(\text{Cu})$	$p(\text{CH}_3)$	$p(\text{X})$
$\text{OH}_2^\dagger$	23.1		186.4	195.3	0.48	-0.55	0.07
$\text{NH}_3^\ddagger$	35.6		187.4	193.6	0.48	-0.58	0.10
$\text{SH}_2^\dagger$	25.2		188.1	219.7	0.44	-0.58	0.14
$\text{PH}_3^\ddagger$	31.4		189.4	216.5	0.46	-0.60	0.14
$\text{N}_2^\ddagger$	18.0		187.6	181.6	0.59	-0.58	-0.02
$\text{CNH}^\ddagger$	20.7		189.4	179.7	0.60	-0.63	0.03
$\text{CO}^\ddagger$	32.4		189.2	177.1	0.63	-0.61	-0.02
$\text{CH}_2^\S$	46.0		188.8	173.3	0.93	-0.53	-0.40
$\text{CNLi}^\ddagger$	50.1		190.0	182.1	0.55	-0.65	0.10
$\text{CS}^\ddagger$	50.1		190.1	173.6	0.75	-0.63	-0.12

Tabelle 10 : Berechnungen (MP2/BS1) an **B46**, Bindungsdissoziationsenergien [kcal/mol] der Spaltung von **B46** in  $\text{CuCH}_3$  und X; Bindungslängen  $r(\text{CuC}) / r(\text{CuX})$  in [pm]; Partialladungen an Atomen und Atomgruppen.  $^\dagger C_s$  - symmetrisch,  $^\ddagger C_{3v}$  - symmetrisch,  $^\S \text{B46-CH}_2 C_s$  - symmetrisch aber nicht linear ( $\alpha(\text{CCuC}) = 145.6^\circ$ ), die BDE wurde ausgehend vom Triplettzustand berechnet.

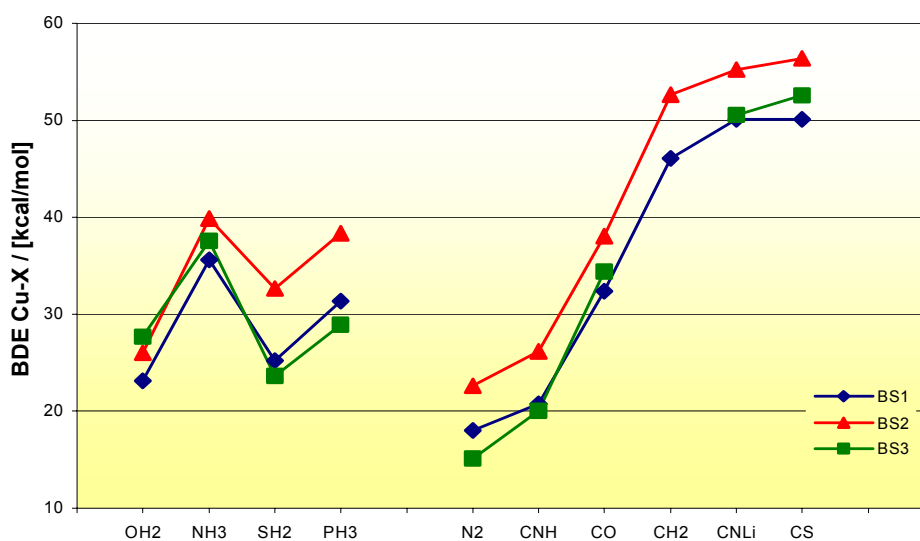


Abbildung 39 : Graphische Darstellung der Bindungsdissoziationsenergien für die Spaltung von **B46** in  $\text{CuCH}_3$  und X

Eine Interpretation der BDE ist auf verschiedene Weisen möglich. Klassisch werden bei einer dativen<sup>59,[163]</sup> Übergangsmetall-Ligand Bindung, wie z.B. der zwischen  $\text{Mn}^+$  und  $\text{CO}$  in  $[\text{Mn}(\text{CO})_6]^+$ , drei Bindungsbeiträge diskutiert. Erstens die Fähigkeit des Liganden X als

<sup>59</sup> Der Begriff der dativen Bindung wurde von Haaland<sup>[163]</sup> als ein Bindungstyp eingeführt, bei dem die Elektronen der Bindung nur von einer Verbindung zu Verfügung gestellt werden und auch der Bindungsbruch – es entstehen neutrale Fragmente - anders verläuft als bei einer kovalenten Bindung.

$\sigma$ -Donor zu fungieren, zweitens seine  $\pi$ -Akzeptor-Fähigkeiten, das heißt,  $\pi$ -Elektronen des Metalls aufzunehmen, und drittens  $\pi$ -Elektronendichte zu donieren. Keiner der Beiträge ist jedoch gänzlich unabhängig von den beiden anderen. Es wird daher auch von Bindungssynergismus geredet. Eine Bestimmung der genauen Einzelbeiträge ist aufgrund dieses Synergismus nicht nur schwierig, sondern häufig auch abhängig vom zugrundeliegenden Modell der Aufteilung.<sup>[164]</sup> Für die Verbindungen  $H_3CCuX$  wurde keine der zumeist aufwendigen Bindungsanalysen durchgeführt. Es kann daher nur eine qualitative Interpretation anhand des vorhandenen Datenmaterials gegeben werden.

Eine Interpretation der BDE von  $X = OH_2, NH_3, SH_2, PH_3$  ist im Sinne von Lewis<sup>[158]</sup> möglich, wenn die Verbindungen **B46** als Donor-Akzeptor-Komplexe<sup>[165]</sup> angesehen werden. Die  $CuX$ -Bindung entspricht dann einer dative Bindung zwischen dem als Elektronenpaar-Akzeptor (Lewis-Säure) fungierenden  $CuCH_3$  und einem Elektronenpaar-Donator (Lewis-Base)  $X$ . Im Falle von  $X = OH_2; NH_3$  liegt eine reine  $\sigma$ -Wechselwirkung vor, während bei  $X = SH_2; PH_3$  auch  $\pi$ -Bindungsanteile eine Rolle spielen können.

Unter der Annahme, daß Methylkupfer nach Pearsons HSAB-Konzept<sup>[166],[167]</sup> eine eher harte Lewis-Säure ist, wird verständlich, weshalb die Wechselwirkungen der weichen Lewis-Base  $SH_2$  und  $PH_3$  ungünstiger sind<sup>60</sup> als die der harten Lewis-Basen  $OH_2$  und  $NH_3$ .<sup>61,[168]</sup> Weiterhin gilt  $OH_2$ , verglichen mit  $NH_3$  (Elektronegativitäten:  $\chi_O = 3.5$  ;  $\chi_N = 3.1$ ), als schlechterer  $\sigma$ -Donor, ebenso wie  $SH_2$ , verglichen mit  $PH_3$ , aufgrund der höheren Elektronegativität von Schwefel Elektronendichte weniger bereitwillig doniert (Elektronegativitäten:  $\chi_S = 2.4$  ;  $\chi_P = 2.1$ ). Dies erklärt, weshalb **B46**- $OH_2$  verglichen mit **B46**- $NH_3$  und **B46**- $SH_2$  verglichen mit **B46**- $PH_3$ , instabilere Komplexe bilden.

Bei Donor-Akzeptor-Komplexen ist in der Regel auch der Ladungstransfer zwischen Lewis-Base und Lewis-Säure zu berücksichtigen. Dieser muß jedoch nicht mit der Bindungsenergie korrelieren. Die Ladungsumverteilung, die hier von  $X = OH_2$  über  $NH_3, SH_2$  zu  $PH_3$  gefunden wird, ist auf der Grundlage der Partialladungen an  $X$  (Tabelle 10) gering. Eine genauere Untersuchung der Orbitalwechselwirkungen wurde nicht durchgeführt. Erwartungsgemäß wird ausgehend von  $X = OH_2$  über  $NH_3, SH_2$  bis hin zu  $X = PH_3$  eine zunehmende positive Ladung an  $X$  ( $p(OH_2) = 0.07 \rightarrow p(PH_3) = 0.14$ ) gefunden, welche einen steigenden Ladungstransfer dokumentiert und so auf eine Stärkere  $\sigma$ -Donierung schließen läßt.

---

<sup>60</sup> Nur für BS3 folgen die berechneten BDE exakt der zu erwartenden Weichheit der Liganden.

<sup>61</sup> Vergleiche dazu beispielsweise Berechnungen von  $BH_3^- / BF_3$ -Komplexen mit  $X = OH_2, SH_2, NH_3$  und  $PH_3$ .

---

Schwieriger als die Interpretation der  $\sigma$ -Donor-Komplexe mit  $X = \text{OH}_2, \text{SH}_2, \text{NH}_3, \text{PH}_3$  gestaltet sich die Diskussion bei den übrigen Liganden ( $X = \text{N}_2, \text{CNH}, \text{CO}, \text{CH}_2, \text{CNLi}, \text{CS}$ ). Neben deren  $\sigma$ -Donoreigenschaften muß deren Fähigkeiten, als  $\pi$ -Akzeptor zu fungieren, in stärkerem Maße berücksichtigt werden.

Als schwächster  $\sigma$ -Donor und  $\pi$ -Akzeptor gilt aufgrund der ausgeglichenen Ladungsverteilung das  $\text{N}_2$ -Molekül. Je nach Basissatz werden für  $\text{N}_2$  Werte zwischen  $\text{BDE} = 15.1 \text{ kcal/mol}$  und  $\text{BDE} = 22.6 \text{ kcal/mol}$  berechnet, was verglichen mit allen anderen Liganden  $X$  und unabhängig vom Basissatz der geringsten Stabilisierung entspricht (Abbildung 39). Die verhältnismäßig lange  $\text{CuN}_2$ -Bindung ( $r(\text{CuN}_2) = 181.6 \text{ pm}$ ) bestätigt dies. Gänzlich anders ist die Situation beim Thiocarbonylligand  $X = \text{CS}$ . Verglichen mit einem Carbonylligand  $X = \text{CO}$  gilt der Thiocarbonylligand zwar als schlechterer  $\sigma$ -Donor, dafür aber als um so besserer  $\pi$ -Akzeptor. Diese Fähigkeit scheint bei der Stabilisierung des elektronenreichen Cu-Zentrums vorteilhaft, denn im Vergleich zum Carbonylliganden, welcher BDE zwischen  $\text{BDE}(\text{BS1}) = 32.4 \text{ kcal/mol}$  und  $\text{BDE}(\text{BS2}) = 38.1 \text{ kcal/mol}$  aufweist, ist der Thiocarbonyl-Komplex der stabilste aller berechneten ( $\text{BDE}(\text{BS1}) = 50.1 \text{ kcal/mol}$  /  $\text{BDE}(\text{BS2}) = 56.4 \text{ kcal/mol}$ ). Der hohe  $\pi$ -Rückbindungsanteil zeigt sich in der äußerst kurzen  $\text{CuX}$ -Bindung von  $r(\text{CuCS}) = 173.6 \text{ pm}$  ( $\text{BS1}$ ),<sup>62</sup> sowie anhand der negativen Partialladung am CS ( $p(\text{CS}) = -0.12$ ), bzw. umgekehrt an der deutlich positiven am Cu ( $p(\text{Cu}) = 0.75$ ) (Tabelle 10). Ebenfalls eine äußerst starke Bindung geht  $X = \text{CNLi}$  ein ( $\text{BDE}(\text{BS1}) = 50.1 \text{ kcal/mol}$  /  $\text{BDE}(\text{BS2}) = 55.2 \text{ kcal/mol}$ ). Im Gegensatz zu  $X = \text{CS}$  kann hier ein entscheidender  $\pi$ -Rückbindungsbeitrag jedoch ausgeschlossen werden, da  $\text{CNLi}$  einen fast vollständig ionischen Charakter ( $\text{CN}^- \text{Li}^+$ ) hat. Dies ermöglicht einen Vergleich mit dem Cyanid-Anion ( $\text{CN}^-$ ) welches als reiner  $\sigma$ -Donor gilt. Ein zusätzliches Elektron in einem antibindenden  $\sigma^*$ -Orbital bewirkt hier, daß die  $\pi^*$ -Orbitale gegenüber dem isoelektronischen CO energetisch deutlich angehoben werden.

Die Ähnlichkeit des  $X = \text{CNLi}$  Liganden mit  $\text{CN}^-$  wird auch beim Vergleich der CN-Bindungslängen des Cyanid-Anions  $r(\text{CN}^-) = 120.2 \text{ pm}$  (exper.  $r(\text{CN}^-) = 116.0 \text{ pm}$ ), des Lithiumisocyanids  $\text{CNLi}$   $r(\text{CNLi}) = 119.2 \text{ pm}$  (exper.  $r(\text{CNLi}) = 114.4 \text{ pm}$ ) und von  $\text{CNH}$   $r(\text{CNH}) = 117.8 \text{ pm}$  deutlich. In  $\text{CNH}$  ist der antibindende Charakter der CN-Bindung reduziert, wodurch die  $\sigma$ -Donorfähigkeit geringer bzw. die  $\pi$ -Akzeptorfähigkeit größer wird.

---

<sup>62</sup> Eine gute Überlappung der  $d\pi$ -Orbitale an Cu und der  $p\pi$ -Orbitale von CS kommt nur bei einer kurzen  $\text{CuX}$ -Bindung zustande, eine langer  $\text{CuX}$ -Abstand wird im Falle einer  $\sigma$ -Bindung gefunden.

Für  $X = \text{CNLi}$  muß aufgrund der großen BDE eine starke  $\sigma$ -Bindung zum Cu vorliegen. Eine vergleichsweise lange CuX-Bindung ( $r(\text{CuCNLi}) = 182.1 \text{ pm}$  (BS1)) bestätigt, daß kaum  $\pi$ -Bindungsanteile vorhanden sind (für  $X = \text{CS}$  wurde eine Bindungslänge von  $r(\text{CuCS}) = 173.6 \text{ pm}$  (BS1) gefunden).<sup>62</sup> Darüber hinaus sind die NPA-Ladungen mit einer starken  $\sigma$ -Bindung in Einklang. Das Cu-Atom trägt eine ähnliche positive Ladung ( $p(\text{Cu}) = 0.55$ ) wie in den  $\sigma$ -Donor-Komplexen von  $X = \text{OH}_2, \text{NH}_3, \text{SH}_2, \text{PH}_3$ . Außerdem ist X positiv geladen ( $p(\text{CNLi}) = 0.10$ ). CNH ist dem zufolge auch als  $\sigma$ -Donor einzustufen. Wie jedoch bereits erläutert, in weit geringerem Maße als  $X = \text{CNLi}$ , was den deutlichen Unterschied der BDE erklärt. Mit einer BDE(BS1) von  $20.7 \text{ kcal/mol}$  ( $26.1 \text{ kcal/mol}$  (BS2)) ist der Komplex **B46**-CNH nur wenig stabiler als **B46**-N<sub>2</sub>. Daß ebenfalls kaum  $\pi$ -Rückbindungsanteile vorhanden sind, zeigt sich in der langen CuX-Bindung  $r(\text{CuCNH}) = 178.1 \text{ pm}$ , die geringe  $\sigma$ -Donierung wird durch die kleine Partialladung an CNH ( $p(\text{CNH}) = 0.03$ ) bestätigt.

Ein Spezialfall stellt die Struktur von Methylkupfer mit dem Carben-Liganden  $X = \text{CH}_2$  dar. Entgegen der Erwartung wurde für **B46**-CH<sub>2</sub> keine lineare Struktur, sondern eine deutlich geknickte ( $a(\text{CCuC}) = 145.6^\circ$ ) als die energetisch günstigste erhalten (Abbildung 40). Die BDE (BDE(BS1) =  $46.0 \text{ kcal/mol}$  / BDE(BS2) =  $52.6 \text{ kcal/mol}$ ) ist ähnlich groß wie beim sehr stabilen CS-Komplex.

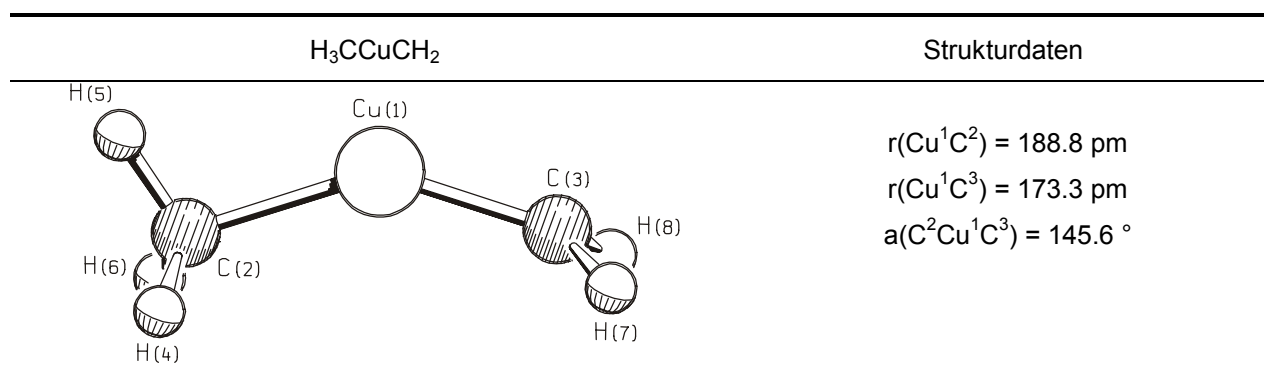


Abbildung 40 : Optimierte Geometrie (BS1) von **B46**-CH<sub>2</sub>

Wodurch das starke Abknicken und die hohe BDE zustande kommt, ist nicht klar. Möglich ist jedoch, daß diese Anordnung eine besonders günstigste Orbitalwechselwirkung ermöglicht. Den Strukturdaten zufolge liegt neben einer  $\sigma$ -Donierung eine starke  $\pi$ -Wechselwirkung vor. Die CuX-Bindung ist mit  $r(\text{CuCH}_2) = 173.3 \text{ pm}$  (BS1) die kürzeste, welche für die Liganden X berechnet wurde. Gestützt wird diese Annahme auch durch die Partialladungen. Mit einem Wert von ( $p(\text{CH}_2) = -0.40$ ) ist der Carben-Ligand am deutlichsten negativ geladen und das Cu-Atom stark positiv ( $p(\text{Cu}) = 0.93$ ). Berechnungen von **B46**-CH<sub>2</sub> mit einem auf  $180^\circ$

fixierten CCuC-Winkel haben ergeben, daß diese Anordnung um ca. 3 kcal/mol instabiler ist. Die CuX-Bindung ändert sich auf  $r(\text{CuCH}_2) = 172.7 \text{ pm}$ , die Ladung am Kupfer nimmt auf  $p(\text{Cu}) = 0.88$  ab und der  $\text{CH}_2$ -Ligand ist deutlich weniger negativiert ( $p(\text{CH}_2) = -0.24$ ). Dies unterstreicht den offensichtlich wichtigen Beitrag der  $\pi$ -Rückdonierung.

Fazit:

- Zusammenfassend kann gesagt werden, daß in den neutralen Komplexen **B46** im Gegensatz zu den Heterocuprat-Anionen **B47** kein Zusammenhang zwischen der CuC-Bindungslänge und der entsprechenden BDE der CuX-Bindung zu beobachten ist.
- Der Vergleich der unterschiedlichen Liganden X zeigt, daß insbesondere starke  $\sigma$ -Donatoren wie  $X = \text{NH}_3$  und  $X = \text{CNLi}$  sowie starke  $\pi$ -Akzeptorliganden wie  $X = \text{CS}$  und  $X = \text{CH}_2$  besonders stabile Methylkupfer-Ligand-Komplexe **B46** bilden.
- Ein Zusammenhang zwischen dem Liganden X und der Partialladung am Cu-Atom ist erkennbar. Bei  $\sigma$ -Donatoren wie  $X = \text{OH}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{SH}_2$ ,  $\text{PH}_3$  wird kaum eine Ladungsänderung ( $p(\text{Cu}) = 0.44 - 0.48$ ) am Cu-Zentrum hervorrufen.  $\pi$ -Akzeptorliganden wie  $X = \text{N}_2$ ,  $\text{CNH}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CS}$  und  $\text{CH}_2$  hingegen bewirken eine teils deutliche Positivierung des Cu-Atoms ( $p(\text{Cu}) = 0.59 - 0.93$ ).

Bei den nun folgenden Untersuchung soll untersucht werden, wie der unterschiedliche Einfluß von X auf Cu die CuCu-Wechselwirkung in den Dimeren  $(\text{H}_3\text{CCu-X})_2$  beeinflusst. Es stellt sich also die Frage, ob bereits in den Monomeren vorhandene elektronische Einflüsse mit den CuCu-Wechselwirkungen der Dimere korreliert werden können?



### B.6.4. Dimere Methylkupfer-Verbindungen ( $\text{H}_3\text{CCu-X}$ )<sub>2</sub>

In zweikernigen Metallkomplexen des Typs  $(\text{XMY})_2$  ( $\text{M} = \text{Cu}^+, \text{Ag}^+, \text{Au}^+$ ;  $\alpha(\text{XMY}) \sim 180^\circ$ ) sind verschiedene intermolekulare bzw. intramolekulare Wechselwirkungen möglich (Abbildung 41). Zu unterscheiden sind Wechselwirkungen zwischen den Metallatomen, zwischen Metall und Substituent, sowie Substituenten-Wechselwirkungen.<sup>63</sup>

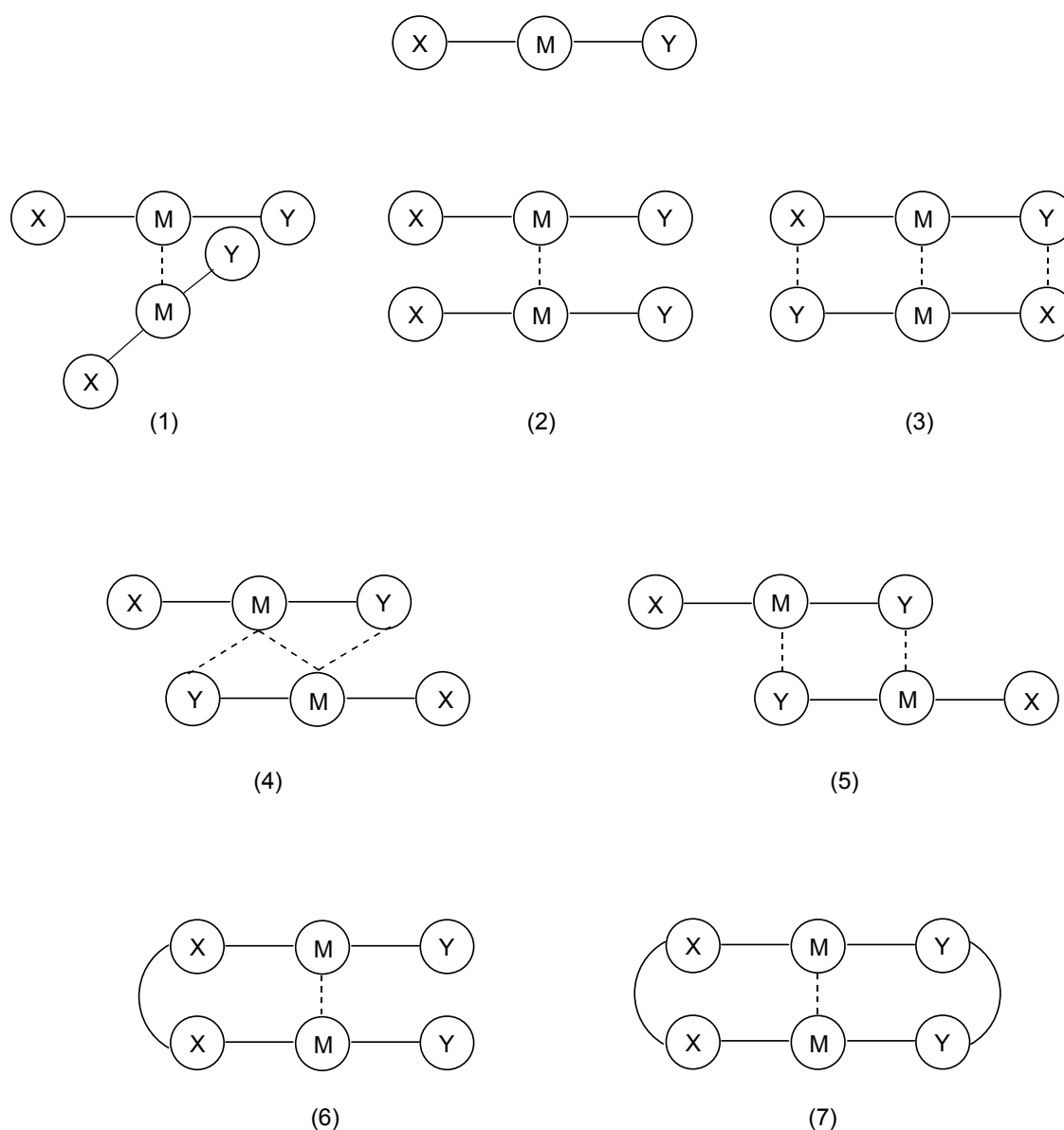


Abbildung 41 : Wechselwirkungen zwischen den zweikernigen Metallkomplexen  $(\text{XMY})_2$

In den Strukturen (2) - (7) kann eine Wechselwirkung zwischen Substituenten- oder Liganden nicht ausgeschlossen werden. Es kommt zu intermolekularen Wechselwirkungen

<sup>63</sup> Starke Wechselwirkungen zwischen Substituenten können kurze Metall-Metall-Abstände bedingen und dadurch eine Metall-Metall-Wechselwirkung vortäuschen.

wie bei (2) – (5) oder zu intramolekularen Wechselwirkungen, wie bei Halbring- (6) oder Ringstrukturen (7). Vergleicht man beispielsweise die Strukturen (3) - (5), so wird in Abhängigkeit von X und Y die Struktur verwirklicht, welche den Hauptbeitrag zur Stabilisierung des Dimers liefern kann. Verschiedene Assoziationsmöglichkeiten von dimeren Cu(I)-Komplexen sind vor kurzem in einer Arbeit von Alvarez et al. mittels *ab initio* Verfahren (MP2) untersucht worden.<sup>[130]</sup> Experimentell nachgewiesen sind alle Strukturelemente (1) – (7); die Grenzen zwischen den einzelnen Typen sind dabei fließend. Einzig Struktur (1) ist wegen der rechtwinkligen Anordnung durch Substituenteneffekte weitgehend ungestört. Daher ist der  $C_2$ -symmetrische Strukturtyp (1) am besten für Studien attraktiver Metall-Metall-Wechselwirkungen geeignet. In eigenen Berechnungen ist für Y konstant  $Y = CH_3^-$  verwendet worden, X ist variiert worden ( $X = OH_2, NH_3, SH_2, PH_3, N_2, CNH, CO, CH_2, CNLi, CS$ ) (vgl. B.6.3.2). Zur Berechnung der CuCu-Gleichgewichtsabstände der Dimere  $(XCuY)_2$  [B46]<sub>2</sub> sind zwei optimierte Monomere **B46** unter Beibehaltung der Geometrien im rechten Winkel ( $d(CCuCuC) = 90^\circ$ ) zusammengebracht worden. Anschließend ist deren Abstand entlang der CuCu-Achse optimiert worden (Abbildung 17). Eine vollständige Optimierung der Dimere war aus mehreren Gründen nicht durchführbar bzw. gewünscht:

- (1) Bei meist mehr als 200 Basisfunktionen pro Dimer  $(H_3CCu-X)_2$  ist bereits die Optimierung der CuCu-Gleichgewichtsabstände auf MP2-Niveau sehr "teuer" und zeitintensiv. Eine vollständige Optimierung unter Berücksichtigung aller Freiheitsgrade war mit den zur Verfügung stehenden Mitteln nicht möglich.
- (2) Die  $C_2$ -symmetrischen Dimere des Typs (1) stellen zwar bezüglich des CuCu-Abstandes energetische Minima dar, jedoch nicht in Bezug auf alle Freiheitsgrade. Eine vollständige Optimierung würde im Einzelfall zu einer jeweils anderen Dimerstruktur führen, was einen direkten Vergleich der Strukturen bzw. Ligandeneffekte unmöglich machte.
- (3) Bei Strukturen des Typs (1) können Substituenteneffekte (also Wechselwirkungen zwischen den Substituenten oder beispielsweise Dipolstabilisierungen) weitgehend ausgeschlossen werden, was eine "ungestörte" Bestimmung der CuCu-Attraktion ermöglicht. Darüber hinaus wird eine annähernd rechtwinklige Anordnung von monomeren Baueinheiten in einer Vielzahl von Cuprat-Strukturen gefunden.

