

**Quantenchemische Untersuchungen an  
zweiwertigen E(0)-Verbindungen  
der 14. Gruppe  
und deren Analoga der Gruppe 15**

**Dissertation**

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

dem Fachbereich Chemie  
der Philipps-Universität Marburg  
vorgelegt von

**Susanne Klein**  
aus Bernkastel-Kues  
Marburg/Lahn, 2011

Vom Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg  
als Dissertation am 22.10.2011 angenommen.

Erstgutachter: Prof. Dr. Gernot Frenking  
Zweitgutachter: Prof. Dr. Stefanie Dehnen

Tag der mündlichen Prüfung: 25.10.2011

## Vorwort

Auf dem Weg zu dieser Dissertation (November 2008 bis August 2011) haben mich mehrere Personen, die ich kennen und schätzen lernte, begleitet.

Zunächst möchte ich Herrn Prof. Dr. Frenking danken. Er stellte nicht nur das Thema, sondern ließ mir bei dessen Bearbeitung alle wissenschaftliche Freiheiten und war dennoch jederzeit bereit mit mir wissenschaftliche Fragen und Ergebnisse im Rahmen dieser Arbeit zu diskutieren. Für die umfassenden wissenschaftlichen Diskussionen in harmonischer Atmosphäre danke ich ihm in Besonderen.

Frau Prof. Dr. Stefanie Dehnen danke ich für die Anfertigung des Zweitgutachtens.

Weiterer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Petz für die angenehme, wissenschaftliche Atmosphäre bei der interdisziplinären Zusammenarbeit, die auch in einer Veröffentlichung ihren Niederschlag fand. Herzlichst bedanke ich mich bei Herrn Prof. Dr. Neumüller, dem ich im Rahmen meiner Assistentenzeit begegnet bin. Mit ihm konnte ich kristallographische Strukturen bei Kaffee und Kuchen und weiteren Nahrungsmitteln klären.

Mit Ai Nhung Nguyen und Catharina Goedecke teilte ich Büro, wenig Leid und viel Freud. Besonders die stets freundliche und lienswerte Art von Ai Nhung Nguyen und die Hilfsbereitschaft von Catharina Goedecke z. B beim Korrekturlesen des englischen Textteils trugen zum Wohlbefindenden bei. Hierfür möchte ich mich bedanken.

Gerda Jansonius und Thomas Reuter danke ich für ihre steten Bemühungen, die im gesamten Arbeitskreis eine gedeihliche Zusammenarbeit ermöglichen. Ihnen wie auch allen nicht genannten nationalen und internationalen Mitarbeitern und Gäste danke ich für eine Zeit, die nun endet.

Letztlich danke ich meinen Eltern für ihre ideelle und finanzielle Unterstützung meines Studiums und auch dieser Arbeit.

Marburg den 12. August 2011

Susanne Klein

---

Teile dieser Arbeit wurden bereits in wissenschaftlichen Fachzeitschriften publiziert:

- S. Klein, R. Tonner, G. Frenking: „Carbodicarbenes and related divalent carbon(0) compounds“, *Chem. Eur. J.*, **2010**, *16*, 10160.
- S. Klein, G. Frenking: „Carbodiylide C(ECp\*)<sub>2</sub> (E=B-Tl): eine weitere Klasse theoretisch vorhergesagter Kohlenstoff(0)-Verbindungen“, *Angew. Chem.*, **2010**, *122*, 7260.  
S. Klein, G. Frenking: „Carbodiylides C(ECp\*)<sub>2</sub> (E=B-Tl): another class of theoretically predicted divalent carbon(0) compounds“, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, *49*, 7106.
- W. Petz, B. Neumüller, S. Klein, G. Frenking „Syntheses and Crystal Structures of [Hg{C(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>][Hg<sub>2</sub>I<sub>6</sub>] and [Cu{C(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>]I and Comparative Theoretical Study of Carbene Complexes [M(NHC)<sub>2</sub>] with Carbene Complexes [M{C(PH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>] (M = Cu<sup>+</sup>, Ag<sup>+</sup>, Au<sup>+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Hg<sup>2+</sup>)“, *Organometallics*, **2011**, *30*, 3330.

---

# Summary

## Introduction

With over 20,000,000 carbon containing compounds the element carbon is one of the most versatile elements in the periodic system. In most of these compounds the carbon atoms are tetravalent. But there are some exceptions: the trivalent carbon atom in carbon monoxide and the divalent carbon atoms in carbenes, which became famous through the stable *N*-heterocyclic carbenes synthesised by Arduengo.<sup>[1]</sup>

Additionally to that carbon atoms can also be stabilised by two  $\sigma$ -donor ligands which could be shown before.<sup>[2,3]</sup> The general formula of these molecules, which is shown in figure 1, shows that the four valence electrons of the carbon atom remain at this atom and form two lone pairs.

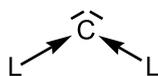


Figure 1: General formula of a carbene  $L \rightarrow C \leftarrow L$ , where L are two  $\sigma$ -donor ligands

Experimentally known examples of such molecules are the carbodiphosphanes and the carbodicarbenes. The bonding situation of the carbodiphosphanes, which have been known since 1961,<sup>[4-6]</sup> was extensively discussed in the literature.<sup>[5,7-11]</sup> All the Lewis structures shown in figure 2 have been used in the past to describe the different reactivities of the carbodiphosphanes.

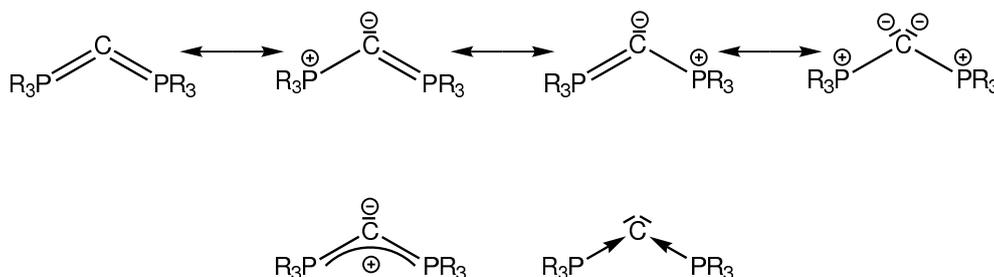


Figure 2: Lewis structures of carbodiphosphanes

Theoretical and experimental studies<sup>[2,12-24]</sup> were able to prove that the description as carbones is the most convenient one.

These studies initiated the synthesis of the carbodicarbenes,<sup>[25]</sup> which are carbones as well.

Unlike the allenes and cumulenes most of the carbones are non-linear because of the existence of the two lone pairs. The existence of the two lone pairs can be proved by the shape of the isosurfaces of the two highest lying occupied orbitals HOMO and HOMO-1

---

and by NBO analysis. Furthermore the molecules with are able to bind two molecules of a Lewis acid due to the existence of two lone pairs. So the calculation of the second proton affinity or the stability of the complexes with two molecules of a Lewis acid like  $\text{BH}_3$  or  $\text{AuCl}$  can be used as hints for the carbene character of a molecule.

## Methodology

The calculations have been performed with DFT (BP86) and *post* Hartree-Fock methods (MP2 and SCS-MP2) using the def2-SVP and the def2-TZVPP basis sets. For the bonding analyses the Kohn-Sham orbitals and the results of the NBO analysis were investigated. Some of the D→C bonds were analysed by the energy decomposition analysis.

## Results

In this thesis the possibility of extending the bonding model of carbenes as donor-stabilised divalent carbon (0) compounds is investigated for other molecules than carbodiphosphoranes and carbodicarbenes. The borderline between this class of molecules on one hand and allenes and carbenes on the other hand is investigated.

Since the carbodiphosphoranes and carbodicarbenes are molecules of the form  $\text{L} \rightarrow \text{C} \leftarrow \text{L}$  where the fragments L are  $\sigma$ -donor ligands such as  $\text{PR}_3$  or  $\text{NHC}$ , the question is raised if there are other possible ligands to stabilise carbon atoms. For this purpose, since carbon suboxide had proved to be a “hidden” carbene,<sup>[2]</sup>  $\text{CS}$  and  $\text{N}_2$  are investigated as ligands. In contrast to carbon suboxide and carbon subsulfide, which are linear, bisdiazomethane has a non-linear C-C-C arrangement. Compared to carbon suboxide,  $\text{N}_2\text{-C-N}_2$  and  $\text{SC-C-CS}$  have higher second proton affinities and comparable affinities to the Lewis acids  $\text{BH}_3$  and  $\text{AuCl}$ . So they should be called carbenes even if the carbon subsulfide is better designated as a “hidden” carbene because of the linearity of the molecule and its electronic structure. Carbodiamines  $\text{R}_3\text{N} \rightarrow \text{C} \leftarrow \text{NR}_3$  can also be classified as carbenes since they exhibit high second proton affinities and bind two  $\text{BH}_3$  or  $\text{AuCl}$  molecules even stronger than the carbodiphosphoranes, although the stability with regard to the dissociation of these molecules into a carbon atom and two amines or ammonia, respectively, is much lower than for the carbodiphosphoranes.

Additionally the [1,2] rearrangement of a carbodiamine to methanediamine and the rearrangement of the corresponding carbodiphosphorane to bis-phosphinomethylene is studied kinetically and thermodynamically. The potential energy surfaces can explain the experimental accessibility of the carbodiphosphoranes and the non-existence of the carbodiamines.

---

By analysing the bonding situation and the calculation of proton affinities it could also be demonstrated that carbon atoms can also be stabilised by two sulfanes, two sulfinines or one sulfane and one phosphine.

The carbodiylides  $\text{CpE-C-ECp}$ ,  $\text{Cp}^*\text{E-C-ECp}^*$  and  $[(\text{H}_3\text{P})_3\text{E-C-E}(\text{PH}_3)_3]^{2+}$  with  $\text{E} = \text{B} - \text{Tl}$  represent carbones, as proven by bonding analysis and calculating the second proton affinities. For the corresponding boron compounds the term “hidden” carbon should be preferred due to the linearity of its BCB unit. For the molecules  $[(\text{H}_3\text{P})_3\text{E-C-E}(\text{PH}_3)_3]^{2+}$  the loss of one or two  $\text{PH}_3$  units is possible and for  $\text{E} = \text{B}$  a stationary point with six bound  $\text{PH}_3$  groups can only be found for the doubly protonated molecule.

In addition to carbon heavier atoms of the group 14 can be stabilised by two  $\sigma$ -donor ligands<sup>[26-28]</sup> as well. Based on the Kohn-Sham orbitals, the NBO analysis, and the first and second proton affinities the bonding model of the tetrelones  $\text{L} \rightarrow \text{E} \leftarrow \text{L}$  ( $\text{E} = \text{Si} - \text{Pb}$ ) can be verified for the tetreldisulfanes, tetreldisulfinines and the tetreldiylides  $\text{Cp}^*\text{E}'\text{-E-E}'\text{Cp}^*$  with  $\text{E}' = \text{B} - \text{Bi}$ .

Finally, the analogous group 15 compounds were studied. On the one hand, the  $\text{E}^+$ - cations of elements  $\text{E} = \text{N} - \text{Bi}$  can be stabilised by two  $\sigma$ -donor ligands and on the other hand, the atom of a group 15 element can be covalently bound to a group R such as H, Me or Ph. This fragment R-E can then be stabilised by a  $\sigma$ -donor ligand.

The cationic E(I) complexes can be classified by bonding analysis as carbone analogues. Due to the positive charge, these molecules are significantly weaker double Brønsted bases but the ability to bind two AuCl molecules shows that these molecules can be used as four-electron-donors.

To get rid of the positive charge of these molecules the atoms of the group 15 elements are covalently bound to a group R and additionally stabilised by one  $\sigma$ -donor ligand. Without a positive charge of the molecule the first and second proton affinities become larger and are comparable to the ones of the carbones.

The molecules show many similarities but also cover a wide range of reactivities. Some molecules such as carbon suboxide, carbon subsulfide and the carbodiylide  $\text{Cp}^*\text{B-C-BCp}^*$  have a linear D-C-D arrangement, but they are strong four-electron donors. So they should be named “hidden” carbones.

Other molecules such as the donor-stabilised cations of the group 15 elements are weaker dual Brønsted bases, but their electronic structure and their affinities to two AuCl molecules identifies them as carbone analogues.

---

In general, the reactivity of the molecules is determined by the element E, the donor and acceptor capabilities of the ligands, the steric demand of ligands and covalently bound group, and the charge of the molecules.

The different donor-stabilised atoms and atomic ions show that an analogous bonding situation can still lead to big differences in the properties of these molecules. The classification of molecules into specific bonding models can be a useful tool to explain reactivities, however chemistry does not always allow a clear separation between several models.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1	Überblick über unterschiedliche Klassen von Carbenen . . . . .	2
1.1.1	Carbodiphosphorane . . . . .	2
1.1.2	Weitere Carbene . . . . .	4
1.1.3	Schwerere Homologe der Carbene . . . . .	11
1.1.4	Analoga der Gruppe-15-Elemente . . . . .	12
1.1.5	Weitere Analoga . . . . .	14
1.2	Untersuchte E(0)-Verbindungen und deren Analoga . . . . .	15
1.3	Kriterien zur Untersuchung des E(0)-Charakters . . . . .	15
1.3.1	Strukturelle Parameter . . . . .	15
1.3.2	Energetische Parameter . . . . .	16
1.3.3	Reaktivitäten . . . . .	17
1.3.4	Schwingungsspektroskopische Eigenschaften . . . . .	18
1.3.5	Methoden zur Bindungsanalyse . . . . .	18
1.3.6	Auswahl der Kriterien . . . . .	20
1.3.7	Übergangsmetall-Komplexe mit Carbodiphosphoranen und <i>N</i> -heterozyklischen Carbenen . . . . .	20
<b>2</b>	<b>Fragestellung</b>	<b>23</b>
<b>3</b>	<b>Theoretische Grundlagen</b>	<b>25</b>
3.1	Schrödinger-Gleichung . . . . .	25
3.2	Hartree-Fock-Methode . . . . .	28
3.3	Basissätze . . . . .	33
3.4	<i>post</i> -Hartree-Fock-Methoden . . . . .	36
3.4.1	Møller-Plesset-Störungstheorie . . . . .	37
3.4.2	Konfigurationswechselwirkungen . . . . .	39
3.4.3	<i>Coupled-Cluster</i> -Theorie . . . . .	40
3.5	Dichtefunktionaltheorie . . . . .	42
3.5.1	Einleitung . . . . .	42

3.5.2	Hohenberg-Kohn-Theoreme . . . . .	42
3.5.3	Kohn-Sham-Ansatz . . . . .	44
3.5.4	Funktionale . . . . .	45
3.5.5	RI-Näherung . . . . .	47
3.6	Relativistische Methoden . . . . .	48
3.6.1	Relativistische Effekte . . . . .	48
3.6.2	Dirac-Gleichung . . . . .	49
3.7	Geometrieoptimierung . . . . .	52
3.8	Schwingungsfrequenzen und thermodynamische Korrekturen . . . . .	54
3.8.1	Berechnung harmonischer Schwingungsfrequenzen . . . . .	54
3.8.2	Thermodynamische Korrekturen . . . . .	54
3.9	Methoden zur Bindungsanalyse . . . . .	55
3.9.1	Populations-Analysen auf der Grundlage der Basisfunktionen . . . . .	56
3.9.2	Populations-Analysen auf der Grundlage der Elektronendichte . . . . .	57
3.9.3	Natürliche-Bindungsorbital-Analyse . . . . .	58
3.9.4	Energiedekompositionsanalyse . . . . .	59
<b>4</b>	<b>Methodik</b>	<b>61</b>
<b>5</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>65</b>
5.1	Theoretisches Niveau . . . . .	65
5.2	Divalente Kohlenstoff(0)-Verbindungen . . . . .	65
5.2.1	Carbodiphosphorane, Carbodicarbene, Tetraaminoallene, Kohlen- suboxid, Kohlensulfid und Bisdiazomethan . . . . .	65
5.2.2	Carbodiamine . . . . .	86
5.2.3	Carbodisulfane . . . . .	103
5.2.4	Carbone mit unterschiedlichen Donorliganden . . . . .	110
5.2.5	Carbodiylide $\text{CpE}'\rightarrow\text{C}\leftarrow\text{E}'\text{Cp}$ ( $\text{E}' = \text{B} - \text{Tl}$ ) . . . . .	118
5.2.6	Carbobistetreltriphosphorane $[(\text{H}_3\text{P})_3\text{E}'\rightarrow\text{C}\leftarrow\text{E}'(\text{PH}_3)_3]^{2+}$ ( $\text{E}' = \text{B}$ - Tl) . . . . .	128
5.3	Divalente E(0)-Verbindungen der Gruppe 14 . . . . .	138
5.3.1	Höhere Homologe der Carbodisulfane und der Carbodisulfimine . . . . .	138
5.3.2	Höhere Homologe der Carbodiylide $\text{Cp}^*\text{E}'\rightarrow\text{E}\leftarrow\text{E}'\text{Cp}^*$ ( $\text{E}' = \text{B} - \text{Tl}$ ) . . . . .	149
5.4	Analoge der divalenten E(0)-Verbindungen . . . . .	166
5.4.1	Komplexe der $\text{E}^+$ -Kationen der Gruppe 15 . . . . .	166
5.4.2	Donorstabilisierte Nitrene und deren schwerere Analoga . . . . .	191
5.5	Übergangsmetallkomplexe mit Carbenen und Carbonen . . . . .	233

6	Zusammenfassung	241
7	Ausblick	245
Anhang A		
	Strukturen der freien Liganden	263
Anhang B		
	Strukturen der freien Lewis-Säuren $\text{BH}_3$ und $\text{AuCl}$	265
Anhang C		
	Abkürzungsverzeichnis	267
Anhang D		
	Energien und Geometrien	271



# Abbildungsverzeichnis

1	General formula of a carbene $L \rightarrow C \leftarrow L$ , where L are two $\sigma$ -donor ligands . . .	III
2	Lewis structures of carbodiphosphoranes . . . . .	III
1.1	Allgemeine Strukturformel der Carbene und der Carbene . . . . .	1
1.2	Lewis-Strukturen der Carbodiphosphorane . . . . .	3
1.3	Carbodiamine $R_3N \rightarrow C \leftarrow NR_3$ . . . . .	5
1.4	Menschutkin-Reaktion . . . . .	5
1.5	Carbodicarben und Tetraaminoallen . . . . .	5
1.6	Gewinkelte Allene . . . . .	6
1.7	Bisdiazomethan, Kohlensuboxid und Kohlensubsulfid . . . . .	7
1.8	Carbodisulfane und Carbodisulfimine . . . . .	8
1.9	Lewis-Formeln von $(MeN)Ph_2S \rightarrow C \leftarrow SPh_2(NMe)$ . . . . .	8
1.10	Carbodiylide $C(E'Cp)_2$ ( $E=B-Tl$ ) . . . . .	9
1.11	Allgemeine Strukturformel der Carbene $[(H_3P)_3E \rightarrow C \leftarrow E(PH_3)_3]^{2+}$ . . . . .	9
1.12	Carbone mit unterschiedlichen Donorliganden . . . . .	10
1.13	Carbosulfanphosphorane . . . . .	11
1.14	Höhere Homologe der Carbene . . . . .	11
1.15	Höhere Homologe der Carbodicarbene . . . . .	12
1.16	Carbon-Analoga der Gruppe 15 . . . . .	13
1.17	$Te^{2+}$ -Analogon der Carbodicarbene sowie dessen ELFs . . . . .	14
1.18	Allgemeine Strukturformel des einfachsten Kumulens und eines Carbodicarbens	16
1.19	Übergangsmetallkomplexe mit CDP- und NHC-Liganden . . . . .	21
3.1	Vergleich der Funktionen $y = e^{-r}$ und $y = e^{-r^2}$ . . . . .	34
5.1	Lewis-Strukturen ausgewählter Carbene . . . . .	66
5.2	Lewis-Strukturen der Vergleichsmoleküle . . . . .	66
5.3	Strukturen ausgewählter Carbene . . . . .	67
5.4	Strukturen der Vergleichsmoleküle . . . . .	68
5.5	Kohn-Sham-Orbitale (HOMO und HOMO-1) ausgewählter Carbene . . . . .	70
5.6	Grenzorbitale HOMO und HOMO-1 ausgewählter Vergleichsmoleküle . . . . .	71

---

5.7	Lewis-Struktur des Kohlensubdisulfids . . . . .	72
5.8	Strukturen der protonierten Spezies ausgewählter Carbone I . . . . .	74
5.9	Strukturen der protonierten Spezies ausgewählter Carbone II . . . . .	75
5.10	Strukturen der BH <sub>3</sub> -Addukte ausgewählter Carbone I . . . . .	78
5.11	Strukturen der BH <sub>3</sub> -Addukte ausgewählter Carbone II . . . . .	79
5.12	Strukturen der Di-BH <sub>3</sub> -Komplexe der Vergleichsmoleküle . . . . .	81
5.13	Strukturen der AuCl-Addukte ausgewählter Carbone I . . . . .	82
5.14	Strukturen der AuCl-Addukte ausgewählter Carbone II . . . . .	83
5.15	Strukturen der AuCl-Addukte ausgewählter Carbone III . . . . .	85
5.16	Strukturen der AuCl-Komplexe des Allens . . . . .	85
5.17	Lewis-Strukturen der Carbodiamine . . . . .	86
5.18	Strukturen der Carbodiamine . . . . .	87
5.19	Grenzorbitale HOMO und HOMO-1 ausgewählter Carbone . . . . .	88
5.20	Schematische Darstellung der Fragmentierung . . . . .	90
5.21	Schematische Darstellung der Anteile, die zu den einzelnen Orbitalwechselwirkungen beitragen . . . . .	91
5.22	Strukturen der protonierten Carbodiamine . . . . .	93
5.23	Strukturen der BH <sub>3</sub> -Addukte Carbodiamine . . . . .	95
5.24	Strukturen der AuCl-Addukte der Carbodiamine . . . . .	96
5.25	[1,2]-Umlagerungen des Carbodiphosphorans und das Carbodiamins . . . . .	98
5.26	[1,2]-Umlagerung des Carbodiphosphorans H <sub>3</sub> P-C-PH <sub>3</sub> . . . . .	99
5.27	[1,2]-Umlagerung des Carbodiamins H <sub>3</sub> N-C-NH <sub>3</sub> . . . . .	100
5.28	Lewis-Strukturen der Carbodisulfane und des Carbodisulfimins . . . . .	103
5.29	Strukturen der Carbodisulfane und des Carbodisulfimins . . . . .	103
5.30	Grenzorbitale HOMO und HOMO-1 der Carbodisulfane und des Carbodisulfimins . . . . .	105
5.31	Strukturen der protonierten Carbodisulfane und des Carbodisulfimins . . . . .	108
5.32	Lewis-Strukturen der gemischten Carbone . . . . .	110
5.33	Strukturen der Carbone mit unterschiedlichen Liganden . . . . .	111
5.34	Grenzorbitale HOMO und HOMO-1 ausgewählter Carbone mit unterschiedlichen Donorliganden . . . . .	113
5.35	Strukturen der protonierten Carbophosphoransulfane - Teil I . . . . .	116
5.36	Strukturen der protonierten Carbophosphoransulfane - Teil II . . . . .	117
5.37	Lewis-Strukturen der Carbodiylide CpE-C-ECp (E = B - Bi) . . . . .	118
5.38	Strukturen der Carbodiylide Cp*E-C-ECp* (E = B - Tl) . . . . .	120
5.39	Grenzorbitale HOMO und HOMO-1 der Carbodiylide Cp*E-C-ECp* (E = B - Tl) . . . . .	123