**B.6.4.1. Berechnungen der CuCu-Gleichgewichtsabstände**

Die optimierten CuCu-Abstände der Dimere  $(\text{H}_3\text{CCuX})_2$  sind in Tabelle 11 aufgelistet, ebenso wie deren Unterschiede  $\Delta r$  ( $\Delta r = r(\text{CuCu})_{\text{BS2}} - r(\text{CuCu})_{\text{BS1}}$ ) bei Verwendung von BS1 bzw. BS2. Auffällig ist der enorme Unterschied. Je nach Ligand X werden bei Verwendung von BS2 um bis zu  $\sim 31$  pm kürzere CuCu-Abstände berechnet.

X	$r_{\text{BS1}}$	$r_{\text{BS2}}$	$\Delta r$
<b>OH<sub>2</sub></b>	318.5	287.2	-31.3
<b>NH<sub>3</sub></b>	310.2	283.3	-26.9
<b>SH<sub>2</sub></b>	302.9	277.6	-25.3
<b>PH<sub>3</sub></b>	280.6	258.2	-22.4
<b>N<sub>2</sub></b>	292.1	268.8	-23.3
<b>CNH</b>	287.9	262.6	-25.3
<b>CO</b>	285.0	261.1	-23.9
<b>CH<sub>2</sub></b>	267.1	239.2	-27.9
<b>CNLi</b>	301.3	270.0	-31.3
<b>CS</b>	276.3	253.3	-23.0

Tabelle 11 : Optimierte CuCu-Abstände ( $r(\text{CuCu})$  / [pm]) der Dimeren **[B46]<sub>2</sub>** bei Verwendung von BS1 / BS2.

Offensichtlich besteht ein Zusammenhang zwischen der um zwei f-Funktionen augmentierten Cu-Basis und der CuCu-Bindungslänge, und damit zur Attraktion der Metallzentren. Bereits die Berechnungen des Cu-Dimers **B48** (vgl. B.6.1) sowie die Studien zu oligomeren Methylkupfer-Verbindungen ließen bei Verwendung der größeren, um zwei f-Funktionen augmentierten Cu-Basis diesen teilweise deutlichen Effekt erkennen (vgl. B.6.2.2). Auch Pyykkö beschreibt diesen Einfluß auf die Metall-Metall-Interaktion im Falle von Gold.<sup>[5]</sup> Er fand Verlängerungen des Metall-Metall-Abstandes von  $\Delta r \sim 25 - 30$  pm, falls Dimere  $(\text{XAuY})_2$  mit einem Au-Basissatz ohne diffuse f-Funktion berechnet werden. Daher gelangte er zu der Auffassung, daß f-Funktionen an Gold zur Beschreibung schwacher intermolekularer Wechselwirkungen unerlässlich sind. Die Ergebnisse der eigenen Berechnungen bestätigen, daß diffuse f-Funktionen am Metall auch im Falle von Kupfer offenbar unerlässlich sind.

Ein besonderes Augenmerk gilt dem Fall **[B46]<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>**, da ein ausgesprochen kurzer CuCu-Abstand von 239.2 pm gefunden wird. Die deutlich geknickte Struktur des Monomers **B46-CH<sub>2</sub>** (Abbildung 40) begünstigt vermutlich eine Annäherung der beiden Monomeren in der Dimer-Struktur **[B46]<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>**. Tatsächlich wird ein leichtes Abknicken der normalerweise

linearen Kupfer-Baueinheiten auch in einer Reihe von Kristallstrukturen, in denen Wechselwirkungen zweier Cu-Atome möglich sind, gefunden. Beispiele hierfür sind die Strukturen (vgl. Tabelle 2) von **B41** (Struktur s. Anhang), **B34**, **B40**, **B17** und **B1** (Abbildung 1). Ob damit auch die Stärkung einer CuCu-Wechselwirkung verbunden ist, oder dies vornehmlich sterische Gründe hat, ist nicht klar. Berechnungen an  $[\mathbf{B46}]_2\text{-CNLi}$  zeigten, daß falls das lineare Monomer **B46**-CNLi zunehmend geknickt wird ( $a(\text{CCuC}) = 180^\circ \rightarrow a(\text{CCuC}) = 160^\circ$ ), in den resultierenden  $C_2$ -symmetrischen Dimeren  $[\mathbf{B46}]_2\text{-CNLi}$ , nach Optimierung des CuCu-Abstandes, eine zunehmend kürzere CuCu-Distanz gefunden wird. Mit einem BS1 ähnlichen Basissatz<sup>64</sup> werden folgende Daten erhalten (Tabelle 12).

$a(\text{CCuC}) / [^\circ]$	$r(\text{CuCu}) / [\text{pm}]$	$\Delta E_{\text{rel.}} / [\text{kcal/mol}]^*$
180°	301.8	0.00
175°	289.9	-0.35
170°	280.4	0.11
165°	274.2	1.32
160°	267.4	3.48

Tabelle 12 : CuCu-Bindungslänge im Dimer  $(\text{H}_3\text{CCuCNLi})_2$  bei zunehmendem Abknicken der CCuC-Winkel im jeweiligen Monomer. Relative Energien  $\Delta E$  der Dimere gegenüber dem Dimer mit linearen Monomeren.

\*Die Energien wurden unter Berücksichtigung von f-Funktionen am Cu erhalten.

Interessant ist, daß ein Dimer mit leicht geknickten Monomeren ( $a(\text{CCuC}) = 175^\circ$ ) relativ zu einem Dimer mit linearer Anordnung der Monomere energetisch günstiger ist  $\Delta E = -0.35$  kcal/mol. Dies deckt sich mit den Werte der CCuC-Winkel der bereits erwähnten Kristallstrukturen, welche zwischen  $180^\circ$  und  $160^\circ$  liegen, in **B1** wurde beispielsweise ein CCuC-Winkel von  $a(\text{C}^1\text{Cu}^1\text{C}^2) = 170^\circ$  gemessen (vgl. Abbildung 1, Tabelle 1), weitere Beispiele befinden sich im Anhang.

Ein eindeutiger Zusammenhang zwischen den berechneten CuCu-Abständen der Dimere  $[\mathbf{B46}]_2$  (Tabelle 11) und den Eigenschaften der Substituenten X ist nicht zu erkennen. Dennoch scheinen  $\sigma$ -Donatoren wie  $X = \text{OH}_2$  und  $\text{NH}_3$  eher lange CuCu-Bindungen (MP2/BS2 -  $X = \text{OH}_2$   $r(\text{CuCu}) = 287.2$  pm;  $X = \text{NH}_3$   $r(\text{CuCu}) = 283.3$  pm) zur Folge zu haben,  $\pi$ -Akzeptoren wie  $X = \text{CS}$  sowie gut polarisierbare Substituenten wie  $X = \text{PH}_3$  zeigen hingegen deutlich kürzere Bindungen (MP2/BS2 ;  $X = \text{CS}$ ,  $r(\text{CuCu}) = 253.3$  pm;  $X = \text{PH}_3$ ,  $r(\text{CuCu}) = 258.2$  pm) (vgl. B.6.3.2).

<sup>64</sup> Zur Berechnung von N und Li wurde eine 6-31G(d) Basis anstelle einer 6-31+G(d) Basis verwendet.

**B.6.4.2. Berechnung der Dimerisierungsenergien**

Die Attraktion zweier Monomere kann als Differenz der Energien eines Dimers ( $E_{AB}$ ) gegenüber zwei Monomeren ( $E_A = E_B$ ) berechnet werden (Gleichung 2).

$$\Delta E_{Dimer} = E_{AB}^{(AB)} - E_A^{(A)} - E_B^{(B)} = E_{AB}^{(AB)} - 2E_A^{(A)}$$

Gleichung 2 : Berechnung der Attraktionsenergie<sup>65</sup>

Zwischen den so berechneten Dimerisierungsenergien ( $\Delta E_{Dimer}$  - Tabelle 13) und den optimierten Metall-Metall-Abständen (Tabelle 11) besteht kein eindeutig linearer Zusammenhang. Trotzdem werden für die Dimere  $(H_3CCuX)_2$  meist kurze CuCu-Abstände bei einer starken Attraktion zwischen zwei Monomeren gefunden. Unter Vernachlässigung von  $X = CNLi$  und  $CH_2$ <sup>66</sup> wird mit BS2 ein Gerade, mit einer Übereinstimmung von  $R^2 = 0.92$ ,<sup>67</sup> erhalten (Abbildung 42). Mit BS1 ist die Übereinstimmung leicht schlechter ( $R^2 = 0.88$ ).

X	$\Delta E_{Dimer}$		$\Delta \Delta E$	$\Delta E_{Dimer}$		$\Delta \Delta E$
	BS1	BS1 (BSSE)		BS2	BS2 (BSSE)	
<b>OH<sub>2</sub></b>	-2.8	0.2	-3,0	-4.5	0.6	-5,1
<b>NH<sub>3</sub></b>	-3.8	-0.3	-3,5	-5.8	-0.3	-5,5
<b>SH<sub>2</sub></b>	-4.7	0.1	-4,8	-6.8	0.3	-7,1
<b>PH<sub>3</sub></b>	-6.4	-0.8	-5,6	-9.5	-1.3	-8,3
<b>N<sub>2</sub></b>	-4.8	-0.4	-4,4	-7.5	-0.6	-6,9
<b>CNH</b>	-4.8	-0.1	-4,7	-7.6	-0.2	-7,5
<b>CO</b>	-5.2	-0.5	-4,7	-8.2	-0.6	-7,5
<b>CH<sub>2</sub></b> <sup>66</sup>	-4.5	-0.5	-4,0	-	-	-
<b>CNLi</b> <sup>66</sup>	-1.2	3.5	-4,8	-3.8	4.0	-7,8
<b>CS</b>	-6.9	-0.7	-6,2	-10.6	-0.9	-9,6

Tabelle 13 : Dimerisierungsenergien ( $\Delta E_{Dimer}$  / [kcal/mol]) der Dimere **[B46]<sub>2</sub>**, berechnet bei für BS1 bzw. BS2 optimalem CuCu-Abstand unter Beibehaltung der Monomergeometrien. BS1(BSSE) bzw. BS2(BSSE) – Werte beinhalten die Korrektur des BSSE,  $\Delta \Delta E = \Delta E_{Dimer}(BS1) - \Delta E_{Dimer}(BS1(BSSE))$ .

<sup>65</sup> Hochgestellt, in Klammern, ist der Basissatz ((AB), (A), (B)) angegeben. Die Begriffe Attraktionsenergie und Dimerisierungsenergie werden synonym verwendet.

<sup>66</sup> **B46-CNLi** hat sich im Laufe der Berechnungen als schlechtes Modell für ein Lithiumcyanocuprat erwiesen, da Li koordinativ nicht abgesättigt ist. Bei der Behandlung des Dimers **[B46]<sub>2</sub>-CNLi** führt dies zu einer energetisch schlechten Beschreibung der CuCu-Wechselwirkung. Ebenfalls problematisch ist die Beschreibung der CuCu-Wechselwirkung bei **[B46]<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>**, da bereits das Monomer **B46-CH<sub>2</sub>** nicht linear ist (vgl. B.6.3.2).

<sup>67</sup> Bei exakter Übereinstimmung beträgt das Quadrat des Bestimmtheitsfaktors R gleich Eins,  $R^2 = 1$ .

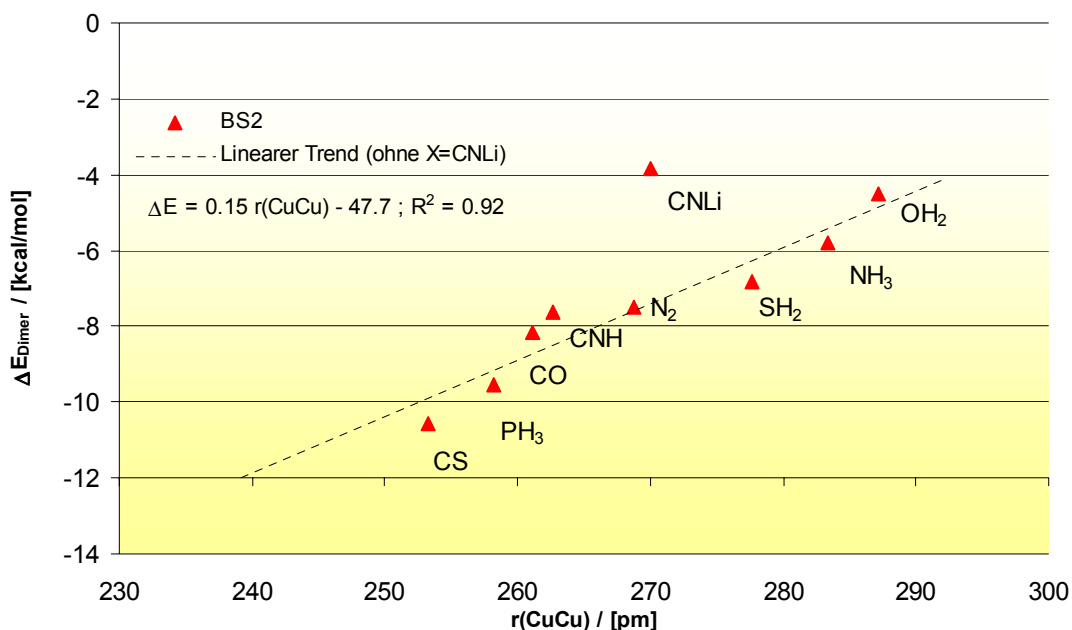


Abbildung 42 : Auftragung der CuCu-Abstände in  $(\text{H}_3\text{CCu-X})_2$  gegen die Dimerisierungsenergien  $(\Delta E(\text{BS2})_{\text{Dimer}})$ .

Die Dimerisierungsenergien, bei Verwendung von BS1, sind mit Werten im Bereich von -1.2 kcal/mol für X = CNLi bis -6.9 kcal/mol für X = CS attraktiv. Mit BS2 werden stärkere Attraktionen (-3.8 kcal/mol für X = CNLi bis -10.6 kcal/mol für X = CS) berechnet als mit BS1. Dies ist aufgrund der deutlich kürzeren CuCu-Abstände und der besseren Beschreibung der CuCu-Wechselwirkung durch BS2 verständlich (vgl. Tabelle 13).

Ungewöhnlich sind die großen  $\Delta\Delta E$ -Werte von teilweise fast -10 kcal/mol, welche durch den "basis set superposition error" (BSSE) zustande kommen. Nach einer CP-Korrektur (counterpoise correction (CP)) bleiben in nahezu allen Fällen (BS1(BSSE) und BS2(BSSE)) Werte mit einer kaum attraktiven Wechselwirkung ( $\sim -1.0$  kcal/mol) zwischen den Dimeren übrig; in einigen Fällen X = OH<sub>2</sub>, SH<sub>2</sub>, CNLi kehrt sich die Anziehung sogar in eine Abstoßung um. Eine Erklärung hierfür ist schwierig, daher wird zuerst erläutert, wie derartige Basissatzfehler zustande kommen.

In allen quantenchemischen Berechnungen werden unvollständige Basissätze zur Beschreibung der einzelnen Atome verwendet. Dies führt zu einem großen Fehler bei der Berechnung von absoluten Energien. In den meisten Fällen ist dies unproblematisch, da normalerweise lediglich die relativen Energien zwischen den Moleküle von Interesse sind. Primäres Ziel ist dann, den relativen Fehler bei der Berechnung so konstant und klein wie möglich zu halten. Problematisch wird die Berechnung von relativen Energien dann, wenn lediglich schwache Wechselwirkungen zwischen Molekülen vorliegen, wie zum Beispiel bei den betrachteten "closed-shell"-Attraktionen.

Der prinzipielle Fehler, der `basis set superposition error` (BSSE), kommt hier besonders zum Tragen. Zurückzuführen ist dies letztlich darauf, daß die einzelnen Fragmente (Monomere)  $\text{H}_3\text{CCu-X}$  **B46** durch den Basissatz (z.B. BS1 oder BS2) schlechter beschrieben werden, als dies bei der Berechnung des Dimers  $[\text{B46}]_2$  der Fall ist. Dies gilt auch dann, wenn für die Berechnung der Fragmente an allen Atomen derselbe Basissatz verwendet wird. Grund dafür ist, daß die Atome eines Fragments ( $\text{CH}_3\text{CuX}$ ) im Dimer gegenüber dem freien Fragment energetisch abgesenkt werden. Die Atome des einen Fragments nehmen, wegen der Unvollständigkeit des Basissatzes an den Basisfunktionen des zweiten Fragments teil, und zwar insbesondere an diffusen Funktionen oder Polarisationsfunktionen mit hohen Nebenquantenzahlen, da diese eine große räumliche Ausdehnung aufweisen.

Es gibt Möglichkeiten diesen Fehler zu vermeiden. Die einfachste Möglichkeit besteht darin, sowohl den Basissatz der Fragmente (Monomere) als auch den des Dimers durch Hinzufügen von immer mehr Basisfunktionen solange zu vergrößern, bis die Wechselwirkungsenergie (Dimerisierungsenergie) konstant ist. Praktikabel ist dies insbesondere bei größeren, mehratomigen Systemen, wie z.B. bei der Berechnung von Dimeren  $(\text{H}_3\text{CCu-X})_2$ , aufgrund des enorm ansteigenden Rechenaufwandes jedoch nicht.

Eine Korrektur des "basis set superposition error" (BSSE) kann allerdings auch dadurch erreicht werden, daß man die einzelnen Fragmente (anders als in Gleichung 2 beschrieben) mit allen Basisfunktionen berechnet, die auch im Dimer vorhanden sind (counterpoise correction - CP, Gleichung 3). Bei der Berechnung eines Fragments, werden dazu die Basisfunktionen des zweiten Fragmentes, sogenannte "ghost orbitals", an den Atompositionen des Dimers zentriert. Die einzelnen Monomere werden so mit einer ausgeglicheneren ("vollständigeren") Basis beschrieben.<sup>[169]</sup>

$$\Delta E(\text{BSSE}) = E_{AB}^{(AB)} - E_A^{(AB)} - E_B^{(AB)}$$

Gleichung 3 : Berechnung der Attraktionsenergie unter Berücksichtigung der CP.

Der BSSE spielt bei der Berechnung der Dimerisierungsenergien eine bedeutende Rolle, was der Vergleich zwischen den korregierten Energien BS1(BSSE) bzw. BS2(BSSE) und den unkorregierten Werte BS1 bzw. BS2 zeigt (Tabelle 13). Bei allen Dimeren wird ein deutlicher BSSE ( $\Delta\Delta E$ -Wert) erhalten; der Fehler ist größer als die Attraktionsenergien selbst, was die Verlässlichkeit der Ergebnisse in Frage stellt. Zudem führte eine Vergrößerung des Cu-Basissatzes dazu, daß der BSSE größer wird. Eine vollständige Basis hat nach der Theorie das Verschwinden des BSSE zur Folge.

Mögliche Ursache hierfür ist der verwendete Valenzbasissatz des Metallatoms (Cu). Durch weitere Berechnungen (vgl. B.6.4.2.1) mit anderen Basissätzen konnte gezeigt werden, daß der BSSE teilweise zu mehr als 70% auf eine schlechte Beschreibung des Metallatoms durch den verwendeten Valenzbasissatz zurückzuführen ist.

Es sein an dieser Stelle nicht verschwiegen, daß es auch kritische Argumente gegen eine CP-Korrektur gibt. Bei schwachen Wechselwirkungen wird sie jedoch im allgemeinen als notwendig angesehen wird.

#### B.6.4.2.1. Berechnungen zum Basissatz-Superpositions-Fehler (BSSE).

Um den großen BSSE näher zu untersuchen, wurden Berechnungen der Monomere ohne (Abbildung 43 , Typ (A)) und mit Berücksichtigung von "ghost orbitalen" (Abbildung 43 , Typ (B) bzw. (C)) durchgeführt. Typ (B) berücksichtigt lediglich die Cu-Basisfunktionen, Typ (C) dagegen sämtliche Basisfunktionen des Dimers.

Die Daten aus Tabelle 13 lassen vermuten, daß der Fehler hauptsächlich durch den Cu-Basissatz verursacht wird, da der BSSE bei Verwendung von BS2 in allen Fällen größer wird. Die  $\Delta\Delta E$ -Werte betragen beispielsweise für  $X = \text{CO}$   $\Delta\Delta E(\text{BS1}) = -4.7$  kcal/mol und  $\Delta\Delta E(\text{BS2}) = -7.5$  kcal/mol.

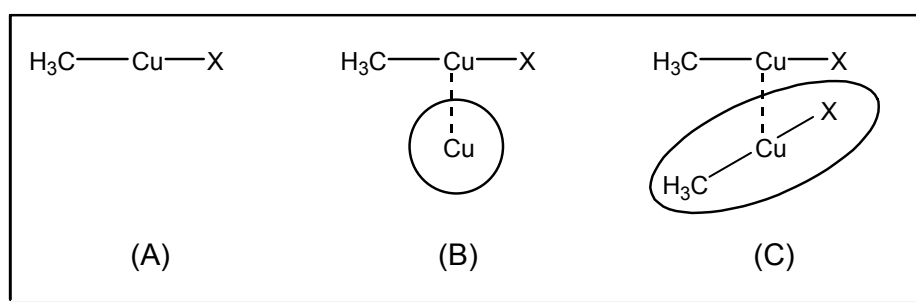


Abbildung 43 : Monomere  $\text{H}_3\text{CCu-X}$  ohne und mit Berücksichtigung von "ghost" Orbitalen

Berechnet man die Monomere  $\text{H}_3\text{CCu-X}$  nur unter Berücksichtigung der Cu-"ghost Orbitale" (Abbildung 43 , Typ (B)), kann der Fehler abgeschätzt werden, welcher durch die Cu-Basis hervorgerufen wird. Für  $X = \text{CO}$  und  $X = \text{CS}$  ist dies exemplarisch durchgeführt worden (Tabelle 14).