5.40	Strukturen der protonierten Carbodiylide $\text{Cp}^*\text{E}-\text{C}-\text{ECp}^*$ . . . . .	127
5.41	Lewis-Strukturen der Carbobistetreltriphosphorane $[(\text{H}_3\text{P})_3\text{E}\rightarrow\text{C}\leftarrow\text{E}(\text{PH}_3)_3]^{2+}$ ( $\text{E} = \text{B} - \text{Bi}$ ) . . . . .	128
5.42	Strukturen der Carbobistetreltriphosphorane $[(\text{H}_3\text{P})_3\text{E}-\text{C}-\text{E}(\text{PH}_3)_3]^{2+}$ ( $\text{E} = \text{B}$ - $\text{Tl}$ ) . . . . .	129
5.43	Strukturen der Moleküle $[(\text{H}_3\text{P})_3\text{E}-\text{C}-\text{E}(\text{PH}_3)_2]^{2+}$ und $[(\text{H}_3\text{P})_2\text{E}-\text{C}-\text{E}(\text{PH}_3)_2]^{2+}$ ( $\text{E} = \text{B} - \text{Tl}$ ) . . . . .	132
5.44	Grenzorbitale HOMO und HOMO-1 der Carbobistetreltriphosphorane $[(\text{H}_3\text{P})_3\text{E}-\text{C}-\text{E}(\text{PH}_3)_3]^{2+}$ ( $\text{E} = \text{B} - \text{Tl}$ ) . . . . .	133
5.45	Strukturen der protonierten Carbobistetreltriphosphorane $[(\text{H}_3\text{P})_3\text{E}-\text{C}-\text{E}(\text{PH}_3)_3]^{2+}$ ( $\text{E} = \text{B} - \text{Tl}$ ) . . . . .	137
5.46	Lewis-Strukturen der höheren Homologen der Carbodisulfane und der Carbo- disulfimine . . . . .	138
5.47	Strukturen der Tetrel-disulfane und Tetrel-disulfimine . . . . .	139
5.48	Grenzorbitale HOMO und HOMO-1 ausgewählter Carbone . . . . .	142
5.49	Grenzorbitale HOMO und HOMO-1 der Tetrel-disulfane und Tetrel-disulfimine	143
5.50	Strukturen der protonierten Tetrel-disulfane . . . . .	147
5.51	Strukturen der protonierten Tetrel-disulfimine . . . . .	148
5.52	Lewis-Strukturen der höheren Homologen der Carbodiylide $\text{CpE}-\text{C}-\text{ECp}$ ( $\text{E}$ $= \text{B} - \text{Bi}$ ) . . . . .	149
5.53	Strukturen der Siliziumdiylide $\text{Cp}^*\text{E}'-\text{Si}-\text{E}'\text{Cp}^*$ ( $\text{E}' = \text{B} - \text{Tl}$ ) . . . . .	151
5.54	Strukturen der Germaniumdiylide $\text{Cp}^*\text{E}'-\text{Ge}-\text{E}'\text{Cp}^*$ ( $\text{E}' = \text{B} - \text{Tl}$ ) . . . . .	152
5.55	Strukturen der Zinndiylide $\text{Cp}^*\text{E}'-\text{Sn}-\text{E}'\text{Cp}^*$ ( $\text{E}' = \text{B} - \text{Tl}$ ) . . . . .	153
5.56	Strukturen der Bleidiylide $\text{Cp}^*\text{E}'-\text{Pb}-\text{E}'\text{Cp}^*$ ( $\text{E}' = \text{B} - \text{Tl}$ ) . . . . .	154
5.57	Grenzorbitale HOMO und HOMO-1 der Siliziumdiylide $\text{Cp}^*\text{E}-\text{Si}-\text{ECp}^*$ ( $\text{E} =$ $\text{B} - \text{Tl}$ ) . . . . .	155
5.58	Grenzorbitale HOMO und HOMO-1 der Germaniumdiylide $\text{Cp}^*\text{E}-\text{Ge}-\text{ECp}^*$ ( $\text{E} = \text{B} - \text{Tl}$ ) . . . . .	156
5.59	Grenzorbitale HOMO und HOMO-1 der Zinndiylide $\text{Cp}^*\text{E}-\text{Sn}-\text{ECp}^*$ ( $\text{E} = \text{B}$ - $\text{Tl}$ ) . . . . .	157
5.60	Grenzorbitale HOMO und HOMO-1 der Bleidiylide $\text{Cp}^*\text{E}-\text{Pb}-\text{ECp}^*$ ( $\text{E} = \text{B}$ - $\text{Tl}$ ) . . . . .	158
5.61	Strukturen der protonierten Siliziumdiylide . . . . .	162
5.62	Strukturen der protonierten Germaniumdiylide . . . . .	163
5.63	Strukturen der protonierten Zinndiylide . . . . .	164
5.64	Strukturen der protonierten Bleidiylide . . . . .	165
5.65	Lewis-Strukturen der $\text{E}^+$ -Komplexe $\text{L}\rightarrow\text{E}^+\leftarrow\text{L}$ . . . . .	166

---

5.66	Strukturen der $N^+$ -Komplexe $L \rightarrow N^+ \leftarrow L$ . . . . .	166
5.67	Strukturen der $P^+$ -Komplexe $L \rightarrow P^+ \leftarrow L$ . . . . .	167
5.68	Strukturen der $As^+$ -Komplexe $L \rightarrow As^+ \leftarrow L$ . . . . .	167
5.69	Strukturen der $Sb^+$ -Komplexe $L \rightarrow Sb^+ \leftarrow L$ . . . . .	167
5.70	Strukturen der $Bi^+$ -Komplexe $L \rightarrow Bi^+ \leftarrow L$ . . . . .	168
5.71	Grenzorbitale HOMO und HOMO-1 der Stickstoff(I) und der Phosphor(I)-Komplexe . . . . .	171
5.72	Grenzorbitale HOMO und HOMO-1 der Arsen(I)- und Antimon(I)-Komplexe	172
5.73	Grenzorbitale HOMO und HOMO-1 der Bismut(I)-Komplexe . . . . .	173
5.74	Strukturen der protonierten, donorstabilisierten $N^+$ -Ionen . . . . .	175
5.75	Strukturen der protonierten, donorstabilisierten $P^+$ -Ionen . . . . .	176
5.76	Strukturen der protonierten, donorstabilisierten $As^+$ -Ionen . . . . .	176
5.77	Strukturen der protonierten, donorstabilisierten $Sb^+$ -Ionen . . . . .	177
5.78	Strukturen der protonierten, donorstabilisierten $Bi^+$ -Ionen . . . . .	177
5.79	Strukturen der $BH_3$ -Addukte der $N^+$ - und $P^+$ -Komplexe . . . . .	181
5.80	Strukturen der $BH_3$ -Addukte der $As^+$ - und $Sb^+$ -Komplexe . . . . .	182
5.81	Strukturen der protonierten $BH_3$ -Addukte der $Bi^+$ -Komplexe . . . . .	183
5.82	Strukturen der Mono- und Di-AuCl-Addukte der donorstabilisierten N(I)-Ionen.	186
5.83	Strukturen der Mono- und Di-AuCl-Addukte der donorstabilisierten P(I)-Ionen.	187
5.84	Strukturen der Mono- und Di-AuCl-Addukte der donorstabilisierten As(I)-Ionen. . . . .	188
5.85	Strukturen der Mono- und Di-AuCl-Addukte der donorstabilisierten Sb(I)-Ionen. . . . .	189
5.86	Strukturen der Mono- und Di-AuCl-Addukte der donorstabilisierten Bi(I)-Ionen. . . . .	190
5.87	Lewis-Strukturen der R-E-Komplexe $R-E^+ \leftarrow L$ . . . . .	191
5.88	Strukturen der R-N-Komplexe $R-N^+ \leftarrow L$ . . . . .	192
5.89	Strukturen der R-P-Komplexe $R-As^+ \leftarrow L$ . . . . .	193
5.90	Strukturen der R-As-Komplexe $R-As^+ \leftarrow L$ . . . . .	193
5.91	Strukturen der R-Sb-Komplexe $R-Sb^+ \leftarrow L$ . . . . .	194
5.92	Strukturen der R-Bi-Komplexe $R-Bi^+ \leftarrow L$ . . . . .	194
5.93	Dissoziationsenergien $Ph-E \leftarrow L \rightarrow Ph-E + L$ . . . . .	197
5.94	Grenzorbitale HOMO und HOMO-1 der donorstabilisierten Nitrene und Phosphinidene . . . . .	198
5.95	Grenzorbitale HOMO und HOMO-1 der donorstabilisierten Arsenidene und Antimonidene . . . . .	199
5.96	Grenzorbitale HOMO und HOMO-1 der donorstabilisierten Bismutinidene . .	200

---

5.97	Erste Protonenaffinitäten der Ph-E←L-Moleküle . . . . .	205
5.98	Zweite Protonenaffinitäten der Ph-E←L-Moleküle . . . . .	205
5.99	Strukturen der protonierten R-N-Komplexe R-N <sup>+</sup> ←L . . . . .	206
5.100	Strukturen der protonierten R-P-Komplexe R-P <sup>+</sup> ←L . . . . .	207
5.101	Strukturen der protonierten R-As-Komplexe R-N <sup>+</sup> ←L . . . . .	208
5.102	Strukturen der protonierten R-Sb-Komplexe R-Sb <sup>+</sup> ←L . . . . .	208
5.103	Strukturen derprotonierten R-Bi-Komplexe R-Bi <sup>+</sup> ←L . . . . .	209
5.104	Dissoziationsenergien ( $D_e$ ) der BH <sub>3</sub> -Komplexe der RE←L-Moleküle (E = N - Bi): M-BH <sub>3</sub> → M + BH <sub>3</sub> . . . . .	213
5.105	Dissoziationsenergien ( $D_e$ ) der Di-BH <sub>3</sub> -Komplexe der RE←L-Moleküle (E = N - Bi): M-(BH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> → M-BH <sub>3</sub> + BH <sub>3</sub> . . . . .	213
5.106	Strukturen der Mono- und Di-BH <sub>3</sub> -Addukte der R-N-Komplexe R-N <sup>+</sup> ←L . .	217
5.107	Strukturen der Mono- und Di-BH <sub>3</sub> -Addukte der R-P-Komplexe R-P <sup>+</sup> ←L . .	218
5.108	Strukturen der Mono- und Di-BH <sub>3</sub> -Addukte der R-As-Komplexe R-N <sup>+</sup> ←L . .	219
5.109	Strukturen der Mono- und Di-BH <sub>3</sub> -Addukte der R-Sb-Komplexe R-Sb <sup>+</sup> ←L .	220
5.110	Strukturen der Mono- und Di-BH <sub>3</sub> -Addukte der R-Bi-Komplexe R-Bi <sup>+</sup> ←L . .	221
5.111	Dissoziationsenergien ( $D_e$ ) der AuCl-Komplexe der RE←L-Moleküle (E = N - Bi): M-AuCl → M + AuCl . . . . .	227
5.112	Dissoziationsenergien ( $D_e$ ) der Di-AuCl-Komplexe der RE←L-Moleküle (E = N - Bi): M-(AuCl) <sub>2</sub> → M-AuCl + AuCl . . . . .	227
5.113	Strukturen der AuCl-Komplexe R-N-Komplexe R-N <sup>+</sup> ←L . . . . .	228
5.114	Strukturen der AuCl-Komplexe der R-P-Komplexe R-P <sup>+</sup> ←L . . . . .	229
5.115	Strukturen der AuCl-Komplexe der R-As-Komplexe R-N <sup>+</sup> ←L . . . . .	230
5.116	Strukturen der AuCl-Komplexe der R-Sb-Komplexe R-Sb <sup>+</sup> ←L . . . . .	231
5.117	Strukturen der AuCl-Komplexe der R-Bi-Komplexe R-Bi <sup>+</sup> ←L . . . . .	232
5.118	Schematische Darstellung der Strukturen der NHC-M-NHC- und CDP-M- CDP-Komplexe . . . . .	233
5.119	Schematische Darstellung der Beiträge der irreduziblen Darstellungen zur Or- bitalwechselwirkung $\Delta E_{Orb}$ . . . . .	236
1	Strukturen der freien Liganden I . . . . .	263
2	Strukturen der freien Liganden II . . . . .	264
3	Strukturen der freien Lewis-Säuren . . . . .	265



# Tabellenverzeichnis

1.1	Untersuchte Moleküle . . . . .	15
5.1	Dissoziationsenergien ausgewählter Carbone . . . . .	69
5.2	NBO-Analysen ausgewählter Carbone . . . . .	72
5.3	Protonenaffinitäten ausgewählter Carbone und zweier Vergleichsmoleküle . . . . .	75
5.4	Erste Affinitäten ausgewählter Carbone zur Lewis-Säure $\text{BH}_3$ . . . . .	80
5.5	Zweite Affinitäten ausgewählter Carbone zur Lewis-Säure $\text{BH}_3$ . . . . .	80
5.6	Erste Affinitäten ausgewählter Carbone zu Lewis-Säure $\text{AuCl}$ . . . . .	84
5.7	Zweite Affinitäten ausgewählter Carbone zu Lewis-Säure $\text{AuCl}$ . . . . .	84
5.8	Dissoziationsenergien ausgewählter Carbodiamine . . . . .	87
5.9	NBO-Analysen ausgewählter Carbodiamine . . . . .	89
5.10	EDA-Analysen der Carbodiphosphorane und der Carbodiamine . . . . .	91
5.11	Protonenaffinitäten der Carbodiamine . . . . .	92
5.12	Erste Affinitäten der Carbodiamine zur Lewis-Säure $\text{BH}_3$ . . . . .	94
5.13	Zweite Affinitäten der Carbodiamine zur Lewis-Säure $\text{BH}_3$ . . . . .	94
5.14	Erste Affinitäten der Carbodiamine zur Lewis-Säure $\text{AuCl}$ . . . . .	97
5.15	Zweite Affinitäten der Carbodiamine zur Lewis-Säure $\text{AuCl}$ . . . . .	97
5.16	Mechanismen der 1,2-Umlagerung des Carbodiphosphorans $\text{H}_3\text{P-C-PH}_3$ und des Carbodiamins $\text{H}_3\text{N-C-NH}_3$ . . . . .	101
5.17	[1,2]-Umlagerungen der Carbodiphosphorane $\text{R}_3\text{P-C-PR}_3$ und der Carbodiami- ne $\text{R}_3\text{N-C-NR}_3$ . . . . .	102
5.18	Dissoziationsenergien ausgewählter Carbodisulfane und des Carbodisulfimins . . . . .	104
5.19	NBO-Analysen der Carbodisulfane und des Carbodisulfimins . . . . .	106
5.20	Protonenaffinitäten der Carbodisulfane und des Carbodisulfimins . . . . .	109
5.21	Dissoziationsenergien der Carbone mit unterschiedlichen Liganden . . . . .	112
5.22	NBO-Analysen der Carbophosphoransulfane . . . . .	114
5.23	Protonenaffinitäten der Carbone mit unterschiedlichen Liganden . . . . .	115
5.24	Bindungslängen und -winkel der Carbodiylide $\text{Cp}^*\text{E-C-ECp}^*$ ( $\text{E} = \text{B} - \text{Tl}$ ) . . . . .	119
5.25	Dissoziationsenergien der Carbodiylide $\text{CpE-C-ECp}$ ( $\text{E} = \text{B} - \text{Tl}$ ) . . . . .	122
5.26	NBO-Analysen der Carbodiylide $\text{CpE-C-ECp}$ ( $\text{E} = \text{B} - \text{Tl}$ ) . . . . .	124

5.27	Protonenaffinitäten der Carbodiylide CpE-C-ECp (E = B - Tl) . . . . .	125
5.28	Dissoziationsenergien der Carbobistetreltriphosphorane $[(H_3P)_3E-C-E(PH_3)_3]^{2+}$ (E = B - Tl) . . . . .	130
5.29	Dissoziationsenergien der Carbobistetreltriphosphorane $[(H_3P)_3E-C-E(PH_3)_3]^{2+}$ (E = B - Tl) für die Dissoziation eines oder zweier PH <sub>3</sub> -Liganden . . . . .	131
5.30	NBO-Analysen der Carbobistetreltriphosphorane $[(H_3P)_3E-C-E(PH_3)_3]^{2+}$ (E = B - Tl) . . . . .	134
5.31	Protonenaffinitäten der Carbobistetreltriphosphorane $[(H_3P)_3E-C-E(PH_3)_3]^{2+}$ (E = B - Tl) . . . . .	135
5.32	Dissoziationsenergien ausgewählter Tetreldisulfane und der Tetreldisulfimine .	140
5.33	$^1D \leftarrow ^3P$ -Anregungsenergien der Tetreelatome . . . . .	141
5.34	NBO-Analysen der Tetreldisulfane und Tetreldisulfimine . . . . .	144
5.35	Protonenaffinitäten der Tetreldisulfane und der Terteldisulfimine . . . . .	145
5.36	Dissoziationsenergien der Carbodiylide Cp*E'-E-E'Cp* (E = B - Tl) . . . . .	150
5.37	NBO-Analysen der Carbodiylide CpE-C-ECp (E = B - Tl) . . . . .	159
5.38	Protonenaffinitäten der Carbodiylide CpE-E-ECp (E = B - Tl) . . . . .	160
5.39	Dissoziationsenergien der donorstabilisierten Pentel(I)-Ionen . . . . .	169
5.40	$^1D \leftarrow ^3P$ -Anregungsenergien der Pentel(I)-Ionen . . . . .	170
5.41	NBO-Analysen der Pentel(I)-Komplexe . . . . .	174
5.42	Protonenaffinitäten der Pentel(I)-Komplexe . . . . .	178
5.43	Erste Affinitäten der Pentel(I)-Komplexe zur Lewis-Säure BH <sub>3</sub> . . . . .	179
5.44	Zweite Affinitäten der Pentel(I)-Komplexe zur Lewis-Säure BH <sub>3</sub> . . . . .	180
5.45	Erste Affinitäten der Pentel(I)-Komplexe zur Lewis-Säure AuCl . . . . .	184
5.46	Zweite Affinitäten der Pentel(I)-Komplexe zur Lewis-Säure AuCl . . . . .	185
5.47	Au-E-Au-Winkel der Di-AuCl-Addukte der donorstabilisierten E <sup>+</sup> -Ionen der Gruppe-15-Elemente . . . . .	188
5.48	Dissoziationsenergien R-E←L → R-E + L . . . . .	195
5.49	NBO-Analysen der Hydrido-Pentel(I)-Komplexe . . . . .	201
5.50	Protonenaffinitäten R-E←L + H <sup>+</sup> → R-E(-H <sup>+</sup> )←L . . . . .	202
5.51	Erste Affinitäten der RE←L-Moleküle zur Lewis-Säure BH <sub>3</sub> . . . . .	210
5.52	Zweite Affinitäten der R-E←L-Moleküle zur Lewis-Säure BH <sub>3</sub> . . . . .	214
5.53	Erste Affinitäten der RE→L-Moleküle zur Lewis-Säure AuCl . . . . .	222
5.54	Zweite Affinitäten der R-E←L-Moleküle zur Lewis-Säure AuCl . . . . .	224
5.55	Geometrien, Dissoziationsenergien und relative Energien der CDP-M-CDP und NHC-C-NHC-Komplexe . . . . .	234
5.56	Energiedekompositionsanalyse der NHC-C-NHC-Komplexe . . . . .	237
5.57	Energiedekompositionsanalyse der CDP-C-CDP-Komplexe . . . . .	238

# 1 Einleitung

Das Element Kohlenstoff, das 1787 von Antoine Laurent de Lavoisier als Element entdeckt wurde,<sup>[29]</sup> erhielt seinen Namen von der Holzkohle (vom altgerm. kolo = „Kohle“) und das Elementsymbol C (vom lat. carbo „Holzkohle“, latinisiert carbonium). In elementarer Form sind Graphit, Diamant, Fullerene, Kohlenstoff-Nanoröhren und Graphen bekannt, für dessen Entdeckung 2010 der Nobelpreis für Physik an Andre Geim und Konstantin Novoselov<sup>[30]</sup> verliehen wurde. Mit über 20 Mio. bekannten Verbindungen<sup>[29]</sup> ist Kohlenstoff eines der wichtigsten und vielseitigsten Elemente. In den meisten organischen Verbindungen liegen tetravalente Kohlenstoff-Atome vor; es sind jedoch auch davon abweichende Valenzen, wie zum Beispiel das trivalente Kohlenstoff-Atom des CO-Moleküls, möglich. Trivalente Kohlenstoff-Atome konnten auch in dem erst kürzlich entdeckten Übergangsmetall-Komplex nachgewiesen werden, der „nackte“ Kohlenstoff-Atome als Liganden enthält.<sup>[31]</sup>

Einen hohen Bekanntheitsgrad haben auch die Carbene, als divalente Kohlenstoff(II)-Verbindungen, durch die Synthese der ersten isolierbaren *N*-heterozyklischen Carbene (NHC) von Arduengo<sup>[1]</sup> erlangt. Die NHCs, die jedoch schon 1968 von Öfele<sup>[32,33]</sup> und Wanzlick<sup>[34]</sup> als Liganden in Übergangsmetallkomplexen verwendet wurden, können auf unterschiedliche Weise eingesetzt werden.<sup>[35–41]</sup> Carbene wurden schon von Theodor Curtius,<sup>[29]</sup> Hans Lebrecht Meerwein<sup>[29]</sup> u. a. als Zwischenstufen vermutet; den Durchbruch Carbene als Zwischenstufen zu belegen, schaffte 1950 aber erst Hine mit der alkalischen Hydrolyse von Chloroform. William von Eggers Doering, der die Bezeichnung Carben vorschlug, postulierte eine Abfangreaktion der Carbene mit Alkenen zu Cyclopropanen, die später experimentell bestätigt werden konnte.<sup>[29]</sup>

Außer den Carbenen existiert mit den Carbonen eine zweite Klasse divalenter Kohlenstoff-Verbindungen. Die Carbene<sup>[2,12–24]</sup> stellen jedoch im Unterschied zu den Carbenen Kohlenstoff(0)-Verbindungen dar, da das Kohlenstoff-Atom durch die Donierung der Elektronendichte der freien Elektronenpaare zweier  $\sigma$ -Donorliganden stabilisiert wird.



Abbildung 1.1: Allgemeine Strukturformel der Carbene (links) und der Carbene (rechts). L ist ein  $\sigma$ -Donor-Ligand, R ist ein kovalent gebundener Rest.

Die grundlegenden Unterschiede zwischen den Carbonen und den Carbenen werden aus Abbildung 1.1 ersichtlich: Das Kohlenstoff-Atom der Carbene ist kovalent an zwei weitere Reste R gebunden und weist ein freies Elektronenpaar sowie eine Elektronenlücke auf, das Kohlenstoff-Atom des Carbons hingegen ist über Donor-Akzeptor-Bindungen an zwei Donor-Liganden gebunden und behält seine vier Valenzelektronen in Form von zwei freien Elektronenpaaren. Die Lewis-Strukturen zeigen, dass Carbene als  $\sigma$ -Donoren und  $\pi$ -Akzeptoren reagieren sollten; die Carbone hingegen sollten sowohl  $\sigma$ - als auch  $\pi$ -Donoren sein. Die Entwicklung der Bindungssituation in Carbonen wird in Kapitel 1.1 ausführlicher beschrieben.

Schon von Julius Lothar Meyer und Dmitri Iwanowitsch Mendelejew wurde 1869 das Periodensystem der Elemente auf der Grundlage der Verwandtschaftsbeziehungen der Elemente entwickelt, ohne eine Vorstellung vom Atombau zu besitzen. Auch heute sind die Trends innerhalb einer Gruppe und deren Erklärung, basierend auf dem Wissen vom Atomaufbau, von Interesse und es stellt sich die Frage nach einer möglichen Erweiterung des Bindungsmodells für die Carbene auf die schwereren Homologen (Si - Pb).

Aufgrund der Beziehungen zu den isoelektronischen Monokationen der Gruppe-15-Atome kann das Bindungsmodell des donorstabilisierten Atoms auch auf diese Ionen erweitert werden. Daraus ergibt sich die Einbeziehung der Moleküle mit der allgemeinen Formel  $L \rightarrow E^+ \leftarrow L$  ( $E = N - Bi$ ,  $L =$  Donorligand) in die Studien. Schließlich können auch die Atome der Elemente der Gruppe 15, die an einen kovalenten Rest R gebunden sind, zusätzlich von einem  $\sigma$ -Donor-Liganden stabilisiert werden. Auch diese Moleküle stellen Analoga der Carbene dar, da die beiden freien Elektronenpaare an den E-Atomen die Moleküle zu potentiellen Vier-Elektronen-Donoren machen.

## 1.1 Überblick über unterschiedliche Klassen von Carbonen

### 1.1.1 Carbodiphosphorane

Da die Entwicklung der Bindungsbeschreibung der heute als Carbene bezeichneten Verbindungen eng mit der Untersuchung der Carbodiphosphorane verknüpft ist, wird in diesem Abschnitt ein Überblick über die Entdeckung und Verwendung dieser Verbindungen sowie die unterschiedlichen Möglichkeiten der Bindungsbeschreibung gegeben. Übersichten darüber sind in den Artikeln von Matthews und Birum,<sup>[5]</sup> Schmidbaur,<sup>[8]</sup> Kaska,<sup>[7]</sup> Petz und Frenking<sup>[24]</sup> sowie in der Dissertation von Ralf Tonner<sup>[2]</sup> gegeben. Das Hexaphenyl-Carbodiphosphoran wurde 1961 von Ramirez<sup>[4]</sup> als erstes Carbodiphosphoran synthetisiert und

von Matthews<sup>[5]</sup> untersucht. Erst 1972 konnte von Vincent und Wheatley die Kristallstruktur gelöst werden.<sup>[6]</sup>

Nach der von der IUPAC empfohlenen Nomenklatur müsste dieses Carbodiphosphoran als 1,3-bis(triphenyl)-1 $\lambda^5$ ,3 $\lambda^5$ -Diphosphapropadien bezeichnet werden. Da dieser Name jedoch eine Heterokumulenstruktur impliziert, wird die Bezeichnung als Carbodiphosphoran dem IUPAC-Namen vorgezogen. Dieses Molekül wurde wegen der hohen ersten und zweiten Protonenaffinität ursprünglich als Doppelylid formuliert; gleichzeitig wurde jedoch auf eine Resonanzformel als Heterokumulen verwiesen. In Abbildung 1.2 sind alle im Laufe der Zeit verwendeten Lewis-Strukturen gezeigt.

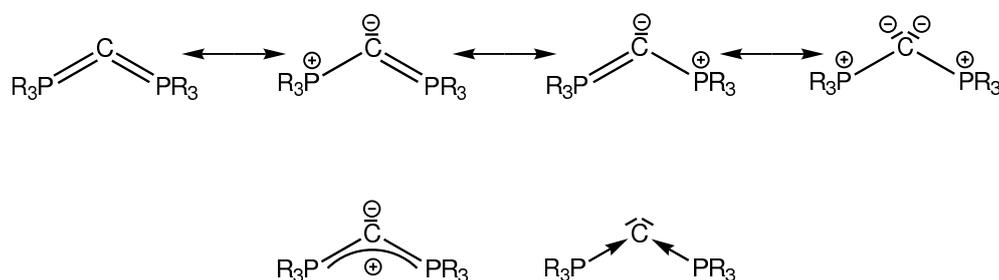


Abbildung 1.2: Lewis-Strukturen der Carbodiphosphorane, die in der Literatur verwendet wurden oder werden: Heterokumulen (oben links), zwei mesomere Grenzformeln der monoylidischen Form (Mitte oben), der doppelylidischen Form (oben rechts), Formulierung der Struktur mit einer P-C-P-Dreizentren- $\pi$ -Bindung, die die Kombination beider monoylidischer Lewis-Strukturen wiedergibt, (unten links) und Formulierung als Carbon (unten rechts)

Lange Zeit wurden die im Übersichtsartikel von Matthews und Birum<sup>[5]</sup> meist genutzten Beschreibungen als Monoylide oder Heterokumulene präferiert. Diese beiden Schreibweisen wurden wegen der Wittig-Reaktivität und der Ähnlichkeiten dieser Moleküle zu den Heterokumulenen hauptsächlich genutzt. Erst 1973 wurde in dem Artikel von Kaska<sup>[7]</sup> die erste Beschreibung als donorstabilisiertes, nacktes Kohlenstoff-Atom publiziert, um die Analogie zu den phosphanstabilisierten Übergangsmetall-Komplexen herauszustellen. Der Übersichtsartikel von Schmidt baur<sup>[8]</sup> aus dem Jahr 1979 nennt erstmalig alle in Abbildung 1.2 gezeigten Lewis-Formeln; die Beschreibung als Carbon wird als „ungewöhnliche Betrachtungsweise“ erwähnt. Die Interpretation als donorstabilisiertes Kohlenstoff-Atom wird jedoch auch von Bestmann<sup>[9]</sup> und Schmidtpeter<sup>[42]</sup> in Kombination mit anderen Resonanzformeln verwendet. Die Betrachtung als Heterokumulen wurde nach den Arbeiten von Gilheany<sup>[10]</sup> über die Vernachlässigbarkeit der Beteiligung von *d*-Orbitalen der Elemente der zweiten Achterperiode an Bindungen fallen gelassen und stattdessen die ylidische Schreibweise bevorzugt, da das Konzept der negativen Hyperkonjugation<sup>[43,44]</sup> für Ylide etabliert war. Desweiteren wurden die Carbodiphosphorane auch von Jones und Cavell<sup>[11]</sup>

mit den P-heterocyclischen Carbenen verglichen und auf deren ähnliche Eigenschaften als Liganden verwiesen.

Theoretische Untersuchungen, meist mit semiempirischen Methoden,<sup>[45–47]</sup> konzentrierten sich vor allem auf das flache Biegepotential des P-C-P-Winkels, da dieser für die Tribolumineszenz<sup>[48]</sup> verantwortlich gemacht wurde und diese Eigenschaft zu Zeiten des kalten Krieges von militärischem Interesse war.<sup>[49]</sup>

Detaillierte, theoretische Betrachtungen und der Beleg für eine Bevorzugung der Beschreibung als Carbon wurden kürzlich erbracht.<sup>[2, 12–24]</sup>

In der Dissertation<sup>[2]</sup> von Ralf Tonner ist neben der ausführlichen Untersuchung der Bindungseigenschaften der Carbodiphosphorane und einiger Analoga eine Übersicht über synthetisierte und nachgewiesene Carbodiphosphorane<sup>[6, 48, 50–56]</sup> und deren Mono- und Di-Addukte gegeben. Neben dem Hexaphenyl-Carbodiphosphoran und dem Hexamethyl-Carbodiphosphoran, die in dieser Arbeit als Vergleichsmoleküle herangezogen werden, werden auch synthetisierte Carbodiphosphorane erwähnt, deren Kohlenstoff(0)-Atom Teil eines Fünf- oder Sechs-Rings ist.<sup>[53, 57, 58]</sup> Nicht nur die freien Carbodiphosphorane konnten synthetisiert werden, sondern auch eine Vielzahl an Monoaddukten mit den Lewis-Säuren  $H^+$ <sup>[45, 59]</sup>,  $CO_2$ <sup>[12]</sup>,  $CS_2$ ,  $Ni(CO)_2$ <sup>[60]</sup>,  $Ni(CO)_3$ <sup>[60]</sup>,  $CuCl$ <sup>[61]</sup> usw. sind bekannt. Das Vorhandensein zweier freier Elektronenpaare kann anhand der Fähigkeit der Carbodiphosphorane, zwei Moleküle einer Lewis-Säure zu binden, belegt werden.<sup>[18]</sup> Experimentell bekannt sind unter anderem das zweifach protonierte  $C(PPh_3)_2$ <sup>[62–64]</sup> und das diaurierte  $C(PPh_3)_2$ .<sup>[65]</sup> Die Fähigkeit, zwei Moleküle einer Lewis-Säure geminal am C(0)-Atom zu binden, ist jedoch aufgrund sterischer Aspekte auf kleinere Moleküle beschränkt. Wird hingegen ein Perfluorotriphenylboran am C(0)-Atom gebunden, so bleibt das zweite freie Elektronenpaar als „frustriertes“ Elektronenpaar erhalten und kann zur Aktivierung von H-H-, C-F-, C-O- und Si-H-Bindungen verwendet werden.<sup>[66, 67]</sup>

Auf die Entwicklungen bezüglich der Synthese der Carbodiphosphorane, die von der hohen Nukleophilie und Basizität bestimmt wird, wird an dieser Stelle nicht eingegangen und stattdessen auf die entsprechenden Publikationen<sup>[68–75]</sup> verwiesen.

### 1.1.2 Weitere Carbone

Neben den Carbodiphosphoranen waren auch deren Analoga mit anderen Donorliganden im Fokus experimenteller und theoretischer Untersuchungen.

#### Carbodiamine

Die ausgiebigen Studien an Carbodiphosphoranen legen es nahe, die Bindungsverhältnisse in den Kohlenstoff(0)-Komplexen mit Amininen näher zu betrachten.

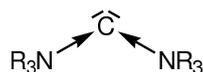


Abbildung 1.3: Allgemeine Struktur der Carbodiamine  $R_3N \rightarrow C \leftarrow NR_3$

Diese Komplexe sind experimentell nur in ihrer zweifach protonierten Form, als Diammoniumsalze, bekannt.<sup>[76]</sup> Auch wenn die Diaminomethane nicht als Donor-Akzeptor-Komplexe des  $CH_2^{2+}$  beschrieben werden, so ist doch ihre Synthese über die Menschutkin-Reaktion<sup>[77]</sup> bemerkenswert, da die Synthese über den zweifachen, nucleophilen Angriff des Amins am Dihalogenmethan erfolgt:

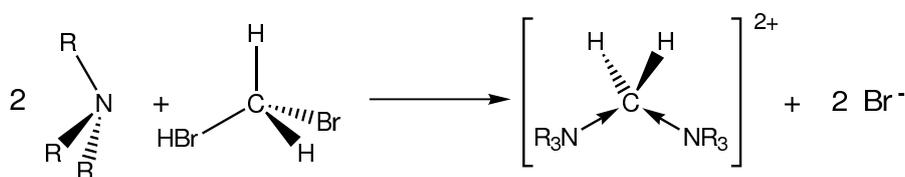


Abbildung 1.4: Menschutkin-Reaktion<sup>[77]</sup> zur Herstellung der zweifach protonierten Diamin-Komplexe des Kohlenstoffs

Ein Vergleich dieser Verbindungen  $R_3N \rightarrow C \leftarrow NR_3$  mit den Carbodiphosphoranen ist daher Bestandteil dieser Arbeit.

Prinzipiell wäre auch eine Erweiterung auf die schwereren Homologen der Carbodiphosphorane  $R_3E' \rightarrow C \leftarrow E'R_3$  ( $E' = As, Sb, Bi$ ) möglich. Diese Moleküle werden jedoch nicht in dieser Arbeit untersucht.

### Carbodicarbene und Tetraaminoallene

Carbodicarbene stellen in zweierlei Hinsicht eine interessante Kategorie der Carbone dar, da sie zum Einen den Vergleich zwischen Phosphoranen und Carbenen als Donorliganden ermöglichen und zum Anderen aufgrund ihrer C-C-C-Einheit auch mit den Allenen verglichen werden können. Im Gegensatz zu diesen liegen aber bei den Carbodicarbenen keine C=C-Doppelbindungen, sondern C→C-Donor-Akzeptor-Bindungen vor.

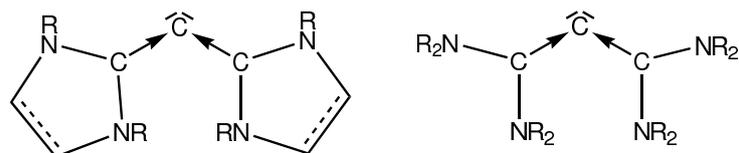


Abbildung 1.5: Allgemeine Struktur eines Carbodicarbens, dessen Carben-Liganden *N*-hetroozyklische Carbene sind (links), und eines Tetraaminoallens, das prinzipiell auch als Carbodicarben bezeichnet werden könnte (rechts)

1981 wurde von Grahn das erste massenspektroskopisch untersuchte Carbodicarben, das damals noch als Allen beschrieben wurde, vorgestellt; es wurde jedoch schon auf für Allene ungewöhnliche NMR-chemische Verschiebungen hingewiesen.<sup>[78]</sup> Erst im Jahr 2007 zeigten die theoretischen Untersuchungen an ähnlichen Molekülen deren Kohlenstoff(0)-Charakter.<sup>[79]</sup> Nach diesen theoretischen Untersuchungen an Carbodicarbenen wurde 2008 das benzannelierte Carbodicarben von Bertrand *et al.* synthetisiert.<sup>[25]</sup>

Eng verwandt mit den Carbodicarbenen sind die seit 1973 bekannten<sup>[80–83]</sup> Tetraaminoallene, deren Kohlenstoff(0)-Atom jedoch von zwei nicht-cyclischen Carbenen stabilisiert wird. Legt auch deren lineare C-C-C-Einheit eine Interpretation als Allen nahe, so weisen jedoch die Stabilität des CO<sub>2</sub>-Komplexes und das sehr flache Biegepotential auf den versteckten Carbon-Charakter hin. Die theoretischen Untersuchungen dieser Stoffklasse<sup>[16, 18]</sup> fanden bei der Diskussion des 2008 von Fürstner publizierten AuCl-Komplexes eines Tetraaminoallens<sup>[84]</sup> Beachtung. Experimentell konnte der Carbon-Charakter dieser Tetraaminoallene bisher nur an der Existenz der zweifach protonierten Spezies verifiziert werden, Di-Addukte mit Lewis-Säuren sind bisher unbekannt.<sup>[67]</sup>

Zudem sollten an dieser Stelle auch die von Bertrand als *bent allenes*,<sup>[85]</sup> also gewinkelte Allene, bezeichneten Moleküle erwähnt werden, deren C-C-C-Winkel aufgrund der Einbindung dieser Einheit in einen Fünfring sehr klein ist. Theoretische Untersuchungen an diesen konnten jedoch deren versteckten Kohlenstoff(0)-Charakter belegen.<sup>[22]</sup>

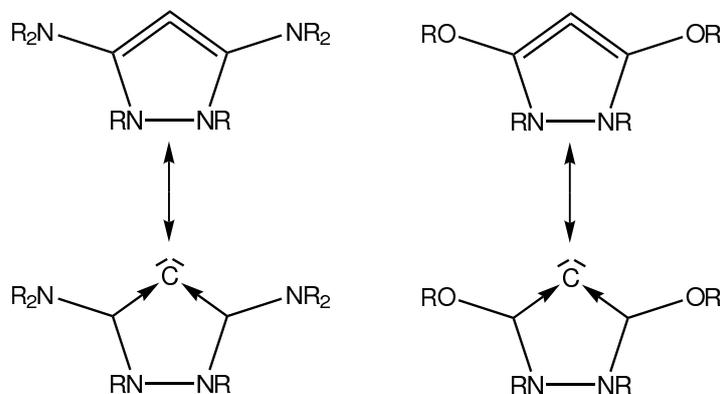


Abbildung 1.6: Von G. Bertrand als gewinkelte Allene bezeichnete Moleküle: Formulierung als Allen (oben) und als donorstabilisiertes Kohlenstoff-Atom (unten)

Ein Übersichtsartikel von Tonner und Frenking<sup>[86]</sup> fasst die Ergebnisse experimenteller und theoretischer Untersuchungen zusammen.

**Kohlensuboxid, Kohlensulfid und Bisdiazomethan**

Weitere mögliche Donorliganden zur Stabilisierung des Kohlenstoff-Atoms stellen CO, CS und N<sub>2</sub> dar.

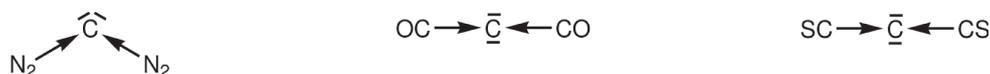


Abbildung 1.7: Bisdiazomethan (links), Kohlensuboxid (Mitte) und Kohlensulfid (rechts)

Kohlensuboxid (C<sub>3</sub>O<sub>2</sub>) wurde 1906 von Diels entdeckt, der bereits dessen Verwandtschaft zu den Metallcarbonylen erkannte.<sup>[87]</sup> Die Reaktivität als donorstabilisiertes Kohlenstoffatom konnte später auch durch Reaktionen mit Übergangsmetallkomplexen anhand der Dissoziation der CO-Liganden bestätigt werden.<sup>[88–90]</sup> 2005 wurde der Donor-Akzeptor-Charakter der OC→C-Bindungen anhand theoretischer Untersuchungen des protonierten Kohlensuboxids verifiziert.<sup>[91]</sup> Eine direkte Analyse der Bindungssituation im Kohlensuboxid erfolgte 2007 von Ralf Tonner<sup>[2]</sup> und zeigte den Carboncharakter des Moleküls. Zur Struktur des Kohlensuboxids ist ferner zu erwähnen, dass diejenige im Festkörper vorliegende Struktur erst 2001 aufgeklärt werden konnte.<sup>[92]</sup> Es handelt sich um ein quasilineares Molekül<sup>[93]</sup>, dessen Gleichgewichtsstruktur zwar linear ist, das Biegepotential jedoch mit einer Schwingungsmode von ca. 20 cm<sup>-1</sup> so flach ist, dass schon bei Raumtemperatur die zugehörige Schwingung stark angeregt ist. Die theoretisch berechnete Minimumsstruktur weist eine starke Methodenabhängigkeit des C-C-C-Winkels auf, dessen zuverlässigster Wert auf CCSD(T)/cc-pVQZ-Niveau mit 150° angegeben wird.<sup>[94]</sup>

Das Kohlensulfid, dessen 1966 von Smith und Leroi<sup>[95]</sup> publizierte IR- und Raman-Spektren die Autoren zur Annahme veranlasste, dass es sich um ein *D*<sub>∞h</sub>-symmetrisches Molekül handele, ist nach den Untersuchungen der Schwingungsfrequenzen von Diallo keineswegs eindeutig linear.<sup>[96]</sup> Weiterführende Untersuchungen von Bates und Smith beschreiben das Molekül als quasilinear.<sup>[97]</sup> Weitere Untersuchungen mit besonderem Augenmerk auf der Linearität oder Nicht-Linearität folgten<sup>[98–100]</sup> und konnten die Annahme einer linearen Struktur bekräftigen,<sup>[101]</sup> die auch durch die theoretischen Untersuchungen von H. F. Schaefer III aus dem Jahr 1999 bestätigt wurde.<sup>[102]</sup>

Bisdiazomethan ist ein analoges Carbon mit zwei N<sub>2</sub>-Donorliganden, das zuerst 1991 von Pyykko als stabile Spezies vorhergesagt, bisher aber nicht experimentell untersucht worden ist. Lediglich das einfach protonierte Molekül wurde 2005 von Papakondylis<sup>[91]</sup> theoretisch untersucht. Die N-C-Bindungen werden von Papakondylis als Donor-Akzeptor-Bindungen beschrieben. Die Untersuchungen zur Bindungssituation in diesem Carbon ist daher Gegenstand dieser Arbeit.

## Carbodisulfane und Carbodisulfimine

Neben den zuvor vorgestellten  $\sigma$ -Donorliganden können auch Liganden, deren Donor-Atom ein Schwefel-Atom ist, als potentielle Liganden zur Stabilisierung eines Kohlenstoff-Atoms betrachtet werden. Mögliche Liganden stellen hier  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SMe}_2$  und  $\text{SPh}_2$  sowie  $\text{SH}_2\text{NMe}$ ,  $\text{SMe}_2\text{NMe}$  und  $\text{SPh}_2\text{NMe}$  dar.



Abbildung 1.8: Allgemeine Struktur der Carbone mit Schwefel-Donor-Liganden: Carbodisulfane (links) und Carbodisulfimine (rechts)

Das Phenylderivat  $(\text{MeN})\text{Ph}_2\text{S}\rightarrow\text{C}\leftarrow\text{SPh}_2(\text{NMe})$  wurde erst 2002 von Yoshimura *et al.* synthetisiert und charakterisiert.<sup>[103]</sup> Die theoretischen Untersuchungen des Modellsystems  $(\text{MeN})\text{Me}_2\text{S}\rightarrow\text{C}\leftarrow\text{SPh}_2(\text{NMe})$  auf B3LYP/6-311+G(2d,p)-Niveau zeigen zwei freie Elektronenpaare am Kohlenstoff-Atom und jeweils ein freies Elektronenpaar am Stickstoff-Atom. Diese Ergebnisse veranlassten die Autoren die doppeltylidische Schreibweise **E** als die führende Lewis-Struktur zu bezeichnen.

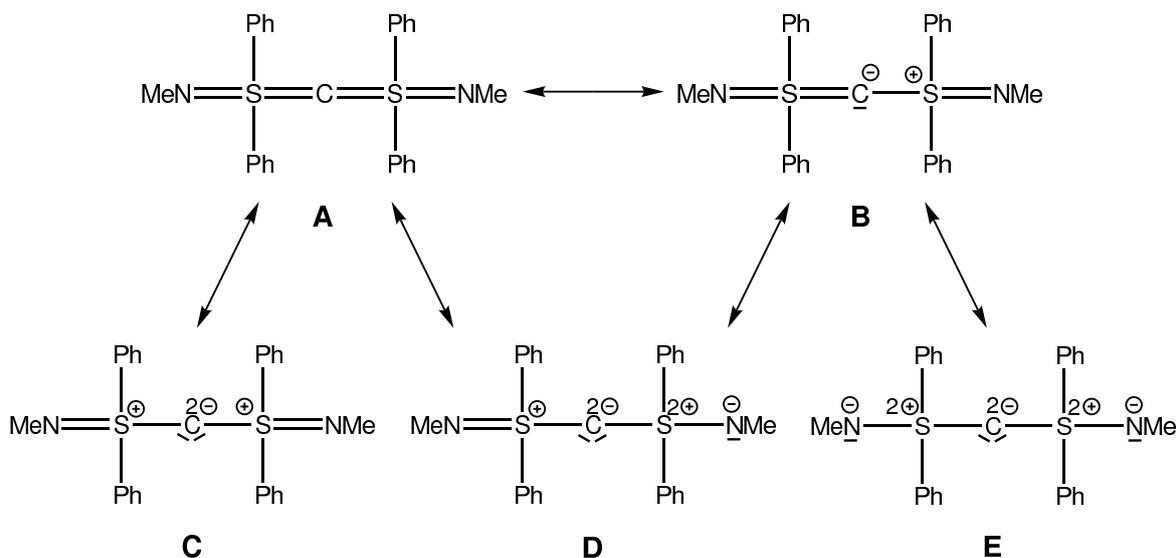


Abbildung 1.9: Lewis-Formeln von  $(\text{MeN})\text{Ph}_2\text{S}\rightarrow\text{C}\leftarrow\text{SPh}_2(\text{NMe})$ , die von Yoshimura *et al.* erwähnt wurden: Heterokumulene Struktur (**A**), monoylidische Struktur (**B**), doppeltylidische Strukturen (**C**, **D** und **E**)<sup>[103]</sup>

**Carbodiylide  $C(ECp^*)_2$  ( $E=B-Tl$ )**

Eine weitere, bisher noch untersuchte Klasse der Carbone stellen die  $CL_2$ -Moleküle dar, deren Ligand L Gruppe-13-Diyl-Ligand  $ECp^*$  ( $E=B-Tl$ ) ist.

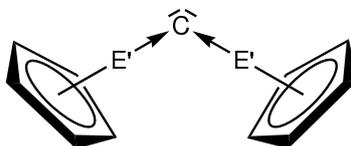


Abbildung 1.10: Allgemeine Struktur der Carbodiylide  $C(ECp)_2$  ( $E = B - Tl$ )

Als erster stabiler Komplex dieser Liganden konnte 1997 von Fischer *et al.*  $(CO)_4Fe-AlCp^*$  isoliert und durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden.<sup>[104]</sup> Die in dieser Publikation vorgestellten, theoretischen Untersuchungen belegen die  $Al \rightarrow Fe$ -Donor-Akzeptor-Bindung, die den  $AlCp^*$ -Liganden und seine Homologen zu potentiellen Liganden zur Stabilisierung nackter Kohlenstoff-Atome macht. Innerhalb kurzer Zeit konnten auch die B- und Ga-Homologen dieses Komplexes synthetisiert werden.<sup>[105,106]</sup> Desweiteren konnte eine Vielzahl weiterer Komplexe mit  $ER$ -Liganden ( $E = B - Tl$ ) hergestellt werden, deren Gruppe R entweder ein starker  $\pi$ -Donor oder ein sehr sperriger Substituent ist.<sup>[107-118]</sup> Der erste homoleptische Komplex mit  $ECp^*$ -Liganden konnte erst 2008 synthetisiert werden.<sup>[119]</sup> Die theoretischen Studien dieser Arbeit zeigen die gute  $\sigma$ -Donorfähigkeit dieser Liganden. Da ihre  $\pi$ -Akzeptor-Fähigkeiten jedoch deutlich geringer als die des  $CO$ -Moleküls sind, sollten diese Liganden in der Lage sein, Kohlenstoff(0)-Atome zu stabilisieren.

**Carbobistetreltriphosphorane  $[C\{E(PH_3)_3\}_2]^{2+}$  ( $E=B-Tl$ )**

Außerdem könnten auch Tetreltriphosphoran-Liganden  $E(PH_3)_3^+$  ( $E = B - Tl$ ) potentielle  $\sigma$ -Donoren zur Stabilisierung von Kohlenstoff-Atomen sein.

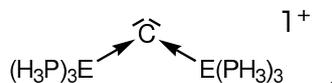


Abbildung 1.11: Allgemeine Strukturformel der Carbobistetreltriphosphorane  $[(H_3P)_3E \rightarrow C \leftarrow E(PH_3)_3]^{2+}$  ( $E = B - Tl$ )

Experimentell sind keine dieser Kohlenstoff(0)-Verbindungen bekannt. Der Gallium-Ligand  $[Ga(PPh_3)_3]^+$  konnte erst 2010 synthetisiert werden.<sup>[120]</sup> Für die theoretischen Untersuchungen bietet es sich an, nicht nur den Gallium-Liganden, sondern auch die anderen Liganden mit den anderen Atomen der Gruppe 15 zu untersuchen.

## Carbone mit unterschiedlichen Donorliganden

Neben den zuvor vorgestellten Carbonen mit zwei gleichen Donor-Liganden können auch gemischte Komplexe beobachtet werden und theoretisch untersucht werden. Prinzipiell wären alle möglichen Kombinationen von Liganden denkbar; aufgrund der Vielzahl an Möglichkeiten wird aber nur auf einen Teil eingegangen.

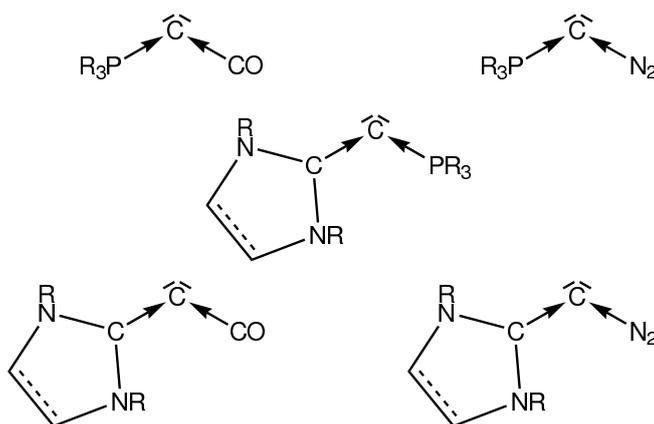


Abbildung 1.12: Ausgewählte Carbone mit unterschiedlichen Donorliganden: Phosphoranylidenketen (oben links), Carbodiazophosphoran (oben rechts), Carbophosphorancarben (Mitte), Carbocarbonylcarben (unten links) und Carbodiazocarben (unten rechts)

Als erster Stelle seien die Phosphoranylidenketene zu nennen, da sie sowohl experimentell<sup>[121–123]</sup> als auch theoretisch<sup>[2]</sup> untersucht wurden. Die Studien, die am Phenylderivat erfolgten, zeigen deutlich den Kohlenstoff(0)-Charakter dieser Verbindung.