Nr.	X / Typ	Basissatz*	Energie [a.u.]	$\Delta E$ [kcal/mol]
(1)	CO / (A)	BS1	-349,39234	0.00
	CO / (C)	BS1	-349,39608	-2.35
(2)	CO / (A)	BS2	-349,60135	0.00
	CO / (C)	BS2	-349,60734	-3.76
(3)	CO / (A)	6-311+G(3d) / ECP(Cu)+2f	-349,77135	0.00
	CO / (C)	6-311+G(3d) / ECP(Cu)+2f	-349,77675	-3.97
(4)	CO / (A)	cc-pVTZ / ECP(Cu)+2f	-349,82393	0.00
	CO / (B)	cc-pVTZ / ECP(Cu)+2f	-349,82791	-2.50
	CO / (C)	cc-pVTZ / ECP(Cu)+2f	-349,82973	-3.64
(5)	CS / (A)	BS1	-671.94616	0.00
	CS / (B)	BS1	-671.94898	-1.77
	CS / (C)	BS1	-671.95107	-3.09
(6)	CS / (A)	BS2	-672.15600	0.00
	CS / (B)	BS2	-672.16151	-3.46
	CS / (C)	BS2	-672.16380	-4.90

Tabelle 14 : Berechnung des BSSE bei den Monomeren  $H_3CCu-X$  unter Berücksichtigung verschiedener 'ghost-Orbitale' der entsprechenden Dimere  $(H_3CCu-X)_2$ . \* Stuttgarter ECP und Basissatz wie in BS2 (vgl. B.5.1).

Der Vergleich der relativen Energien der Monomere des Typs (A) , (B) und (C) zeigt, daß der jeweils größte Fehler bzw. die größte Korrektur bei Berücksichtigung aller "ghost-Orbitale" (Rechnungen des Typ(C)) gemacht wird bzw. notwendig ist.

Im Falle von BS1 werden für  $X = CS$  bei der Berechnung von Typ (B) (Tabelle 14 , Nr. (5)) verglichen mit Typ(C) bereits 57.3 % ( $\Delta E = -1.77$  kcal/mol gegenüber  $\Delta E = -3.09$  kcal/mol) des BSSE erfaßt. Im Falle von BS2 (Tabelle 14 , Nr. (6)) wird der Fehler aufgrund der größeren Cu-Basis sogar zu 70.6% ( $\Delta E = -3.46$  kcal/mol gegenüber  $\Delta E = -4.90$  kcal/mol) durch die Berechnung von Typ (B) erfaßt.

Ein ähnliches Ergebnis wird auch für  $X = CO$  erhalten. Entgegen der Erwartung hat auch die Verwendung einer großen tripl- $\zeta$  Basis (Tabelle 14 , Nr. (4)) für die Atome H, C und O wenig Einfluß auf den hauptsächlich durch die Cu-Valenzbasis verursachten Fehler. Der Vergleich der Berechnungen des Typs (B) und Typs (C) zeigt erneut, daß 68.7% des BSSE durch die Cu-Basis verursacht werden. Die Verwendung eines 6-311+G(3d) Basissatzes (Tabelle 14 , Nr. (3)) oder einer tripl- $\zeta$  Basis (Tabelle 14 , Nr. (4)) für die Atome H, C und O (bei gleicher Cu-Basis) hat dagegen gegenüber BS2 (6-31+G(d) für H, C, O) nur wenig Einfluß auf den

BSSE. Es werden Werte von -3.97 kcal/mol (**3**), -3.64 kcal/mol (**4**) und -3.76 kcal/mol (**2**) errechnet.

Die Entwicklung eines neuen korrelationskonsistenten Cu-Valenzbasissatzes, welcher ähnlich wie die von Dunning<sup>[170]</sup> entwickelten Basissätze für die Hauptgruppenelemente (z.B. cc-pVDZ, cc-pVTZ, usw.) die Korrelationsenergie der Valenzelektronen in höherem Maße berücksichtigt,<sup>68,[171]</sup> könnte hier zur Lösung des Problem beitragen und die Berechnung von schwachen Metall-Wechselwirkungen mit höhere Genauigkeit ermöglichen.

#### *B.6.4.2.2. Berechnungen der CuCu-Wechselwirkung bei (CH<sub>3</sub>CuCO)<sub>2</sub> in Abhängigkeit vom Winkel $\tau$ .*

Die Kristallstruktur von **B1** zeigt einen Diederwinkel von  $d(C^1Cu^1Cu^2C^6) = 84.6^\circ$  (vgl. Tabelle 1, Abbildung 1). Die Frage ist, ob dies sterische Gründe hat - in **B1** ist eine anspruchsvolle *t*-Butylgruppe an das Cu gebunden - oder elektronische. Dazu ist für (H<sub>3</sub>CCuCO)<sub>2</sub> [**B46**]<sub>2</sub>-CO beispielhaft der normalerweise auf 90° fixierte Diederwinkel  $d(CCuCuC)$  im Bereich von  $\tau = 50 - 130^\circ$  variiert worden. Für den jeweiligen Winkel  $\tau$  wurde der CuCu-Abstand unter Beibehaltung der anderen Geometrieparameter optimiert. Mit BS1 und BS2 konnten die in Abbildung 44 dargestellten Energiekurven mit den relativ zu  $\tau = 90^\circ$  errechneten Werten, erhalten werden.

Es ist deutlich zu erkennen, daß sowohl für BS1 als auch für BS2 die rechtwinklige Anordnung nicht die energetisch günstigste ist,<sup>69</sup> wenngleich die Unterschiede minimal sind (Details im Anhang, Tabelle 22). Wie Abbildung 44 zu entnehmen ist, findet man trotzdem für die 90°-Anordnungen die kürzesten CuCu-Bindungen. Der Kurvenverlauf ist erneut stark durch die f-Funktionen am Cu geprägt. Ohne f-Funktionen (BS1) ist der Verlauf, anders als bei BS2, sehr flach und die Änderung von  $\tau$  ist über einen großen Bereich kaum mit einer Energieänderung verbunden.

---

<sup>68</sup> Der verwendete Cu-Valenzbasissatz wurde an HF-Valenzenergiezustände angepaßt und trägt daher in Rechnungen, in denen Korrelationseffekte berücksichtigt werden müssen, diesen nur bedingt Rechnung.

<sup>69</sup> Möglicherweise ist eine Stabilisierung durch Dipolwechselwirkungen mit den Liganden Grund für diese Abweichung.

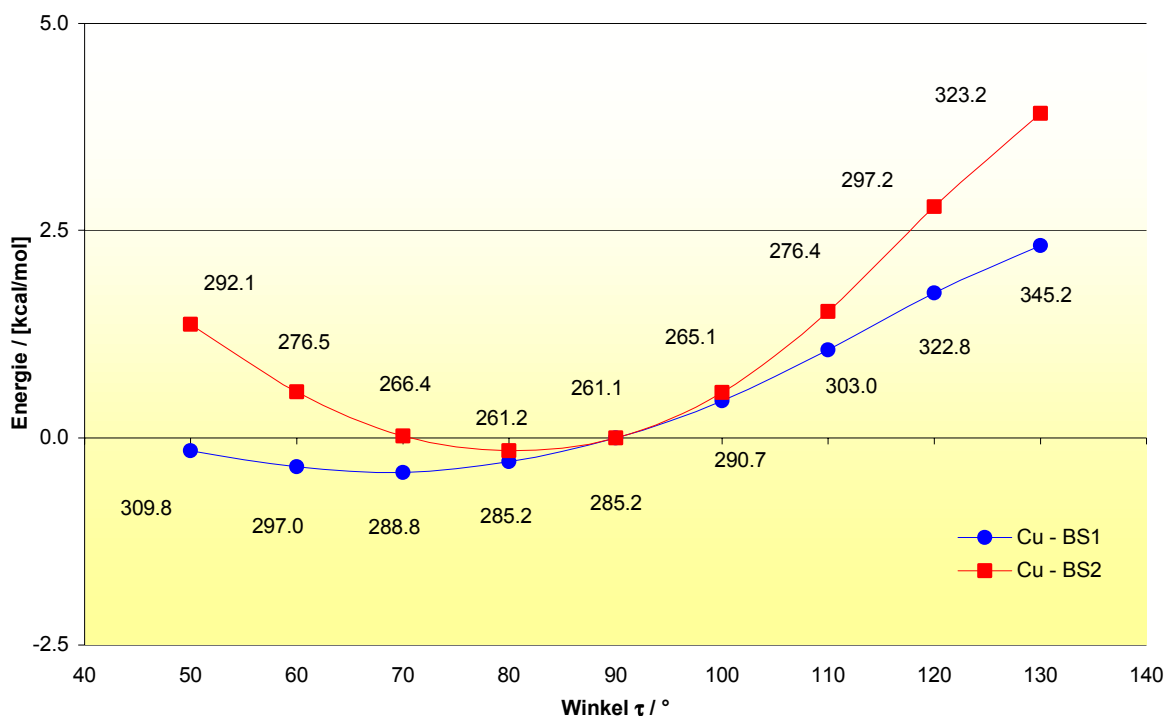


Abbildung 44 : CuCu-Wechselwirkung bei  $[\text{B46}]_2\text{-CO}$  in Abhängigkeit vom Winkels  $\tau$ . Die CuCu-Abstände [pm] sind für den jeweiligen Winkel  $\tau$  als Zahlenwert in der Abbildung gegeben.

### B.6.4.2.3. Zusammenfassung

Die Frage ob in Dimeren  $(\text{CH}_3\text{Cu-X})_2$  eine CuCu-Wechselwirkung vorliegt kann an dieser Stelle bereits mit einem deutlichen 'Ja' beantwortet werden. In allen Fällen werden stabile Dimerstrukturen erhalten, welche abhängig vom Basissatz (BS1 bzw. BS2) CuCu-Abstände zwischen 320 pm - 276 pm (BS1) bzw. 287 pm - 239 pm (BS2) aufweisen,<sup>70</sup> also nicht wie Dimere der Heterocupratationen auseinanderdriften.

Die Dimerisierungsenergien sind ohne "Counterpoise correction" (CP) deutlich attraktiv (-1 kcal/mol bis -7 kcal/mol (BS1) bzw. -4 kcal/mol bis -11 kcal/mol (BS2)), mit Korrektur des BSSE werden Anziehungen im Bereich von -1 bis -2 kcal/mol erhalten. In einigen Fällen werden nach Durchführung der CP auch positive Dimerisierungsenergien erhalten. Auch in diesen Dimeren sprechen jedoch kurze CuCu-Abstände gegen eine Abstoßung der Monomere. Wahrscheinlicher ist, daß die Unzulänglichkeit der Basissätze, also letztlich unvermeidbare methodische Fehler, zu falschen Ergebnissen bei der Berechnung der relativen Energien führt.

<sup>70</sup> CuCu-Abstand im Metall  $r(\text{CuCu}) = 254 - 256$  pm.

**B.6.4.3. Berechnung der molekularen Polarisierbarkeiten von  $\text{CH}_3\text{CuX}$** 

Die Beiträge intermolekularer Wechselwirkungen in geschlossenschaligen Systemen können im wesentlichen durch vier Terme beschrieben werden.<sup>71,[118]b</sup>

$$\Delta E (\text{int}) = \Delta E(\text{short}) + \Delta E(\text{elect}) + \Delta E (\text{ind}) + \Delta E (\text{disp})$$

Gleichung 4 : Allgemeine Beiträge zu intermolekularen Wechselwirkungen

Laut Pyykkö ist die Metall-Metall-Attraktion bei Goldverbindungen vorwiegend durch dispersionsartige Wechselwirkungen sowie geringe elektrostatische Beiträge zu erklären.<sup>[118]</sup>

Eine gute Näherung zur Beschreibung der Dispersionskräfte stellt die Störungsenergie zweiter Ordnung nach Møller/Plesset da, d.h.  $\Delta E^{(2)} \sim \Delta E(\text{disp})$  (Gleichung 5). Die Beiträge  $\Delta E(\text{short})$ ,  $\Delta E(\text{elect})$ ,  $\Delta E(\text{ind})$  werden näherungsweise durch die Hartree-Fock Energie  $\Delta E(\text{HF})$  berücksichtigt.

$$\Delta E (\text{MP2}) = \Delta E(\text{HF}) + \Delta E^{(2)} \sim \Delta E(\text{int})$$

Gleichung 5 : Störungsenergie zweiter Ordnung nach Møller und Plesset

Falls Dispersionswechselwirkungen auch bei CuCu-Wechselwirkungen einen Hauptbeitrag liefern, sollte ein Zusammenhang zwischen der CuCu-Attraktion und der Polarisierbarkeit der monomeren Baueinheiten bzw. speziell der Kupferzentren bestehen. Insbesondere bei der Berechnung von Dispersionskräften sind atomare bzw. molekulare Polarisierbarkeiten zu berücksichtigen.

Die Polarisierbarkeit<sup>72</sup> eines Moleküls kann allgemein durch die mittlere Polarisierbarkeit beschrieben werden (Gleichung 6).  $\alpha_{xx}$ ,  $\alpha_{yy}$  und  $\alpha_{zz}$  sind dabei die Beiträge der jeweiligen Raumrichtungen.

$$\bar{\alpha} = \frac{\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}}{3}$$

Gleichung 6 : Mittlere Polarisierbarkeit

<sup>71</sup> Eine detaillierte Beschreibung der einzelnen Beiträge findet sich im Anhang.

<sup>72</sup> Die Polarisierbarkeit selbst trägt keine Einheit; häufig wird jedoch das Polarisierbarkeitsvolumen [ $\text{cm}^3$ ]  $\alpha' = \alpha/4\pi\epsilon_0$  oder die molare Polarisierbarkeit [ $\text{cm}^3/\text{mol}$ ]  $P_m = (3N_a/3\epsilon_0)\{\alpha + \mu^2/3kT\}$  verwendet.

Eine Abhängigkeit der CuCu-Attraktion (Tabelle 13) oder der CuCu-Abstände (Tabelle 11) von der mittleren Polarisierbarkeit der Monomere (vgl. Tabelle 15) konnte nicht gefunden werden. Nicht auszuschließen ist allerdings eine Abhängigkeit von der atomaren Polarisierbarkeit der Cu-Zentren, deren Berechnung innerhalb eines Moleküls jedoch schwierig ist.

Die Augmetrierung der Cu-Basis um zwei f-Funktionen (BS2) sollte einen Einfluß auf die Polarisierbarkeit des Cu-Atoms haben, Dispersionskräfte sollten in höherem Maße berücksichtigen werden, als bei einer Cu-Basis (BS1) ohne f-Funktionen. Dies könnte erklären, weshalb mehrfach eine deutliche Abhängigkeit der CuCu-Wechselwirkung vom Basissatz (BS1 und BS2) gefunden wurden.

Voraussetzung für diese Hypothese ist, daß bei Verwendung von BS2 die geänderte Polarisierbarkeit der Cu-Zentren keinen, bzw. kaum einen Einfluß, auf die mittlere Polarisierbarkeit des Moleküls hat. Ein Vergleich zwischen den mittleren Polarisierbarkeiten der Monomere ( $\text{H}_3\text{CCu-X}$ ), welche mittels BS1 bzw. BS2 errechnet wurden, zeigt nur geringe Unterschiede (Tabelle 15). Obwohl, wie erläutert, kein eindeutiger Zusammenhang zwischen den mittleren Polarisierbarkeit (Tabelle 15) und den Attraktionsenergien (Tabelle 13) besteht, ist dennoch auffällig, daß einiger der Dimere (z.B.  $\text{X} = \text{CS}$  und  $\text{X} = \text{PH}_3$ ), welche eine starke CuCu-Attraktion aufweisen, auch hohe mittlere Polarisierbarkeiten haben.

<b>X</b>	<b>BS1</b>	<b>BS2</b>
<b>OH<sub>2</sub></b>	52.4	53.5
<b>NH<sub>3</sub></b>	60.3	61.7
<b>SH<sub>2</sub></b>	62.1	62.9
<b>PH<sub>3</sub></b>	66.4	67.2
<b>N<sub>2</sub></b>	55.3	56.2
<b>CNH</b>	59.4	60.4
<b>CO</b>	54.5	55.1
<b>CH<sub>2</sub></b>	65.8	65.8
<b>CNLi</b>	65.2	-
<b>CS</b>	75.6	76.4

Tabelle 15 : Berechnete (MP2/BS1 und MP2/BS2) mittlere Polarisierbarkeitender Monomere  $\text{H}_3\text{CCu-X}$

Aussagekräftiger ist unter Umständen eine Betrachtung der Einzelbeiträge  $\alpha_{xx}$ ,  $\alpha_{yy}$  oder  $\alpha_{zz}$ , falls gewährleistet ist, daß die CuCu-Achse im Dimer in einer dieser Richtungen verläuft. Diese Überlegung wurde jedoch bislang nicht weiterverfolgt.

**B.6.4.4. Ermittlung von Morse-Potentialparameter für  $(H_3CCuX)_2$** 

Für alle Dimere  $(H_3CCuX)_2$  [B46]<sub>2</sub> sind im Bereich von 230 - 300 pm (Inkrement 10 pm) mehrere Einzelenergien (MP2/BS2) bei verschiedenen CuCu-Abständen berechnet worden. Für das jeweilige Dimer ist eine Potentialkurve, der CuCu-Wechselwirkung in Abhängigkeit vom CuCu-Abstand erhalten worden. An diese Energiewerte (Potentialkurven) wurden Morsepotentiale (vgl. B.6.1, Gleichung 1) angepaßt<sup>73</sup> und die Parameter a und D ermittelt (Tabelle 16). Für  $x_0$  sind die optimierten CuCu-Abstände eingesetzt worden, für  $y_0$  die Energien der jeweiligen Minima. Somit ist deren korrekte Lage bei der Anpassung der Morsepotentiale garantiert gewesen. Mit Hilfe der Morsepotential-Parameter konnten Bindungsdissoziationsenergien  $E_D$ , sowie die Kraftkonstanten  $k(\text{CuCu})$  der CuCu-Bindungen errechnet werden (Tabelle 16).

X	a	D / [a.u.]	$x_0$ / [pm]	$y_0$ / [a.u.]	k [N/m]	$E_D$ [kcal/mol]
OH <sub>2</sub>	0.733	0.00534	287.2	-625.53246	8.9	3.4
NH <sub>3</sub>	0.717	0.00677	283.3	-585.88831	10.8	4.2
SH <sub>2</sub>	0.655	0.00930	277.6	-1270.72659	12.4	5.8
PH <sub>3</sub>	0.935	0.00845	258.2	-1158.27810	23.0	5.3
N <sub>2</sub>	0.884	0.00672	268.8	-691.62857	16.4	4.2
CNH	0.949	0.00679	262.6	-659.44835	19.0	4.3
CO	0.928	0.00768	261.1	-699.21569	20.6	4.8
CH <sub>2</sub>	1.106	0.01291	239.2	-551.20993	49.2	8.1
CNLi	0.775	0.00699	270.0	-673.36020	13.1	4.4
CS	1.002	0.00880	253.3	-1344.32912	27.5	5.5

Tabelle 16 : Morsepotential-Parameter a, D,  $x_0$  und  $y_0$ , Kraftkonstanten  $k(\text{CuCu})$  in [N/m] und Dissoziationsenergien  $E_D$  in [kcal/mol].

Durch Einsetzen der CuCu-Bindungslängen x in das jeweilige Morsepotential von [B46]<sub>2</sub> konnten Potentialkurven relativ zum jeweiligen Minimum errechnet werden (Abbildung 45). Es wurden unterschiedlichen Kurvenverläufe in Abhängigkeit von X erhalten, wobei sich zeigt, daß die Kurven umso steiler werden, je kürzer der optimale CuCu-Gleichgewichtsabstand (Tabelle 13) ist. Eine Korrelation zwischen den berechneten Bindungsdissoziationsenergien  $E_D$ , welche als negative Werte den Dimerisierungsenergien entsprechen, und den CuCu-Abständen besteht nicht. Anders sieht dies bei den

<sup>73</sup> Die Einzelenergien werden durch die Morsepotentiale mit einer Genauigkeit  $<10^{-5}$  Hartree reproduziert.

Kraftkonstanten  $k$  aus. Hier zeigt sich eine Abhängigkeit von der jeweiligen CuCu-Bindungslänge. Einen ähnlichen Zusammenhang konnte Perreault et al. <sup>[172]</sup> durch Raman spektroskopische Messungen an zweikernigen Silber- und Goldverbindungen nachweisen.

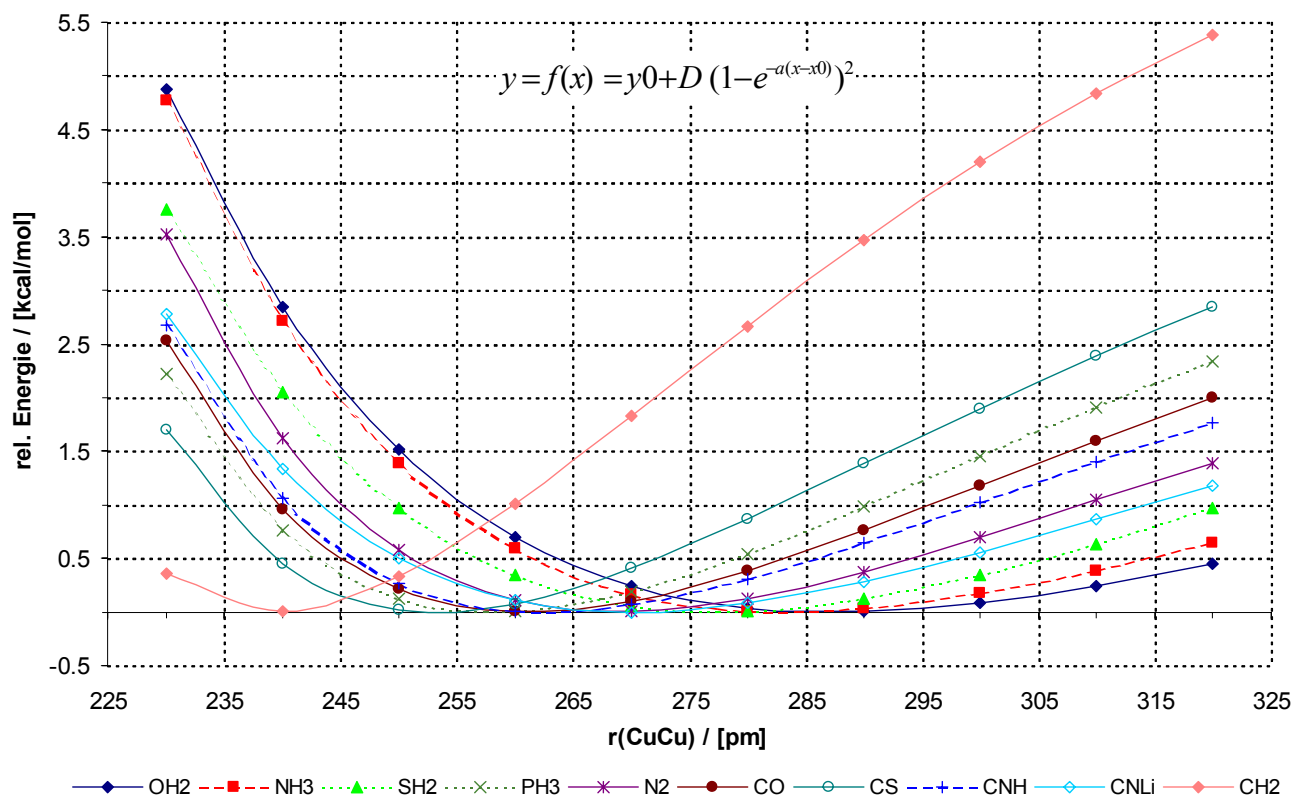


Abbildung 45 : Mit Hilfe von Morsepotential-Parametern errechnete relative Energiekurven; die verwendeten Parameter sind in Tabelle 16 angegeben.

#### B.6.4.5. Abhängigkeit des CuCu-Abstands von der Kraftkonstante der CuCu-Bindung

Mit Hilfe von empirischen Gleichungen können Atom-Atom-Abstände  $r(\text{MM})$  mit Atom-Atom-Kraftkonstanten  $k(\text{MM})$  in Beziehung gebracht werden. Gleichungen unterschiedlicher mathematischer Formen sind dazu entwickelt worden. Neben der Badger's Gleichung<sup>[173]a</sup> und der Regel von Woodruff<sup>[173]b,c</sup> ist auch die Hershbach-Laurie-Gleichung<sup>[174]</sup> (Gleichung 7) für Verbindungen, welche  $M_2$ -Einheiten mit langen MM-Abständen enthalten, entwickelt worden.

$$r_{MM} / [\text{pm}] = a + b (\log k / 10^2 [\text{N/m}])$$

Gleichung 7 : Hershbach-Laurie Gleichung

Für die verschiedensten  $M_2$ -Übergangsmetallkomplexe ( $M = \text{Rh, Pd, Pt, Cr, Mo, W, Re, Ir, Hg}^{[175]}$ ) ist die Hershbach-Laurie-Gleichung bereits erfolgreich angewendet worden. Darüber

hinaus aber auch für die Münzmetalle Ag und Au<sup>[172],[6],[176]</sup> (Tabelle 17). Trägt man die optimierten CuCu-Abstände der Dimere  $r(\text{CuCu}) = x_0$  logarithmisch gegen die Kraftkonstanten  $k(\text{CuCu})$  (Tabelle 16) auf, können mittels linearer Regression die Parameter  $a$  und  $b$  ermittelt werden (Abbildung 46). Ebenfalls berücksichtigt ist in Abbildung 46 der experimentell ermittelte Wert von  $\text{Cu}_2$  **B48** (vgl. Tabelle 4). Man erhält für  $a = 228.0$  und für  $b = -22.4$ .

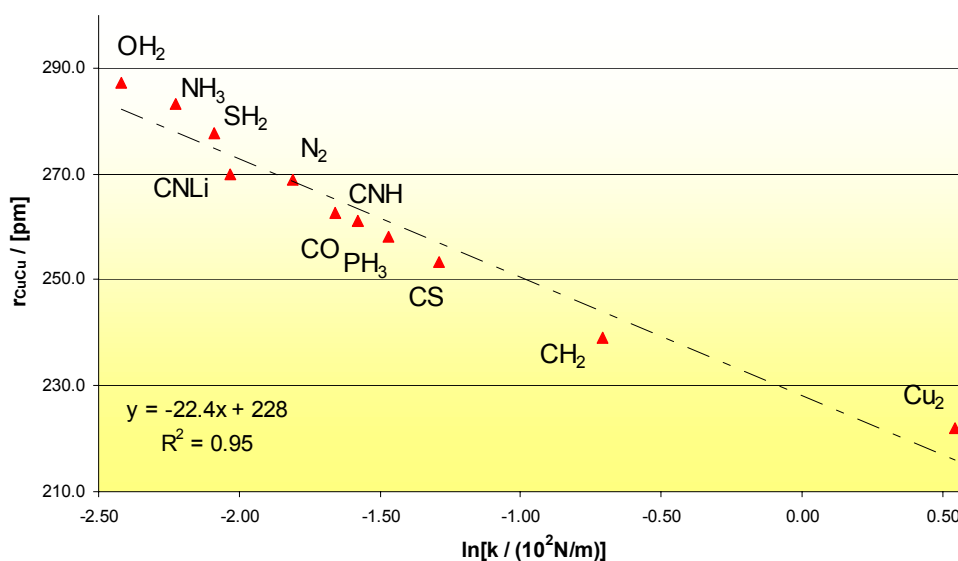


Abbildung 46 : CuCu-Abstand bei  $\text{Cu}_2$ -Verbindungen in Abhängigkeit von der Kraftkonstante der CuCu-Bindung

M-M	a / [pm]	b / [pm]	Referenz
Cr-Cr	250	-74.6	[175]c
Cu-Cu	228	-22.4	*
Mo-Mo	287	-53.8	[175]c
Rh-Rh	278	-28.7	[175]a,b
Pd-Pd	267	-38.7	[175]a,b
Ag-Ag	250	-30.0	[172]
	253	-28.4	[175]c
W-W	293	-47.1	[175]c
Re-Re	289	-45.8	[175]c
Ir-Ir	292	-16.0	[175]c
Pt-Pt	286	-22.3	[175]a,b
Au-Au	268	-29.0	[172]
	289	-20.6	[176]*
Hg-Hg	269	-24.0	[175]d

Tabelle 17 : Hershbach-Laurie-Parameter für verschiedene  $\text{M}_2$ -Übergangsmetall-Systeme;  
 \*in dieser Arbeit durch *ab initio*-Berechnungen (MP2/BS2) ermittelte Werte.



Mit Hilfe der Hershbach-Laurie-Parameter kann nun für einen beliebigen CuCu-Abstand die Kraftkonstante der Bindung errechnet werden. Das Quadrat des Bestimmtheitskoeffizienten  $R$  bestätigt eine gute Übereinstimmung mit den erhaltenen Daten:  $R^2 = 0.95$ .

X	$r_{\text{CuCu}}$ [pm]	$k_1$ [N/m]	$k_2$ [N/m]	$\Delta k$ [N/m]
<b>Cu<sub>2</sub> *</b>	222.0	172.0	131.1	40.9
CH <sub>2</sub>	239.2	49.2	60.8	-11.6
CS	253.3	27.5	32.4	-4.9
PH <sub>3</sub>	258.2	23.0	26.0	-3.0
CO	261.1	20.6	22.8	-2.2
CNH	262.6	19.0	21.4	-2.4
N <sub>2</sub>	268.8	16.4	16.2	0.2
CNLi	270.0	13.1	15.3	-2.2
SH <sub>2</sub>	277.6	12.4	10.9	1.5
NH <sub>3</sub>	283.3	10.8	8.5	2.3
OH <sub>2</sub>	287.2	8.9	7.1	1.8

Tabelle 18 : Vergleich der berechneten CuCu-Kraftkonstanten der Dimere (H<sub>3</sub>CCuX)<sub>2</sub>;  $k_1$  – mittels Morsepotential Anpassung ermittelt,  $k_2$  – mit Hilfe der Bindungslänge  $r_{\text{CuCu}}$  und den Hershbach-Laurie-Parametern  $a$ ,  $b$  errechnet. \* $r_{\text{CuCu}}$  und  $k_1$  sind experimentell ermittelte Werte.<sup>[140]</sup>

Ein Vergleich zwischen den durch Anpassung der Morsepotential-Kurven erhaltenen Kraftkonstanten ( $k_1$ ) und den durch Einsetzen der Bindungslängen in die Hershbach-Laurie Gleichung erhalten Kraftkonstanten ( $k_2$ ) zeigt ( $\Delta k$  in [N/m]), daß die Unterschiede zwischen  $k_1$  und  $k_2$  bei kurzen CuCu-Abstände<sup>74</sup> ( $r(\text{CuCu}) < 260$  pm) deutlich sind (Tabelle 18).

Die experimentell bekannte Kraftkonstante von **B48** ( $k_1 = 172.0$  N/m) wird deutlich zu klein berechnet ( $k_2 = 131.1$  N/m). Dagegen sind die Kraftkonstanten  $k_1$  von  $X = \text{CH}_2$ , CS, PH<sub>3</sub> im Vergleich zu  $k_2$  zu groß. Grund hierfür mag sein, daß die CuCu-Attraktion durch das MP2/BS2-Niveau überschätzt wird. Mangels weiterer experimenteller Daten konnte keine eingehende Überprüfung der Parameter  $a$  und  $b$  erfolgen. Die Daten von **B48** legen jedoch die Verwendung von leicht größeren Werten für die Hershbach-Laurie-Parameter nahe. Werte von  $a \sim 231 \pm 1$  und  $b \sim -19 \pm 1$  sollten eine bessere Übereinstimmung mit experimentellen Werten liefern.

<sup>74</sup> Im Bereich ( $r(\text{CuCu}) < 260$  pm) hat eine kleine Änderung der CuCu-Bindungslänge eine starke Veränderung der Kraftkonstante zur Folge.

## B.6.5. Weiter Berechnungen an Kupfer(I)-Kupfer(I)-Verbindungen

### B.6.5.1. Berechnungen der CuCu-Wechselwirkung bei $(-\text{CH}_2\text{CuX})_2$ in Abhängigkeit vom Winkel $\tau$

Vergleicht man die Konformationen von cis- und trans-Butan (Abbildung 47) so ist bekannt, daß eine Drehung um die mittlere C-C-Bindung (Torsionswinkel  $\alpha$ ), in Richtung des cis-Konformers zu zunehmenden, sterischen Spannungen zwischen den endständigen  $\text{CH}_3$ -Gruppen führt. Aus diesem Grund weist das cis-Konformer eine geringere Stabilität auf als das trans-Konformer.

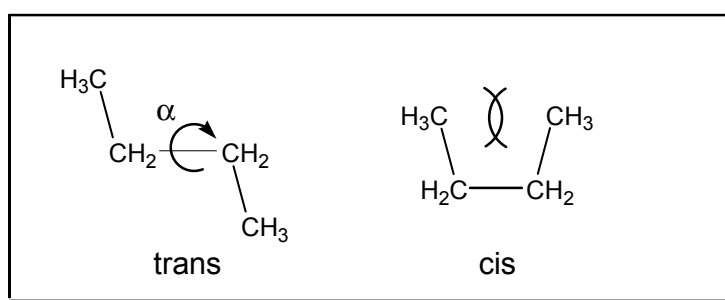


Abbildung 47 : cis- / trans-Konformere von Butan

Für eine vergleichbare Drehung in der Modellverbindung  $(-\text{CH}_2\text{CuX})_2$  ( $\text{X} = \text{OH}_2$ ) **B55** ist bei kleinen Torsionswinkels  $\tau = d(\text{CuCCCu})$  ähnliches zu erwarten (Abbildung 48). Es sollte zu einer starken Abstoßung der Cu-Zentren kommen, es sei denn, eine CuCu-Attraktion wirkt einer Abstoßung entgegen.<sup>75</sup>

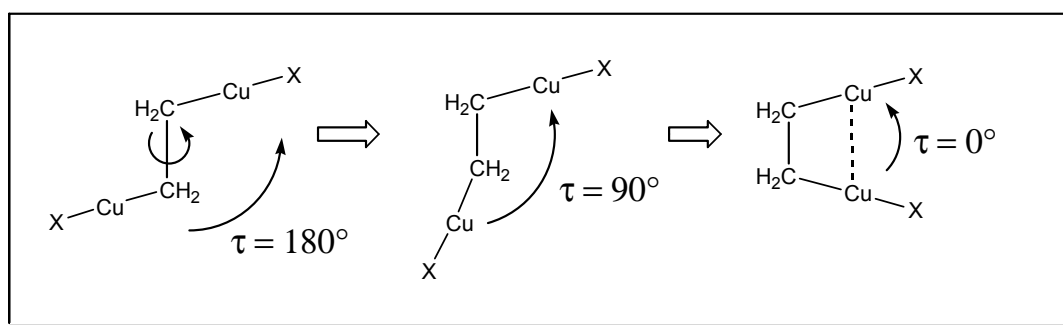


Abbildung 48 : Veränderung des Torsionswinkels  $\tau$  in  $(-\text{CH}_2\text{CuX})_2$  bei Drehung um die CC-Bindung.

<sup>75</sup> Bei kleinen  $\tau$  besteht außerdem die Möglichkeit einer Abstoßung der freien Elektronenpaare des Sauerstoffs, was eine cis-Anordnung ebenfalls energetisch benachteiligt.

Ziel der Berechnungen war es, mit verschiedenen Methoden die Anwesenheit einer CuCu-Wechselwirkung durch Berechnung der Drehung um die C<sup>1</sup>-C<sup>2</sup>-Bindung zu überprüfen. Dazu sind zum einen Berechnungen auf HF-Niveau (BS1 bzw. BS2) durchgeführt worden, zum anderen auf MP2-Niveau (BS1 bzw. BS2). Als Vergleich zum Modellsystem **B55** ist zusätzlich die Drehung von Butan (Abbildung 47) berücksichtigt worden. Ausgangspunkt war jeweils die C<sub>S</sub>-symmetrische Verbindung **B55**, deren Struktur für einen Torsionswinkel  $\tau = d(\text{CuCCCu}) = 180^\circ$  vollständig optimiert wurde (Abbildung 49).

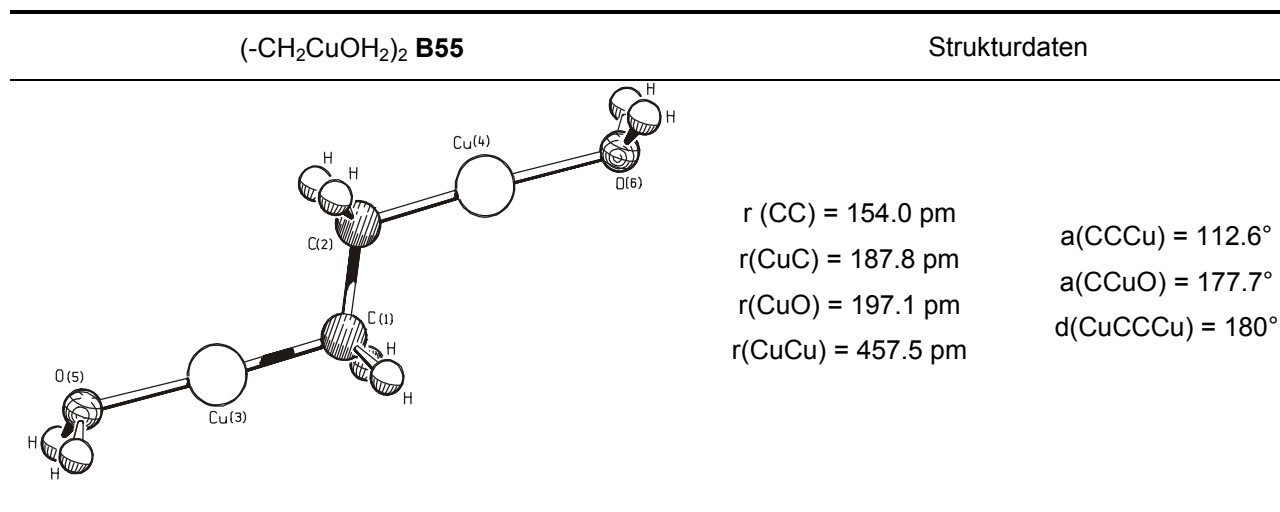


Abbildung 49 : Geometrie der optimierten trans Struktur von (-CH<sub>2</sub>CuOH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> **B55**.

Während der Torsionswinkel  $\tau$  dann in den nachfolgenden Berechnungen in 15°-Schritten verkleinert worden ist, wurden die restlichen Geometriedaten fixiert. Die erhaltenen Einzelenergien der Drehung (um den Winkel  $\tau$ ) von (-CH<sub>2</sub>CuOH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> wurden relativ ( $E_{\text{rel.}}$ ) zur trans-Anordnung  $\tau = 180^\circ$  berechnet. Im Falle von Gold-Gold-Wechselwirkungen ist von Pyykkö mehrfach darauf hingewiesen worden,<sup>[6],[117],[118],[176]</sup> daß d<sup>10</sup>d<sup>10</sup>-Attraktionen reine Korrelationseffekte sind, welche auf HF-Niveau nicht reproduziert werden. Falls dies bei Kupfer ähnlich ist, sollte bei den Berechnungen auf HF-Niveau für  $\tau = 0^\circ$  eine deutlich stärkere Abstoßung beobachtet werden, als bei entsprechenden MP2-Berechnungen. Dies wird von den Ergebnissen bestätigt. In Abbildung 50 ist der Torsionswinkel  $\tau$  gegen die relative Abstoßung ( $E_{\text{rel.}}$ ) aufgetragen. Interessant ist, daß auf HF-Niveau, unabhängig vom Basissatz BS1 oder BS2, ähnlich wie bei der Vergleichsrechnung für Butan, für  $\tau = 0^\circ$  eine maximale Abstoßung von  $\sim 7 \text{ kcal/mol}$  gegenüber der trans-Anordnung gefunden wird. Auf MP2-Niveau hingegen wird eine maximale Abstoßung im Bereich von  $\tau \sim 150^\circ$  erhalten. Außerdem wird für BS1 und BS2 ein unterschiedlicher Kurvenverlauf berechnet. Es ist zu erkennen, daß die MP2/BS2-Rechnung ab einem Winkel von  $\tau < 105^\circ$  (dies entspricht einem

CuCu-Abstand von  $r(\text{CuCu}) = 365.6 \text{ pm}$ ) einen anderen Kurvenverlauf zeigt, als die MP2/BS1-Rechnung. Für  $\tau = 0^\circ$  ( $r(\text{CuCu}) = 298.5 \text{ pm}$ ) ist die Abstoßung in der MP2/BS2-Berechnung um  $1.6 \text{ kcal/mol}$  geringer als in der MP2/BS1-Rechnung. Deutlicher noch ist der Unterschied zwischen den HF- und den MP2-Berechnungen. Auf MP2-Niveau wird für  $\tau = 0^\circ$  ( $r(\text{CuCu}) = 298.5 \text{ pm}$ ) je nach Basissatz (BS1 bzw. BS2) eine  $\sim 4 \text{ kcal/mol}$  bzw.  $\sim 5 \text{ kcal/mol}$  geringere Abstoßung erhalten. Dies spricht eindeutig für eine CuCu-Attraktion.

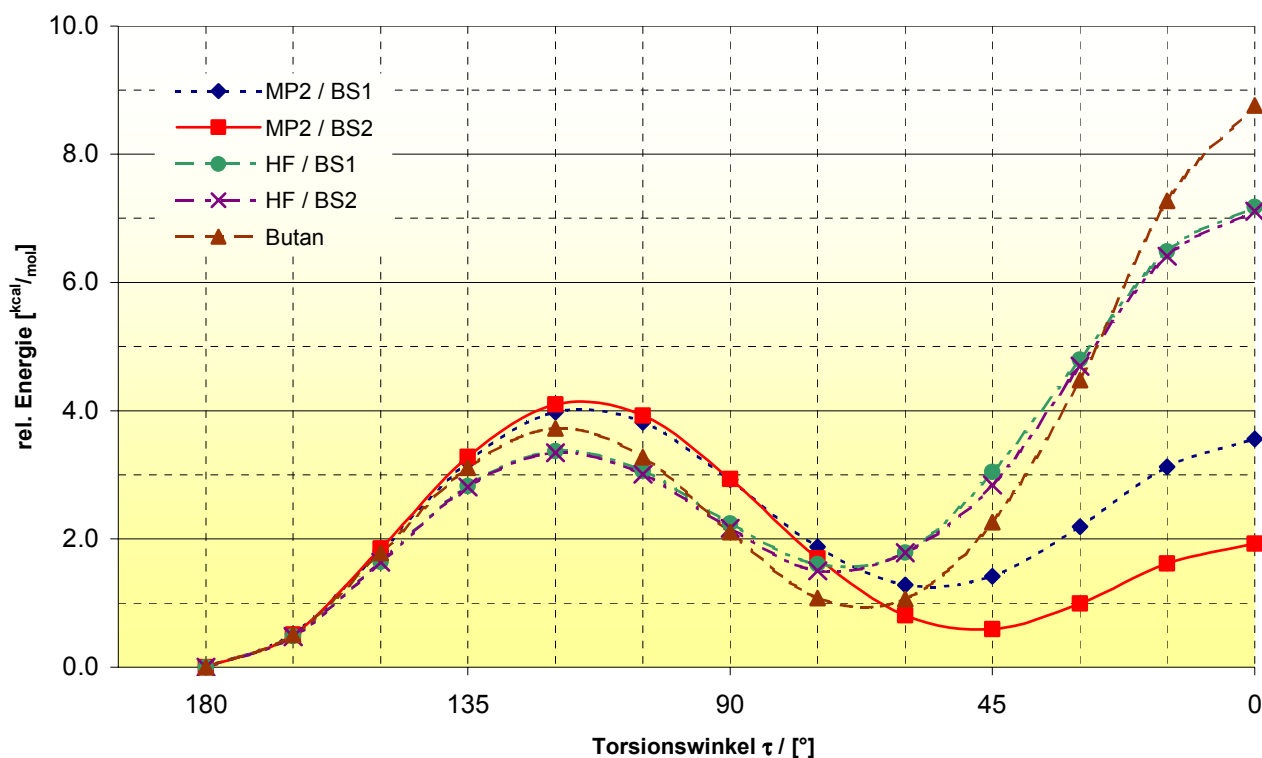


Abbildung 50 : Vergleich der CuCu-Abstoßung bei verschiedenen Methoden und Basissätzen. Die Einzelenergien sind in Tabelle 23 aufgeführt.

Bestätigt wird dies auch dadurch, daß erst bei kleinen Torsionswinkeln  $\tau$  ( $\tau < 60^\circ$ ), und damit bei kurzen CuCu-Abständen ( $r_{\text{CuCu}} < 350 \text{ pm}$ ), eine Attraktion zu beobachten ist. In Abbildung 50 wird dies an den flacheren Kurvenverläufen der MP2-Rechnungen für  $\tau < 60^\circ$  deutlich, welche die Verminderung der Abstoßung im Vergleich zu den HF-Rechnungen widerspiegeln.

Zur genaueren Untersuchung der attraktiven CuCu-Wechselwirkung sind auf MP2/BS1-Niveau zwei weitere Energiekurven für die Drehung um die C-C-Bindung berechnet worden. Zum einen wurde mit einem nicht relativistischen Pseudopotential für Cu ( $\text{ECP10MHF}$ )<sup>[135]</sup> anstelle des quasirelativistischen Pseudopotentials für Cu ( $\text{ECP10MDF}$ )<sup>[135]</sup> gerechnet (MP2 / BS1 nrel.), zum anderen ist eine Berechnung durchgeführt worden, in welcher für

jeden Torsionswinkel  $\tau$  die komplette Molekülgeometrie von **B55** nachoptimiert wurde (MP2(opt) / BS1). Die Ermittlung sterischer Einflüsse war somit möglich.

Erwartungsgemäß ist der Kurvenverlauf der MP2(opt) / BS1 Berechnung im Vergleich zur MP2 / BS1 Rechnung energetisch günstiger (Abbildung 51). Die maximalen Abweichungen der relativen Energien von MP2(opt) / BS1 und MP2 / BS1 betragen jedoch nur  $< 0.7$  kcal/mol. Dies bedeutet, daß sterische Gründe keine Rolle spielen und somit eine CuCu-Wechselwirkung einzige Ursache einer geringeren Abstoßung für  $\tau < 60^\circ$  ist.

Bemerkenswert ist auch, daß für Torsionswinkel  $\tau \geq 105^\circ$  bei der MP2(opt) / BS1-Rechnung längere CuCu-Bindungen gefunden werden, bei Torsionswinkel  $\tau < 105^\circ$  - dies entspricht einer Annäherung der Cu-Atome auf  $r(\text{CuCu}) < 370$  pm - hingegen kürzere (siehe Anhang, Tabelle 24).

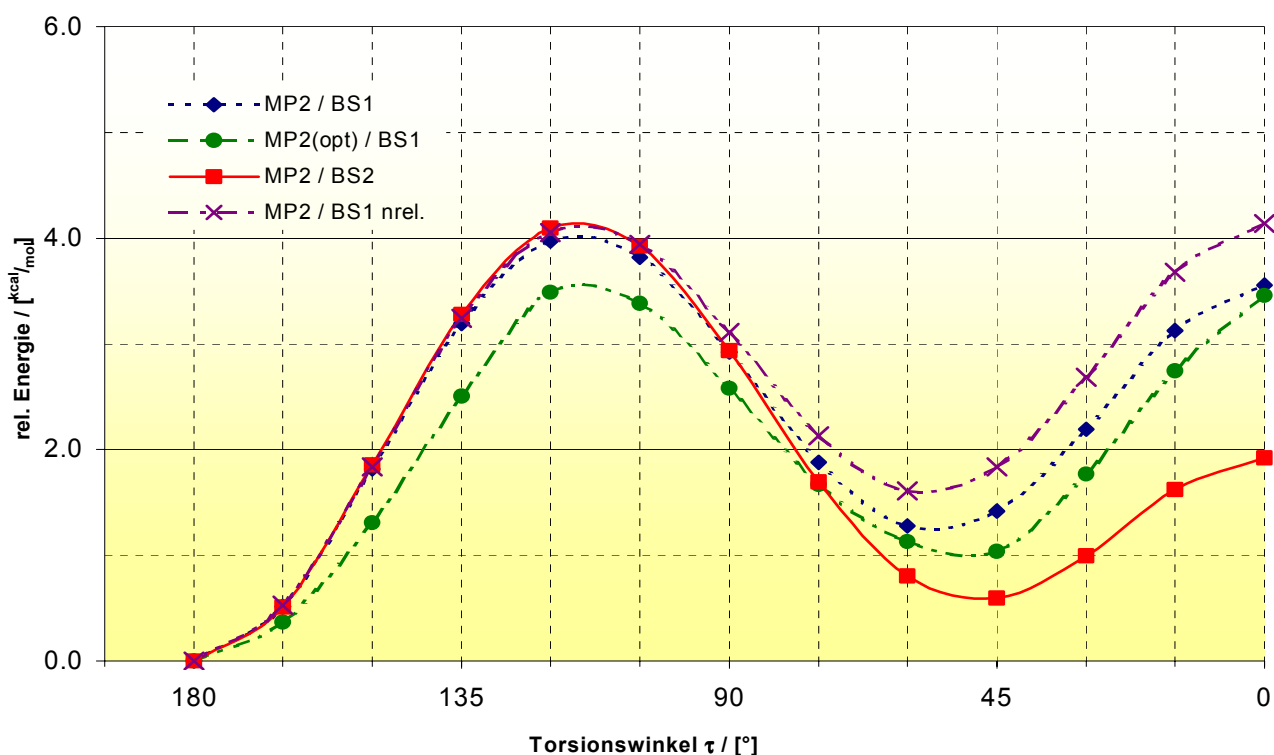


Abbildung 51 : Vergleich der CuCu-Abstoßung bei verschiedenen Methoden und Pseudopotentialen. Die Einzelenergien sind in Tabelle 24 aufgeführt.

Bei attraktiven CuCu-Wechselwirkungen sind offensichtlich in gewissem Maße auch relativistische Effekte zu berücksichtigen. Bei Verwendung der gleichen Valenzbasis an Cu finden sich bei den Berechnungen Unterschiede im Kurvenverlauf, falls ein quasi-relativistisches Pseudopotential für Cu (MP2/BS1) im Vergleich zu einem nicht relativistischen Pseudopotential (MP2/BS1 nrel.) verwendet wird.