Auch die Carbodiazophosphorane finden synthetisch eine vielfältige Anwendung,<sup>[124,125]</sup> wurden jedoch erst 2010 auf ihre Zugehörigkeit zur Klasse der Carbone hin untersucht. So sind die Carbodiazophosphorane und die Phosphoranylidenketene zwar eindeutig Vertreter der Klasse der Carbone, die  $\pi$ -Akzeptor-Eigenschaften der CO- bzw.  $N_2$ -Liganden führt jedoch zu einer Stabilisierung des freien  $\pi$ -Elektronenpaares am Kohlenstoff-Atom. Das Bindeglied zwischen den Carbodiphosphoranen und den Carbodicarbenen stellen die Carbophosphorancarbene dar, die jedoch bisher nicht experimentell untersucht wurden. Eigene theoretische Untersuchungen<sup>[23]</sup> an einem Carbophosphorancarben konnten jedoch dessen Carbon-Charakter belegen.

Auch die Carbocarbonylcarbene und Carbodiazocarbene haben sich anhand theoretischer Untersuchungen als Carbone erwiesen;<sup>[23]</sup> die besseren  $\pi$ -Akzeptorfähigkeiten der Carben-Liganden einerseits und des CO- bzw.  $N_2$ -Liganden andererseits zeigen sich jedoch in der stärkeren Delokalisierung des freien  $\pi$ -Elektronenpaares im Vergleich zu den Carbodiphosphoranen. Experimentelle Untersuchungen dieser Moleküle liegen bisher nicht vor.

Da in dieser Arbeit die Schwefel-Donorliganden mit den Phosphoran-Liganden verglichen werden, bietet sich als Ergänzung die Untersuchung der gemischten Komplexe an.

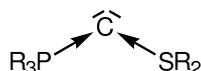


Abbildung 1.13: Allgemeine Lewis-Formeln der Carbone mit einem Phosphoran- und einem Sulfan-Liganden

Die Moleküle selbst sind zwar bis dato experimentell unbekannt, die Mono- und Dikationen der protonierten Spezies wurden jedoch 1967 von Ahlbrecht *et al.* synthetisiert.<sup>[126]</sup> Bei den Substituenten am Phosphor handelte es sich in allen Fällen um Phenylringe, als Substituenten am Schwefel wurden Methyl- und Phenylgruppen genutzt.

### 1.1.3 Schwerere Homologe der Carbone

Prinzipiell könnten alle zuvor genannten Liganden mit den Atomen der Gruppe 14 Homologen  $EL_2$  mit  $E = Si - Pb$  der Carbone liefern.



Abbildung 1.14: Allgemeine Lewis-Formeln der höheren Homologen der Carbone: E ist ein Element der Gruppe 14 (Si-Pb), L sind  $\sigma$ -Donor-Liganden

Die Trends innerhalb dieser Hauptgruppenkomplexe wurden zuerst an den höheren Homologen (Si-Sn) der Carbodicarbene theoretisch untersucht,<sup>[27,28]</sup> von denen synthetisch ein Trisilaallen,<sup>[127]</sup> ein Trigermaallen,<sup>[128]</sup> ein gemischtes Digermasilaallen<sup>[128]</sup> und ein Tristannaallen<sup>[129]</sup> bekannt sind. Die theoretischen Untersuchungen auf BP86/def2-TZVPP-Niveau konnten anhand der Analyse der Grenzorbitale HOMO und HOMO-1, der Protonenaffinitäten, der Dissoziationsenergien der Mono- und Di-BH<sub>3</sub>-Addukte sowie der Komplexe mit Ni(CO)<sub>2</sub> und W(CO)<sub>5</sub> den E(0)-Charakter der untersuchten Moleküle belegen. Bemerkenswerterweise wird das erste Molekül einer Lewis-Säure nicht in der Ebene aus dem E(0)-Atom und den beiden Donor-Atomen gebunden, sondern senkrecht dazu; es ist also das freie  $\pi$ -Elektronenpaar über das das erste Molekül einer Lewis-Säure gebunden wird. An der zweiten Protonenaffinität zeigt sich, dass die als **2E** und **5E** bezeichneten Moleküle für  $E = Si - Sn$  deutlich höhere Protonenaffinitäten aufweisen und es sich im Gegensatz zu den jeweiligen Kohlenstoff-Verbindungen eindeutig um donorstabilisierte E(0)-Atome handelt.

Auch die höheren Homologen der Carbodiphosphorane, die experimentell auch noch unbekannt sind, wurden theoretisch (BP86/TZVPP-Niveau) untersucht<sup>[26]</sup> und mit den hö-





Abbildung 1.16: Carbon-Analoga der Gruppe-15-Elemente: kationische  $L \rightarrow E^+ \leftarrow L$ -Komplexe mit zwei Donorliganden L (links) und ungeladene Moleküle  $R-E \rightarrow L$  mit einem kovalent gebundenen Rest R und einem Donor-Liganden L (rechts)

Das Bis(triphenylphosphin)iminium-Kation  $[\text{Ph}_3\text{P-N-PPh}_3]^+$  wurde schon 1961 synthetisiert.<sup>[131]</sup> Zwischen der Aufklärung der Struktur dieses Kations 1970<sup>[132]</sup> und heute wurden über 800 Strukturen mit diesem Kation veröffentlicht, da es häufig als nichtkoordinierendes Kation verwendet wird.<sup>[133]</sup> Das entsprechende Methylderivat wurde 1998 von Dehnicke erwähnt.<sup>[134]</sup>

Die isoelektronischen Stickstoff-Analoga der Carbodicarbene sind seit 1977 bekannt<sup>[135–138]</sup> und wurden 2009 von Bharatam theoretisch untersucht.<sup>[139]</sup> Dabei wurden der N(I)-Charakter dieser Verbindungen anhand von Kohn-Sham-Orbitalen, NBO-Analysen sowie Protonen- und  $\text{BH}_3$ -Affinitäten verifiziert. Die Autoren konnten zudem eine Analogie zu den entsprechenden Phosphor-Verbindungen herstellen.

Die als Triphospheniumionen bezeichneten  $\text{R}_3\text{P-P}^+-\text{PR}_3$ -Kationen wurden schon 1985 mit den isoelektronischen Carbodiphosphanen verglichen.<sup>[140]</sup>

Außerdem sind auch einige phosphanstabilisierte Kationen der schwereren Elemente der Gruppe 15 bekannt.<sup>[141–146]</sup>

Eng verwandt mit diesen kationischen Verbindungen der Gruppe 15 sind die neutralen Moleküle  $\text{RE} \leftarrow \text{L}$ , deren E-Atom der Gruppe 15 kovalent an einen Rest R wie zum Beispiel H, Me oder Ph gebunden ist und von einem  $\sigma$ -Donor-Liganden L stabilisiert wird. Die Chemie der Iminophosphorane, deren Synthese beispielsweise aus dem entsprechenden Phosphan und einem Azid erfolgt,<sup>[147]</sup> wird in einem Übersichtsartikel von Dehnicke und Weller dargelegt.<sup>[148]</sup> Untersuchungen an den carbenstabilisierten Nitrenen und deren Analoga erfolgten in einer kombiniert experimentell-theoretischen Arbeit durch Alcarazo *et al.* im vergangenen Jahr anhand von Di-Addukten und der Analyse der beiden höchstliegenden besetzten Orbitale HOMO und HOMO-1.<sup>[149]</sup>

Ebenso sind auch die Phosphanide  $\text{R-P}$  bekannt, sofern sie durch  $\sigma$ -Donor-Liganden wie zum Beispiel *N*-heterozyklische Carbene stabilisiert werden.<sup>[150]</sup> Von Arduengo *et al.*, die auch die homologen Arsen-Verbindungen untersuchten, wird eine Beschreibung mit zwei freien Elektronenpaaren im Text genannt, aber gleichzeitig als extreme Schreibweise beschrieben. Demhingegen wurden die Phosphoranylidendiphosphanide, die seit 1961 bekannt sind,<sup>[151,152]</sup> von Protasiewicz *et al.* aufgrund der Bildung der Di-Addukte mit Gold- und Silber-Lewis-Säuren als donorstabilisierte Phosphinidene beschrieben.<sup>[153]</sup>

### 1.1.5 Weitere Analoga

Zweifach positiv geladene Komplexe der Elemente der Gruppe 16 wurden theoretisch und experimentell von Tuononen<sup>[154]</sup> untersucht. Das in der Abbildung 1.17 gezeigte Molekül wird aufgrund der visualisierten Elektronenlokalisierungsfunktionen (ELFs), die zwei monosynaptische Valenzbassins der freien Elektronenpaare, deren Besetzung jeweils 2,3 Elektronen beträgt, zeigen, als Analogon zu den Carbodicarbenen bezeichnet.

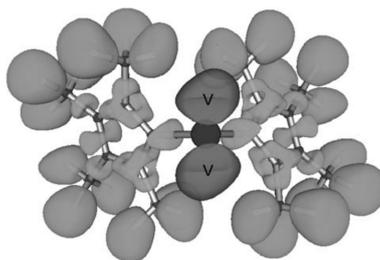
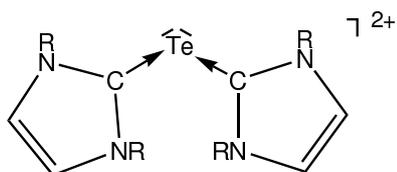


Abbildung 1.17: Te<sup>2+</sup>-Analoges (links) der Carbodicarbene sowie dessen ELFs (rechts).<sup>[154]</sup>

## 1.2 Untersuchte E(0)-Verbindungen und deren Analoga

Wegen der großen Variationsmöglichkeiten der Moleküle, bei denen es sich möglicherweise um E(0)-Verbindungen handeln könnte, werden in der Tabelle 1.1 kurz die ausgewählten Moleküle aufgelistet.

Tabelle 1.1: Untersuchte Moleküle, die aus der Kombination der Liganden L und der Atome E resultieren. Ein gefüllter Kreis (●) gibt an, dass die entsprechende Verbindung Gegenstand dieser Arbeit ist, ein ungefüllter Kreis (○) markiert Moleküle, die zwar theoretisch, jedoch nicht in dieser Arbeit, untersucht wurden. Kovalent gebundene Reste (H, CH<sub>3</sub>, Ph) werden mit R bezeichnet.

		E bzw. R-E			
		C	Si - Pb	N <sup>+</sup> - Bi <sup>+</sup>	R-N - R-Bi
Liganden	PR <sub>3</sub>	●	○	●	●
	NR <sub>3</sub>	●			
	NHC	●	○	●	●
	C(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	●		●	●
	CO	●	●	●	●
	N <sub>2</sub>	●	●	●	●
	E'Cp* (E' = B - Tl)	●	●		
	SR <sub>2</sub>	●	●		
	SR <sub>2</sub> (NMe)	●	●		

## 1.3 Kriterien zur Untersuchung des E(0)-Charakters

Die Chemie ist eng mit der Entwicklung von Modellen zur Erklärung von Eigenschaften und Reaktivitäten verknüpft. Um nun aus den berechneten Wellenfunktionen und Elektronendichten zu einer Klassifizierung der Moleküle im Rahmen chemischer Modellvorstellungen zu gelangen, stehen mehrere Möglichkeiten zur Verfügung, deren Vor- und Nachteile mit besonderem Hinblick auf Anwendbarkeit auf die zu untersuchenden Moleküle im Folgenden näher erläutert werden.

Von besonderem Interesse sind hierbei diejenigen Methoden, die eine Abgrenzung von Carbenen, Heterokumulenen und Yliden ermöglichen.

### 1.3.1 Strukturelle Parameter

Als struktureller Parameter ist primär der Bindungswinkel am E(0)-Atom von Bedeutung, da ein Kumulen oder Heterokumulen eine lineare X=E=X-Struktur aufweist. Abweichun-

gen von der Linearität sind sehr selten<sup>[155]</sup> und meist durch andere Restriktionen im Molekül wie zum Beispiel den Einbau der Kumuleneinheit in einen Ring<sup>[156]</sup> oder durch Packungseffekte im Kristall<sup>[155]</sup> erzwungen. Der L-E-L-Winkel kann somit als Abgrenzung von Kumulenen, nicht jedoch von Carbenen und Yliden verwendet werden. Der Vergleich der Strukturen des einfachsten Allens  $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$  mit einem Carbodicarben, die beide in der Abbildung 1.18 gezeigt sind, weist auf einen weiteren Unterschied hin: Der Winkel, den die Ebenen der beiden  $\text{CH}_2$ -Gruppen einschließen, beträgt im Propadien, wie auch in anderen Kumulenen  $90^\circ$ , die Ringe der beiden Carbene im Carbodicarben sind jedoch deutlich weniger gegeneinander verdreht.

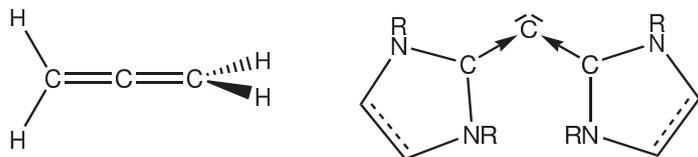


Abbildung 1.18: Allgemeine Strukturformel des einfachsten Kumulens (links) und eines Carbodicarbens (rechts)

Desweiteren sind die Bindungslängen  $d(\text{E-L})$  in den  $\text{E}(0)$ -Verbindungen relativ kurz und liegen im Bereich der jeweiligen E-L-Doppelbindungen. Hingegen die L-R-Abstände sind verglichen mit denen der freien Liganden länger. Beide Bindungslängen können über die Stabilisierung der  $\text{E}(0)$ -Verbindungen durch Rückdonierung des freien  $\pi$ -Elektronenpaares in antibindende L-R-Bindungsorbitale erklärt werden.

### 1.3.2 Energetische Parameter

Ein energetischer Parameter, der zwar nicht unbedingt zur Klassifizierung der Moleküle als  $\text{E}(0)$ -Verbindungen geeignet ist, aber dafür eine Klassifizierung innerhalb dieser Gruppe erlaubt, ist die Dissoziationsenergie für Spaltung des Moleküls in das Zentralatom/-ion und die Liganden. Es gilt, dass die Bindungsstärken der E-L-Bindungen im Allgemeinen recht hoch sind.

Rein strukturelle Parameter wie die zuvor genannten sind prinzipiell mit dem Nachteil verbunden, dass sie keine Aussage über die Krümmung der Potentialhyperfläche bezüglich des betrachteten Freiheitsgrades erlauben. So beträgt der L-E-L-Winkel mancher Tetraminoallene zwar  $180^\circ$ , das zugehörige Biegepotential ist jedoch sehr flach. Da eine Klassifizierung allein anhand struktureller Parameter auf eine Heterokumulenstruktur schließen ließe, das Tetraminoallen aber im Gegensatz zu den Heterokumulenen ein sehr flaches C-C-C-Biegepotential aufweist, werden die Tetraminoallene als „versteckte“ Kohlenstoff(0)-Verbindungen bezeichnet.

### 1.3.3 Reaktivitäten

Die Reaktivitäten der Moleküle zu untersuchen ist, von einem gewissen Standpunkt aus gesehen, die natürlichste Möglichkeit die Bindungssituation zu beschreiben, da historisch gesehen die Modellvorstellungen alle aus der Beobachtung von Reaktivitäten entstanden sind um diese zu erklären. Diese Vorgehensweise ist jedoch mit dem Problem verknüpft, einen geeigneten Reaktionspartner auszuwählen. Zudem können auch andere, periphere Molekülteile und auch das Reagenz selbst eine ausgewählte Reaktion beeinflussen. Als Beispiele können Isomerisierungen oder auch sterische Abschirmung dienen.

Die beiden freien Elektronenpaare, die an den E(0)-Atomen lokalisiert sind, ermöglichen die Unterscheidung der Moleküle dieser Klasse von den Carbenen, da sie in der Lage sein sollten als 4-Elektronen-Donoren zu fungieren und somit im Gegensatz zu den Carbenen zwei Lewis-Säure-Moleküle zu binden.

Als einfachste Lewis-Säure kann das Proton angesehen werden. Dabei ist jedoch zu beachten, dass die Lewis-Basizität nicht nur von dem Vorhandensein und der Verfügbarkeit der freien Elektronenpaare abhängt, sondern auch von der Stabilisierung der (zusätzlichen) positiven Ladung im entstandenen Kation abhängt. Prinzipiell ermöglichen größere Liganden somit eine bessere Verteilung der zusätzlichen Ladung. Die positive Ladung des Protons spielt insbesondere bei den untersuchten, kationischen Komplexen der Gruppe-15-Ionen ( $N^+ - Bi^+$ ) eine nicht zu vernachlässigende Rolle, da die zweifach protonierten Moleküle somit eine dreifach positive Ladung tragen.

Andere mögliche Lewis-Säuren sind diejenigen der Hauptgruppenelemente wie zum Beispiel  $BH_3$  und  $AlH_3$  sowie deren schwerere Homologe. Prinzipiell können auch die Affinitäten zu  $BF_3$  und  $BCl_3$  sowie weiteren Lewis-Säuren zur Charakterisierung herangezogen werden. Die Carbone zeichnen sich dadurch aus, dass die Komplexe zweier Lewis-Säure-Moleküle, die an das E(0)-Atom gebunden sind, stabil sind. Bei einer Korrelation der Bindungsdissoziationsenergien dieser Komplexe mit der Ausprägung des E(0)-Charakters muss jedoch der sterische Anspruch der Lewis-Säure und deren Präparationsenergie beachtet werden. Daher sollten zur Beurteilung des E(0)-Charakters einer Verbindung keine sterisch zu anspruchsvollen Lewis-Säuren zum Einsatz kommen. Außerdem spielt der sterische Anspruch der zu klassifizierenden Verbindung eine nicht zu vernachlässigende Rolle, so dass eine kleine zweite Affinität zur Lewis-Säure nicht unbedingt ein Kriterium ist, um ein Molekül nicht als E(0)-Verbindung zu klassifizieren.

Neben den erwähnten Lewis-Säuren der Hauptgruppenelemente stellen auch die Komplexe mit Übergangsmetallen eine Möglichkeit dar, den E(0)-Charakter einer Verbindung zu untersuchen. Dabei können zwei Fälle unterschieden werden. Zum Einen können analog zu dem Hauptgruppen-Lewis-Säuren zwei Moleküle der Lewis-Säure gebunden werden und als Kriterium die zweite Affinität zur Lewis-Säure verwendet werden. Eine Möglichkeit

stellt die von Fürstner vorgeschlagene Diaurierung dar. Zum Anderen können die E(0)-Verbindungen auch Vier-Elektronen-Donoren gegenüber einem Übergangsmetallatom/-ion sein. Die so entstehenden Komplexe sind durch eine  $\sigma$ -L $\rightarrow$ TM-Hinbindung und eine  $\pi$ -L $\rightarrow$ TM-Hinbindung gekennzeichnet und unterscheiden sich somit von beispielsweise CO-Komplexen, die neben der  $\sigma$ -L $\rightarrow$ TM-Hinbindung über eine starke  $\pi$ -TM $\rightarrow$ L-Rückbindung verfügen. Somit könnten die E(0)-Verbindungen Komplexe elektronenarmer Übergangsmetalle mit kleinen Koordinationszahlen stabilisieren.

### 1.3.4 Schwingungsspektroskopische Eigenschaften

Von Crabtree und Eisenstein<sup>[157]</sup> wurde die Wellenzahl der totalsymmetrischen CO-Streckschwingung der Ni(CO)<sub>3</sub>-Komplexe als Maß für die Donorstärke eingeführt. Diese *computed electronic parameters* (CEP), die in Anlehnung an die experimentell zu bestimmenden *Tolman electronic parameters* (TEP) entwickelt wurden, quantifizieren die Gesamt-Donorstärke, die sich aus  $\sigma$ - und  $\pi$ -Donierung zusammensetzt, über die Wellenzahl, die mit zunehmender Donorstärke des Liganden kleiner wird. Die Problematik dieses Parameters besteht vor allem in der Unmöglichkeit zwischen  $\sigma$ - und  $\pi$ -Donierung zu unterscheiden.

### 1.3.5 Methoden zur Bindungsanalyse

Alternativ zu den zuvor vorgestellten Methoden eignen sich auch einige Methoden zur Bindungsanalyse zur Klassifizierung der untersuchten Moleküle.

Die naheliegendste Methode stellt die Betrachtung der Grenzorbitale dar. Obwohl es sich um die kanonischen Orbitale handelt, die prinzipiell über das gesamte Molekül delokalisiert sein können, wurde für die Carbodiphosphorane und deren Analoga eine recht gute Lokalisation der beiden höchsten besetzten Orbitale (HOMO und HOMO-1) am C(0)-Atom gefunden, die eine Interpretation dieser Orbitale als freies  $\sigma$ - und freies  $\pi$ -Elektronenpaar erlauben. Diese Bezeichnungen werden gewählt, obwohl in den meisten Molekülen keine entsprechende Spiegelebene vorhanden ist, die diese Bezeichnung im engeren Sinne erlaubt. Die gewählten Bezeichnungen sind jedoch gerechtfertigt, da eine lokale Spiegelebene definiert werden kann.

Alternativ zu den kanonischen Orbitalen können prinzipiell auch lokalisierte Orbitale betrachtet werden.

Eine besonders geeignete Methode zur Bindungsanalyse stellt die Analyse der natürlichen Bindungsorbitale (NBO) dar, da sie die beste Lewis-Struktur im Rahmen der gewählten Bedingungen liefert. Als Maß für die Güte der Lewis-Struktur wird die Restdichte, also

die Anzahl der Elektronen, die sich nicht in Bindungsoptionalen aufhalten, betrachtet. Da es zudem möglich ist bestimmte Lewis-Strukturen zu erzwingen, ermöglicht ein Vergleich der Restdichten einen Vergleich der Relevanz der Lewis-Strukturen. Die mit Standard-Kriterien erhaltenen Lewis-Strukturen müssen zur Klassifizierung eines Moleküls nicht unbedingt zwei freie Elektronenpaare am E(0)-Atom liefern, die Restdichte mit der erzwungenen Struktur mit zwei freien Elektronenpaaren am E(0)-Atom soll jedoch nicht wesentlich durch diese Restriktion ansteigen. Zudem ermöglichen die Besetzungszahlen der beiden freien Elektronenpaare eine zusätzliche Beurteilung des E(0)-Charakters, da zu kleine Besetzungszahlen darauf hinweisen, dass es sich nicht um eine E(0)-Verbindung handelt.

Einen weiteren Vorteil der NBO-Analyse stellen die berechneten Partialladungen dar, die gegenüber anderen Methoden einige Vorteile haben, die im Kapitel über die theoretischen Grundlagen beschrieben werden. Die E(0)-Verbindungen zeichnen sich durch relativ große negative Partialladungen der E-Atome aus. Ein Nachteil dieser Methode besteht jedoch in der Beeinflussung dieser Ladung durch die unterschiedlichen Elektronegativitäten unterschiedlicher E-Atome und der daran gebundenen Donor-Atome.

Desweiteren kann die Bindungssituation auch direkt anhand der Elektronendichteverteilung untersucht werden. Zum Einen können zwei kritische Punkte am E-Atom als Zeichen für zwei Elektronenpaare an diesem Atom interpretiert werden.

Zum Anderen kann auch die Elektronendichte nach der Theorie der AIM (*atoms in molecules*) anhand einer Ladungsakkumulation im Bereich der E-Atome ein Kriterium für das Vorliegen zweier Elektronenpaare sein. Zudem ermöglicht der atomare Graph eine tiefere Untersuchung der Elektronendichte. Es ist jedoch schwierig allein anhand der AIM-Analyse eine klare Trennlinie zwischen E(0)-Verbindungen und anderen Molekülklassen zu ziehen.

Schließlich kann die Energiedekompositionsanalyse herangezogen werden, um die energetischen Beiträge zur Stabilisierung der E-Atome zu untersuchen. Dazu wird das Molekül in das E(0)-Atom im  $^1D$ -Zustand und die beiden Liganden fragmentiert. Sofern das Molekül sowie dessen Fragmente eine entsprechend hohe Symmetrie aufweisen, ist es möglich die Wechselwirkungsenergie in die Komponenten der einzelnen irreduziblen Darstellungen aufzuteilen. Somit kann die  $\sigma$ -Donierung von der  $\pi$ -Rückdonierung innerhalb des Moleküls unterschieden werden, um die beiden Beiträge quantitativ zu erfassen. Ein Problem dieser Methode stellt die oft nicht ausreichende Symmetrie der Moleküle dar. Dieses Problem kann entweder durch die Symmetrisierung des Moleküls und somit der Betrachtung eines anderen stationären Punktes anstatt des Minimums oder durch die ETS-NOCV-Methode erreicht werden. Im erstgenannten Fall kann zusätzlich die Löschung virtueller Orbitale

eines Fragmentes eine detaillierte Unterteilung der Wechselwirkungsenergie ermöglichen. Allen Energiedekompositionsmethoden ist gemeinsam, dass ein möglichst kleiner Betrag der Orbitalwechselwirkung die Güte des Fragmentierungsschemas verglichen mit anderen Möglichkeiten anzeigt. Somit besteht anhand dieser Werte eine Möglichkeit unterschiedliche Bindungsvorstellungen miteinander zu vergleichen. Es muss jedoch beachtet werden, dass die E(0)-Atome keinen  $^1D$ -Grundzustand besitzen und die Anregungsenergien der Fragmente bei der Beurteilung der Fragmentierung beachtet werden müssen. Hinzu kommt die Tatsache, dass im vorliegenden Fall die Polarisierung am E-Atom, die durch das Mischen des doppelt besetzten  $s$ -Orbitals mit dem leeren  $p$ -Orbital des E-Atoms zustande kommt, einen nicht zu vernachlässigenden Anteil an der totalsymmetrischen Orbitalwechselwirkung hat.