Während bei Winkeln  $\tau > 105^\circ$  nur Abweichungen von  $< 0.1$  kcal/mol gefunden werden, sind die Abweichungen für zunehmend kleinere Winkel  $\tau$  mit bis zu 0.6 kcal/mol deutlich größer. Für  $\tau = 0^\circ$  wird bei Verwendung des nicht-relativistischen Pseudopotentials eine Abstoßung von 4.1 kcal/mol gegenüber 3.5 kcal/mol beim quasi-relativistischen ECP berechnet. Prozentual ist die Anziehung der Cu-Atome damit aufgrund von relativistischen Effekten um ~16% stärker.

### **B.7. Zusammenfassung und Ausblick**

Im Rahmen der Berechnungen zu CuCu-Wechselwirkungen in Kupfer(I)-Verbindungen konnte gezeigt werden, daß es "nichtklassische" Wechselwirkungen bei "closed-shell" konfigurierten Kupferverbindungen gibt. Ihre Stärke ist geringer als vergleichbare AuAu-Wechselwirkungen und liegt im Bereich von ca. 5 kcal/mol (s. B.6.2.2.5, B.6.4.2, B.6.4.4 und B.6.5). Zur Ermittlung der Natur der Wechselwirkungen sind nur wenige gezielte Untersuchungen durchgeführt worden. Dispersionsartige Wechselwirkungen, wie diese von Pyykkö im Falle von Gold favorisiert werden,<sup>[5]</sup> sind auch im Falle von Kupfer wahrscheinlich. Durch Variation der Ligandensphäre am Kupferzentrum kann die Stärke der CuCu-Wechselwirkung beeinflusst werden (s. B.6.4.2, B.6.4.4). Ein eindeutiger Zusammenhang zwischen der Natur des Liganden und der Wechselwirkung konnte nicht gefunden werden, doch scheinen Liganden mit  $\sigma$ -Donor- und  $\pi$ -Akzeptorfähigkeit die Wechselwirkung der Cu-Atome zu erhöhen und kürzere CuCu-Abstände zu ermöglichen. Eine Verkürzung des CuCu-Abstandes wird auch für Strukturen mit nicht vollständig linearen, monomeren Baueinheiten gefunden (s. B.6.4.1), was in Übereinstimmung mit einer Vielzahl von Kristallstrukturen, wie z.B. **B1**, ist. Ebenfalls in Analogie zu bekannten Kristallstrukturen, z.B. **B1**, wird in Berechnungen eine nicht vollständig rechtwinklige Anordnung der monomeren Baueinheiten zueinander als energetisch günstig gefunden (s. B.6.4.2.2), was auf eine Richtungsabhängigkeit der Wechselwirkung hindeutet (s. B.6.2.2.5). Relativistische Effekte tragen den Berechnungen zu Folge in einer Größenordnung von ca. 15 % zu CuCu-Wechselwirkungen bei. Sie spielen damit erwartungsgemäß keine so bedeutende Rolle wie bei Gold, dennoch sollten sie in genauen Berechnungen (beispielsweise durch Verwendung quasirelativistischer ECPs) nicht vernachlässigt werden (vgl. B.6.5).

Die Arbeiten zur Aggregation von Methylkupfer haben ergeben, daß eine Aggregation energetisch stark begünstigt ist. Die Aggregation ist den Berechnungen zur Folge jedoch nicht nur aufgrund der Überbrückung durch Methylgruppen zu erklären (s. B.6.2.2). CuCu-Wechselwirkungen haben somit ein Einfluß auf die bevorzugte Bildung der häufig in Kristallstrukturen gefundenen, annähernd planaren, tetrameren Kupferorganyle. In diesem Zusammenhang ist eine genauere Untersuchung der einzelnen Energiebeiträge unter Verwendung hochkorrelierter Methoden wünschenswert. Zwischen den relativen Stabilisierungsenergien auf MP2-Niveau im Vergleich zu DFT-Berechnungen wurde eine deutliche Diskrepanz gefunden (vgl. B.6.2.2.1), welche ein Hinweis auf eine CuCu-Attraktion aufgrund von Dispersionswechselwirkungen sein kann.

Als ebenfalls notwendig wird die Verbesserung der momentan zur Verfügung stehenden Pseudopotentiale und entsprechenden Valenzbasissätze für Kupfer erachtet, da insbesondere bei den Berechnungen der dimeren Verbindungen  $(\text{H}_3\text{CCu-X})_2$  [B46]<sub>2</sub> große Basissatzfehler (BSSE) erhalten wurden (s. B.6.4.2.1). Angesichts der schwachen Wechselwirkungen zwischen den geschlossenschaligen Kupferverbindungen kann dies zu beträchtlichen Verfälschungen der Ergebnisse führen, da die Basissatzfehler im Bereich der Wechselwirkungsenergien liegen.

Was experimentelle Arbeiten anbelangt, so wäre es interessant, inwieweit es möglich ist, CuCu-Kraftkonstanten und CuCu-Bindungsabstände zu bestimmen, welche dann einen Vergleich zu den theoretisch bestimmten Hershbach-Laurie-Parametern ermöglichen (s. B.6.4.5).

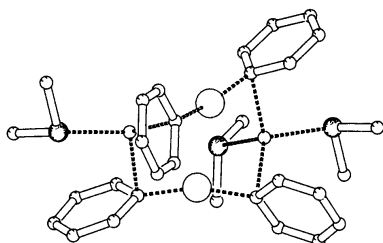
Abschließend kann man sagen, daß es sich bei den Berechnungen der CuCu-Wechselwirkungen in vielen Fällen als problematisch erwiesen hat, daß der Einfluß der homoatomaren Wechselwirkungen demjenigen von klassischen Bindungen nachgeordnet werden muß. Eine "klassische" Bindung ist daher gegenüber den homoatomaren Wechselwirkungen immer dominant, was die Erfassung einer "reinen" CuCu-Wechselwirkung erschwert. Trotz vieler unterschiedlicher Ansätze zur Erklärung der "nichtklassischen" Metall-Metall-Wechselwirkungen wird von den meisten Autoren davon ausgegangen, daß Voraussetzung für eine Bindung zwischen homoatomaren Atomen ein Grundzustand mit niedrig liegenden angeregten Zuständen ist. Für Kupfer bedeutet dies, daß bedingt durch den geringen Abstand zu den ersten angeregten Zuständen der "abgeschlossenen"  $d^{10}$ -Schale der "Rumpfcharakter" genommen und die Kugelsymmetrie gestört wird. Die jeweiligen Liganden sowie die Molekülgeometrie scheinen hierauf einen Einfluß auszuüben, wodurch die Art der Wechselwirkung zwischen den Metallatomen mitbestimmt wird.



## B.8. Anhang

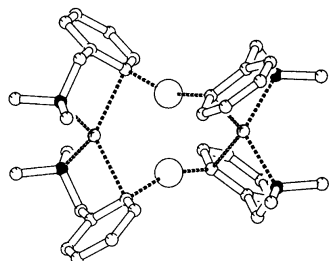
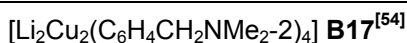
## B.8.1. Kristallstrukturen von Organokupfer-Verbindungen

## Dimere



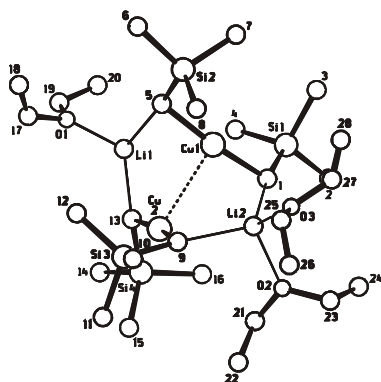
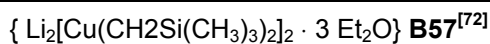
## Strukturdaten

$r(\text{CuC}) = 193.4\text{-}194.0 \text{ pm}$
$r(\text{LiC}) = 226.7\text{-}230.2 \text{ pm}$
$r(\text{LiS}) = 252.4\text{-}255.2 \text{ pm}$
$r(\text{CuCu}) = 286.9 \text{ pm}$
$a(\text{CCuC}) = 162.2 / 163.5^\circ$
$a(\text{CuCLi}) = 79.6 - 84.8^\circ$
$d(\text{CCuCu}) = 61.4 - 62.8^\circ / 111.5 - 124.3^\circ$



## Strukturdaten

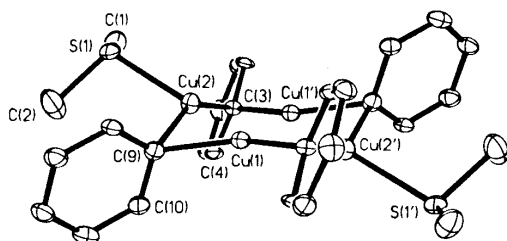
$r(\text{CuC}) = 193.6 / 194.8 \text{ pm}$
$r(\text{LiC}) = 273.4 / 239.6 \text{ pm}$
$r(\text{LiN}) = 212.3 / 213.9 \text{ pm}$
$r(\text{CuCu}) = 266.6 \text{ pm}$
$a(\text{CCuC}) = 157.1^\circ$
$d(\text{CCuCu}) = 87.0 - 93.5^\circ$



## Strukturdaten

$(\text{Li}^1\text{C}^5) = 219.9 \text{ pm}$
$r(\text{Li}^1\text{C}^{13}) = 226.4 \text{ pm}$
$r(\text{Li}^2\text{C}^1) = 230.4 \text{ pm}$
$r(\text{Li}^2\text{C}^9) = 232.1 \text{ pm}$
$r(\text{Cu}^1\text{Cu}^2) = 283.8 \text{ pm}$
$a(\text{C}^1\text{Cu}^1\text{C}^5) = 172.9^\circ$
$a(\text{C}^9\text{Cu}^2\text{C}^{13}) = 171.3^\circ$
$d(\text{C}^1\text{Cu}^1\text{Cu}^2\text{C}^9) = 93.7^\circ$

## Tetramere

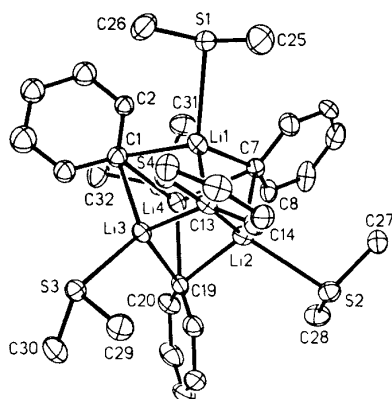


## Strukturdaten

$r(\text{CuC}) = 199.7\text{-}207.0 \text{ pm}$
$r(\text{CuS}) = 238.3 \text{ pm}$
$r(\text{CuCu})_{\text{across}} = 271.7 / 410.1 \text{ pm}$
$r(\text{CuCu})_{\text{bridge}} = 244.4\text{-}247.5 \text{ pm}$
$a(\text{CCuC}) = 144.3 / 146.0^\circ$
$a(\text{CuCCu}) = 74.9^\circ$
$a(\text{CuCuCu}) = 67.0 / 113.0^\circ$

$[\text{Li}_4\text{Ph}_4(\text{SMe}_2)_4]$  **B15**<sup>[23]</sup>

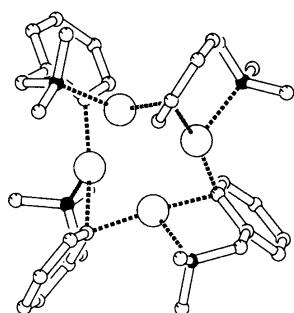
## Strukturdaten



$r(\text{SLi}) = 257.6\text{-}263.5$  pm  
 $r(\text{LiC}) = 223.6\text{-}230.8$  pm  
 $a(\text{SLiC}) = 109.5 / 117.6^\circ$   
 $a(\text{LiCLi}) = 67.5\text{-}70.1^\circ$   
 $a(\text{CLiC}) = 105.5\text{-}109.0^\circ$   
 $a(\text{SLiC}) = 107.3^\circ$   
 $a(\text{LiCC}) = 134.1^\circ$

 $[\text{Cu}_4(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2)_4]$  **B16**<sup>[53]</sup>

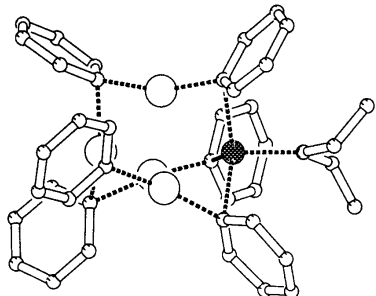
## Strukturdaten



$r(\text{CuC}) = 197\text{-}216$  pm  
 $r(\text{CuN}) = 219 / 224$  pm  
 $r(\text{CuCu}) = 238.9 / 237.7$  pm  
 $r(\text{CuCu}) = 307.5 / 339.3$  pm  
 $a(\text{CuCCu}) = 70.7 / 71.4^\circ$

 $[\text{MgCu}_4\text{Ph}_6(\text{OEt}_2)]$  **B56**<sup>[52]a</sup>

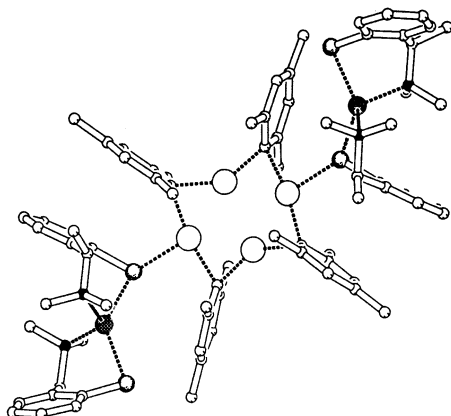
## Strukturdaten



$r(\text{Cu}_{\text{ax}}\text{Cu}_{\text{av}}) = 209$  pm  
 $r(\text{Cu}_{\text{eq}}\text{Cu}_{\text{av}}) = 195$  pm  
 $r(\text{Cu}_{\text{eq}}\text{Cu}_{\text{eq.av}}) = 301.9$  pm  
 $r(\text{Cu}_{\text{eq}}\text{Cu}_{\text{eq.av}}) = 242.7$  pm  
 $a(\text{CCu}_{\text{eq}}\text{Cu}_{\text{av}}) = 160.9^\circ$   
 $a(\text{CCu}_{\text{ax}}\text{Cu}_{\text{av}}) = 119.7^\circ$   
 $a(\text{CMgCu}_{\text{av}}) = 117.1^\circ$

 $[\text{Cu}_4(\text{Mes})_4][\text{Mg}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{Me})\text{NMe}_2)_2]$  **B57**<sup>[52]b</sup>

## Strukturdaten



$r(\text{CuC}) = 198.1\text{-}206.4$  pm  
 $r(\text{CuS}) = 238.9$  pm  
 $r(\text{MgS})_{\text{bridge}} = 242.7$  pm  
 $r(\text{CuCu}) = 243.1 / 246.4$  pm  
 $r(\text{CuCu}) = 270.0 / 407.9$  pm  
 $a(\text{CCuC}) = 142.8 / 168.1^\circ$   
 $a(\text{CuCCu}) = 73.4 / 75.0^\circ$   
 $a(\text{MgSCu}) = 136.4^\circ$

## B.8.2. Zusätzliche Tabellen, Abbildungen und Gleichungen

zu Kapitel : B.6.3.1

X	BS3			BS4		
	BDE	r(CuC)	r(CuX)	BDE	r(CuC)	r(CuX)
F <sup>-</sup>	115.6	188.3	180.2	79.8	-	-
OH <sup>-</sup>	121.7	189.1	182.1	85.6	189.1	182.8
NH <sub>2</sub> <sup>-</sup>	116.4	190.2	185.2	90.0	190.1	185.0
CH <sub>3</sub> <sup>-</sup>	101.8	191.8	191.8	92.0	192.0	192.0
Cl <sup>-</sup>	67.5	189.2	215.7	-	-	-
SH <sup>-</sup>	75.3	190.2	217.1	-	-	-
PH <sub>2</sub> <sup>-</sup>	76.4	191.6	222.0	-	-	-
SiH <sub>3</sub> <sup>-</sup>	68.2	192.8	227.5	73.2	-	-
Br <sup>-</sup>	51.3	189.2	228.8	-	-	-
I <sup>-</sup>	44.8	189.6	249.3	-	-	-
CN <sup>-</sup>	82.6	190.9	185.8	-	-	-

Tabelle 19 : Berechnungen (MP2/BS3 bzw. MP2/BS4) an **B47**; BDE (ZPE korrigiert)  $\Delta E_D(\text{CuX})$  [kcal/mol] für eine Spaltung von **B47** in **B4** und X<sup>-</sup>. CuC- und CuX-Bindungslängen in [pm].

X	$\rho(\text{Cu})$	$\rho(\text{CH}_3)$	$\rho(\text{X})$
F <sup>-</sup>	0.57	-0.70	-0.87
OH <sup>-</sup>	0.54	-0.70	-0.83
NH <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0.51	-0.71	-0.80
CH <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.45	-0.73	-0.73
Cl <sup>-</sup>	0.49	-0.69	-0.81
SH <sup>-</sup>	0.46	-0.70	-0.76
PH <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0.41	-0.71	-0.57
SiH <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.36	-0.73	-0.64
Br <sup>-</sup>	0.47	-0.68	-0.79
I <sup>-</sup>	0.45	-0.68	-0.77
CN <sup>-</sup>	0.50	-0.70	-0.80

Tabelle 20 : NPA-Partialladungen in [H<sub>3</sub>CCuX]<sup>-</sup> **B47** berechnet mit MP2/BS1.

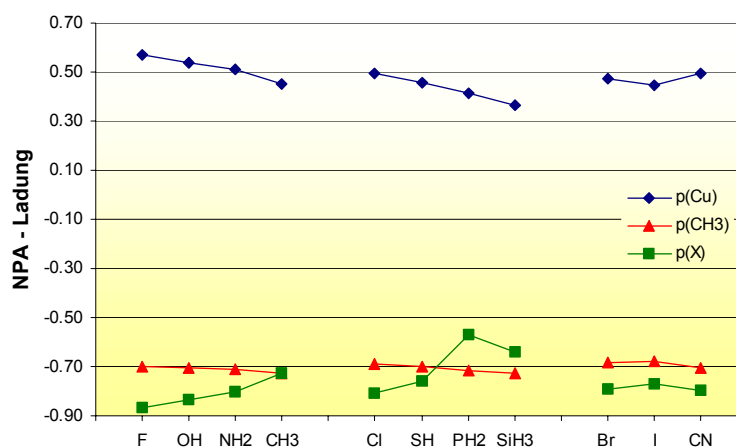


Abbildung 52 : Graphische Darstellung der berechneten NPA-Ladungen (MP2/BS1) in **B47**.

zu Kapitel : B.6.3.2

X	BS2			BS3		
	BDE	r(CuC)	r(CuX)	BDE	r(CuC)	r(CuX)
OH <sub>2</sub> <sup>†</sup>	26.0	185.3	193.4	27.7	185.8	196.8
NH <sub>3</sub> <sup>*</sup>	39.8	186.5	191.2	37.6	186.8	194.0
SH <sub>2</sub> <sup>†</sup>	32.6	187.0	214.3	23.6	187.5	221.7
PH <sub>3</sub> <sup>*</sup>	38.4	188.3	213.0	28.9	188.9	216.8
N <sub>2</sub> <sup>*</sup>	22.6	187.1	179.4	20.0	187.2	182.8
CNH <sup>*</sup>	26.1	188.9	178.1	15.1	189.1	179.8
CO <sup>*</sup>	38.1	188.8	175.8	34.4	188.9	177.6
CH <sub>2</sub> <sup>§</sup>	52.6	187.4	172.5	-	-	-
CNLi <sup>*</sup>	55.2	189.2	180.4	52.6	189.6	182.4
CS <sup>*</sup>	56.4	189.5	172.7	50.6	189.7	173.7

Tabelle 21 : Berechnungen (MP2/BS2 bzw. BS3) an **B46**; Bindungsdissoziationsenergien in [kcal/mol] für eine Spaltung in CuCH<sub>3</sub> und X; Bindungslängen r(CuC) und r(CuX) in [pm].  
<sup>†</sup> C<sub>s</sub> - symmetrisch, \* C<sub>3v</sub> - symmetrisch, § **B46**-CH<sub>2</sub> C<sub>s</sub>-symmetrisch aber nicht linear (a(CCuC) = 145.6 °), die BDE wurden ausgehen vom Triplettzustand berechnet.

zu Kapitel B.6.4.2.2

Winkel $\tau$ / [°]	BS1		BS2	
	r <sub>CuCu</sub> / [pm]	$\Delta E$ / [kcal/mol]	r <sub>CuCu</sub>	$\Delta E$ / [kcal/mol]
50	309.8	-0.16	292.1	1.37
60	297.0	-0.35	276.5	0.56
70	288.8	-0.42	266.4	0.02
80	285.2	-0.29	261.2	-0.16
90	285.2	0.00	261.1	0.00
100	290.7	0.45	265.1	0.54
110	303.0	1.06	276.4	1.52
120	322.8	1.75	297.2	2.79
130	345.2	2.32	323.2	3.91

Tabelle 22 : Änderungen der CuCu-Abstände [pm] sowie der Energien [kcal/mol] (relativ zur  $\tau = 90^\circ$  Anordnung) bei Veränderung der Torsionswinkels  $\tau$  (vgl. Abbildung 44).

## zu Kapitel B.6.4.3

Die in Gleichung 4 dargestellten Beiträge können detailliert wie folgt beschrieben werden :

$\Delta E(\text{short})$ : Die Nahbereichswechselwirkung (Pauli-Repulsion) tritt vornehmlich bei kurzen Abständen aufgrund sich durchdringender Elektronenwolken auf.

$\Delta E(\text{elect})$ : Die elektrostatische Wechselwirkung, ist durch statische Ladungsunterschiede innerhalb der Moleküle zu erklären.

$$\Delta E(\text{elect.}) = \frac{3\theta^{(A)}\theta^{(B)}}{4R^5}(1 + 2\cos^2\phi) + \frac{\mu^{(A)}\mu^{(B)}}{R^3}\cos\phi \Rightarrow \Delta E(\text{elect.}) \propto \frac{1}{R^3}$$

Gleichung 8 : Elektrostatische Wechselwirkungen

$\Delta E(\text{ind})$ : Die induzierte Wechselwirkung; induzierte Momente wechselwirken mit statischen Polarisierbarkeiten bzw. Ladungsunterschieden.

$$\Delta E(\text{ind.}) = -\frac{1}{2} \sum_A \left[ \frac{\alpha^{(B)}\mu^{(A)2}}{R^6} + \frac{1(\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp})^{(B)}}{3R^6} \mu^{(A)2} (3\cos 2\phi - 1) \right] \Rightarrow \Delta E(\text{ind.}) \propto -\frac{1}{R^6}$$

Gleichung 9 : Induzierte Wechselwirkungen

$\Delta E(\text{disp})$ : Die Dispersions-Wechselwirkung tritt zwischen zeit- bzw. frequenzabhängigen Polarisierbarkeiten auf.

$$\Delta E(\text{disp.}) = \frac{1IP_1}{4R^6} \left( \alpha^2 - \frac{1}{3}\alpha(\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}) \right) \Rightarrow \Delta E(\text{disp.}) \propto -\frac{C^6}{R^6}$$

Gleichung 10 : Dispersions-Wechselwirkungen

zu Kapitel : B.6.5

$\tau$ / [°]	r(CuCu) / pm	MP2 / BS1	MP2 / BS2	HF(MP2) / BS1	r(CuCu) / pm	HF / BS1*	HF / BS2*
180	457.5	0.0	0.0	0.0	479.8	0.0	0.0
165	455.3	0.5	0.5	0.5	477.5	0.5	0.5
150	448.7	1.8	1.9	1.5	470.5	1.6	1.6
135	437.9	3.2	3.3	2.4	459.4	2.8	2.8
120	423.4	4.0	4.1	2.8	444.3	3.4	3.3
105	405.9	3.8	3.9	2.4	426.1	3.1	3.0
90	386.3	2.9	2.9	1.6	405.6	2.2	2.2
75	365.6	1.9	1.7	1.0	384.1	1.6	1.5
60	345.2	1.3	0.8	1.2	362.9	1.8	1.8
45	326.6	1.4	0.6	2.4	343.6	3.0	2.8
30	311.7	2.2	1.0	4.3	328.0	4.8	4.7
15	301.9	3.1	1.6	6.1	317.9	6.5	6.4
0	298.5	3.6	1.9	6.8	314.3	7.2	7.1

Tabelle 23 : Relative Einzelenergien [kcal/mol] der verschiedenen Berechnungen gegenüber einer auf MP2-Niveau optimierten trans-Anordnung von  $(-\text{CH}_2\text{CuX})_2$  (vgl. Abbildung 49). \*Relative Einzelenergien [kcal/mol] gegenüber einer auf HF-Niveau optimierten trans-Anordnung. CuCu-Abstände [pm] sind für die jeweilig Anordnung gegeben (Auftragung der Daten vgl. Abbildung 50).

zu Kapitel : B.6.5

$\alpha$ [°]	r(CuCu) / pm	MP2 / BS1	MP2 / BS1 nrel.	MP2 / BS2	r(CuCu) / pm *	MP2(opt) / BS1 *
180	457.5	0.0	0.0	0.0	457.5	0.0
165	455.3	0.5	0.5	0.5	455.9	0.4
150	448.7	1.8	1.8	1.9	451.6	1.3
135	437.9	3.2	3.2	3.3	444.7	2.5
120	423.4	4.0	4.1	4.1	429.6	3.5
105	405.9	3.8	3.9	3.9	406.7	3.4
90	386.3	2.9	3.1	2.9	390.6	2.6
75	365.6	1.9	2.1	1.7	364.3	1.7
60	345.2	1.3	1.6	0.8	343.9	1.1
45	326.6	1.4	1.8	0.6	320.2	1.0
30	311.7	2.2	2.7	1.0	308.4	1.8
15	301.9	3.1	3.7	1.6	297.8	2.7
0	298.5	3.6	4.1	1.9	295.0	3.5

Tabelle 24 : Relative Einzelenergien [kcal/mol] der verschiedenen Berechnungen gegenüber einer auf MP2-Niveau optimierten trans-Anordnung von  $(-\text{CH}_2\text{CuX})_2$  (vgl. Abbildung 49). CuCu-Abstände [pm] sind für die jeweilig Anordnung gegeben (Auftragung der Daten vgl. Abbildung 51).