### 1.3.6 Auswahl der Kriterien

Bei der Auswahl der Kriterien sollte beachtet werden, dass kein Kriterium existiert, das uneingeschränkt eine Klassifizierung als E(0)-Verbindung oder als Nicht-E(0)-Verbindung ermöglicht. Zu den wichtigsten Kriterien zählen aber die zweiten Protonenaffinitäten, die Form der Orbitale HOMO und HOMO-1 sowie die Partialladungen und Besetzungszahlen der freien Elektronenpaare aus der NBO-Analyse. Die besondere Bedeutung dieser Kriterien liegt in ihrer Anwendbarkeit auf unterschiedlichste Systeme, der Tatsache, dass die mit dem jeweiligen Kriterium verbundenen Probleme bekannt sind und relativ gut eingeschätzt werden können, sowie in der breiten Abdeckung der Palette an Kriterien, die die Kombination dieser Kriterien mit sich bringt.

### 1.3.7 Übergangsmetall-Komplexe mit Carbodiphosphoranen und $N$ -heterozyklischen Carbenen

Neben den theoretischen Untersuchungen an Carbenen und deren Analoga sind die Übergangsmetall-Komplexe mit Carbodiphosphoranen als Liganden von Bedeutung. Daher können die Komplexe CDP- $M^q$ -CDP (CDP = Carbodiphosphoran) mit den entsprechenden Komplexen, bei denen die Carbodiphosphoran-Liganden gegen  $N$ -heterozyklische Carbene ausgetauscht werden, verglichen werden.

Experimentell sind NHC-Komplexe der  $d^{10}$ -Kationen der Gruppen 11 und 12 mit  $Hg^{2+}$ ,  $Cu^+$ ,  $Ag^+$  und  $Au^+$  bekannt.<sup>[158-169]</sup> Die entsprechenden Komplexe mit Carbodiphosphoran-Liganden der Kationen  $Cu^+$ ,  $Ag^+$  und  $Hg^{2+}$  konnten erst kürzlich synthetisiert werden und theoretisch untersucht werden.<sup>[170,171]</sup> Die Ergebnisse dieser Analysen werden in Kapitel 5.5 genauer dargelegt.

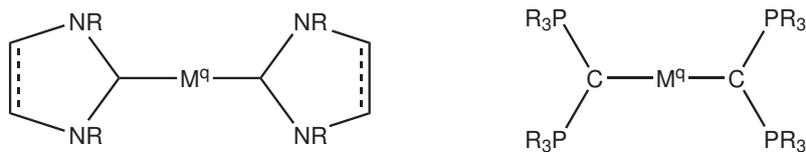


Abbildung 1.19: Übergangsmetallkomplexe mit  $N$ -heterozyklischen Carbenen (links) und-Carbodiphosphoranen (rechts) als Liganden

Eine detaillierte Analyse der Bindungssituation der NHC- $M^q$ -NHC-Komplexe ist in der Literatur gegeben.<sup>[172]</sup>



## 2 Fragestellung

Nachdem die Carbodiphosphorane als Vertreter der Kohlenstoff(0)-Verbindungen eingehend untersucht worden sind,<sup>[24]</sup> stellt sich die Frage nach der Anwendbarkeit des Bindungsmodells des donorstabilisierten Kohlenstoff-Atoms auf andere Moleküle. Zum Einen können an dieser Stelle die Phosphan-Liganden durch andere  $\sigma$ -Donor-Liganden ersetzt werden, zum Anderen kann das donorstabilisierte Kohlenstoff-Atom durch seine schweren Homologen ersetzt werden.

Im erstgenannten Fall sind vor allem die Einflüsse unterschiedlicher Liganden auf die Bindungssituation und die Reaktivität der entstehenden Verbindungen von Bedeutung. Dabei sollen die Auswirkungen der Variation der Donoratome ebenso wie die Variation der Substituenten an den Donoratomen auf die E(0)-Verbindung untersucht werden.

Neben der Frage nach den Ligandeneinflüssen sollen auch die Unterschiede im Verhalten der E(0)-Atome untersucht werden. Dazu werden die schwereren Homologen der Carbone untersucht und die Trends innerhalb der 14. Gruppe beleuchtet.

Eine Erweiterung der Donorstabilisierung von Hauptgruppenatomen kann die Einbeziehung der Atome der Gruppe 15 (N, P, As, Sb, Bi) darstellen. Dabei stehen für diese Atome prinzipiell zwei Möglichkeiten zur Verfügung:

Zum Einen können die kationischen Komplexe  $L-E^+-L$  mit  $E = N - Bi$  mit den Carbonen und deren schwereren Homologen verglichen werden; zum Anderen können die an einen kovalenten Rest R gebundenen Atome der Elemente der 15. Gruppe von einem  $\sigma$ -Donor-Liganden stabilisiert werden.

Der Vergleich dieser Moleküle mit den verwandten Carbonen soll die Anwendbarkeit des Modells auf diese Molekülklasse überprüfen.

Ziel ist es, die Molekülklasse der Carbone und deren Analoga zu untersuchen und von anderen Molekülklassen abzugrenzen. Dazu sollen sowohl bindungsanalytische Methoden als auch die Berechnung von Reaktivitäten zum Einsatz kommen.



## 3 Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel werden die verwendeten theoretischen Methoden, auf denen die durchgeführten Rechnungen basieren, kurz beschrieben. Ausführliche Darlegungen und die Herleitung der mathematischen Zusammenhänge sind den Lehrbüchern der Theoretischen Chemie<sup>[173–177]</sup> und der im Text zitierten Literatur zu entnehmen.

### 3.1 Schrödinger-Gleichung

Bis ins 19. Jahrhundert wurden sämtliche Teilchen, seien es Planeten oder Elektronen, mittels Bahnkurven der klassischen Mechanik beschrieben. Erst Plancks Ausführungen zum schwarzen Strahler 1901<sup>[178]</sup> führten zur Erkenntnis der Quantelung der Energie und ebneten zusammen mit de Broglies Konzept der stehenden Wellen<sup>[179]</sup> den Weg für die von Schrödinger eingeführte quantenmechanische Theorie.<sup>[180–183]</sup> Darin wird als grundlegende Größe zur Beschreibung eines Systems die Wellenfunktion  $\Psi$  eingeführt, die selbst jedoch nicht observabel ist. Ihr Betragsquadrat entspricht jedoch nach Born<sup>[184,185]</sup> der Wahrscheinlichkeitsdichte  $\rho(\mathbf{r}, t)$ , die Elektronen  $1, 2, \dots, N$  zum Zeitpunkt  $t$  in den Bereichen  $\mathbf{r}_1 + d\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 + d\mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N + d\mathbf{r}_N$  aufzufinden:

$$|\Psi(\boldsymbol{\tau}, t)|^2 d\boldsymbol{\tau}_1 d\boldsymbol{\tau}_2 \dots d\boldsymbol{\tau}_N = \rho(\mathbf{r}, t) \quad \boldsymbol{\tau}_i = (\mathbf{r}_i, \omega_i). \quad (3.1)$$

Die vollständige Beschreibung der Elektronen erfolgt über die Raumkoordinaten  $\mathbf{r}_i$  und die Spinkoordinaten  $\omega_i$ . Da die Wahrscheinlichkeit, das Elektron irgendwo im gesamten Raum anzutreffen, Eins beträgt, resultiert aus der Bornschen Interpretation des Betragsquadrates der Wellenfunktion, dass das Integral über alle Koordinaten 1 ergibt, da dies der Wahrscheinlichkeit entspricht das Teilchen irgendwo im Raum zu finden:

$$\int |\Psi(\boldsymbol{\tau}, t)|^2 d\boldsymbol{\tau} = \langle \Psi(\boldsymbol{\tau}) | \Psi(\boldsymbol{\tau}) \rangle = 1. \quad (3.2)$$

Im Allgemeinen werden Wellenfunktionen aus diesem Grund normiert gewählt, obwohl dies keine notwendige Bedingung einer physikalisch sinnvollen Wellenfunktion ist. Diese muss lediglich den Randbedingungen der Stetigkeit, der stetigen und quadratischen

Integrierbarkeit und der Eindeutigkeit genügen sowie überall endlich sein.

Da die Wellenfunktion selbst keine observable Größe ist, jedoch zur vollständigen Beschreibung des Systems genügt, müssen alle Observablen bei Kenntnis der Wellenfunktion aus dieser berechenbar sein. Für alle Observablen existiert ein Operator  $\hat{O}$ , der auf die Wellenfunktion  $\Psi$  einwirkt und nach Gleichung 3.3 den Erwartungswert  $\langle O \rangle$  der Observablen liefert.

$$\begin{aligned} \langle O \rangle &= \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^*(\boldsymbol{\tau}, t) \hat{O} \Psi(\boldsymbol{\tau}, t) d\boldsymbol{\tau}}{\int_{-\infty}^{+\infty} |\Psi(\boldsymbol{\tau}, t)|^2 d\boldsymbol{\tau}} \\ &= \frac{\langle \Psi(\boldsymbol{\tau}) | \hat{O} | \Psi(\boldsymbol{\tau}) \rangle}{\langle \Psi(\boldsymbol{\tau}) | \Psi(\boldsymbol{\tau}) \rangle} \\ &= \langle \Psi(\boldsymbol{\tau}) | \hat{O} | \Psi(\boldsymbol{\tau}) \rangle. \end{aligned} \quad (3.3)$$

Die letzte Umformung der Gleichung 3.3 ist gültig, solange die Wellenfunktion normiert ist und der Nenner  $\langle \Psi(\boldsymbol{\tau}) | \Psi(\boldsymbol{\tau}) \rangle$  Eins ist.

Eine der wichtigsten Observablen ist die zeitabhängige Gesamtenergie, die man durch Anwendung des Hamilton-Operators  $\hat{H}$  auf die Wellenfunktion  $\Psi$  und das Lösen der zugehörigen Eigenwertgleichung, der sogenannten Schrödinger-Gleichung, erhält:

$$\hat{H}\Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t}. \quad (3.4)$$

Zur Berechnung stationärer, also zeitunabhängiger Lösungen der Schrödinger-Gleichung kann in einem Separationssansatz die Wellenfunktion in eine ausschließlich von  $\boldsymbol{\tau}$  und eine nur von der Zeit  $t$  abhängige Funktion unterteilt werden. Dadurch lässt sich die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung

$$\hat{H}\Psi(\boldsymbol{\tau}) = E\Psi(\boldsymbol{\tau}), \quad (3.5)$$

mit dem nichtrelativistischen<sup>1</sup> Hamilton-Operator  $\hat{H}$  in atomaren Einheiten für ein System von  $N$  Elektronen und  $M$  Atomkernen formulieren:

$$\begin{aligned} \hat{H} &= -\sum_i^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_A^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_i^N \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_i^N \sum_j^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_A^M \sum_B^M \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} \\ &= \hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn}, \end{aligned} \quad (3.6)$$

Mit  $r$  wurde in der obigen Gleichung der Abstand zwischen zwei Teilchen bezeichnet. Die

---

<sup>1</sup>Eine Behandlung relativistischer Effekte erfolgt in Kapitel 3.6.

Operatoren  $\hat{T}_e$  und  $\hat{T}_n$  sind diejenigen der kinetischen Energie der Elektronen bzw. der Atomkerne. Die Wechselwirkungen zwischen Atomkernen und Elektronen, sowie interelektronischen Wechselwirkungen und die Abstoßung der Atomkerne mit den Ladungen  $Z_A$  und  $Z_B$  untereinander werden von den zugehörigen Operatoren  $\hat{V}_{ne}$ ,  $\hat{V}_{ee}$  und  $\hat{V}_{nn}$  erfasst. Nach Gleichung 3.3 kann die Grundzustandsenergie eines Systems  $E_0$  wie folgt berechnet werden:

$$E_0 = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle, \quad (3.7)$$

sofern die Wellenfunktion  $\Psi$  normiert ist. Das Variationsprinzip besagt, dass die Energie  $\tilde{E}$  einer Testwellenfunktion  $\tilde{\Psi}$  niemals niedriger als die Energie der exakten Wellenfunktion  $E_0$  ist:

$$\tilde{E} = \langle \tilde{\Psi} | \hat{H} | \tilde{\Psi} \rangle \geq E_0, \quad (3.8)$$

da die exakten Lösungen der Schrödinger-Gleichung  $\Psi_i$  eine vollständige Basis bilden und so eine Testwellenfunktion  $\tilde{\Psi}$  als Linearkombination der  $\Psi_i$  entwickelt werden kann:

$$\tilde{\Psi} = \sum_i^{\infty} a_i \Psi_i. \quad (3.9)$$

Der Energieerwartungswert der Testwellenfunktion  $\tilde{E}$  ergibt sich nach den Gleichungen 3.7 und 3.9:

$$\tilde{E} = \frac{\sum_i^{\infty} \sum_j^{\infty} a_i a_j \langle \Psi_i | \hat{H} | \Psi_j \rangle}{\sum_i^{\infty} \sum_j^{\infty} a_i a_j \langle \Psi_i | \Psi_j \rangle} = \frac{\sum_i^{\infty} a_i^2 E_i}{\sum_i^{\infty} a_i^2}. \quad (3.10)$$

Damit ist die Energiedifferenz zwischen Testwellenfunktion und exakter Wellenfunktion

$$\tilde{E} - E_0 = \frac{\sum_i^{\infty} a_i^2 (E_i - E_0)}{\sum_i^{\infty} a_i^2} \geq 0, \quad (3.11)$$

da  $a_i > 0$  und  $E_i - E_0 \geq 0$  sind. Eine variationell berechnete Wellenfunktion ist demnach umso besser, je niedriger die Energie ist, die sie liefert.

Die Wellenfunktion eines Systems aus Elektronen und Atomkernen ist von den Spin- und Raumkoordinaten der Elektronen und der Atomkerne abhängig. Wegen ihrer deutlich größeren Masse und der daraus resultierenden sehr viel langsameren Bewegung im Vergleich zu den Elektronen werden die Atomkerne in der Born-Oppenheimer-Näherung<sup>[186]</sup> als ruhende Punktladungen betrachtet, deren kinetische Energie demnach Null ist. In dieser Näherung stellt der fünfte Term des Hamilton-Operators in Gleichung 3.6, die Kern-Kern-Abstoßung, für eine gegebene Anordnung der Kerne eine Konstante dar und

die Kernkoordinaten tauchen nur als Parameter und nicht als zu bestimmende Variablen in der Schrödinger-Gleichung auf. Damit vereinfacht sich der Hamilton-Operator in der folgenden Form:

$$\begin{aligned}\hat{H}^{\text{elek.}} &\approx -\sum_i^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_i^N \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_i^N \sum_j^N \frac{1}{r_{ij}} \\ &= \hat{T}_e + \hat{V}_{\text{ne}} + \hat{V}_{\text{ee}}.\end{aligned}\quad (3.12)$$

Da die Operatoren  $\hat{T}_e$  und  $\hat{V}_{\text{ne}}$  nur von einem Elektron abhängen, werden sie häufig als Einelektronenoperator  $\hat{h}_i$  zusammengefasst. Durch die Born-Oppenheimer-Näherung verringert sich der Rechenaufwand deutlich und die Näherung ist in den meisten Fällen mit geringen Fehlern verbunden. Ausnahmen stellen z.B. hoch angeregte Moleküle dar. Da diese Fälle im Folgenden nicht betrachtet werden und die Born-Oppenheimer-Näherung ausnahmslos angewendet wird, wird im Folgenden statt  $\hat{H}^{\text{elek.}}$  das Symbol  $\hat{H}$  für den elektronischen Hamilton-Operator verwendet. Die konzeptionelle Bedeutung der Born-Oppenheimer-Näherung besteht in der Einführung des Bildes der Potentialhyperfläche, das ohne diese Näherung nicht existieren würde.

## 3.2 Hartree-Fock-Methode

Von großer Bedeutung in der theoretischen Chemie ist der Ansatz und die mathematische Form der Wellenfunktion. Ein erster Vorschlag dazu wurde 1928 von Hartree<sup>[187]</sup> gemacht, der die Gesamtwellenfunktion  $\Psi$  als Produkt von Einelektronenwellenfunktionen  $\phi_i^{\text{HP}}$  beschrieb, die sich wiederum aus dem Produkt eines spinunabhängigen Anteils, dem Raumorbital  $\psi_i$ , und einer Spinfunktion  $\omega$  zusammensetzen.

$$\begin{aligned}\phi_{2i-1}(\boldsymbol{\tau}) &= \psi_{2i-1}(\mathbf{r}) \omega\left(+\frac{1}{2}\right) = \psi_{2i-1}(\mathbf{r}) \alpha \\ \phi_{2i}(\boldsymbol{\tau}) &= \psi_{2i}(\mathbf{r}) \omega\left(-\frac{1}{2}\right) = \psi_{2i}(\mathbf{r}) \beta\end{aligned}\quad (3.13)$$

Die Spinorbitale werden dabei orthonormiert gewählt:

$$\langle \phi_i | \phi_j \rangle = \int \phi_i^* \phi_j d\boldsymbol{\tau}_i d\boldsymbol{\tau}_j = \delta_{ij} \begin{cases} 0 & i \neq j \\ 1 & i = j. \end{cases}\quad (3.14)$$

Die Problematik dieses einfachen Ansatzes, der als Hartree-Produkt bekannt ist, liegt jedoch in der fehlenden Berücksichtigung der Antisymmetrie einer Wellenfunktion für Fermionen. Um dem genüge zu tun, schlug Slater<sup>[188]</sup> die Formulierung der Wellenfunktion

als Determinante (Slater-Determinante) der Form

$$\Phi_{SD} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_2(1) & \cdots & \phi_N(1) \\ \phi_1(2) & \phi_2(2) & \cdots & \phi_N(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(N) & \phi_2(N) & \cdots & \phi_N(N) \end{vmatrix} \quad (3.15)$$

vor, da so das Antisymmetrieprinzip gewahrt bleibt. Eine Slater-Determinante als Wellenfunktion gehorcht dem Pauli-Verbot, das besagt, dass zwei Elektronen nicht in allen Quantenzahlen identisch sein dürfen.

Für geschlossenschalige Systeme sind die Raumorbitale paarweise gleich:

$$\psi_{2i} = \psi_{2i-1}. \quad (3.16)$$

Die Wellenfunktion im Hartree-Fock-Verfahren (HF)<sup>[189]</sup> wird als eine Slaterdeterminante angesetzt, deren variationelle Freiheit in der Wahl der Spinorbitale  $\phi_i$  unter der Nebenbedingung der Wahrung der Orthonormalität der  $\phi_i$  liegt. Das Hartree-Fock-Verfahren stellt mathematisch aufgrund der Einschränkung der Wellenfunktion auf eine Slater-Determinante eine Näherung dar. Physikalisch betrachtet besteht die Näherung der Wellenfunktion als antisymmetrisiertes Produkt von Einelektronenwellenfunktionen in der Reduktion der Interelektronen-Wechselwirkung auf die Wechselwirkung einzelner Elektronen mit dem gemittelten Feld aller übrigen Elektronen.

Der Energieausdruck eines geschlossenschaligen Systems berechnet sich aus dem Variationsansatz (Gleichung 3.7) nach Integration über die Spinkoordinaten:

$$\begin{aligned} E_{\text{HF}} &= \sum_{i=1}^N \langle \phi_i(1) | \hat{h}_i | \phi_i(1) \rangle \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (\langle \phi_i(1) \phi_j(2) | \phi_i(1) \phi_j(2) \rangle - \langle \phi_i(1) \phi_j(2) | \phi_j(1) \phi_i(2) \rangle) \\ &= 2 \sum_{i=1}^{N/2} h_i + \sum_{i=1}^{N/2} \sum_{j=1}^{N/2} (2J_{ij} - K_{ij}) \\ &= 2 \sum_{i=1}^{N/2} h_i + V_{\text{HF}}. \end{aligned} \quad (3.17)$$

Die Einelektronenintegrale  $h_i$  umfassen die kinetische Energie der Elektronen sowie den Anteil der potentiellen Energie der Elektronen, der aus der Anziehung zu den Atomkernen resultiert. Die Doppelsumme hingegen berücksichtigt die interelektronischen Wechselwir-

kungen über die Coulomb-Integrale

$$J_{ij} = \iint \psi_i^*(1)\psi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \psi_i(1)\psi_j(2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (3.18)$$

und die Austausch-Integrale

$$\begin{aligned} K_{ij} &= \iint \psi_i^*(1)\psi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \psi_j(1)\psi_i(2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \\ &= \langle \psi_i(1)\psi_j(2) | \psi_j(1)\psi_i(2) \rangle. \end{aligned} \quad (3.19)$$

Dabei beschreiben die Coulomb-Integrale die klassische Coulomb-Abstoßung der Elektronen; die Austausch-Integrale resultieren aus der Antisymmetrieforderung an die Wellenfunktion von Fermionen und haben demnach keine Beziehung zur klassischen Mechanik.

Die variationelle Optimierung der Orbitale kann nicht direkt erfolgen, da es sich um eine Optimierung unter Randbedingungen handelt. Daher werden Lagrangsche Multiplikatoren  $\lambda_{ij}$  eingeführt und anstelle der Energie die Lagrange-Funktion  $L$  variiert.

$$L = E - \sum_{ij}^{N/2} \lambda_{ij} (\langle \psi_i | \psi_j \rangle - \delta_{ij}), \quad (3.20)$$

$$\delta L = \delta E - \sum_{ij}^{N/2} \lambda_{ij} (\langle \delta \psi_i | \psi_j \rangle - \langle \psi_i | \delta \psi_j \rangle) = 0 \quad (3.21)$$

Dies führt zu den Hartree-Fock-Gleichungen

$$\hat{f}_i \psi_i = \sum_j^{N/2} \lambda_{ij} \psi_j \quad (3.22)$$

mit dem Fock-Operator  $\hat{f}_i$

$$\hat{f}_i = \hat{h}_i + \sum_j^{N/2} (\hat{J}_j - \hat{K}_j). \quad (3.23)$$

Diese können über die Diagonalisierung der Matrix der Lagrangschen Multiplikatoren in die kanonischen Hartree-Fock-Gleichungen überführt werden.

$$\hat{f}_i \psi'_i = \epsilon_i \psi'_i. \quad (3.24)$$

Da es sich dabei um eine Unitärtransformation handelt, bleibt der Fock-Operator  $\hat{f}_i$  unverändert. Die Eigenfunktionen und Eigenwerte dieses effektiven Eielektronen-Operators

sind die kanonischen Orbitale  $\psi'_i$  und deren Orbitalenergien  $\epsilon_i$ . Deren negative Werte können nach Koopmans' Theorem<sup>[190]</sup> in erster Näherung als Ionisierungsenergien interpretiert werden, sofern die Relaxierung der Orbitale bei der Entfernung des Elektrons vernachlässigt wird. Ebenso können die Elektronenaffinitäten aus den Eigenwerten der unbesetzten Orbitale abgeschätzt werden.

Der Fock-Operator beschreibt über den Einelektronen-Operator  $\hat{h}_i$  die kinetische Energie der Elektronen sowie die attraktive Wechselwirkung der Elektronen mit den Kernen und über den Coulomb-Operator, der auf ein Orbital  $\psi_i$  einwirkt

$$\begin{aligned}\hat{J}_j\psi_i(1) &= \left[ \int \psi_j^*(1) \frac{1}{r_{12}} \psi_i(2) d\mathbf{r} \right] \psi_j(1) \\ \hat{J}_i|\psi_i(2)\rangle &= \langle \psi_i(1) | \psi_i(1) \psi_j(2) \rangle,\end{aligned}\quad (3.25)$$

und den Austauschoperator, dessen Wirkung auf ein Orbital  $\psi_i$

$$\begin{aligned}\hat{K}_j\psi_i(1) &= \left[ \int \psi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \psi_i(2) d\mathbf{r}_2 \right] \psi_j(1) \\ \hat{K}_j|\psi_i(1)\rangle &= \langle \psi_j(2) | \psi_i(2) \psi_j(1) \rangle\end{aligned}\quad (3.26)$$

lautet, die Elektron-Elektron-Wechselwirkung.