\* Im Falle von MP2(opt) / BS1 wurde die Molekülgeometrie bis auf den Torsionswinkel  $\tau$  vollständig optimiert. Dadurch ergeben sich geänderte CuCu-Abstände.

**B.9. Literatur**

- [<sup>1</sup>] G. Boche, F. Bosold, M. Marsch, K. Harms, *Angew. Chem.*, **1998**, *110*, 1779 - 1781; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1998**, *37*, 1684 - 1686.
- [<sup>2</sup>] G. v. Koten, S. L. James, J. T. B. H. Jastrzebski, "*Comprehensiv Organometallic Chem. II*", Vol. 3, (Ed. E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson), Pergamon/Elsevier: Oxford, **1995**, 57 - 133.
- [<sup>3</sup>] DFG-Studie, Ed. B. Krebs, "*Unkonventionelle Wechselwirkungen in der Chemie der metallischen Elemente*", VCH: Weinheim, **1992**.
- [<sup>4</sup>] H. Schmidbaur, *Chem. Soc. Rev.*, **1995**, 394 - 400.
- [<sup>5</sup>] a) P. Pyykkö, N. Runeberg, F. Mendizabal, *Chem. Eur. J.*, **1997**, *3*, 1451 - 1457;  
b) P. Pyykkö, N. Runeberg, F. Mendizabal, *Chem. Eur. J.*, **1997**, *3*, 1458 - 1465.
- [<sup>6</sup>] P. Pyykkö, *Chem. Rev.*, **1997**, *97*, 597 - 636.
- [<sup>7</sup>] a) G. H. Posner, "*An Introduction to Synthesis Using Organocopper Reagents*", Wiley: New York, **1980**.  
b) G. H. Posner, *Pure Appl. Chem.*, **1978**, *50*, 709 - 716;  
c) G. H. Posner, *Synthesis*, **1972**, 63 - 80;  
d) G. H. Posner, *Synthesis*, **1987**, 325;  
e) G. H. Posner, *Tetrahedron*, **1984**, *40*, 5005.
- [<sup>8</sup>] M. Reich, *Compt. Rend. Acad. Sci. Paris*, **1928**, *177*, 322 - 324.
- [<sup>9</sup>] a) H. Gilman, F. Schulze, *J. Am. Chem. Soc.*, **1925**, *47*, 2002 - 2005;  
b) H. Gilman, J. M. Straley, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, **1936**, *55*, 821-34.
- [<sup>10</sup>] H. Gilman, R. G. Jones, L. A. Woods, *J. Org. Chem.*, **1952**, *17*, 1630-1634.
- [<sup>11</sup>] a) H. O. House, J. S. Filippo, G. M. Whitesides, W. F. Fisher, R. W. Bashe, *J. Am. Chem. Soc.*, **1969**, *91*, 4871 - 4882;  
b) H. O. House, M. J. Umen, *J. Org. Chem.*, **1973**, *38*, 3893 - 3901;
- [<sup>12</sup>] a) E. J. Corey, G. H. Posner, *J. Am. Chem. Soc.*, **1967**, *89*, 3911 - 3912;  
b) E. J. Corey, G. H. Posner, *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, *90*, 5615 - 5616.
- [<sup>13</sup>] M. S. Kharasch, P. O. Toney, *J. Am. Chem. Soc.*, **1941**, *63*, 2308 - 2315.
- [<sup>14</sup>] E. J. Corey, J. A. Katzenellenbogen, N. W. Gilman, S. A. Roman, *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, *90*, 5618 - 5620.
- [<sup>15</sup>] a) G. Costa, G. Pellizer, F. Rubessa, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1964**, *26*, 961 - 964;  
b) G. Costa, A. Camus, L. Gatti, N. Marsich, *J. Organomet. Chem.*, **1966**, *5*, 568 - 572;  
c) G. Costa, A. Camus, N. Marsich, L. Gatti, *J. Organomet. Chem.*, **1967**, *8*, 339 - 346;  
d) E. L. Muetterties, C. W. Alegranti, *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, *94*, 6386 - 6391;  
e) A. Camus, N. Marsich, G. Nardin, L. Randaccio, *J. Organomet. Chem.*, **1973**, *60*, C39 - 42;  
f) T. Ikariya, A. Yamamoto, *J. Organomet. Chem.*, **1974**, *72*, 145 - 151;  
g) A. Miyashita, A. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **1977**, 1102 - 1108;

- h) A. Miyashita, T. Yamamoto, A. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **1977**, 1109 - 1117;
- i) L. M. Venanzi, *Pure & Appl. Chem.*, **1980**, 52, 1117 - 1129;
- j) A. Camus, N. Marsich, G. Pellizer, *J. Organomet. Chem.*, **1983**, 259, 367 - 377;
- k) H. Werner, H. Otto, T. Ngo-Khac, C. Burschka, *J. Organomet. Chem.*, **1984**, 262, 123 - 136;
- l) H. Malmberg, M. Nilsson, *Tetrahedron*, **1986**, 42, 3981 - 3986;
- m) A. H. Cowley, T. M. Elkins, R. A. Jones, C. M. Nunn, *Angew. Chem.*, **1988**, 100, 1396 - 1397; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1988**, 27, 1349 - 1350.
- n) P. S. Coan, K. Folting, J. C. Huffman, K. G. Caulton, *Organometallics*, **1989**, 8, 2724 - 2728.
- [16] M. John, *Diplomarbeit*, Marburg, **1999**
- [17] a) B. H. Lipshutz, J. A. Kozlowski, D. A. Parker, S. L. Nguyen, K. E. McCarthy, *J. Organomet. Chem.*, **1985**, 285, 437 - 447;  
 b) S. H. Bertz, M. Eriksson, G. Miao, J. P. Snyder, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 10906 - 10907.
- [18] G. H. Posner, C. E. Whitten, J. J. Sterling, *J. Am. Chem. Soc.*, **1973**, 95, 7788 - 7800.
- [19] G. H. Posner, D. J. Brunelle, L. Sinoway, *Synthesis*, **1974**, 662 - 663.
- [20] J. P. Gorlier, L. Hamon, J. Levisalles, J. Wagnon, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1973**, 88.
- [21] B. H. Lipshutz, R. S. Wilhelm, D. M. Floyd, *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, 103, 7672 - 7674.
- [22] T. L. Macdonald, W. C. Still, *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, 97, 5280.
- [23] M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 8008 - 8014.
- [24] a) G. H. Posner, *Org. React.*, **1972**, 19, 1 - 113;  
 b) G. H. Posner, *Org. React.*, **1975**, 22, 235 - 400.
- [25] E. J. Corey, G. H. Posner, *J. Am. Chem. Soc.*, **1967**, 89, 3911 - 3912.
- [26] a) G. M. Whitesides, W. F. Fischer, J. SanFilippo, R. W. Bashe, H. O. House, *J. Am. Chem. Soc.*, **1969**, 91, 4871 - 4882.  
 b) C. R. Johnson, G. A. Dutra, *J. Am. Chem. Soc.*, **1973**, 95, 7777 - 7782.
- [27] C. R. Johnson, G. A. Dutra, *J. Am. Chem. Soc.*, **1973**, 95, 7783 - 7788.
- [28] S. H. Bertz, G. Dabbagh, A. M. Mjuscce, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 631 - 636.
- [29] Y. Kondo, T. Matsudaira, J. Sato, N. Murata, T. Sakamoto, *Angew. Chem.*, **1996**, 108, 818 - 820.
- [30] E. Nakamura, S. Mori, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 8273 - 8274.
- [31] E. Nakamura, S. Mori, K. Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 4900 - 4910.
- [32] a) H. O. House, W. L. Respass, G. M. Whitesides, *J. Org. Chem.*, **1966**, 31, 3128 - 3141  
 b) H. O. House, W. F. Fischer, *J. Org. Chem.*, **1968**, 33, 949 - 956.
- [33] R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1963**, 85, 3533 - 3539.
- [34] J. M. Lefour, A. Loupy, *Tetrahedron*, **1978**, 34, 12631 - 12644.



- [35] a) C. Ouannes, G. Dressaire, Y. Langlois, *Tetrahedron Lett.*, **1977**, *10*, 815 - 818;  
b) S. H. Bertz, C. P. Gibson, G. Dabbagh, *Organometallics*, **1988**, *7*, 227 - 232.
- [36] a) E. J. Corey, N. W. Boaz, *Tetrahedron Lett.*, **1985**, *26*, 6015 - 6018;  
b) C. Ullenius, B. Christenson, *Pure Appl. Chem.*, **1988**, *60*, 57 - 64.
- [37] a) S. H. Bertz, R. A. J. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, *111*, 8276 - 8277;  
b) A. S. Vellekoop, R. A. J. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, 2902 - 2913;  
c) K. Nilsson, C. Ullenius, N. Krause, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 4194 - 4195;  
d) N. Krause, R. Wagner, A. Gerold, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, 381 - 382.
- [38] T. M. Barnhart, H. Huang, J. E. Penner-Hahn, *J. Org. Chem.*, **1995**, *60*, 4310 - 4311.
- [39] a) R. G. Salomon, J. K. Kochi, *J. Organomet. Chem.*, **1972**, *43*, C7 - 10;  
b) R. G. Salomon, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.*, **1973**, *95*, 1889 - 1897;  
c) R. G. Salomon, J. K. Kochi, *J. Organomet. Chem.*, **1974**, *64*, 135 - 143.
- [40] S. R. Krauss, S. G. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, *103*, 141 - 148.
- [41] a) A. E. Dorigo, J. Wanner, P. v. R. Schleyer, *Angew. Chem.*, **1995**, *107*, 492 - 494; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1995**, *34*, 476 - 478.  
b) J. P. Snyder, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 11025 - 11026.
- [42] a) E. J. Corey, N. W. Boaz, *Tetrahedron Lett.*, **1985**, *26*, 6019 - 6022;  
b) B. H. Lipshutz, S. H. Dimcock, B. James, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 9283 - 9284;  
c) S. H. Bertz, G. Miao, B. E. Rossiter, J.P. Snyder, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 11023 - 11024.
- [43] M. Eriksson, A. Johansson, M. Nilsson, T. Olsson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 10904 - 10905.
- [44] B. H. Lipshutz, R. S. Wilhelm, J. A. Kozlowski, *J. Org. Chem.*, **1984**, *49*, 3938 - 3942.
- [45] S. H. Bertz, G. Miao, M. Eriksson, *Chem. Commun.*, **1996**, 815 - 816.
- [46] G. Hallnemo, C. Ullenius, *Tetrahedron*, **1983**, *39*, 1621 - 1625.
- [47] R. G. Pearson, C. D. Gregory, *J. Am. Chem. Soc.*, **1976**, *98*, 4098 - 4104.
- [48] a) M. van Klaveren, F. Lambert, D. J. F. M. Eijkelkamp, D. M. Grove, G. v. Koten, *Tetrahedron Lett.*, **1994**, *35*, 6135 - 6178;  
b) N. Seewald, K.D. Hiller, B. Helmreich, *Liebigs Ann.*, **1995**, 925 - 928;  
c) M. Kanai, K. Tamioka, *Tetrahedron Lett.*, **1995**, *36*, 4275 - 4278;  
d) Y. Nakagawa, M. Kanai, Y. Nagaoka, K. Tamioka, *Tetrahedron Lett.*, **1996**, *37*, 7805 - 7808;  
e) A. H. M. de Vries, A. Meetsma, B. L. Feringa, *Angew. Chem.*, **1996**, *108*, 2526 - 2528; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1996**, *35*, 2374 - 2376;  
f) A.K.H. Knöbel, I.H. Escher, A. Pfaltz, *Synlett*, **1997**, 1429 - 1431;  
g) N. Krause, A. Gerold, *Angew. Chem.*, **1997**, *109*, 195 - 213; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1997**, *36*, 186 - 204.  
h) N. Krause, *Angew. Chem.*, **1998**, *110*, 295 - 297; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1998**, *37*, 283 - 285;

- i) B. L. Feringa, M. Pineschi, L. A. Arnold, R. Imbos, A. H. M. de Vries, *Angew. Chem.*, **1997**, *109*, 2733 - 2736; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1997**, *36*, 2620 - 2623.
- [49] a) B. H. Lipshutz, *Acc. Chem. Res.*, **1997**, *30*, 277 - 282;  
 b) B. H. Lipshutz, J. A. Sclafani, T. Takanami, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 4021 - 4022;  
 c) G. Hareau-Vittini, S. Hikichi, F. Sato, *Angew. Chem.*, **1998**, *110*, 2221 - 2223; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1998**, *37*, 2099 - 2101;  
 d) K. Nilsson, T. Andersson, C. Ullenius, A. Gerold, N. Krause, *Chem. Eur. J.*, **1998**, *4*, 2051 - 2058;  
 e) K. Yamamoto, H. Ogura, J. Jukuta, H. Inoue, K. Hamada, Y. Sugiyama, S. Yamada, *J. Org. Chem.*, **1998**, *63*, 4449 - 4458.
- [50] P. Knochel, M. J. Rozema, C. E. Tucker, C. Retherford, M. T. Furlong, S. AchyutaRao, *Pure Appl. Chem.*, **1992**, *64*, 361 - 369.
- [51] M. Eriksson, A. Hjelmencrantz, M. Nilsson, T. Olsson, *Tetrahedron*, **1995**, *51*, 12631 - 12644.
- [52] a) S. I. Khan, P. G. Edwards, H. S. H. Zuan, R. Bau, *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, *107*, 1682;  
 b) G. v. Koten, D. M. Knotter, W. J. J. Smeets, D. M. Grove, A. L. Spek, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 3400.
- [53] G.v. Koten, M. D. Janssen, D. M. Grove, A. L. Spek, "XVth International conference on organometallic chemistry", **1994**, Royal society of chemistry, Book of abstracts, OC9.
- [54] G. v. Koten, J. T. B. H. Jastrzebski, *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, *107*, 697 - 698.
- [55] G. v. Koten, J. T. B. H. Jastrzebski, M. Konijn, C. H. Stam, *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, *104*, 5490.
- [56] J. Strähle, J. Beck, *Angew. Chem.*, **1985**, *97*, 419 - 420; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1985**, *24*, 409 - 410.
- [57] E. R. Corey, J. E. O'Conner, G. A. Janusonis, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1968**, 445 - 446.
- [58] G. v. Koten, J. G. Noltes, A. J. Leusink, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1970**, 1107 - 1108.
- [59] R. Mason, G. v. Koten, J. G. Noltes, I. S. M. Guss, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1972**, 446 - 447.
- [60] J. A. J. Jarvis, M. F. Lappert, B. T. Kilbourn, R. Pearce, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1973**, 475 - 476.
- [61] Cambridge structural database, update: Oktober **1999**
- [62] C. Elschenbroich, A. Salzer, "Organometallic chemistry", 3. Aufl., Teubner: Stuttgart, **1988**, S. 99.
- [63] a) R. Hoffmann, K. Mehrotra, *Inorg. Chem.*, **1978**, *17*, 2187 - 2189;  
 b) R. Hoffmann, A. Dedieu, *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, *100*, 2074.
- [64] a) R. I. Papasergio, C. L. Raston, A. H. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1987**, 3085;  
 b) R. I. Papasergio, C. L. Raston, A. H. White, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1983**, 1419.
- [65] A. Cumus, N. Marsich, G. Nadin, L. Randaccio, *J. Organomet. Chem.*, **1973**, *74*, C23.
- [66] G. v. Koten, J. G. Noltes, "Fundamental research in homogeneous catalysis", Ed. M. Tsutsui, R. Ugo, Plenum Press: New York, **1979**, Vol. 3, S. 953.
- [67] E. Wehman et al., *J. Organomet. Chem.*, **1987**, *325*, 293.

- [68] P. P. Power, M. M. Olmstaed, X. He, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 9668.
- [69] J. Strähle, R. Lingnau, *Angew. Chem.*, **1988**, *100*, 409 - 410; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1988**, *27*, 436 - 437.
- [70] a) G. v. Koten, E. Wehman, J.T.B.H. Jastrzebski, D.M. Knotter, C.H. Stam, *Organometallics*, **1989**, *8*, 94;  
b) A. Haaland, K. Rypdal, H.P. Verne, W. Scherer, W.R. Thiel, *Angew. Chem.*, **1994**, *106*, 2515; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1994**, *33*, 2443.
- [71] W. J. J. Smeets, A. L. Spek, *Acta Crystallogr., Sect. C*, **1987**, *43*, 870.
- [72] G. Boche, M. John, C. Auel, C. Behrens, M. Marsch, F. Bosold, R. Geschwind, P. R. Rajamohanan, *Publikation in Vorbereitung*, **1999**.
- [73] P. P. Power, C.-S. Hwang, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 6409 - 6410.
- [74] G. v. Koten, C. M. P. Kronenburg, A. L. Spek, J. T. B. H. Jastrzebski, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 9688 - 9689.
- [75] N. Krause, *Angew. Chem.*, **1999**, *111*, 83 - 85
- [76] a) S. H. Bertz, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, *112*, 4031 - 4032;  
b) S. H. Bertz, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, 5470 - 5471.
- [77] S. Berger, T. A. Mobley, F. Müller, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 1333 - 1334.
- [78] a) T. Stemmler, J.E. Penner-Hahn, P. Knochel, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 348 - 350;  
b) T. M. Barnhart, H. Huang, J. E. Penner-Hahn, *J. Org. Chem.*, **1995**, *60*, 4310 - 4311;  
c) T. L. Stemmler, T.M. Barnhart, J. E. Penner-Hahn, C.E. Tucker, P. Knochel, M. Böhme, G. Frenking, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 12489 - 12497.
- [79] J. E. Penner-Hahn, J. P. Snyder, K. Alvarez, H. Huang, T. M. Barnhart, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 8808 - 8816.
- [80] a) J. P. Snyder, D. P. Spangler, J. R. Behling, B. E. Rossiter, *J. Org. Chem.*, **1994**, *59*, 2665 - 2667;  
b) J. P. Snyder, S.H. Bertz, *J. Org. Chem.*, **1995**, *60*, 4312 - 4313.
- [81] P. P. Power, M. M. Olmstead, H. Hope, J. Sandell, X. Xu, *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, *107*, 4337 - 4338.
- [82] P. Leoni, M. Pasquali, C. A. Ghilardi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1983**, 240 - 241
- [83] C. Eaborn, P. B. Hitchcock, J. D. Smith, A.C. Sullivan, *J. Organomet. Chem.*, **1984**, *263*, C23 - C25.
- [84] C. Eaborn, A. J. Edwards, M. A. Paver, P. R. Raithby, M. A. Rennie, C. A. Russell, D. S. Wright, *Organometallics*, **1994**, *13*, 4967 - 4972.
- [85] E. Weiss, N. P. Lorenzen, *Angew. Chem.*, **1990**, *102*, 322 - 324; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1990**, *29*, 300 - 302.
- [86] P. P. Power, M. M. Olmstead, *Organometallics*, **1990**, *9*, 1720 - 1722.

- [87] M. John, C. Auel, C. Behrens, M. Marsch, K. Harms, F. Bosold, R. M. Gschwind, P. R. Rajamohanan, G. Boche, *Chemistry - A European Journal*, **2000**, *6*, 3060-3068.
- [88] R. Gschwind, C. Auel, C. Behrens, *Persönliche Mitteilung*, **1999**.
- [89] a) B. H. Lipshutz, *Synthesis*, **1987**, 325 - 341;  
 b) B. H. Lipshutz, *Synlett*, **1990**, 119 - 128;  
 c) B. H. Lipshutz, S. Sengupta, *Org. React.*, **1992**, *41*, 135 - 631;  
 d) B. H. Lipshutz, "Organometallics in Synthesis", Ed. M. Schlosser, Wiley: Chichester, **1994**. S. 283 - 382;  
 e) B.H. Lipshutz, "Advances in Metal-Organic Chemistry", Vol. 4, Ed. L.S. Liebeskind, JAI Press: Greenwich, CT, USA, **1995**, S. 1 - 64.
- [90] a) S. H. Bertz, G. Miao, B. E. Rossiter, J. P. Snyder, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 11023 - 11024;  
 b) S. H. Bertz, G. Miao, M. Eriksson, *Chem. Commun.*, **1996**, 815 - 816;  
 c) S. H. Bertz, M. Eriksson, G. Miao, J. P. Snyder, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 10906 - 10907;  
 d) S. H. Bertz, A. Chopra, M. Eriksson, C. A. Ogle, P. Seagle, *Chem. Eur. J.*, **1999**, *5*, 2680 - 2691.
- [91] S. Mori, E. Nakamura, *Chem. Eur. J.*, **1999**, *5*, 1534 - 1543.
- [92] F. A. Cotton, X. Feng, D. J. Timmons, *Inorg. Chem.*, **1998**, *37*, 4066 - 4069.
- [93] J. A. Ibers, S. Otsuka, T. Yamagata, T. H. Tulip, T. Yoshida, *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, *100*, 2063 - 2073.
- [94] J. Strähle in **3**, S. 357 - 372.
- [95] F. A. Cotton, M. Matusz, R. Poli, X. Feng, *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, *110*, 7077 - 7083.
- [96] H. Schmidbaur, A. M. Aly, G. Bowmaker, P. Bissinger, N. Rösch, u.a. nicht namentlich in **3**, S.
- [97] M. Laing, *Educ. Chem.*, **1993**, 160 - 163.
- [98] H. Schmidbauer, F. Scherbaum, A. Grohmann, B. Huber, C. Krüger, *Angew. Chem.*, **1988**, *100*, 1602;  
*Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1988**, *27*, 1544.
- [99] M. Meyer, S. Gamborotta, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *Organometallics*, **1989**, *8*, 1067
- [100] H. Schmidbaur, S. Hofreiter, M. Paul, *Natur*, **1995**, *377*, 503.
- [101] H. Schmidbaur, *Gold Bull.*, **1990**, *23*, 11 - 20.
- [102] a) P.G. Jones, *Gold Bull.*, **1981**, *14*, 102; **1983**, *16*, 114; **1986**, *19*, 46;  
 b) H. Schmidbaur, T. Pollok, R. Herr, F. E. Wagner, R. Bau, J. Riede, G. Müller, *Organometallics*, **1986**, *5*, 866;  
 c) H. Schmidbaur, A. Wohlleben, U. Schubert, G. Huttner, *Chem. Ber.*, **1977**, *110*, 2751.
- [103] a) W. Ludwig, W. Meyer, *Helv. Chim. Acta*, **1983**, *65*, 934;  
 b) W. Bensch, M. Prelati, W. Ludwig, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1986**, 1762;
- [104] H. Schmidbaur, G. Müller, W. Graf, *Angew. Chem.*, **1988**, *100*, 439 - 441; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1988**, *27*, 417 - 419.