Da das effektive Potential  $V_{\text{HF}}$  von den Einelektronenwellenfunktionen  $\psi_i$  abhängt, müssen die Hartree-Fock-Gleichungen iterativ mit der Methode des selbstkonsistenten Feldes (*self consistent field*, SCF) gelöst werden. Dabei wird ein effektives Feld geschätzt mit dem die  $\psi_i$  berechnet werden. Diese liefern ein neues Potential mit dem neue Orbitale berechnet werden. Diese Iteration wird abgebrochen sobald die Differenzen des Potentials und des Energieerwartungswerts zweier aufeinanderfolgender SCF-Zyklen innerhalb festgelegter Konvergenzkriterien liegen.

### Hartree-Fock-Roothaan-Hall-Gleichungen

Da die numerische Lösung der Hartree-Fock-Gleichungen nur für Atome und kleinere Moleküle technisch durchführbar ist, werden die Orbitale  $\psi_i$  in einem Satz bekannter Basisfunktionen  $\{\chi_\nu\}$  entwickelt:

$$\psi_i = \sum_{\nu}^{E_i} c_{\nu i} \chi_{\nu}. \quad (3.27)$$

Wäre der Satz an Basisfunktionen vollständig, wäre diese Entwicklung exakt. Da jedoch keine vollständigen Basissätze verwendet werden können, hängt die Güte der Näherung von den verwendeten Basissätzen ab, auf die im Kapitel 3.3 näher eingegangen wird. Die

Linearkombination der Basisfunktionen zu Molekülorbitalen wird als LCAO-Verfahren (*linear combination of atomic orbitals*) bezeichnet, da es mit der Vorstellung der Entwicklung der Molekülorbitale aus den Atomorbitalen verknüpft ist, obwohl die verwendeten Basisfunktionen im Allgemeinen nicht die Lösungen der Hartree-Fock-Gleichungen der Atome sind.

Werden die Molekülorbitale nach Gleichung 3.27 als Linearkombination von Basisfunktionen formuliert, so können aus den Hartree-Fock-Gleichungen (s. Gleichung 3.22) die Roothaan-Hall-Gleichungen<sup>[191,192]<sup>2</sup></sup> erhalten werden:

$$\hat{f}_i \sum_{\nu}^{\Xi_{\nu}} c_{\nu i} \chi_{\nu} = \epsilon_i \sum_{\nu}^{\Xi_{\nu}} c_{\nu i} \chi_{\nu}. \quad (3.28)$$

Deren integrierte Form

$$\sum_{\nu}^{\Xi} c_{\nu i} \int \chi_{\mu}^*(1) \hat{f}_i(1) \chi_{\nu} d\mathbf{r}_1 = \epsilon_i \sum_{\nu}^{\Xi} c_{\nu i} \int \chi_{\mu}^*(1) \chi_{\nu} d\mathbf{r}_1 \quad (3.29)$$

lautet in Matrix-Schreibweise

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\epsilon. \quad (3.30)$$

Die Fock-Matrix  $\mathbf{F}$  beinhaltet die Matrix-Elemente  $F_{\mu\nu} = \langle \chi_{\mu} | \hat{f}_i | \chi_{\nu} \rangle$  und die Überlappungsmatrix  $\mathbf{S}$  beinhaltet die Matrix-Elemente  $S_{\mu\nu} = \langle \chi_{\mu} | \chi_{\nu} \rangle$ .  $\mathbf{C}$  stellt die Koeffizientenmatrix dar und  $\epsilon$  beinhaltet als Diagonal-Elemente die Orbitalenergien  $\epsilon_i$ . Der Energieausdruck lautet dann analog zu Gleichung 3.17

$$\begin{aligned} E &= 2 \sum_i^{N/2} \sum_{\mu}^{\Xi_{\mu}} \sum_{\nu}^{\Xi_{\nu}} c_{\mu i} c_{\nu i} (\chi_{\mu} | \hat{h}_i | \chi_{\nu}) \\ &+ \frac{1}{2} \sum_i^{N/2} \sum_{\mu}^{\Xi_{\mu}} \sum_{\nu}^{\Xi_{\nu}} \sum_{\lambda}^{\Xi_{\lambda}} \sum_{\sigma}^{\Xi_{\sigma}} c_{\mu i} c_{\nu i} c_{\lambda i} c_{\sigma i} [(\chi_{\mu} \chi_{\nu} | \chi_{\lambda} \chi_{\sigma}) - (\chi_{\mu} \chi_{\lambda} | \chi_{\nu} \chi_{\sigma})] \\ &= 2 \sum_{\mu}^{\Xi_{\mu}} \sum_{\nu}^{\Xi_{\nu}} P_{\mu\nu} (\chi_{\mu} | \hat{h}_i | \chi_{\nu}) \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{\mu}^{\Xi_{\mu}} \sum_{\nu}^{\Xi_{\nu}} \sum_{\lambda}^{\Xi_{\lambda}} \sum_{\sigma}^{\Xi_{\sigma}} P_{\mu\nu} P_{\lambda\sigma} [(\chi_{\mu} \chi_{\nu} | \chi_{\lambda} \chi_{\sigma}) - (\chi_{\mu} \chi_{\lambda} | \chi_{\nu} \chi_{\sigma})] \end{aligned} \quad (3.31)$$

Mit  $P_{\mu\nu} = \sum_i^{bes.} c_{\mu i} c_{\nu i}$  werden in der vorigen Gleichung die Elemente der Dichtematrix  $\mathbf{P}_{\mu\nu}$  bezeichnet.

---

<sup>2</sup>Bei der verwendeten Gleichung 3.28 handelt es sich um die kanonische Form.

### Pople-Nesbet-Gleichungen

Für offenschalige Systeme besteht die Möglichkeit, die paarweise Gleichheit der Raumorbitale beizubehalten und lediglich die entsprechende Anzahl an Orbitalen nur einfach zu besetzen. Dies wird als ROHF (*restricted open shell Hartree-Fock*)-Methode bezeichnet. Alternativ kann im UHF-Verfahren (*unrestricted Hartree-Fock*) auch diese Einschränkung aufgehoben werden, mit der Begründung, dass diejenigen Elektronen mit dem gleichen Spin wie die ungepaarten Elektronen, über zusätzliche Austauschwechselwirkung verfügen.

$$\chi_i(\boldsymbol{\tau}) = \begin{cases} \psi_i^\alpha(\mathbf{r})\alpha(\omega) \\ \psi_i^\beta(\mathbf{r})\beta(\omega) \end{cases} \quad (3.32)$$

Analog zu den Roothaan-Hall-Hartree-Fock-Gleichungen ergeben sich für diesen Fall die Pople-Nesbet-Gleichungen <sup>[193]</sup>

$$\begin{aligned} \mathbf{F}^\alpha \mathbf{C}^\alpha &= \mathbf{S}^\alpha \mathbf{C}^\alpha \boldsymbol{\epsilon}^\alpha \\ \mathbf{F}^\beta \mathbf{C}^\beta &= \mathbf{S}^\beta \mathbf{C}^\beta \boldsymbol{\epsilon}^\beta, \end{aligned} \quad (3.33)$$

die gleichzeitig gelöst werden müssen. Dieses Vorgehen ist jedoch mit dem Nachteil verbunden, dass die Wellenfunktion nicht mehr Eigenfunktion des  $\hat{S}^2$ -Operators ist. Dies wird als Spinkontamination bezeichnet.

## 3.3 Basissätze

Da die Molekülorbitale als Linearkombinationen von Basisfunktionen entwickelt werden, stellte sich die Frage nach der Auswahl dieser Funktionen. Prinzipiell kann jedes Molekülorbital exakt als Linearkombination eines vollständigen Satzes von Basisfunktionen, unabhängig von deren mathematischer Form, entwickelt werden. Da die Verwendung eines vollständigen Basissatzes aufgrund dessen Unendlichkeit jedoch praktisch eine Unmöglichkeit darstellt, ist die Entwicklung der Molekülorbitale in Basisfunktionen eine Näherung, deren Güte direkt von den verwendeten Basisfunktionen abhängt.

Für wasserstoffähnliche Atome ist es möglich die exakten Einelektronen-Wellenfunktionen zu berechnen. Daraus resultiert der Ansatz die Kugelflächenfunktionen  $Y_{m,l}$ , sogenannte Slaterfunktionen (*Slater type orbitals*, STOs), als Basisfunktionen zu verwenden:

$$\chi_{\zeta,n,l,m}(r, \theta, \varphi) = N Y_{l,m}(\theta, \varphi) r^{n-1} e^{-\zeta r} \quad (3.34)$$

Der Vorteil dieser STOs liegt an der schnellen Konvergenz zum Basissatzlimit mit steigender Anzahl an STOs. Andererseits werden häufig Gaußfunktionen (*Gauß type orbitals*, GTOs) als Basisfunktionen verwendet, da sich so die Drei- und Vierzentrenintegrale analytisch berechnen lassen.

$$\chi_{\zeta,n,l,m}(r, \theta, \varphi) = NY_{l,m}(\theta, \varphi)r^{2n-2-l}e^{-\xi r^2} \quad (3.35)$$

Die Konvergenz zum Basissatzlimit mit steigender Anzahl an Basisfunktionen ist für GTOs deutlich langsamer als für STOs, da GTOs am Kernort eine Steigung von Null und nicht von  $\pm\zeta$  aufweisen. Wie aus der Abbildung 3.1 hervorgeht, wird auch der Kurvenverlauf mit steigendem Abstand  $r$  nicht korrekt wiedergegeben. Daher werden mehrere

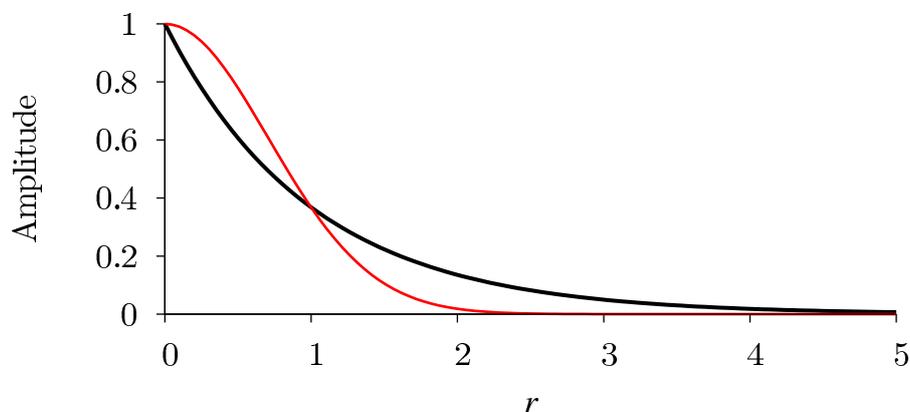


Abbildung 3.1: Vergleich der Funktionen  $y = e^{-r}$  (schwarz) und  $y = e^{-r^2}$  (rot) als Beispiele für STOs und GTOs

primitive Gaußfunktionen in einer Linearkombination mit festgelegten Koeffizienten zu sogenannten kontrahierten Gauß-Funktionen (*contracted Gauß type orbital*, cGTO) zusammengefasst.

$$\chi^{\text{cGTO}} = \sum_{k=1}^{k_{\max}} d_k \chi_k^{\text{pGTO}}(\xi_k). \quad (3.36)$$

Um die Flexibilität eines Basissatzes zu erhöhen, können statt der unbedingt erforderlichen Anzahl an Basisfunktionen (minimale Basis) auch mehrere Basisfunktionen pro Atomorbital verwendet werden. Bei der Verwendung von zwei Basisfunktionen pro Atomorbital spricht man von einem *double- $\zeta$* -Basissatz (DZ). Entsprechend bezeichnet man Basissätze mit drei oder vier Basisfunktionen pro Atomorbital als *triple- $\zeta$* - (TZ-) oder *quadruple- $\zeta$* - (QZ-)Basissätze.

Um einen zu schnellen Anstieg der Anzahl der Basisfunktionen, vor allem bei den schweren Elementen zu vermeiden, werden bei den *split-valence*-Basissätzen nur die chemisch bedeutsameren Valenzelektronen mit z.B. *double- $\zeta$* -Qualität, die Rumpfelektronen jedoch

nur mit einem minimalen Basissatz beschrieben.

Neben der Verwendung mehrerer Basisfunktionen pro Atomorbital ermöglichen Funktionen höherer Nebenquantenzahlen, sogenannte Polarisationsfunktionen, die bessere Beschreibung der Polarisierung der Ladungsdichte.

Von besonderer Bedeutung bei anionischen Molekülen mit schwach gebundenen Elektronen ist die Verwendung zusätzlicher Basisfunktionen mit kleinen Exponenten  $\zeta$  (diffuse Funktionen).

Bekannt sind unter anderem die Pople-Basissätze und die korrelationskonsistenten cc-pVnZ-Basissätze von Dunning sowie die von Ahlrichs und Mitarbeitern entwickelten *split-valence*-Basissätze, die für die Elemente Wasserstoff bis Radon verfügbar sind. Da diese Basissätze in der vorliegenden Arbeit genutzt wurden, wird auf den def2-SVP-Basissatz (*split valence polarized*)<sup>[194,195]</sup> näher eingegangen. Dieser beinhaltet beispielsweise für Kohlenstoff  $7s$ ,  $4p$  und  $1d$  primitive Gaußfunktionen, die zu  $3s$ ,  $2p$  und  $1d$  cGTOs kontrahiert werden. Dazu werden nach dem Kontraktionsschema  $\{511/31/1\}$   $5s$ -Funktionen zu einer  $s$ -Funktion kontrahiert, die das  $1s$ -Orbital beschreibt. Hinzu kommen zwei primitive  $s$ -Funktionen. Mit den  $p$ - und  $d$ -Funktionen wird analog verfahren.

Da die Rumpfelektronen nur eine untergeordnete Rolle für die Bindungseigenschaften spielen, können sie durch ein effektives Kernpotential (*effective core potential*, ECP) beschrieben werden. Dazu muss nach Philipps und Kleinmann der Fock-Operator um ein Pseudopotential<sup>[196–198]</sup> modifiziert werden

$$(\hat{f}_i + \hat{V}_{\text{PP}})\psi_{\text{Pi}} = \epsilon_i\psi_{\text{Pi}} \quad (3.37)$$

um den geänderten Wechselwirkungen zwischen Kernen und Valenzelektronen sowie dieser Elektronen untereinander Rechnung zu tragen:

$$V_{\text{PP}} = -\frac{Z - N_v}{r} + \sum_k^{0,5N_c} (2\hat{J}_k^c - \hat{K}_k^c) + \sum_k^{0,5N_c} \psi_c(\epsilon_k^v - \epsilon_k^c)\psi_c \quad (3.38)$$

Anhand numerischer Atomrechnungen können das Pseudo-Potential  $V_{\text{PP}}$  und die Pseudo-Orbitale  $\psi_{\text{P}}$  berechnet und in Gauß-Funktionen entwickelt werden.

Die Verwendung von ECPs bringt neben dem Vorteil des geringeren Rechenaufwandes auch eine Verbesserung der Ergebnisse mit sich, da relativistische Effekte, die größtenteils für die kernnahen Rumpfelektronen von Bedeutung sind, berücksichtigt werden können, sofern die ECPs aus relativistischen Rechnungen resultieren.

Bei der Verwendung von ECPs stellt sich unweigerlich die Frage, welche Elektronen explizit und welche durch das Pseudopotential beschrieben werden. Bei *large-core*-ECPs werden nur die  $(n-1)$   $d$ -,  $n$   $s$  und  $n$   $p$ -Elektronen mittels der Pseudo-Orbitale beschrieben;

*small-core*-ECPs erfordern zusätzliche Basisfunktionen für die  $(n - 1)$  *s*- und die  $(n - 1)$  *p*-Elektronen. Die def2-SVP und def2-TZVPP-Basissätze greifen im Gegensatz zu den älteren def-Basissätzen auf die *small-core*-ECPs zurück.

Die Unvollständigkeit des Basissatzes ist verantwortlich für die Näherung, die bei der Entwicklung der Molekülorbitale in Basisfunktionen gemacht wird. Daher ist es nur möglich Energien zwischen Rechnungen unter Verwendung des gleichen Basissatzes miteinander zu vergleichen.

Betrachtet man nun die Fragmentierung eines Moleküls, so werden die Atome jedes Fragments im Molekül mit den Basisfunktionen aller Atome des Moleküls beschrieben. Bei der Berechnung der einzelnen Fragmente sind jedoch nur diejenigen Basisfunktionen der dem Fragment zugehörigen Atome verfügbar; die Basisfunktionen der Atome des anderen Fragments können nur im Gesamtmolekül die Unvollständigkeit des Basissatzes teilweise kompensieren, nicht aber bei der Berechnung der Fragmente. Dieser Fehler wird als Basissatzsuperpositionsfehler (*basis set superposition error*, BSSE) bezeichnet und kann mit Hilfe der Counterpoise-Korrektur abgeschätzt werden, indem die Fragmente in der Geometrie, die sie im Komplex einnehmen, mit allen Basisfunktionen des gesamten Moleküls berechnet werden.

$$\Delta E_{\text{CP}} = E(A)_{ab} + E(B)_{ab} - E(A)_a + E(B)_b \quad (3.39)$$

Diese Methode stellt aber keine Möglichkeit dar, den BSSE exakt zu berechnen, da nun die Basisfunktionen des jeweiligen anderen Fragments, nur zur Kompensation der Unvollständigkeit des Basissatzes und nicht auch, wie bei der Berechnung des Gesamtmoleküls, zur Beschreibung der Elektronendichte des anderen Fragments dienen.

### 3.4 *post*-Hartree-Fock-Methoden

Die Näherung der Wellenfunktion im Hartree-Fock-Verfahren als einzelne Slater-Determinante führt zur Nichtberücksichtigung eines Energiebeitrags, der aus der völligen Vernachlässigung der Korrelation der Bewegung der Elektronen ungleichen Spins beruht und nach Löwdin<sup>[199]</sup> als Korrelationsenergie  $E_{\text{korr}}$  bezeichnet wird:

$$E_{\text{korr}} = E_0 - E_{\text{RHF}}, \quad (3.40)$$

Um diesen Energiebeitrag, der zwar nur etwa 1% der Gesamtenergie beträgt, aber von großer Bedeutung für die Berechnung von Reaktionsenergien ist, zu erfassen, wurden ausgehend von der HF-Wellenfunktion Methoden entwickelt, die als *post*-HF-Methoden bezeichnet werden.

### 3.4.1 Møller-Plesset-Störungstheorie

Da die exakte Berechnung der Energie von Systemen mit mehr als zwei Elektronen nicht möglich ist, geht die Störungstheorie davon aus, dass ein ähnliches System existiert, dessen Eigenwerte  $E_i$  und Eigenfunktionen  $\Phi_i$  bekannt sind

$$\hat{H}_0\Phi_i = E_i\Phi_i \quad i = 0, 1, 2, \dots, \infty. \quad (3.41)$$

und sich das betrachtete System als Störung des bekannten Systems ansehen lässt. Demnach wird der Hamilton-Operator in einen ungestörten Anteil  $\hat{H}_0$  und einen Störoperator  $\hat{H}'$  aufgeteilt:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda\hat{H}', \quad (3.42)$$

Wellenfunktion und Energie werden in Taylorreihen entwickelt:

$$\Psi = \Psi_0^{(0)} + \lambda\Psi_1^{(1)} + \lambda^2\Psi_2^{(2)} + \lambda^3\Psi_3^{(3)} + \dots \quad (3.43)$$

$$E = E_0^{(0)} + \lambda E_1^{(1)} + \lambda^2 E_2^{(2)} + \lambda^3 E_3^{(3)} + \dots \quad (3.44)$$

Setzt man die Ausdrücke für die Wellenfunktion  $\Psi$  und die Energie  $E$  in die Schrödinger-Gleichung (Gleichung 3.5) ein und sortiert nach den Potenzen von  $\lambda$ , so gilt

$$\hat{H}_0\Psi_n + \hat{H}'\Psi_{n-1} = \sum_{i=1}^n E_i\Psi_{n-1} \quad (3.45)$$

und die Energie  $n$ -ter Ordnung lässt sich aus der Multiplikation des Ausdrucks von links mit  $\Phi_0$  aus der Wellenfunktion der Ordnung  $n - 1$  berechnen.

$$E_n = \langle \Phi_0 | \hat{H}' | \Psi_{n-1} \rangle. \quad (3.46)$$

Da die Lösungen der ungestörten Schrödinger-Gleichung  $\Phi_i$  einen kompletten Satz an Funktionen bilden, kann in der Rayleigh-Schrödinger-Störungstheorie die Wellenfunktion erster Ordnung als Linearkombination der  $\Phi_i$  ausgedrückt werden:

$$\Psi_1 = \sum_i c_i \Phi_i, \quad (3.47)$$

und in die Gleichung 3.45 eingesetzt werden. Die Multiplikation von links mit  $\Phi_0^*$  bzw.  $\Phi_j^*$  liefert die Ausdrücke für die Energiekorrektur 1. Ordnung  $E_1$  und für die Expansionskoeffizienten  $c_i$ :

$$E_1 = \langle \Phi_0 | \hat{H}' | \Phi_0 \rangle \quad (3.48)$$

$$c_i = \frac{\langle \Phi_i | \hat{H} | \Phi_0 \rangle}{E_0 - E_i}. \quad (3.49)$$

Dementsprechend gilt für die Energiekorrektur 2. Ordnung:

$$\begin{aligned} E_2 &= \sum_i c_i \langle \Phi_0 | \hat{H}' | \Phi_i \rangle \\ &= \sum_{i \neq 0} \frac{\langle \Phi_0 | \hat{H}' | \Phi_i \rangle \langle \Phi_i | \hat{H}' | \Phi_0 \rangle}{E_0 - E_i}. \end{aligned} \quad (3.50)$$

Die allgemeinen Formeln der Rayleigh-Schrödinger-Störungstheorie liefern zwar den konzeptionellen Ansatz zur Berechnung der Korrelationsenergie, sie legen jedoch nicht das zugrundeliegende, ungestörte System fest. Obwohl die Wahl des ungestörten Hamilton-Operators als Summe von Fock-Operatoren eigentlich der Forderung einer kleinen Störung widerspricht, geht die Møller-Plesset-Störungstheorie<sup>[200]</sup> von diesem Ansatz aus, da dies zu einer größenkonsistenten Methode führt.

$$\hat{H}_0 = \sum_{i=1}^N \hat{f}_i \quad (3.51)$$

Mit der Hartree-Fock-Slater-Determinanten als ungestörter Wellenfunktion entspricht die Energie nullter Ordnung der Summe der Orbitalenergien, da die interelektronischen Wechselwirkungen doppelt gezählt werden. Erst die Korrektur erster Ordnung korrigiert diesen Fehler und führt zur Hartree-Fock-Energie.

$$E_1 = \langle \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_0 \rangle. \quad (3.52)$$

Demnach kann die Korrelationsenergie erst ab einer Störung zweiter Ordnung (MP2) erfasst werden:

$$\begin{aligned} E_2 &= \sum_{i < j}^{\text{bes}} \sum_{a < b}^{\text{virt}} \frac{\langle \Phi_0 | \hat{H}' | \Phi_{ij}^{ab} \rangle \langle \Phi_{ij}^{ab} | \hat{H}' | \Phi_0 \rangle}{E_0 - E_{ij}^{ab}} \\ &= \sum_{i < j}^{\text{bes}} \sum_{a < b}^{\text{virt}} \frac{|\langle \phi_i \phi_j | \phi_a \phi_b \rangle|^2}{\epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_a - \epsilon_b}. \end{aligned} \quad (3.53)$$

Der Abbruch der Taylor-Reihenentwicklung nach einem endlichen Glied führt zur der Tatsache, dass es sich bei keiner der Methoden der Störungstheorie um eine variationelle Methode handelt.

Da statistisch gesehen MP2 meist etwa 80 - 90% der Korrelationsenergie erfasst, wurde

von Grimme<sup>[201]</sup> ein empirischer Ansatz entwickelt, um einen größeren Anteil der Korrelationsenergie zu erfassen. Die SCS-Korrektur (*spin component scaled*) geht von einer unterschiedlichen Skalierung der Energiebeiträge zur Korrelationsenergie der Elektronen mit gleichem Spin ( $E_T$ ) und der mit antiparallelem Spin ( $E_S$ ) aus:

$$E_{\text{Korr}}^{\text{SCS-MP2}} = p_S E_S + p_T E_T. \quad (3.54)$$

Da MP2 etwa 80% der Korrelationsenergie von  $\text{H}_2$  und He, die nur über Elektronen mit gepaartem Spin verfügen, erfasst, schlug Grimme einen Wert von  $1/3$  für  $p_S$  vor. Anhand eines Satzes von 51 Reaktionsenergien wurde der Faktor  $p_T$  parametrisiert und ein Wert von  $6/5$  vorgeschlagen.

Um eine Anwendbarkeit von MP2 auch auf größere Systeme zu erreichen, kann eine Näherung eingeführt werden, die als RI-Näherung (*resolution-of-the-identity*)<sup>[202,203]</sup> bezeichnet wird und die die Berechnung der Vierzentrenintegrale durch die Einführung von Auxiliärbasen auf die Berechnung einer Summe von Dreizentrenintegrale zurückführt. Details dieser Näherung werden im Abschnitt 3.5.5 erläutert, da die Ri-Näherung auch im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie verwendet wird.

### 3.4.2 Konfigurationswechselwirkungen

Neben der Störungstheorie kann auch die Methode der Konfigurationswechselwirkungen (*Configuration Interaction*, CI) zur Berechnung der Korrelationsenergie angewendet werden, indem die Wellenfunktion  $\Psi_{\text{CI}}$  als Linearkombination der HF-Wellenfunktion und den daraus entwickelten, angeregten Determinanten formuliert wird. Dabei werden als einfach angeregte Determinanten  $\Phi_a^r$  Determinanten bezeichnet, die sich durch den Austausch eines besetzten Orbitals  $a$  gegen ein unbesetztes Orbital  $r$  ohne die erneute Variation der Entwicklungskoeffizienten der Molekülorbitale ergeben. Analog dazu werden auch die entsprechend höher angeregten Determinanten erzeugt.

$$\begin{aligned} \Psi_{\text{CI}} &= c_0 \Phi_0 + \sum_a^r c_a^r \Phi_a^r + \sum_{\substack{a < b \\ r < s}} c_{ab}^{rs} \Phi_{ab}^{rs} + \sum_{\substack{a < b < c \\ r < s < t}} c_{abc}^{rst} \Phi_{abc}^{rst} + \dots \\ &= \sum_{i=0}^N c_i \Phi_i \\ &= \sum_{i=0}^N \hat{C}_i \Phi_0 \\ &= (\hat{C}_0 + \hat{C}_1 + \hat{C}_2 + \hat{C}_3 + \dots) \Phi_0 \end{aligned} \quad (3.55)$$

Die variationelle Freiheit liegt beim CI-Verfahren in der Wahl der Koeffizienten  $c_i$ . Da dies unter der Randbedingung der Normierung der Wellenfunktion  $\Psi_{\text{CI}}$  erfolgt, müssen analog zum Hartree-Fock-Verfahren auch hier Lagrangsche Multiplikatoren eingeführt werden.

Prinzipiell liefert dieser Ansatz bei Kenntnis der HF-Orbitale am Basissatzlimit die exakte Lösung der nicht-relativistischen Schrödinger-Gleichung innerhalb der Born-Oppenheimer-Näherung. Da es trotz der Verwendung unvollständiger Basissätze nur für sehr kleine Moleküle möglich ist alle angeregten Determinanten zu berücksichtigen, werden im *truncated*-CI-Verfahren nur bestimmte angeregte Determinanten berücksichtigt. Da eine alleinige Berücksichtigung der Einfachanregungen nach dem Brillouin-Theorem nicht zu einer Verbesserung der Energie führt<sup>3</sup>, wird am häufigsten die CISD-Methode benutzt, die nur die Einfach- und Zweifachanregungen<sup>4</sup> berücksichtigt. Aufgrund des Ansatzes sind zwar alle CI-Methoden variationell, außer *full* CI sind sie jedoch nicht größenkonsistent, da ein Molekül und dessen Fragmente nicht äquivalent beschrieben werden.

### 3.4.3 Coupled-Cluster-Theorie

Alternativ zur CI-Methode wird der *Cluster*-Operator  $\hat{T}$  in exponentieller Form

$$\Psi_{\text{CC}} = e^{\hat{T}} \Phi_0. \quad (3.56)$$

mit dem Cluster-Operator  $\hat{T}$ , der die einzelnen Anregungsoperatoren beinhaltet

$$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 + \dots + \hat{T}_N, \quad (3.57)$$

angesetzt. Die angeregten Determinanten werden dabei durch die Einwirkung der Anregungsoperatoren  $\hat{T}_i$  auf die HF-Wellenfunktion  $\Phi_0$  erzeugt.

$$\hat{T}_1 \Phi_0 = \sum_i^{\text{bes. virt.}} \sum_a t_i^a \Phi_i^a \quad (3.58)$$

$$\hat{T}_2 \Phi_0 = \sum_{i < j}^{\text{bes. virt.}} \sum_{a < b} t_{ij}^{ab} \Phi_{ij}^{ab} \quad (3.59)$$

⋮

---

<sup>3</sup>Das Matrixelement  $\langle \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_i^a \rangle$  kann auf das Nichtdiagonalelement der Fock-Matrix  $\langle \phi_i | \hat{f} | \phi_a \rangle$  zurückgeführt werden, das bei Verwendung der kanonischen Hartree-Fock-Orbitale nach der selbstkonsistenten Lösung der HF-Gleichungen Null ist.

<sup>4</sup>Die Abkürzungen S und D stehen für die englischen Begriffe *singles* und *doubles* und geben an, dass Ein- und Zweifachanregungen berücksichtigt werden.

In der Gleichung 3.58 werden die  $t_i^a$ ,  $t_{ij}^{ab}$  usw. als Amplituden bezeichnet. Wird der exponentielle Ansatz des Cluster-Operators in einer Taylor-Reihe entwickelt

$$e^{\hat{T}} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k!} \hat{T}^k, \quad (3.60)$$

so könnte die *Coupled-Cluster*-Energie variationell berechnet werden.<sup>[204]</sup> Da dies jedoch nur für sehr kleine Systeme möglich ist, wird die Energie nach Gleichung 3.62 aus der Projektion von

$$\hat{H}e^{\hat{T}}\Phi_0 = E_{CC}e^{\hat{T}}\Phi_0 \quad (3.61)$$

auf  $\Phi_0$  berechnet:

$$\begin{aligned} E_{CC} &= \langle \Phi_0 | \hat{H} e^{\hat{T}} | \Phi_0 \rangle \\ &= \langle \Phi_0 | \hat{H} (1 + \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \frac{1}{2} \hat{T}_1^2) | \Phi_0 \rangle. \end{aligned} \quad (3.62)$$

Die Energie berechnet sich demnach nach folgender Gleichung:

$$E_{CC} = E_0 + \sum_{i < j} \sum_{a < b}^{\text{bes virt}} (t_{ij}^{ab} + t_i^a t_j^b - t_i^b t_a^j) (\langle \phi_i \phi_j | \phi_a \phi_b \rangle - \langle \phi_i \phi_j | \phi_b \phi_a \rangle). \quad (3.63)$$

Dabei wurde Brillouins Theorem ausgenutzt. Die Terme der höheren Anregungen entfallen, da sie Matrixelementen zwischen der HF-Wellenfunktion und dreifach oder höher angeregten Determinanten entsprechen, die Null sind, da der Hamilton-Operator nur Ein- und Zwei-Elektronen-Operatoren beinhaltet. Zur Berechnung der Amplituden wird  $e^{-\hat{T}} \hat{H} e^{\hat{T}} | \Phi_0 \rangle$  auf die entsprechend angeregte Determinante projiziert.

$$\begin{aligned} \langle \Phi_m^e | e^{-\hat{T}} \hat{H} e^{\hat{T}} | \Phi_0 \rangle &= 0 \\ \langle \Phi_m^e | (1 - \hat{T}_1) \hat{H} (1 + \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \frac{1}{2} \hat{T}_1^2 + \hat{T}_3 + \hat{T}_2 \hat{T}_1 + \frac{1}{6} \hat{T}_1^3) | \Phi_0 \rangle &= 0 \\ \langle \Phi_{mn}^{ef} | e^{-\hat{T}} \hat{H} e^{\hat{T}} | \Phi_0 \rangle &= 0 \quad (3.64) \\ &\vdots \end{aligned}$$

Würden alle Amplituden in dieser Weise berechnet, würde die Korrelationsenergie komplett erfasst werden. Da dies jedoch im Allgemeinen nicht möglich ist, werden im CCSD-Verfahren<sup>[205]</sup> nur die Amplituden  $t_i^a$  und  $t_{ij}^{ab}$  nach den Gleichungen 3.64 berechnet. Im Gegensatz zum CISD- und allen anderen abgeschnittenen CI-Verfahren bleiben die abgebrochenen CC-Verfahren größenkonsistent, da die als *disconnected cluster* bezeichneten Anregungen (z.B.  $\hat{T}_2^2$ ) mit berücksichtigt bleiben. Da die Verwendung des CCSDT-

Verfahrens, das eine prinzipielle Verbesserung gegenüber CCSD darstellt, nur für sehr kleine Moleküle möglich ist, wird die vom CCSD-Ansatz nicht erfasste Korrelationsenergie im CCSD(T)-Ansatz<sup>[206]</sup> störungstheoretisch genähert.

## 3.5 Dichtefunktionaltheorie

### 3.5.1 Einleitung

Neben dem Hartree-Fock-Verfahren und den *post*-Hartree-Fock-Verfahren stellt die Dichtefunktionaltheorie (DFT) einen Ansatz dar, die Energie eines Moleküls zu berechnen. Im Gegensatz zu den zuvor dargelegten Methoden beruht die Dichtefunktionaltheorie jedoch nicht auf der Wellenfunktion des Systems, sondern auf der Elektronendichte  $\rho$ , die im Gegensatz zur Wellenfunktion eine Observable darstellt. Die Wahrscheinlichkeit, eines der  $N$  Elektronen unabhängig von dessen Spin und von den Positionen der  $N - 1$  übrigen Elektronen am Ort  $\mathbf{r}_1$  anzutreffen, beträgt:

$$\rho(\mathbf{r}_1) = N \int \cdots \int |\Psi(\boldsymbol{\tau}_1, \boldsymbol{\tau}_2, \dots, \boldsymbol{\tau}_N)|^2 ds_1 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N. \quad (3.65)$$

Anhand der Gleichung 3.65 wird deutlich, dass die Elektronendichte im Gegensatz zur Wellenfunktion nur von 3 anstatt von  $3N$  Ortskoordinaten abhängig ist.

Physikalisch sinnvolle Elektronendichten genügen den Randbedingungen nie negative Werte anzunehmen, für große Abstände von Kernpositionen gegen null zu konvergieren, an den Kernpositionen selbst über Maxima zu verfügen und über den gesamten Raum integriert die Anzahl der Elektronen zu ergeben.

### 3.5.2 Hohenberg-Kohn-Theoreme

Bei der Verwendung der Elektronendichte als grundlegender Größe stellt sich unweigerlich die Frage nach der Berechtigung für dieses Vorgehen. Hohenberg und Kohn<sup>[207]</sup> konnten 1964 durch *reductio ad absurdum* beweisen, dass die Dichte eindeutig durch das externe Potential gegeben ist

$$E[\Psi] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{\text{ext}} | \Psi \rangle \quad (3.66)$$

und somit die Elektronendichte als Bezugsgröße rechtfertigen. Gäbe es zwei unterschiedliche externe Potentiale  $V_{\text{ext}}^A$  und  $V_{\text{ext}}^B$ , die dieselbe Elektronendichte  $\rho(\mathbf{r})$  hervorriefen, so resultierten aus den beiden externen Potentialen zwei unterschiedliche Hamilton-Operatoren ( $\hat{H}^A$  und  $\hat{H}^B$ ) und somit zwei unterschiedliche Eigenfunktionen  $\Psi^A$  und  $\Psi^B$ . Die Wellenfunktion  $\Psi^A$  als Testwellenfunktion für das System mit dem externen Potential  $V_{\text{ext}}^B$  muss

nach dem Variationsprinzip eine höhere Energie als  $E_0^B$  liefern und umgekehrt:

$$\begin{aligned} E_0^B &= \langle \Psi^A | \hat{H}^B | \Psi^A \rangle = \langle \Psi^A | \hat{H}^A | \Psi^A \rangle + \langle \Psi^A | \hat{H}^B - \hat{H}^A | \Psi^A \rangle \\ &= E_0^A - \int \rho(\mathbf{r})(V_{\text{ext}}^B - V_{\text{ext}}^A) d\mathbf{r}. \end{aligned} \quad (3.67)$$

In der Gleichung 3.67 wird ausgenutzt, dass sich die potentielle Energie der Elektronen, die sie aufgrund des externen Potentials erfahren, als

$$V_{\text{ext}}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r})V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (3.68)$$

formulieren lässt. Die Kombination von Gleichung 3.67 mit der entsprechenden Gleichung für den umgekehrten Fall führt zu folgendem Ausdruck

$$E_0^A + E_0^B < E_0^A + E_0^B, \quad (3.69)$$

der aufgrund seines Widerspruchs in sich selbst, den Beweis für die Eindeutigkeit der Elektronendichte bei gegebenem externen Potential liefert.

Ebenso wie die wellenfunktionsbasierten Methoden wird bei der Dichtefunktionaltheorie die Born-Oppenheimer-Näherung angewandt, die die Aufteilung des Funktionals der Energie  $E[\rho]$  in einen systemabhängigen Anteil der Kern-Elektron-Anziehung  $V_{\text{ne}}[\rho]$  und einen systemunabhängigen Anteil der kinetischen Energie der Elektronen  $T[\rho]$  und der Elektronen-Wechselwirkung  $V_{\text{ee}}[\rho]$ , der als Hohenberg-Kohn-Funktional  $F_{\text{HK}}[\rho]$  bezeichnet wird, erlaubt:

$$E[\rho] = V_{\text{ne}}[\rho] + \underbrace{T[\rho] + V_{\text{ee}}[\rho]}_{F_{\text{HK}}[\rho]}. \quad (3.70)$$

Da nur der Anteil des Hohenberg-Kohn-Funktional, der die Coulomb-Wechselwirkung der Elektronen untereinander beschreibt  $J[\rho]$

$$J[\rho] = \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (3.71)$$

bekannt ist, werden alle übrigen Terme der interelektronischen Wechselwirkung  $V_{\text{ee}}[\rho]$  als nicht-klassische Wechselwirkungen unter der Bezeichnung  $V_{\text{nkl}}[\rho]$  zusammengefasst:

$$V_{\text{ee}}[\rho] = J[\rho] + V_{\text{nkl}}[\rho]. \quad (3.72)$$

Nach dem zweiten Hohenberg-Kohn-Theorem kann die exakte Energie mit dem exakten Hohenberg-Kohn-Funktional aus der Grundzustandsdichte berechnet werden. Analog zum Variationsprinzip ist der Hamilton-Operator eindeutig durch eine beliebige, physikalisch

sinnvolle Elektronendichte  $\tilde{\rho}$  definiert. Damit ist auch eine Wellenfunktion  $\tilde{\Psi}$  eindeutig bestimmt, die als Testwellenfunktion in die Schrödinger-Gleichung mit dem exakten Potential eingesetzt wird

$$\langle \tilde{\Psi} | \hat{H} | \tilde{\Psi} \rangle = T[\tilde{\rho}] + V_{\text{ee}}[\tilde{\rho}] + \int \tilde{\rho}(\mathbf{r}) V_{\text{ext}} d\mathbf{r} = E[\tilde{\rho}] \geq E_0[\rho] = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle \quad (3.73)$$

und deren Energie nach Gleichung 3.73 nie kleiner als die exakte Energie  $E_0$  ist. Da dies jedoch nur für das exakte Funktional gilt, liefern genäherte Funktionale eventuell auch Energien, die kleiner als die exakte Energie sein können und die so berechnete Dichte entspricht nicht der exakten Dichte.

### 3.5.3 Kohn-Sham-Ansatz

Ein Zugang zu einem genäherten Hohenberg-Kohn-Funktional, der von einem Referenzsystem nicht-interagierender Elektronen ausgeht, das jedoch die gleiche Dichte  $\rho_0$  wie das reale System aufweist, wurde von Kohn und Sham<sup>[208]</sup> entwickelt. Da der elektronische Hamilton-Operator dieses Referenzsystems in eine Summe von Einelektronen-Operatoren  $\hat{f}_i^{\text{KS}}$  zerlegt werden kann

$$\hat{H}_{\text{KS}} = \sum_i^N \left( -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \int \frac{\rho_j}{r_{ij}} d\mathbf{r}_j + V_{\text{XC}}(\mathbf{r}_i) \right) - \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{iA}} = \sum_i^N \hat{f}_i^{\text{KS}}, \quad (3.74)$$

entspricht die exakte Wellenfunktion dieses Referenzsystems einer Slater-Determinanten  $\Phi_{\text{SD}}^{\text{KS}}$  mit den Kohn-Sham-Orbitalen  $\phi^{\text{KS}}$  als Einelektronen-Wellenfunktionen:

$$\begin{aligned} \Phi_{\text{SD}}^{\text{KS}} &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1^{\text{KS}}(1) & \phi_2^{\text{KS}}(1) & \cdots & \phi_N^{\text{KS}}(1) \\ \phi_1^{\text{KS}}(2) & \phi_2^{\text{KS}}(2) & \cdots & \phi_N^{\text{KS}}(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1^{\text{KS}}(N) & \phi_2^{\text{KS}}(N) & \cdots & \phi_N^{\text{KS}}(N) \end{vmatrix} \\ &= \frac{1}{\sqrt{N!}} |\phi_1^{\text{KS}}(1) \phi_2^{\text{KS}}(2) \cdots \phi_N^{\text{KS}}(N)\rangle. \end{aligned} \quad (3.75)$$

Da die Elektronendichten des Realsystems und des Referenzsystems  $\rho(\mathbf{r})$  übereinstimmen, gilt für beide:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^N |\phi_i^{\text{KS}}(\mathbf{r})|^2. \quad (3.76)$$

Gelöst werden die Kohn-Sham-Gleichungen

$$\hat{f}_i^{\text{KS}} \phi_i^{\text{KS}} = \epsilon_i^{\text{KS}} \phi_i^{\text{KS}} \quad (3.77)$$

mit dem Kohn-Sham-Operator

$$\hat{f}_i^{\text{KS}} = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + \hat{V}^{\text{KS}} + \hat{V}_{\text{ne}} \quad (3.78)$$

analog zum Hartree-Fock-Verfahren; im Gegensatz zum Hartree-Fock-Verfahren handelt es sich jedoch bei dem Potential  $\hat{V}^{\text{KS}}$  um ein lokales Potential

$$\hat{V}^{\text{KS}}(\mathbf{r}_1) = \int \frac{\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_2 + V_{\text{XC}}(\mathbf{r}_1), \quad (3.79)$$

das als Funktionalableitung der Austausch-Korrelations-Energie  $E_{\text{XC}}$  nach der Dichte  $\rho$  definiert ist:

$$V_{\text{XC}} = \frac{\delta E_{\text{XC}}}{\delta \rho}. \quad (3.80)$$

Ebenso wie die Hartree-Fock-Gleichungen müssen auch die Kohn-Sham-Gleichungen iterativ gelöst werden, da das Potential  $\hat{V}^{\text{KS}}$  von der Dichte abhängig ist.

Die kinetische Energie der nicht-wechselwirkenden Elektronen, die immer kleiner ist als diejenige im realen System,<sup>[209]</sup> kann nach folgender Gleichung berechnet werden:

$$T_s = -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \phi_i^{\text{KS}} | \nabla_i^2 | \phi_i^{\text{KS}} \rangle. \quad (3.81)$$

Demnach berechnet sich die Energie des realen Systems aus einem Funktional, das sich aus der Summe der kinetischen Energie der Elektronen im Referenzsystem  $T_s[\rho]$ , der Coulomb-Wechselwirkung der Elektronen  $J[\rho]$  und dem Austausch-Korrelations-Funktional  $E_{\text{XC}}[\rho]$  sowie der Wechselwirkung zwischen Kernen und Elektronen  $V_{\text{ne}}[\rho]$ , zusammensetzt:

$$E[\rho] = T_s[\rho] + J[\rho] + E_{\text{XC}}[\rho] + V_{\text{ne}}[\rho]. \quad (3.82)$$

Das Austausch-Korrelationsfunktional  $E_{\text{XC}}[\rho]$  beinhaltet den Anteil der kinetischen Energie der Elektronen, der nicht von  $T_s$  erfasst wird, und die Elektronen-Elektronen-Wechselwirkung, die nicht von  $J[\rho]$  erfasst wird:

$$E_{\text{XC}}[\rho] = (T[\rho] - T_s[\rho]) + (V_{\text{ee}}[\rho] - J[\rho]). \quad (3.83)$$

### 3.5.4 Funktionale

Da der exakte Ausdruck für das Austausch-Korrelations-Funktional unbekannt ist, wurden unterschiedliche Näherungen für  $E_{\text{XC}}$  entwickelt. Meist wurde dabei vom Modell des homogenen Elektronengases ausgegangen, das ein fiktives System einer unendlich ausge-

dehnten, konstanten Elektronendichte, deren Ladung von einer entsprechend positiven, homogen verteilten Ladung kompensiert wird, beschreibt. Obwohl das Modell nur für die Festkörperstrukturen vieler Metalle eine gute Näherung darstellt, bildet es die Grundlage für die Entwicklung vieler Funktionale; das Austausch-Funktional für das homogene Elektronengas ist bekannt und für das Korrelations-Funktional konnten analytische Ausdrücke aus Quanten-Monte-Carlo-(QMC-)Rechnungen entwickelt werden. Meist werden dazu die von Vosko, Wilk und Nusair vorgeschlagenen Funktionale VWN III und VWN V<sup>[210]</sup> verwendet:

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{XC} \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (3.84)$$

Da dieses Funktional mit der Austausch-Korrelations-Energiedichte pro Elektron  $\varepsilon_{XC}$  nur die lokale Dichte berücksichtigt, wird dieser Ansatz als lokale Dichte-Approximation (*local density approximation*, LDA) bezeichnet, eine Erweiterung auf unterschiedliche Dichten für Elektronen mit  $\alpha$ - und  $\beta$ -Spin ist die lokale Spin-Dichte-Approximation (*local spin density approximation*, LSDA).

Da die Elektronendichte eines realen Moleküls jedoch inhomogen ist, sollte die Einbeziehung des Gradienten der Elektronendichte  $\nabla\rho$  eine Verbesserung der Ergebnisse zur Folge haben:

$$E_{XC}^{GEA}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int \rho \varepsilon_{XC}(\rho_\alpha, \rho_\beta) d\mathbf{r} + \sum_{\sigma, \sigma'} \int C_{XC}^{\sigma, \sigma'}(\rho_\alpha, \rho_\beta) \frac{\nabla \rho_\sigma}{\rho_\sigma^{2/3}} \frac{\nabla \rho_{\sigma'}}{\rho_{\sigma'}^{2/3}} d\mathbf{r}. \quad (3.85)$$

Diese als GEA (*gradient expansion approximation*) bezeichnete Methode führte nicht direkt zu besseren Ergebnissen, da in diesem Ansatz die Austausch-Korrelations-(XC-)Lochfunktion  $h_{XC}$  nicht mehr korrekt beschrieben wird.

Die XC-Lochfunktion resultiert aus der Korrelation der Bewegung der Elektronen und kann rein formal in eine Austauschlochfunktion  $\int h_X(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2 = -1$  und eine Korrelationslochfunktion  $\int h_C(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2 = 0$  unterteilt werden.

Eine Korrektur der GEA, so dass die XC-Lochfunktion wieder den Anforderungen entspricht, führt zur GGA (*generalized gradient approximation*), die im Allgemeinen zu einer Verbesserung der Ergebnisse führt. Als Austausch-Funktional wird oft das von Becke entwickelte Funktional B88<sup>[211]</sup>

$$E_X = E_X^{LSDA} - \beta \sum_{\sigma} \int \frac{\rho_{\sigma}^{3/4}(\mathbf{r}) s_{\sigma}^2}{1 + 6\beta s_{\sigma} \sinh^{-1} s_{\sigma}} d\mathbf{r} \quad \text{mit} \quad s_{\sigma} = \frac{|\nabla \rho_{\sigma}|}{\rho_{\sigma}^{4/3}} \quad (3.86)$$

zusammen mit dem Korrelations-Funktional von Perdew<sup>[212]</sup> verwendet. Alternativ kann auch das Korrelations-Funktional von Lee, Yang und Parr (LYP)<sup>[213]</sup> verwendet werden, das am Ne-Atom und nicht am homogenen Elektronengas gefittet wurde.

Eine Weiterentwicklung der GGAs stellen die meta-GGAs (*meta-generalized gradient approximation*) dar, die nicht nur den Gradienten der Elektronendichte, sondern auch zweite Ableitungen und die kinetische Energiedichte berücksichtigen.<sup>[214]</sup>

Wegen der besonderen Bedeutung des Austausch-Funktional liegt es nahe, die exakte Austauschwechselwirkung aus der Hartree-Fock-Methode zu verwenden und so zu den Hybrid-Funktionalen zu gelangen. Als Beispiel sei das B3LYP-Funktional<sup>[215]</sup> genannt:

$$E_{XC} = (1 - a - b)E_X^{\text{LSDA}} + aE_X^{\text{HF}} + bE_X^{\text{B88}} + (1 - c)E_C^{\text{VWN}} + cE_C^{\text{LYP}}. \quad (3.87)$$

Ein interessanter Aspekt dieses Funktionals ist die Tatsache, dass die Parametrisierung nicht für das LYP-Funktional sondern mit PW91 erfolgte und trotzdem ohne Reparametrisierung mit dem LYP-Funktional erfolgreich verwendet wird. Die Neuparametrisierung, die auch Übergangsmetallkomplexe im Datensatz berücksichtigt, erfolgte erst 2002<sup>[216]</sup> und wird als B3LYP\* bezeichnet.

Doppelhybrid-Funktionale wie z.B. B2-PLYP<sup>[217]</sup> nutzen im Vergleich zu den Hybrid-Funktionalen zusätzlich eine nicht-lokale, störungstheoretisch berechnete Korrektur für die Korrelationsenergie.