- [105] a) A. L. Balch, V. J. Calalano, M. M. Olmstead, *Inorg. Chem.*, **1990**, 29, 585;  
b) A. L. Balch, E. Y. Fung, M. M. Olmstead, *Inorg. Chem.*, **1990**, 29, 3203.
- [106] a) C. King, J. C. Wang, S. Wang, M. N. I. Khan, J. P. Fackler Jr., *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 1672;  
b) C. King, M. N. I. Khan, R. J. Staples, J. P. Fackler, Jr., *Inorg. Chem.*, **1992**, 31, 3236;  
c) J. P. Fackler Jr., B. Assmann, K. Angermaier, H. Schmidbaur, *Inorg. Chem.*, **1993**, 34, 75;  
d) Z. Assefa, B. G. McBurnett, R. J. Staples, J. P. Fackler Jr., *Inorg. Chem.*, **1993**, 34, 4965;  
e) J. M. Forward, D. Bohmann, J. P. Fackler Jr., R. J. Staples, *Inorg. Chem.*, **1995**, 34, 6330.
- [107] T. M. McCleskey, H. B. Gray, *Inorg. Chem.*, **1992**, 31, 1733.
- [108] a) C.-M. Che, H. L. Kwong, V. W. W. Yam, C. K. Cho, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1989**, 855;  
b) V. W. W. Yam, T. F. Lai, C.-M. Che, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1990**, 3747;  
c) H. Xiao, K. K. Cheung, C. X. Guo, C.-M. Che, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1994**, 1867.
- [109] a) V. W. W. Yam, W.-K. Lee, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1993**, 2097;  
b) H. K. Yip, A. Schier, J. Riede, H. Schmidbaur, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1994**, 2333.
- [110] L. H. Gade, *Angew. Chem.*, **1997**, 109, 1219 - 1221; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1997**, 36, 1171 - 1173.
- [111] a) V. J. Catalano, H. M. Kar, J. Garnas, *Angew. Chem.*, **1999**, 111, 2083 - 2086; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1999**, 38, 1979 - 1982;  
b) X.-M. Chen, M.-L. Tong, B.-H. Ye, L.-N. Ji, *Angew. Chem.*, **1999**, 111, 2377 - 2379; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1999**, 38, 2237 - 2240.
- [112] J. P. Fackler, C. King, J.-C. Wang, M. N. I. Khan, *Inorg. Chem.*, **1989**, 28, 2145 - 2149.
- [113] D. L. Phillips, K. H. Leung, M.-C. Tse, C.-M. Che, V. M. Miskowski, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 4799 - 4803.
- [114] M. A. Mansour, R. Eisenberg, R. J. Lachicotte, H. J. Gysling, W. B. Connick, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 1329 - 1330.
- [115] A. L. Balch, M. M. Olmstead, J. C. Vickery, E. Y. Fung, *Angew. Chem.*, **1997**, 109, 1227 - 1229; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1997**, 36, 1179 - 1181.
- [116] R. Hoffmann, S. Alvarez, Y. Jiang, *Inorg. Chem.*, **1985**, 24, 749 - 757.
- [117] P. Pyykkö, Y. Zhao, *Angew. Chem.*, **1991**, 103, 622 - 623.
- [118] a) P. Pyykkö, F. Mendizabal, *Inorg. Chem.*, **1998**, 37, 3018 - 3025;  
b) P. Pyykkö, T. Tamm, *Organometallics*, **1998**, 17, 4842 - 4852.
- [119] a) K. S. Pitzer, *Acc. Chem. Res.*, **1979**, 12, 271 - 281;  
b) P. Pyykkö, J. P. Desclaux, *Acc. Chem. Res.*, **1979**, 12, 276 - 281;  
c) P. Pyykkö, *Chem. Rev.*, **1988**, 88, 563 - 594;  
d) B. A. Heß, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **1997**, 101, 1 - 10.
- [120] M. Jansen, *Angew. Chem.*, **1987**, 99, 1136 - 1149; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1987**, 26, 1043 - 1054.

- [121] M. G. Brodbeck, *Dissertation*, Tübingen, **1990**.
- [122] a) E. R. Corey, J. E. O'Conner, G. A. Janusonis, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1968**, 445 - 446;  
b) J. Strähle, E. Hartmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1990**, 31, 583;  
c) J. Strähle, E. Hartmann, *Z. Naturforsch.*, **1988**, 43b, 818.
- [123] a) J. Strähle, R. Schmid, *Z. Naturforsch.*, **1989**, 44b, 105;  
b) J. Strähle, J. Beck, *Angew. Chem.*, **1985**, 97, 419 - 420; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1985**, 24, 409 - 410.  
c) J. Strähle, I. Schröter-Schmid, *Z. Naturforsch.*, **1990**, 45b.
- [124] J. M. Zuo, M. Kim, M. O'Keeffe, J. C. H. Spence, *Nature*, **1999**, 421, 49 - 52.
- [125] W. H. E. Schwarz, S.-G. Wang, *Angew. Chem.*, **2000**, 112, 1827 - 1832; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2000**, 39, 1757 - 1761.
- [126] R. Ahlrichs, C. Kölmel, *J. Phys. Chem.*, **1990**, 94, 5536 - 5542.
- [127] a) L. E. Orgel, "Stereochemistry of metals of the B sub-group. Part I, ions with filled d-electron shells.", *J. Chem. Soc.*, **1958**, 4186 - 4190;  
b) P. Marksteiner, P. Blaha, K. Schwarz, "Electronic structure and binding mechanism of Cu<sub>2</sub>O", *Z. Phys. B*, **1986**, 64, 119 - 127.
- [128] M. Bénard, J.-M. Poblet, *Chem. Commun.*, **1998**, 1179 - 1180.
- [129] I. Dance, C. Horn, D. Craig, M. Scudder, G. Bowmaker, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 10549 - 10550.
- [130] S. Alvarez, X.-Y. Liu, F. Mota, P. Alemany, J. J. Novoa, *Chem. Commun.*, **1998**, 1149 - 1150.
- [131] T. Tsukihara, H. Aoyama, E. Yamashita, T. Tomizaki, H. Yamaguchi, K. Shinzawa-Itoh, R. Nakashima, R. Yaono, S. Yoshikawa, *Science*, **1996**, 272, 1136 - 1144.
- [132] R. F. W. Bader, "Atoms in Molecules. A Quantum Theory", Clarendon Press: Oxford, **1990**.
- [133] H.-J. Werner, N. Runeberg, M. Schütz, *J. Chem. Phys.*, **1999**, 110, 7210 - 7215;
- [134] a) R. Ditchfield, W. J. Hehre, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, **1971**, 54, 724;  
b) W. J. Hehre, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, **1972**, 56, 2257;  
c) P. C. Hariharan, J. A. Pople, *Mol. Phys.*, **1974**, 27, 209;  
d) M. S. Gordon, *Chem. Phys. Lett.*, **1980**, 76, 163;  
e) P. C. Hariharan, J. A. Pople, *Theo. Chim. Acta*, **1973**, 28, 213  
f) T. Clark, J. Chandrasekhar, G. W. Spitznagel, P. v. R. Schleyer, *J. Comp. Chem.*, **1983**, 4, 294;  
g) M. J. Frisch, J. A. Pople, J. S. Binkley, "Self-Consistent Molecular Orbital Methods 25: Supplementary Functions for Gaussian Basis Sets", *J. Chem. Phys.*, **1984**, 80, 3265.
- [135] a) M. Dolg, U. Wendig, H. Stoll, H. Preuss, *J. Chem. Phys.*, **1987**, 86, 866.  
b) A. Bergner, M. Dolg, W. Kuechle, H. Stoll, H. Preuss, *Mol. Phys.* **1993**, 80, 1431.
- [136] a) D. E. Woon, T. H. Dunning Jr., *J. Chem Phys.*, **1993**, 98, 1358;  
b) R. A. Kendall, T. H. Dunning Jr., R. J. Harrison, *J. Chem Phys.*, **1992**, 96, 6796;

- c) T. H. Dunning Jr., *J. Chem. Phys.*, **1989**, *90*, 1007;
- d) K. A. Peterson, D. E. Woon, T. H. Dunning Jr., *J. Chem Phys.*, **1994**, *100*, 7410;
- e) A. Wilson, T. van Mourik, T. H. Dunning, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **1997**, *388*, 339;
- f) E. R. Davidson, *Chem Phys. Lett.*, **1996**, *220*, 514.
- [137] a) Gaussian 94, Revision D.4, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, and J. A. Pople, *Gaussian Inc.*, Pittsburgh PA, © **1995**.
- b) Gaussian 98, Revision A.7, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, and J. A. Pople, *Gaussian Inc.*, Pittsburgh PA, © **1998**.
- [138] E. Keller, *Schakal 92*, Kristallographisches Institut der Universität Freiburg, © **1992**
- [139] Microcal Origin™: Version 4.1 / 5.0, *Microcal Software Inc.*, Northampton USA, © **1991 - 1997**
- [140] K.P. Huber, G. Herzberg, "*Molecular Spectra and Molecular Structure Constants of Diatomic Molecules*", Van Nostrand: New York, **1979**.
- [141] HW3 - ECP und Valenzbasissatz wie von P. J. Hay, W. R. Wadt in *J.Chem.Phys.*, **1985**, *82*, 299 - 310 beschrieben, HW3+2f entspricht HW3 erweitert um zwei f-Funktionen, Koeffizienten:  $\alpha_1 = 3.70$ ;  $\alpha_2 = 0.24$ .
- [142] T. L. Windus, *J. Chem. Phys.*, **1998**, *109*, 1223
- [143] C. W. Bauschlicher, S. R. Langhoff, *J. Chem. Phys.*, **1986**, *84*, 4485 - 4488.
- [144] a) C. W. Bauschlicher, S. R. Langhoff, H. Partridge, L. A. Barnes, *J. Chem. Phys.*, **1989**, *91*, 2399;  
b) C. W. Bauschlicher, M. Rosi, L. A. Barnes, *J. Chem. Phys.*, **1990**, *93*, 609.
- [145] H. Gilman, R. G. Jones, L. A. Woods, *J. Org. Chem.*, **1952**, *17*, 1630 - 1634.
- [146] K. G. Caulton, J. C. Huffman, K. Folting, P. S. Coan, *Organometallics*, **1989**, *8*, 2724 - 2728.
- [147] a) G. Frenking, I. Antes, *Organometallics*, **1995**, *14*, 4263 - 4268;  
b) I. Antes, *Diplomarbeit*, Marburg, **1994**.
- [148] P. B. Armentrout, B.L. Kickel, "*Organometallic Ion Chemistry*", Ed. S. B. Freiser, Kluwer: Dodrecht, **1994**.

- [149] a) Cu-Basis: Kontraktion (14s/11p/6d/f)/[8s/6p/4d/f] ; A. J. H. Wachters, *J. Chem. Phys.*, **1970**, *52*, 1033;  
b) P. J. Hay, *J. Chem. Phys.*, **1977**, *66*, 4377;  
c) R. F. Stewart, , *J. Chem. Phys.*, **1970**, *52*, 431;  
d) C-Basis: Kontraktion (13s/8p/6d)/[4s/3p/d] H-Basis: (8s/6p)/[3s/p] ; F. B. v. Duijneveldt, *Research report RJ 945*, IBM, San Jose, California, **1971** ; R. Ahlrichs, P. R. Taylor, *J. Chim. Phys.*, **1981**, *78*, 315.
- [150] R. A. Flurer, K. L. Busch, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, 3656 - 3667.
- [151] P. P. Power, M. M. Olmstead, X. He, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 9668.
- [152] a) D. B. Rogers, R. D. Shannon, C. T. Prewitt, J. L. Gillson, *Inorg. Chem.*, **1971**, *10*, 723;  
b) N. Kijima, K. Tanaka, F. Maruma, *Acta Crystallogr. Sect. B* **39**, **1983**, 569;  
c) H. Bilz, *Cryst. Lattice Defects Amorphous Mater.*, **1985**, *12*, 31.
- [153] H. L. Aalten, G. van Koten, K. Goubitz, C.H. Stam, *Organometallics*, **1989**, *8*, 2293.
- [154] G. v. Koten, D. Nobel, A. L. Spek, *Angew. Chem.*, **1989**, *101*, 211; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1989**, *28*, 208.
- [155] G. v. Koten, D. M. Grove, W. J. J. Smeets, A. L. Spek, B. Lenders, P. v. d. Sluis, *Organometallics*, **1991**, *10*, 786.
- [156] G. v. Koten, D. M. Grove, W. J. J. Smeets, A. L. Spek, D. M. Knotter, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 3400.
- [157] G. v. Koten, J. G. Noltes, R. W. M. ten Hoedt, A. L. Spek, J.C. Schoone, *J. Organomet. Chem.*, **1982**, *225*, 365.
- [158] a) W. B. Jensen, "*The Lewis Acid-Base Concept -An Overview*", Wiley & Sons: New York, **1980**;  
b) G. N. Lewis, "*Valence and the Structure of Atoms and Molecules*"; The Chemical Catalog Co. Inc.; New York, **1923**.
- [159] a) I. Flemming, T. W. Newton, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, **1984**, 1805 - 1808;  
b) I. Flemming, J. D. Kilburn, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1986**, 305 - 306;  
c) I. Flemming, F. J. Pulido, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1986**, 1010 - 1011  
d) M. Lautens, R. K. Belter, A. J. Lough, *J. Org. Chem.*, **1992**, *57*, 422 - 424;  
e) B. H. Lipshutz, D. C. Reuters, E. L. Ellworth, *J. Org. Chem.*, **1989**, *54*, 4975 - 4977;  
f) J. P. Marino, M. V. M. Edmonds, P. J. Stengel, A. R. M. Oliveira, J. T. B. Ferreira, *Tetrahedron Lett.*, **1990**, *31*, 7253 - 7256;  
g) J. A. Cabezas, A. C. Oehlschlager, *Synthesis*, **1994**, 432 - 442; sowie dort zitierte Literatur.
- [160] E. Nakamura, M. Yamanaka, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 8941 -8942.
- [161] N. Krause, "*Metallorganische Chemie*", Spektrum akademischer Verlag: Heidelberg, **1996**. S. 175.
- [162] F. Jensen, "*Introduction to computational chemistry*", J. Wiley & Sons: Chichester, **1999**, Kap. 5.
- [163] A. Haaland, *Angew. Chem.*, **1989**, *101*, 1017-1032.



[164] CDA :

- a) S. Dapprich, G. Frenking, *Angew. Chem.*, **1995**, *107*, 383 - 386; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1995**, *34*, 354;
- b) S. Dapprich, G. Frenking, *J. Phys. Chem.*, **1995**, *99*, 9352;
- c) S. Dapprich, *Dissertation*, Marburg, **1995**;

Morokuma Aufteilungsschema:

K. Morokuma, *Acc. Chem. Res.*, **1977**, *10*, 294 - sowie dort zitierte Literatur.

NBO :

- a) A. E. Reed, R. B. Weinstock, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 735
- b) A. E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899.
- c) A. E. Reed, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 1736.

Andere nicht zitierte Literatur.

[165] a) E. N. Guryanova, I. P. Goldshtein, I. P. Romm, "*The Donor-Akzeptor Bond*", Wiley & Sons: New York, **1975**;

b) V. Gutmann, "*The Donor-Acceptor Approach to Molecular Interactions*", Plenum Press: New York, **1978**.

[166] a) R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1963**, *85*, 3533 - 3539;

b) R. G. Pearson, J. Songstad, *J. Am. Chem. Soc.*, **1967**, *89*, 1827 - 1836;

c) R. G. Pearson, "*Hard and Soft Acids and Bases*", Hutchinson and Ross: Strousburg, **1973**;

d) R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, *107*, 6801 - 6806;

e) R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, *108*, 6109 - 6114;

f) I. Flemming, "*Grenzorbitale und Reaktionen organischer Verbindungen*", VCH: Weinheim, **1990**;

g) D. F. Shriver, P. W. Atkins, C.H. Langford, "*Anorganische Chemie - Ein weiterführendes Lehrbuch*", VCH: Weinheim, **1992**;

h) J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, "*Inorganic Chemistry - Principles of structure and reactivity*", 4th edition, Harper Collins, **1993**.

[167] G. Klopman, "*Chemical Reactivity and Reaction Paths*", Wiley: New York, **1974**.

[168] H. Hermann, *Diplomarbeit*, Marburg, **1997**.

[169] F. B. van Duijneveldt, J. D. C. M. van Duijneveldt-van de Rijdt, J. H. van Lenthe, *Chem. Rev.*, **1994**, *94*, 1873.

[170] T. H. Dunning, Jr., *J. Phys. Chem.*, **1989**, *90*, 1007 - 1023.

[171] a) J. Almlöf, P. R. Taylor, *J. Chem. Phys.*, **1987**, *86*, 4070;

b) J. Almlöf, T. Helgaker, P.R. Taylor, *J. Chem. Phys.*, **1988**, *92*, 3029.

[172] D. Perreault, V. M. Miskowski, A. Michel, W. P. Schaefer, P. D. Harvey, *Inorg. Chem.*, **1992**, *31*, 695 - 702.

[173] a) R. M. Badger, *J. Chem. Phys.*, **1934**, *2*, 128 ; **1935**, *3*, 710;

b) V. M. Miskowski, R. F. Dallinger, G. G. Christoph, D. E. Morris, G. H. Spies, W. H. Woodruff, *Inorg. Chem.*, **1987**, *16*, 2127;

c) S.D. Conradson, A.P. Sattelberger, W.H. Woodruff, *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, *110*, 1309.

- [174] D. R. Hershbach, V. W. Laurie, *J. Chem. Phys.*, **1961**, *35*, 458.
- [175] a) H. B. Gary, P. D. Harvey, *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, *110*, 4391;  
b) H. B. Gary, F. Adar, P. D. Harvey, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, *111*, 1312;  
c) P. D. Harvey, *Coord. Chem. Rev.*, **1996**, *163*, 175;  
d) P. D. Harvey, K.T. Aye, K. Hierso, E. Isabel, I. Lognot, Y. Mugnier, F. D. Rochon, *Inorg. Chem.*, **1994**, *33*, 5981 - 5982.
- [176] P. Pyykkö, J. Li, N. Runeberg, *Chem. Phys. Letters*, **1994**, *218*, 133 - 138.

## Abbildungsverzeichnis Teil A

Abbildung 1.	Carbanionen und Carbenoide.....	1
Abbildung 2.	Grenzstrukturen zum amphiphilen Reaktionscharakter von Carbenoiden .....	2
Abbildung 3.	Carbenoide, Nitrenoide und Oxenoide .....	2
Abbildung 4.	Bindungsverkürzung der C-X-Bindung beim "Nicht"-Carbenoid <b>A19</b> -Li im Vergleich zur Bindungsverlängerung der C-X-Bindung beim Carbenoid <b>A20</b> -Li.....	5
Abbildung 5.	Interpretation der NMR-spektroskopischen Messungen von Carbenoiden.....	5
Abbildung 6.	Kristallstrukturen von <b>A22</b> , <b>A25</b> , <b>A26</b> , <b>A27</b> und <b>A28</b> .....	8
Abbildung 7.	Strukturisomere von <b>A29</b> , sowie die Stammverbindung <b>A29H</b> .....	9
Abbildung 8.	Gleichgewicht zwischen offenem <b>A55</b> -M und geschlossenem Oxazol <b>A54</b> -M.....	22
Abbildung 9.	Berechnete Strukturdaten (B3LYP/6-31+G(d)) der metallierten 2-Oxazole <b>A54</b> -M und der 2-Isocyanometall-Enolate <b>A55</b> -M (M = Li, ZnCl). Bindungslängen in [pm], Winkel in [°]. .....	23
Abbildung 10.	Reaktionsverlauf der $\alpha$ -Eliminierung des lithiierten Oxazols <b>A54</b> -Li zum 2-Isocyanolithium Enolat <b>A55</b> -Li.....	26
Abbildung 11.	Gleichgewicht zwischen metallierten Oxazolen, Thiazolen und Imidazolen.....	27
Abbildung 12.	Berechnete Strukturdaten (Bindungslängen [pm], Bindungswinkel [°]) und Energien (B3LYP/6-31+G(d)) des 2-lithiierten Imidazoles <b>A58</b> -Li und des Isocyanolithium-Enamins <b>A59</b> -Li.....	28
Abbildung 13.	Überbrückte Struktur der LiCH <sub>2</sub> X Carbenoide <b>A29A</b> .....	30
Abbildung 14.	Idealisierte Darstellung der Orbitale der C-X- und C-Li-Bindung .....	34
Abbildung 15.	Verschiedene Interpretationsmöglichkeiten der LiCH <sub>2</sub> X - Struktur <b>A29A</b> .....	34
Abbildung 16.	Reaktionsprofil der Addition von LiCH <sub>2</sub> F <b>A30</b> an Ethen <b>A45</b> ; rel. Energien $\Delta E$ [kcal/mol] der Strukturen <b>B</b> - <b>E</b> gegenüber den Edukten <b>A</b> ( <b>A30</b> + <b>A45</b> ) .....	36
Abbildung 17.	Allgemeine Darstellung der Übergangszustände [ <b>A29</b> • <b>A45</b> ] <sup>‡</sup> <b>C</b> . Strukturdaten für X = F, Cl, Br, I, OH befinden sich in Tabelle 10 und Tabelle 11.....	38
Abbildung 18.	"Eliminierende Dimerisierung" von zwei Carbenoiden LiCH <sub>2</sub> F <b>A30</b> .....	48
Abbildung 19.	Allgemeine Darstellung des Übergangszustandes der "eliminierenden Dimerisierung".....	50
Abbildung 20.	Optimierte Dimerstrukturen des Li/F-Carbenoids <b>A30</b> .....	54
Abbildung 21.	Solvatation von Li/X-Carbenoiden.....	59
Abbildung 22.	Zunehmende Solvatation eines Li-Carbenoids <b>A29</b> • k S (k = 0 - 3).....	59
Abbildung 23.	Solvatation der Li/X-Carbenoide durch k Solventmoleküle (Oxiran).....	61
Abbildung 24.	Allgemeine Darstellung der berechneten Zn-Carbenoid-Strukturen <b>A62B</b> .....	63
Abbildung 25.	Mesomere Grenzstrukturen der XZn/X-Carbenoide (M = Zn).....	66
Abbildung 26.	Reaktionsprofil der Addition von FZnCH <sub>2</sub> F <b>A63</b> an Ethen <b>A45</b> ; vgl. Addition von LiCH <sub>2</sub> F <b>A30</b> an Ethen <b>A45</b> - gestrichelte Linie (Abbildung 16).....	68
Abbildung 27.	Allgemeine Darstellung des Übergangszustandes [ <b>A62</b> • <b>A45</b> ] <sup>‡</sup> <b>C</b> . Strukturdaten für X = F, Cl, Br, I, OH befinden sich in Tabelle 23 und Tabelle 24.....	70
Abbildung 28.	Berechnete Strukturdaten der dimeren Zn-Carbenoide [ <b>A63</b> ] <sub>2</sub> und [ <b>A66</b> ] <sub>2</sub> . Bindungslängen in [pm], Bindungswinkel in [°], relative Energien $\Delta E_{rel}$ [kcal/mol] gegenüber zwei Monomeren [ <b>A63</b> ] bzw. [ <b>A66</b> ].....	75
Abbildung 29.	Optimierte Geometrien der Carbenoide NaCH <sub>2</sub> F <b>A72</b> , FMgCH <sub>2</sub> F <b>A73</b> und IMgCH <sub>2</sub> I <b>A74</b> .....	77
Abbildung 30.	Berechnete Strukturdaten (B3LYP/6-31+G(d)// 6-31+G(d)) der Übergangszustände ÜZ1 und ÜZ2 sowie des Minimums <b>A54'</b> -Li .....	84
Abbildung 31.	Berechnungen (IRC-Verfolgung - MP2/3-21+G(d)//3-21+G(d)) zur Validierung des Übergangszustandes [ <b>A30</b> • <b>A45</b> ] <sup>‡</sup> <b>C</b> in Bezug auf die Minima [ <b>A30</b> • <b>A45</b> ] <b>B</b> und [ <b>A36</b> • <b>A61</b> ] <b>D</b> .....	85

## Abbildungsverzeichnis Teil B

Abbildung 1. Kristallstruktur des Cyanocuprates $[t\text{-BuCu}(\text{CN})\text{Li}(\text{OEt}_2)_2]_n$ <b>B1</b> .....	105
Abbildung 2. Darstellung verschiedener $[\text{Cu}_{4-n}\text{Li}_n\text{Ph}_4\text{DMS}_x]$ Strukturen ( $n = 0, 2, 4$ ).....	118
Abbildung 3. Bindungorbitale von Alkyl-, Alkenyl- und Alkynyl-Anionen.....	119
Abbildung 4. Bindungsmöglichkeiten verschiedener organischer Reste.....	120
Abbildung 5. Struktur und Strukturdaten von $[\text{Cu}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_4]$ <b>B21</b> .....	122
Abbildung 6. 2e3c-Bindung in tetrameren Alkylkupfer-Verbindungen.....	122
Abbildung 7. Struktur und Strukturdaten von $[\text{Cu}_4\{\text{CH}(\text{TMS})\text{pyr}\}_4]$ <b>B22</b> und $[\text{Cu}_2\{\text{C}(\text{TMS})_2\text{pyr}\}_2]$ <b>B23</b> .....	123
Abbildung 8. Elektronenmangel Bindung.....	124
Abbildung 9. Struktur von $[\text{Cu}_4(\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_3-2,4,6)_4\text{-2THT}]$ <b>B25</b> und $[\text{Cu}_4(1\text{-C}_{10}\text{H}_6\text{NMe}_2-8)_4]$ <b>B26</b> .....	124
Abbildung 10. Struktur von $[\text{Cu}_5\text{Br}_3\{\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_2\text{N}(\text{Me})(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2)_2-2,6\}_2]$ <b>B30</b> .....	125
Abbildung 11. Verschiedene dimere Cyano-Gilman-Cupratstrukturen.....	128
Abbildung 12. Bindungspyramide.....	132
Abbildung 13. Cluster des Typs $\text{X}(\text{MY})_n$ ( $n = 2-6$ ); Aggregation von Metallatomen M um ein Zentralatom X, Y = Metallligand.....	133
Abbildung 14. Kristallstruktur von $(\text{CH}_3)_3\text{PC}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{AuCl}]_2$ <b>B44</b> , sowie schematische Darstellung des unkomplexierten und komplexierten Zustandes des doppelt Phosphino-substituierten Ylids.....	134
Abbildung 15. Potentialkurven von $(\text{H}_3\text{P-Au-X})_2$ ; ( $1 \text{ a.u.} \equiv 627,51 \text{ kcal/mol}$ ).....	136
Abbildung 16. Kristallstruktur von Tri- $[1,5\text{-ditolyl-pentaazadienido-kupfer(I)}]$ <b>B45</b> .....	139
Abbildung 17. Struktur der Modell-Dimere $(\text{H}_3\text{C-Cu-X})_2$ <b>B46</b> <sub>2</sub> .....	145
Abbildung 18. Potentialkurve von $\text{Cu}_2$ <b>B48</b> .....	151
Abbildung 19. Kristallstruktur von $\text{H}_3\text{CCu}(\text{PPh}_3)_3$ .....	153
Abbildung 20. Berechnete Struktur (MP2/BS1) von Methylkupfer <b>B4</b> . NPA-Ladungen der MP2-Elektronendichte.....	154
Abbildung 21. Strukturelemente verschiedener $[\text{RCu}]_n$ ( $n = 1 - 4$ ) Aggregate.....	156
Abbildung 22. Verschiedene $(\text{MeCu})_2$ <b>B4</b> <sub>2</sub> Strukturen.....	157
Abbildung 23. Berechnung (MP2/BS1) von dimerem Methylkupfer <b>B4</b> <sub>2</sub> - Struktur (B). NPA-Ladungen der MP2-Elektronendichte, Abstände [pm], Winkel [°].....	158
Abbildung 24. Optimierte Dimethylkupfer-Strukturen (E) bzw. (E'), sowie deren Übergangszustand (B).....	158
Abbildung 25. Berechnungen (MP2/BS1) von dimerem Methylkupfer <b>B4</b> <sub>2</sub> , Struktur (E) / (E'). NPA-Ladungen der MP2-Elektronendichte, Abstände [pm], Winkel [°].....	159
Abbildung 26. Interpretationsmöglichkeiten von Struktur (E).....	161
Abbildung 27. Berechnete (MP2/BS1) Struktur von $\text{LiCu}(\text{CH}_3)_2$ <b>B5</b> . NPA-Ladungen der MP2-Elektronendichte, Abstände [pm], Winkel [°].....	161
Abbildung 28. Berechnungen (MP2/BS1) von verschiedene Kationen des Typs $(\text{Cu}_2\text{CH}_3)^+$ <b>B49</b> , NPA-Ladungen der MP2-Elektronendichte, Abstände [pm], Winkel [°].....	162
Abbildung 29. Kristallstruktur von $[\text{Cu}_2(\text{C}_6\text{H}_2\text{Ph}_3-2,4,6)_2(\text{DMS})_2]$ <b>B50</b> im Vergleich zu Berechnungen (MP2/BS1) von <b>B4</b> <sub>2</sub> -(E)•2 SH <sub>2</sub> und <b>B4</b> <sub>2</sub> -(E) (25); Abstände in [pm], Winkel in [°].....	165
Abbildung 30. Annäherung zweier Methylkupfer-Moleküle. Doppelpfeile machen die Änderung des CuCu-Abstandes deutlich.....	168
Abbildung 31. Potentialkurven der Annäherung zweier Methylkupfer-Moleküle unterschiedlicher, räumlicher Anordnung (30).....	169
Abbildung 32. Berechnete Strukturen (MP2/BS1) von <b>B4</b> <sub>3</sub> , Abstände [pm], Winkel [°].....	172
Abbildung 33. Kristallstruktur des dreikernigen Kupferkomplex <b>B51</b> .....	173
Abbildung 34. Berechnete (MP2/BS1) Struktur von $(\text{CuCH}_3)_4$ <b>B4</b> <sub>4</sub> .....	174
Abbildung 35. Kristallstrukturdaten der tetrameren Organokupfer-Verbindung $[\text{Cu}_4(\text{C}_6\text{H}_2/\text{Pr}_3-2,4,6)_4]$ <b>B52</b> .....	175
Abbildung 36. Unterschiedliche Grenzstrukturen für ein $\text{Cu}_2\text{CH}_3^+$ -Fragment.....	178
Abbildung 37. Graphische Darstellung der Cu-X-Bindungsdissoziationsenergien in <b>B47</b> .....	181
Abbildung 38. Graphische Darstellung der CCu-Bindungslänge in <b>B47</b> in Abhängigkeit vom Substituenten X.....	181
Abbildung 39. Graphische Darstellung der Bindungsdissoziationsenergien für die Spaltung von <b>B46</b> in $\text{CuCH}_3$ und X.....	187
Abbildung 40. Optimierte Geometrie (BS1) von <b>B46-CH</b> <sub>2</sub> .....	190
Abbildung 41. Wechselwirkungen zwischen den zweikernigen Metallkomplexen $(\text{XMY})_2$ .....	192
Abbildung 42. Auftragung der CuCu-Abstände in $(\text{H}_3\text{CCu-X})_2$ gegen die Dimerisierungsenergien ( $\Delta E(\text{BS2})_{\text{Dimer}}$ ).....	197
Abbildung 43. Monomere $\text{H}_3\text{CCu-X}$ ohne und mit Berücksichtigung von "ghost" Orbitalen.....	199
Abbildung 44. CuCu-Wechselwirkung bei <b>B46</b> <sub>2</sub> -CO in Abhängigkeit vom Winkels $\tau$ .....	202
Abbildung 45. Mit Hilfe von Morsepotential-Parametern errechnete relative Energiekurven.....	206
Abbildung 46. CuCu-Abstand bei $\text{Cu}_2$ -Verbindungen in Abhängigkeit von der Kraftkonstante der CuCu-Bindung.....	207
Abbildung 47. cis- / trans-Konformere von Butan.....	209
Abbildung 48. Veränderung des Torsionswinkels $\tau$ in $(-\text{CH}_2\text{CuX})_2$ bei Drehung um die CC-Bindung.....	209
Abbildung 49. Geometrie der optimierten trans Struktur von $(-\text{CH}_2\text{CuOH}_2)_2$ <b>B55</b> .....	210
Abbildung 50. Vergleich der CuCu-Abstoßung bei verschiedenen Methoden und Basissätzen.....	211
Abbildung 51. Vergleich der CuCu-Abstoßung bei verschiedenen Methoden und Pseudopotentialen.....	212
Abbildung 52. Graphische Darstellung der berechneten NPA-Ladungen (MP2/BS1) in <b>B47</b> .....	218

## Tabellenverzeichnis Teil A

Tabelle 1.	<sup>13</sup> C-NMR spektroskopische Daten ausgewählter Li/Hal-Carbenoide, $\delta_{C-Li}$ , $\delta_{C-H}$ , $\Delta\delta = \delta_{C-Li} - \delta_{C-H}$ in [ppm]; <sup>1</sup> J( <sup>13</sup> C- <sup>6</sup> Li) Kopplung in [Hz].....	4
Tabelle 2.	MP2/6-311++G(d,p)//6-311++G(d,p) berechnete Strukturen von MCH <sub>2</sub> X mit M = Li .....	10
Tabelle 3.	Relative Energien [kcal/mol] (ZPE korrigiert) von <b>A54-H</b> , <b>A54-ZnCl</b> , <b>A54-Li</b> , <b>A54<sup>-</sup></b> sowie die der acyclischen Isomere <b>A55-H</b> , <b>A55-ZnCl</b> , <b>A55-Li</b> , <b>A55<sup>-</sup></b> .....	24
Tabelle 4.	Berechnete (B3LYP/6-31+G(d)) Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°] von <b>A54-H</b> , <b>A54-ZnCl</b> • 2H <sub>2</sub> O, <b>A54-Li</b> • 2H <sub>2</sub> O und <b>A54<sup>-</sup></b> .....	25
Tabelle 5.	Bindungslängen [pm] von CH <sub>3</sub> X <b>A29H</b> , CH <sub>2</sub> X <b>A60</b> und LiX <b>A61</b> ; <sup>a)</sup> Verlängerung im Vergleich zu CH <sub>3</sub> X <b>A29H</b> .....	30
Tabelle 6.	Bindungslängen [pm] und Bindungsverlängerungen [%] der Carbenoide <b>A29A</b> im Vergleich zu den jeweiligen Bindungslängen von CH <sub>3</sub> -Li <b>A6</b> , CH <sub>3</sub> -X <b>A29H</b> und Li-X <b>A61</b> .....	31
Tabelle 7.	NBO-Analyse der HF-Elektronendichte (MP2-Geometrien): Polarisierung <i>c</i> (% C, % X) und Hybridisierung <i>h</i> (% s, % p an C, X) der C-X-Bindungen, sowie NPA-Atomladungen ( <i>q</i> (C), <i>q</i> (X)) in <b>A29H</b> und <b>A60</b> .....	32
Tabelle 8.	NBO-Analyse der HF-Elektronendichte (MP2-Geometrien) : Polarisierung <i>c</i> (% C, % X, % Li) und Hybridisierung <i>h</i> (% s, % p) der C-X- und C-Li-Bindung, sowie NPA-Atomladungen ( <i>q</i> (Li), <i>q</i> (C), <i>q</i> (X)) in <b>A29A</b> .....	33
Tabelle 9.	Relative Energien der Intermediate <b>[A29•A45]</b> , <b>[A36•A61]</b> , der Übergangszustände <b>[A29•A45]<sup>‡</sup> C</b> und der Produkte <b>E (A36 + A61)</b> im Vergleich zu den Edukten <b>A (A29 + A45)</b> .....	37
Tabelle 10.	Bindungslängen [pm] von $r_{C-Li}$ , $r_{C-X}$ , $r_{Li-X}$ , $r_{C1-C4}$ , $r_{C1-C5}$ und Bindungsverlängerungen [%] in den Übergangszuständen <b>[A29•A45]<sup>‡</sup></b> im Vergleich zu LiCH <sub>2</sub> X <b>A29A</b> (Tabelle 6).....	39
Tabelle 11.	Bindungslängen [pm] von $r_{C-Li}$ , $r_{C-X}$ , $r_{Li-X}$ und Bindungsverlängerungen [%] in den Übergangszuständen <b>[A29•A45]<sup>‡</sup></b> im Vergleich zu LiCH <sub>3</sub> <b>A6</b> (Tabelle 6), CH <sub>3</sub> X <b>A29H</b> und LiX <b>A61</b> (Tabelle 5).....	39
Tabelle 12.	NBO-Analyse der HF-Elektronendichte (MP2-Geometrien) : Polarisierung <i>c</i> (% C, % X, % Li), Hybridisierungen <i>h</i> (% s, % p) und Orbitalbesetzungen (Bes.) der C-Li-, C-X- und C=C-Bindungen, sowie NPA-Atomladungen ( <i>q</i> (C1), <i>q</i> (X2), <i>q</i> (Li3), <i>q</i> (C4), <i>q</i> (C5)) in den Übergangszuständen <b>[Li/X•Ethen]<sup>‡</sup></b> .....	40
Tabelle 13.	Bindungsdissoziationsenergien (BDE) (1), Bindungsbildungsenergien (BBE) (2) und Gesamtreaktion (3) bezogen auf die in Schema 10 dargestellten einzelnen Reaktionsgleichungen .....	43
Tabelle 14.	Carben-Bildungsenergien via $\alpha$ -Eliminierung von MX aus MCH <sub>2</sub> X.....	46
Tabelle 15.	Relative Energien (kcal/mol) für die in 18 dargestellten Reaktionsintermediate <b>B</b> , <b>D</b> und <b>G</b> sowie Produkte <b>H</b> , bezüglich der Edukte <b>A</b> .....	50
Tabelle 16.	Berechnete Strukturdaten (Bindungslängen [pm], Bindungswinkel [°]) der Übergangszustände <b>[Li/X•Li/X]<sup>‡</sup></b> bei der "eliminierenden Dimerisierung" von zwei Carbenoiden <b>A29</b> .....	52
Tabelle 17.	NBO-Analyse der HF-Elektronendichte (MP2-Geometrien) : Polarisierung <i>c</i> (% C, % X, % Li), Hybridisierung <i>h</i> (% s, % p) und Orbitalbesetzungen (Bes.) der C-X-, C-Li-Bindungen, sowie NPA-Atomladungen ( <i>q</i> (C), <i>q</i> (X), <i>q</i> (Li), <i>q</i> (H)) von <b>[Li/X•Li/X]<sup>‡</sup></b> .....	53
Tabelle 18.	Strukturdaten der Li/C-Dimere <b>[A29]<sub>2</sub></b> .....	55
Tabelle 19.	Li/C - Dimer <b>[A29]<sub>2</sub></b> " (vgl. 20).....	56
Tabelle 20.	Bindungslängen $r_{C-Zn}$ , $r_{C-X}$ , $r_{Zn-X}$ [pm] und Bindungsverlängerungen [%] der Zn-Carbenoide <b>A62B</b> im Vergleich zu den jeweiligen Bindungslängen in CH <sub>3</sub> X <b>A29H</b> , ZnX <sub>2</sub> <b>A68</b> und Zn(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <b>A69</b> .....	63
Tabelle 21.	NBO-Analyse der HF-Elektronendichte (MP2 - Geometrien) : Polarisierung <i>c</i> (%C, %X, %Zn, %Y), Hybridisierung <i>h</i> (%s, %p) und Orbitalbesetzungen (Bes.) der CZn-, CX- und ZnY-Bindungen, sowie NPA-Atomladungen in XZnCH <sub>2</sub> X <b>A62B</b> .....	65
Tabelle 22.	Relative Energien der Intermediate <b>[A62•A45]</b> <b>B</b> , <b>D</b> <b>[A36•A68]</b> , der Übergangszustände <b>C</b> <b>[A62•A45]<sup>‡</sup></b> und der Produkte <b>E (A68 + A36)</b> der Cyclopropanierung im Vergleich zu den Edukten <b>A (A62 + A45)</b> .....	69
Tabelle 23.	Bindungslängen $r_{C-Zn}$ , $r_{C-X}$ , $r_{Zn-X}$ , $r_{C1-C4}$ , $r_{C1-C5}$ [pm] und Bindungsverlängerungen [%] in den Übergangszuständen <b>[A62•A45]<sup>‡</sup></b> im Vergleich zu X'ZnCH <sub>2</sub> X <b>A62</b> (Tabelle 20).....	71
Tabelle 24.	Bindungslängen $r_{C-Zn}$ , $r_{C-X}$ , $r_{Zn-X}$ [pm] und Bindungsverlängerungen [%] in den Übergangszuständen <b>[A62•A45]<sup>‡</sup></b> im Vergleich zu Zn(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (Tabelle 20), CH <sub>3</sub> X (5) und ZnX <sub>2</sub> (Tabelle 20).....	71
Tabelle 25.	NBO-Analyse der HF-Elektronendichte (MP2-Geometrien) : Polarisierung <i>c</i> (% C, % X, % Li), Hybridisierung <i>h</i> (% s, % p) und Orbitalbesetzung (Bes.) der CZn-, CX-, ZnX- und C=C-Bindungen, sowie NPA-Atomladungen ( <i>q</i> (C1), <i>q</i> (X2), <i>q</i> (Zn3), <i>q</i> (X6), <i>q</i> (C4), <i>q</i> (C5)) in den Übergangszuständen <b>[XZn/X•Ethen]<sup>‡</sup></b> .....	73
Tabelle 26.	Bindungslängen [pm] und Bindungsverlängerungen [%] der Carbenoide MCH <sub>2</sub> X <b>A72</b> , <b>A73</b> und <b>A74</b> im Vergleich zu den jeweiligen Bindungslängen von CH <sub>3</sub> -M, CH <sub>3</sub> -X und M-X.....	77
Tabelle 27.	NBO-Analyse der HF-Elektronendichte (MP2-Geometrien) : Polarisierung <i>c</i> (% C, % X, % M), Hybridisierung <i>h</i> (% s, % p) und Orbitalbesetzungen (Bes.) der CM- und CX-Bindungen, sowie NPA-Atomladungen ( <i>q</i> (C), <i>q</i> (X2), <i>q</i> (M), <i>q</i> (X6)) in MCH <sub>2</sub> X (M = Na, FMg, IMg).....	78
Tabelle 28.	Relative Energien [kcal/mol] der Übergangszustände <b>C</b> <b>[Na/F•Ethen]<sup>‡</sup></b> , <b>[FMg/F•Ethen]<sup>‡</sup></b> , <b>[IMg/I•Ethen]<sup>‡</sup></b> und Produkte (MX und Cyclopropan) <b>E</b> im Vergleich zu den Edukten (MCH <sub>2</sub> X und Ethen) <b>A</b> .....	79
Tabelle 29.	Bindungslängen $r_{C-M}$ , $r_{C-X}$ , $r_{M-X}$ , $r_{C1-C4}$ , $r_{C1-C5}$ [pm] und Bindungsverlängerungen [%] in den Übergangszuständen <b>[Na/F•Ethen]<sup>‡</sup></b> , <b>[FMg/F•Ethen]<sup>‡</sup></b> und <b>[IMg/I•Ethen]<sup>‡</sup></b> im Vergleich zum jeweiligen MCH <sub>2</sub> X Carbenoid (Tabelle 26).....	80
Tabelle 30.	Bindungslängen $r_{C-M}$ , $r_{C-X}$ , $r_{M-X}$ [pm] und Bindungsverlängerungen [%] der Übergangszustände <b>[Na/F•Ethen]<sup>‡</sup></b> , <b>[FMg/F•Ethen]<sup>‡</sup></b> und <b>[IMg/I•Ethen]<sup>‡</sup></b> im Vergleich zu M(CH <sub>3</sub> ) <sub>x</sub> (26), CH <sub>3</sub> X (5) und MX (Tabelle 26).....	80
Tabelle 31.	NBO-Analyse der HF-Elektronendichte (MP2-Geometrien) : Polarisierung <i>c</i> (% C, % X, % M) Hybridisierung <i>h</i> (% s, % p) und Orbitalbesetzungen (Bes.) der C-X-, C-M-, M-X- und C=C-Bindungen, sowie NPA-Atomladungen ( <i>q</i> (C1), <i>q</i> (X2), <i>q</i> (M3), <i>q</i> (X6), <i>q</i> (C4), <i>q</i> (C5)) der Übergangszustände <b>[Na/F•Ethen]<sup>‡</sup></b> , <b>[FMg/F•Ethen]<sup>‡</sup></b> und <b>[IMg/I•Ethen]<sup>‡</sup></b> .....	81
Tabelle 32.	Berechnete (MP2/6-311++G(d,p)//6-311++G(d,p)) Li/X-Addukte an Ethen <b>[A45•2LiX]</b> , Bindungslängen in [pm], Bindungswinkel in [°].....	86
Tabelle 33.	Strukturelle und prozentuale Veränderungen (%) ausgewählter Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°] ( <i>r</i> (LiX), <i>r</i> (LiC), <i>r</i> (CX), <i>a</i> (LiCX)) sowie relative Solvatationsenergien <i>E</i> <sub>rel.</sub> (vgl. Gleichung 1) der Li/X-Carbenoide bei Solvatation mit <i>k</i> = 0 - 3 Oxiran-Molekülen.....	87
Tabelle 34.	Strukturelle und prozentuale Veränderungen (%) ausgewählter Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°] ( <i>r</i> (LiX), <i>r</i> (LiC), <i>r</i> (CX), <i>a</i> (LiCX)) sowie relative Solvatationsenergien <i>E</i> <sub>rel.</sub> (vgl. Gleichung 1) der Li/X-Carbenoide bei Solvatation mit <i>k</i> = 0 - 3 Wasser-Molekülen.....	88

## Tabellenverzeichnis Teil B

Tabelle 1.	Strukturdaten von <b>B1</b> .....	105
Tabelle 2.	Monomere und dimere Lithiumcuprat-Strukturen .....	127
Tabelle 3.	Magnetische Eigenschaften von Kupfer-Triazenido- / Pentaazadienido-Komplexen. ....	139
Tabelle 4.	Bindungslängen [pm] $r(\text{CuCu})$ , Wellenzahlen [ $\text{cm}^{-1}$ ] $\omega$ und Bindungsdissoziationsenergien (BDE) [kcal/mol] von $\text{Cu}_2$ .....	149
Tabelle 5.	Berechnete CuC-Bindungslänge $r(\text{CuC})$ und Bindungsdissoziationsenergien BDE von <b>B4</b> .....	154
Tabelle 6.	Relative Bindungsenergien [kcal/mol] von <b>[B4]<sub>2</sub></b> , ohne ( $\Delta E$ ) und mit ( $\Delta E_{\text{BSSE}}$ ) Korrektur des BSSE-Fehlers (s. B.6.4.2). Bindungslängen von <b>[B4]<sub>2</sub></b> (B) und <b>[B4]<sub>2</sub></b> (E) in [pm].....	160
Tabelle 7.	Lage der jeweiligen Minima der Potentialkurven, * $\Delta E_{\text{rel}}$ . – Stabilisierung gegenüber zwei isolierten Molekülen $\text{CuCH}_3$ .....	169
Tabelle 8.	Daten der berechneten (MP2/BS1) oligomeren Methylkupfer-Verbindungen $(\text{CuCH}_3)_n$ ( $n = 1 - 4$ ).....	177
Tabelle 9.	Berechnungen (MP2/BS1) an <b>B47</b> ; Bindungsdissoziationsenergien (ZPE korrigiert) in [kcal/mol] für eine Spaltung von <b>B47</b> in $\text{CuCH}_3$ und $\text{X}^-$ - $\Delta E_{\text{D}}(\text{CuX})$ , sowie für eine Spaltung in $\text{CuX}$ und $\text{CH}_3^-$ - $\Delta E_{\text{D}}(\text{CuC})$ .....	180
Tabelle 10.	Berechnungen (MP2/BS1) an <b>B46</b> , Bindungsdissoziationsenergien [kcal/mol] der Spaltung von <b>B46</b> in $\text{CuCH}_3$ und $\text{X}$ ; Bindungslängen $r(\text{CuC})$ / $r(\text{CuX})$ in [pm]; Partialladungen an Atomen und Atomgruppen .....	187
Tabelle 11.	Optimierte CuCu-Abstände $r(\text{CuCu})$ / [pm] der Dimeren <b>[B46]<sub>2</sub></b> bei Verwendung von BS1 / BS2. ....	194
Tabelle 12.	CuCu-Bindungslänge im Dimer $(\text{H}_3\text{CCuCNLi})_2$ bei zunehmendem Abknicken der CCuC-Winkel im jeweiligen Monomer. Relative Energien $\Delta E$ der Dimere gegenüber dem Dimer mit linearen Monomeren.....	195
Tabelle 13.	Dimerisierungsenergien ( $\Delta E_{\text{Dimer}}$ / [kcal/mol]) der Dimere <b>[B46]<sub>2</sub></b> , berechnet bei für BS1 bzw. BS2 optimalem CuCu-Abstand unter Beibehaltung der Monomergeometrien. BS1(BSSE) bzw. BS2(BSSE) – Werte beinhalten die Korrektur des BSSE, $\Delta\Delta E = \Delta E_{\text{Dimer}}(\text{BS1}) - \Delta E_{\text{Dimer}}(\text{BS1(BSSE)})$ .....	196
Tabelle 14.	Berechnung des BSSE bei den Monomeren $\text{H}_3\text{CCu-X}$ unter Berücksichtigung verschiedener 'ghost-Orbitale' der entsprechenden Dimere $(\text{H}_3\text{CCu-X})_2$ .....	200
Tabelle 15.	Berechnete (MP2/BS1 und MP2/BS2) mittlere Polarisierbarkeit der Monomere $\text{H}_3\text{CCu-X}$ .....	204
Tabelle 16.	Morsepotential-Parameter $a$ , $D$ , $x_0$ und $y_0$ , Kraftkonstanten $k(\text{CuCu})$ in [N/m] und Dissoziationsenergien $E_{\text{D}}$ in [kcal/mol]. ...	205
Tabelle 17.	Hershbach-Laurie-Parameter für verschiedene $M_2$ -Übergangsmetall-Systeme.....	207
Tabelle 18.	Vergleich der berechneten CuCu-Kraftkonstanten der Dimere $(\text{H}_3\text{CCuX})_2$ ; $k_1$ .....	208
Tabelle 19.	Berechnungen (MP2/BS3 bzw. MP2/BS4) an <b>B47</b> ; BDE (ZPE korrigiert) $\Delta E_{\text{D}}(\text{CuX})$ [kcal/mol] für eine Spaltung von <b>B47</b> in <b>B4</b> und $\text{X}^-$ . CuC- und CuX-Bindungslängen in [pm]. ....	218
Tabelle 20.	NPA-Partialladungen in $[\text{H}_3\text{CCuX}]$ <b>B47</b> berechnet mit MP2/BS1. ....	218
Tabelle 21.	Berechnungen (MP2/BS2 bzw. BS3) an <b>B46</b> ; Bindungsdissoziationsenergien in [kcal/mol] für eine Spaltung in $\text{CuCH}_3$ und $\text{X}$ ; Bindungslängen $r(\text{CuC})$ und $r(\text{CuX})$ in [pm].....	219
Tabelle 22.	Änderungen der CuCu-Abstände [pm] sowie der Energien [kcal/mol] (relativ zur $\tau = 90^\circ$ Anordnung) bei Veränderung der Torsionswinkels $\tau$ (vgl. Tabelle 44). ....	219
Tabelle 23.	Relative Einzelenergien [kcal/mol] der verschiedenen Berechnungen gegenüber einer auf MP2-Niveau optimierten trans- Anordnung von $(-\text{CH}_2\text{CuX})_2$ (vgl. Tabelle 49) .....	221
Tabelle 24.	Relative Einzelenergien [kcal/mol] der verschiedenen Berechnungen gegenüber einer auf MP2-Niveau optimierten trans- Anordnung von $(-\text{CH}_2\text{CuX})_2$ (vgl. Tabelle 49) .....	221