Fehlende Dispersionswechselwirkungen können in einem empirischen Ansatz von Grimme

$$E_{\text{disp}} = -s_6 \sum_{i=1}^{M-1} \sum_{j=i+1}^M \frac{C_6^{ij}}{r_{ij}^6} f_{\text{dmp}}(r_{ij}) \quad (3.88)$$

mit den Dispersionskoeffizienten  $C_6^{ij}$  eines Atompaares  $ij$ , dem globalen Skalierungsfaktor  $s_6$  und der Dämpfungsfunktion  $f_{\text{dmp}}$  zur Kohn-Sham-Energie addiert werden.<sup>[218–221]</sup>

### 3.5.5 RI-Näherung

Da die Kohn-Sham-Gleichungen wie die Hartree-Fock-Gleichungen meist unter Verwendung von Basisfunktionen gelöst werden, müssen zur Berechnung des Coulomb-Terms die Vier-Zentren-Zwei-Elektronen-Integrale in der Form

$$J_{\mu\nu} = \iint \chi_\mu^*(\mathbf{r}_1) \chi_\nu(\mathbf{r}_1) \frac{1}{r_{12}} \chi_\lambda^*(\mathbf{r}_2) \chi_\sigma(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (3.89)$$

gelöst werden. Dazu wird ein Hilfsbasissatz  $\{\kappa\}$  eingeführt, um die Produkte zweier Basisfunktionen  $\chi_\nu$  und  $\chi_\mu$  als Linearkombination der Hilfsbasisfunktionen  $\kappa_l$  zu nähern:

$$\rho_{\mu\nu}(\mathbf{r}) = \chi_\nu(\mathbf{r}) \chi_\mu(\mathbf{r}) \approx \tilde{\rho}_{\mu\nu}(\mathbf{r}) = \sum_l^L c_{\nu\mu,\kappa} \kappa_l(\mathbf{r}). \quad (3.90)$$

Mit diesem Ansatz können die Vier-Zentren-Integrale als Summe von Drei-Zentren-Integralen genähert werden unter der Bedingung, dass die Coulomb-Wechselwirkung der Restdichte  $\rho - \tilde{\rho}$  minimal wird:

$$J_{\mu\nu} \approx \sum_l^L c_l \iint \frac{\chi_\mu(\mathbf{r}_1)\chi_\nu(\mathbf{r}_1)\kappa_l(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2. \quad (3.91)$$

Da kein vollständiger Hilfsbasissatz verwendet werden kann, stellt dieses Verfahren eine Näherung dar, die aber bei Verwendung geeigneter Hilfsbasen nur zu geringen Fehlern bei der Berechnung der Absolut-Energien von weniger als 0.001 Hartree pro Atom und einer Abweichung der Geometrien von weniger als 0.01 Å und gleichzeitiger Reduktion des Rechenaufwandes von  $N^4$  auf  $N^2L$  für ein System aus  $N$  Elektronen und bei der Verwendung von  $L$  Hilfsbasisfunktionen führt.

Die RI-Näherung kann nicht nur in der Dichtefunktionaltheorie sondern auch in der Møller-Plesset-Störungstheorie angewandt werden. Die Vier-Zentren-Integrale  $(\phi_i\phi_a|\phi_j\phi_b)$  mit den besetzten Molekül-Orbitalen  $\phi_i$  und  $\phi_j$  sowie den unbesetzten Molekül-Orbitalen  $\phi_a$  und  $\phi_b$ , die zur Berechnung der Korrelations-Energie nach der Gleichung 3.53 benötigt werden, können nach der folgenden Gleichung in Drei-Zentren-Integrale überführt werden:

$$(\phi_i\phi_a|\phi_j\phi_b) \approx \sum_l^L \sum_k^K (\phi_i\phi_a|\kappa_l)(\kappa_l|v_k)^{1/2}(v_k|\phi_j\phi_b). \quad (3.92)$$

Die Hilfsbasisfunktionen werden mit  $\kappa_l$  und  $v_k$  bezeichnet.

## 3.6 Relativistische Methoden

### 3.6.1 Relativistische Effekte

Die 1905 von Einstein<sup>[222]</sup> postulierte spezielle Relativitätstheorie revolutionierte das damalige Verständnis von Raum und Zeit, da es die verschiedenen Äthertheorien des 19. Jahrhunderts ablöste. Gleichzeitig ebnete sie den Weg zur Entwicklung der allgemeinen Relativitätstheorie.

Nach den beiden Postulaten der speziellen Relativitätstheorie sind die physikalischen Gesetze in allen Inertialsystemen gültig und die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum  $c$  ist eine Konstante. Davon ausgehend nimmt die Masse  $m$  eines bewegten Teilchens mit zunehmender Geschwindigkeit  $v$  zu:

$$m = m_0 \left( \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}} \right) \quad (3.93)$$

Unter Berücksichtigung des Virialtheorems  $-T = 1/2V$  hat ein  $1s$ -Elektron eines wasserstoffatom-ähnlichen Systems mit der Kernladung  $Z$  die klassische Energie  $E = -1/2Z^2 = -1/2mv^2$ . Dies hat zur Folge, dass die Geschwindigkeit  $v$  in atomaren Einheiten der Kernladung entspricht. Mit der Lichtgeschwindigkeit in atomarer Einheit von 137.036 folgt aus Gleichung 3.93, dass das  $1s$ -Orbital mit steigender Masse des Atomkerns kontrahiert und energetisch abgesenkt wird. Wegen der Orthogonalität trifft die Kontraktion auch für die anderen  $s$ - und  $p$ -Orbitale zu. Als indirekter Effekt werden  $d$ - und  $f$ -Orbitale diffuser und destabilisiert. Außerdem haben die relativistischen Orbitale keinerlei radiale Knoten. Die Auswirkung der relativistischen Behandlung auf die Absolut-Energie kommt von ihrem Betrag her schon für Bor der Korrelations-Energie und für Neon der Austausch-Energie gleich. Wegen der Fehlerkompensation sind relativistische Effekte bei der Betrachtung von Geometrien und Relativ-Energien erst ab der 4. Periode nicht mehr vernachlässigbar. Hingegen können Effekte ausschließlich relativistischen Ursprungs, wie zum Beispiel die Spin-Bahn-Kopplung, die aus der Wechselwirkung des Spins mit dem Magnetfeld des bewegten Elektrons resultieren, nur mittels einer relativistischen Beschreibung erfasst werden.

### 3.6.2 Dirac-Gleichung

Der Anforderung nach einer äquivalenten Beschreibung von Raum und Zeit folgend, entwickelte Dirac<sup>[223]</sup> die nach ihm benannte Gleichung:

$$\left[ c\boldsymbol{\alpha} \cdot \hat{p} + \beta mc^2 + \hat{V} \right] \Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t}, \quad (3.94)$$

die sich für ein Ein-Elektronen-System formal von der Schrödinger-Gleichung 3.4 nur durch die Wahl eines anderen Hamilton-Operators unterscheidet:

$$\hat{H} = c\boldsymbol{\alpha} \cdot \hat{p} + \beta mc^2 + \hat{V}. \quad (3.95)$$

$\boldsymbol{\alpha}$  und  $\beta$  sind  $4 \cdot 4$ -Matrizen:

$$\boldsymbol{\alpha}_{x,y,z} = \begin{pmatrix} \mathbf{0} & \boldsymbol{\sigma}_{x,y,z} \\ \boldsymbol{\sigma}_{x,y,z} & \mathbf{0} \end{pmatrix} \quad \beta = \begin{pmatrix} \mathbf{1} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{1} \end{pmatrix}, \quad (3.96)$$

die sich als drei Pauli-Spin-Matrizen ( $\boldsymbol{\sigma}_x, \boldsymbol{\sigma}_y, \boldsymbol{\sigma}_z$ ) und einer  $2 \cdot 2$ -Einheitsmatrix  $\mathbf{1}$  formulieren lassen:

$$\boldsymbol{\sigma}_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \boldsymbol{\sigma}_y = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix} \quad \boldsymbol{\sigma}_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (3.97)$$

$\alpha$  und  $\beta$  sind die Eigenfunktionen des  $\hat{s}_z$ -Operators mit den Eigenwerten  $+1/2$  und  $-1/2$ . Der Spinor

$$\Psi = \begin{pmatrix} \Psi_{L\alpha} \\ \Psi_{L\beta} \\ \Psi_{S\alpha} \\ \Psi_{S\beta} \end{pmatrix} \quad (3.98)$$

verfügt über vier Komponenten, da die relativistische Wellenfunktion sowohl Elektronen ( $\Psi_{L\omega}$ -Komponenten) als auch deren Antiteilchen, die Positronen, ( $\Psi_{S\omega}$ -Komponenten) beschreibt und deren Spin berücksichtigt.

In der nicht-relativistischen Näherung einer unendlichen Lichtgeschwindigkeit  $c$  geht die Dirac-Gleichung in die Schrödinger-Gleichung 3.4 über und reduziert sich auf eine zweikomponentige Wellenfunktion. Im Gegensatz zur Schrödinger-Gleichung muss der Spin jedoch nicht *ad hoc* eingeführt werden. Ein Vergleich der Energien eines freien Elektrons zeigt, dass diese Energie im nicht-relativistischen Fall ( $T = 0, V = 0$ ) Null ist, aber im relativistischen Fall ( $p = 0, V = 0$ ) sich zu  $E = m = m_0c \approx 0.5 \text{ MeV}$  ergibt. Eine Skalierung der Dirac-Gleichung kann durch Ersetzen der Matrix  $\beta$  durch  $\beta'$  mit

$$\beta' = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 2 \end{pmatrix} \quad (3.99)$$

erreicht werden. Ebenso wie die Schrödinger-Gleichung wird zur Beschreibung stationärer Zustände die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung näherungsweise im Dirac-Fock-Verfahren<sup>[224,225]</sup> gelöst, das eine Analogie zum Hartree-Fock-Verfahren darstellt. Die vernachlässigte Korrelationsenergie kann prinzipiell von *post*-Dirac-Fock-Methoden erfasst werden. Da der zu berechnende Zustand jedoch wegen der positronischen Zustände nicht das globale Minimum darstellt, müssen die Basissätze der *small* und *large* Komponenten zueinander ausgeglichen (*kinetic balance*) gewählt werden.

$$\left[ c\boldsymbol{\alpha} \cdot \hat{p} + \beta' mc^2 + \hat{V} \right] \Psi = E\Psi. \quad (3.100)$$

Um den Rechenaufwand zu reduzieren, werden die *small*-Komponenten näherungsweise eliminiert, indem die Dirac-Gleichung in zwei Gleichungen aufgespalten wird:

$$c\boldsymbol{\sigma}\hat{p}\Psi_S + \hat{V}\Psi_L = E\Psi_L \quad (3.101)$$

$$c\boldsymbol{\sigma}\hat{p}\Psi_L + (-2mc^2 + \hat{V})\Psi_S = E\Psi_S \quad (3.102)$$

und die Gleichung für die *small*-Komponenten nach  $\Psi_S$  aufgelöst wird:

$$\Psi_S = \hat{K} \frac{\boldsymbol{\sigma} \hat{p}}{2mc} \Psi_L \quad \text{mit} \quad \hat{K} = \left( 1 + \frac{E - \hat{V}}{2mc^2} \right)^{-1}. \quad (3.103)$$

Wird nun  $\hat{K}$  in einer Taylor-Reihe entwickelt

$$\hat{K} = \left( 1 + \frac{E - \hat{V}}{2mc^2} \right)^{-1} = 1 - \frac{E - \hat{V}}{2mc^2} + \dots \quad (3.104)$$

und diese Entwicklung nach dem linearen Glied unter der Annahme, dass  $E - \hat{V} \ll 2mc^2$  ist, abgebrochen, ergibt sich mit Gleichung 3.103 nach einiger Umformung die Pauli-Gleichung:

$$\left[ \frac{\hat{p}^2}{2m} + \hat{V} - \frac{\hat{p}^4}{8m^3c^2} + \frac{Zs \cdot l}{2m^2c^2r^3} + \frac{Z\pi\delta(\mathbf{r})}{2m^2c^2} \right] \Psi_L = E\Psi_L. \quad (3.105)$$

Die beiden ersten Terme der Pauli-Gleichung sind die nicht-relativistischen Operatoren für die kinetische und die potentielle Energie. Als skalar relativistische Terme werden die Masse-Geschwindigkeits-Korrektur (3. Term) und die Darwin-Korrektur (5. Term), die als hochfrequente Oszillation des Elektrons um seine mittlere Position (Zitterbewegung) aufgefasst werden kann, bezeichnet. Der 4. Term resultiert aus der Spin-Bahn-Kopplung.

Da die notwendige Bedingung für die Entwicklung von  $\hat{K}$ , dass  $E - \hat{V} \ll 2mc^2$  ist, in direkter Kernnähe nicht gegeben ( $V \rightarrow -\infty$  für  $r \rightarrow 0$ ) ist, wird zur variationellen Berechnung einer Wellenfunktion ein anderer Ansatz gewählt:

$$\hat{K}' = \left( 1 + \frac{E}{2mc^2 - \hat{V}} \right), \quad (3.106)$$

der den Abbruch der Reihenentwicklung auch in Kernnähe rechtfertigt.

Wird die nullte Näherung der Reihenentwicklung von  $\hat{K}'$  verwendet ( $\hat{K}' = 1$ ), so spricht man von der ZORA-Näherung (*zeroth-order regular approximation*)<sup>[226,227]</sup> und für die *large*-Komponente ergibt sich die folgende Gleichung:

$$\left[ \frac{c^2 \hat{p}^2}{2mc^2 - \hat{V}} + \hat{V} - \frac{2c^2}{(2mc^2 - \hat{V})^2} + \frac{Z\hat{s} \cdot l}{r^3} + \right] \Psi_L = E\Psi_L, \quad (3.107)$$

die die Beiträge zur Spin-Bahn-Kopplung schon beinhaltet. Die Berücksichtigung der Terme erster Ordnung wird als FORA-Näherung (*first-order regular approximation*) bezeichnet, ist aber mit dem Nachteil verbunden, dass die *Gauge*-Invarianz verloren geht.

### 3.7 Geometrieoptimierung

Aus der Born-Oppenheimer-Näherung resultiert die Vorstellung einer Potentialhyperfläche. Diese beinhaltet meist mehrere stationäre Punkte, an denen der Gradient, also die erste Ableitung der Energie nach den Kernkoordinaten, verschwindet und die sich anhand der Hesse-Matrix, zweiten Ableitung der Energie nach den Kernkoordinaten, charakterisieren lassen. Minima sind stationäre Punkte an denen alle zweiten Ableitungen positiv sind. Als Sattelpunkte  $n$ -ter Ordnung werden stationäre Punkte bezeichnet, deren  $n$  zweite Ableitungen negativ und alle anderen positiv sind. Chemisch gesehen sind neben den Minima, die experimentell stabile oder metastabile Konformationen der Moleküle darstellen auch die Sattelpunkte 1. Ordnung von besonderer Bedeutung, da es sich dabei um die Übergangszustände chemischer Reaktionen handelt.

Daher kommen mehrere Methoden zum Einsatz um stationäre Punkte der Potentialhyperfläche aufzufinden. Mathematisch gesehen die einfachste Methode stellt die *Steepest-Descent*-Methode dar, bei der der Gradient  $\mathbf{g}$ , der definitionsgemäß in die Richtung des stärksten Anstiegs zeigt, berechnet und die Auslenkung in die entgegengesetzte Richtung vorgenommen wird:

$$\mathbf{R} - \mathbf{R}_0 = -\mathbf{g}. \quad (3.108)$$

Die Berechnung eines neuen Gradienten und die damit berechnete Auslenkung der Atome wird solange wiederholt, bis der Gradient innerhalb gesetzter Konvergenzkriterien verschwindet und das Minimum erreicht ist. Da zwei aufeinanderfolgende Schritte zwangsläufig immer orthogonal zueinander sind, werden in der Regel sehr viele Schritte benötigt um das Minimum zu erreichen.

Daher werden bei den konjugierten Gradienten-Methoden nach dem ersten Optimierungsschritt, analog der *Steepest-Descent*-Methode, alle folgenden Auslenkungen anhand des aktuellen und des vorherigen Gradienten berechnet.

$$\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_{i0} = -\mathbf{g}_i + \beta_i(\mathbf{R}_{i-1} - \mathbf{R}_i). \quad (3.109)$$

Die unterschiedlichen konjugierten Gradienten-Methoden unterscheiden sich dabei in der Wahl des Quotienten  $\beta_i$ , der nach Fletcher-Reeves<sup>[228]</sup>:

$$\beta_i^{\text{FR}} = \frac{\mathbf{g}_i^\dagger \mathbf{g}_i}{\mathbf{g}_i^\dagger \mathbf{g}_{i-1}} \quad (3.110)$$

ist. Mit  $\mathbf{g}^\dagger$  wird der transponierte Gradient bezeichnet.

Außerdem kann eine Taylor-Reihenentwicklung um den Entwicklungspunkt  $\mathbf{R}_0$  vorgenommen werden, die im Newton-Raphson-Verfahren nach dem quadratischen Glied abge-

brochen wird:

$$f(\mathbf{R}) \approx f(\mathbf{R}_0) + \mathbf{g}^\dagger(\mathbf{R} - \mathbf{R}_0) + \frac{1}{2}(\mathbf{R} - \mathbf{R}_0)^\dagger \mathbf{H}(\mathbf{R} - \mathbf{R}_0). \quad (3.111)$$

Für stationäre Punkte ergibt sich aus Gleichung 3.111

$$(\mathbf{R} - \mathbf{R}_0) = -\mathbf{H}^{-1}\mathbf{g}, \quad (3.112)$$

da dort der Gradient Null ist. Die Matrix  $\mathbf{H}$  mit den Matrixelementen  $H_{ij}$ :

$$H_{ij} = \frac{\partial^2 E}{\partial \mathbf{R}_i \partial \mathbf{R}_j} \quad (3.113)$$

wird als Hesse-Matrix bezeichnet. Läge eine rein quadratische Funktion vor, so würde eine Newton-Raphson-Optimierung in einem Schritt zum Ziel führen. Da dies nicht der Fall ist, werden auch so mehrere Schritte bis zum Minimum benötigt - jedoch deutlich weniger als bei der *Steepest-Descent*-Methode oder den *konjugierten Gradienten*-Methoden. Die geringere Anzahl an Optimierungsschritten im Newton-Raphson-Verfahren führt jedoch nicht unbedingt zu einer Beschleunigung der Optimierung, da die Berechnung der Hesse-Matrix bei jedem Optimierungsschritt mit einem hohem Rechenaufwand verbunden ist. Daher wird die Hesse-Matrix bei den Pseudo-Newton-Raphson-Verfahren nicht explizit berechnet, sondern anhand der vorherigen Optimierungsschritte angenähert.

Sind in der Nähe des Minimums alle Eigenwerte der Hesse-Matrix (oder der genäherten Hesse-Matrix) positiv, so kann die Optimierung auch an einem stationären Punkt enden, der kein Minimum ist, da ein positiver Eigenwert zu einem Schritt in Richtung einer Komponente des Gradienten und somit zu einer Zunahme des Funktionswertes führt.

Für die gezielte Suche nach Übergangszuständen kommen jedoch andere Methoden zum Einsatz, die entweder auf der Interpolation zwischen zwei Minima oder lediglich auf den lokalen Informationen über die Potentialhyperfläche beruhen. Der EF-Algorithmus (*eigenvector following*) nutzt, ausgehend von einer Startgeometrie eine Mode, die die imaginäre Mode des Übergangszustands dominieren soll, entlang der die Energie maximiert wird; entlang aller anderen Moden wird die Energie minimiert. Das QST3-Verfahren hingegen nutzt nicht nur eine vorgegebene Startgeometrie sondern eine geratene Geometrie des Übergangszustands zusammen mit den Geometrien der Edukte und der Produkte der Reaktion.

Die Konnektivität eines gefundenen Übergangszustandes zu den Minima, kann zwar anhand der Auslenkung der Atomkerne entlang der imaginären Mode vermutet werden, einen Beweis für die Konnektivität stellt jedoch lediglich die Berechnung der intrinsischen Reaktionskoordinate (*intrinsic reaction coordinate*, IRC) dar.

## 3.8 Schwingungsfrequenzen und thermodynamische Korrekturen

### 3.8.1 Berechnung harmonischer Schwingungsfrequenzen

Wie schon im Abschnitt 3.7 erwähnt müssen die stationären Punkte noch anhand der Eigenwerte  $\lambda_k$  der massengewichteten Hesse-Matrix charakterisiert werden. Aus der Hesse-Matrix lassen sich nach

$$\nu_k = \frac{\sqrt{\lambda_k}}{2\pi}. \quad (3.114)$$

die harmonischen Schwingungsfrequenzen des Moleküls berechnen, die zum Einen mit experimentellen Schwingungsspektren (IR und Raman) verglichen werden können, zum Anderen aber auch die Grundlage für die Berechnung der Nullpunktschwingungsenergie und der thermodynamischen Korrekturen bilden.

Dabei muss zuerst die Nullpunktschwingungsenergie (*zero point vibrational energy*, ZPE) berechnet werden, da diese in der Born-Oppenheimer-Näherung und der daraus resultierenden Potentialhyperfläche wegen ihres klassischen Ansatzes nicht enthalten ist. Im Rahmen der Näherung des harmonischen Oszillators beträgt sie:

$$E_{\text{ZPE}} = \frac{h}{2} \sum_{k=1}^{3M-6} \nu_k \quad (3.115)$$

für ein nicht-lineares Molekül.<sup>5</sup>

### 3.8.2 Thermodynamische Korrekturen

Der Vergleich theoretischer Werte mit experimentell ermittelten Daten und die Vorhersage experimenteller Ergebnisse erfordern die Berechnung makroskopischer Größen. Da es sich dabei um Eigenschaften einer Ansammlung vieler Moleküle handelt, verwendet man die Zustandssumme  $q$  eines Moleküls,

$$q = \sum_i g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{k_{\text{B}}T}}. \quad (3.116)$$

um dessen Enthalpie, Entropie und freie Energie aus den Gleichungen der statistischen Thermodynamik berechnen zu können. Die Zustandssumme  $q$  stellt eine Verteilungsfunktion dar, deren Summe über alle möglichen Energiezustände  $\varepsilon_i$  läuft. Die Entartungsfaktoren  $g_i$  sind notwendig, um die Entartung mehrerer Energiezustände berücksichtigen zu

<sup>5</sup>Für lineare Moleküle läuft die Summe bis  $3M - 5$ .

können;  $k_B$  ist die Boltzmann-Konstante. Aus der Zustandssumme  $n$  ununterscheidbarer<sup>6</sup> Teilchen

$$Q = \frac{q^n}{n!}. \quad (3.117)$$

können alle thermodynamisch relevanten Größen wie die Enthalpie  $H$ , die Entropie  $S$  und die freie Enthalpie  $G$  berechnet werden:

$$H = U + PV = k_B T^2 \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right) + k_B T V \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right) \quad (3.118)$$

$$S = \frac{U - A}{T} = k_B T \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right) + k_B \ln Q \quad (3.119)$$

$$G = H - TS = k_B T V \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right) - k_B T \ln Q. \quad (3.120)$$

Die Energieniveaus  $\varepsilon_i$  eines Moleküls werden unter der Annahme der Separierbarkeit der Freiheitsgrade der Translation, Rotation, Vibration und der elektronischen Anregung berechnet. Um die Energieniveaus  $\varepsilon_i$  eines Moleküls zu berechnen, werden die Energien und somit auch die Freiheitsgrade in die Anteile für Translation, Rotation, Vibration und elektronische Anregung separiert unter der Annahme, dass dies eine zulässige Näherung darstellt.

$$\epsilon_{tot} = \epsilon_{trans} + \epsilon_{rot} + \epsilon_{vib} + \epsilon_{elek} \quad (3.121)$$

$$q_{tot} = q_{trans} \cdot q_{rot} \cdot q_{vib} \cdot q_{elek} \quad (3.122)$$

$$H_{tot} = H_{trans} + H_{rot} + H_{vib} + H_{elek} \quad (3.123)$$

$$S_{tot} = S_{trans} + S_{rot} + S_{vib} + S_{elek} \quad (3.124)$$

Die Zustandssummen der Translation, der Rotation und der Vibration werden nach den Modellen des Teilchens im Kasten, des starren Rotators und des harmonischen Oszillators berechnet.

## 3.9 Methoden zur Bindungsanalyse

Theoretische Berechnungen an chemischen Systemen dienen nicht ausschließlich der Vorhersage von Strukturen und Eigenschaften (Diplomoment, Schwingungsspektren, usw.) sowie der Thermodynamik und Kinetik von Reaktionen, sondern sind auch ein Mittel Reaktivitäten und Eigenschaften zu im Rahmen chemischer Modelle zu erklären. Neben der Betrachtung der Orbitalenergien zur Beurteilung von Reaktivitäten nach dem Kon-

<sup>6</sup>Die Teilchen sind sowohl für Gase als auch für Flüssigkeiten ununterscheidbar, lediglich für im Kristall können die einzelnen Moleküle anhand ihrer Position unterschieden werden.

zept der Grenzorbitale, können atomare Partialladungen berechnet werden, das Vorliegen von Bindungen zwischen einzelnen Atomen analysiert, mesomere Lewis-Strukturen eines Moleküls hinsichtlich ihrer Bedeutung untersucht werden und Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Fragmenten eines Moleküls analysiert werden.

### 3.9.1 Populations-Analysen auf der Grundlage der Basisfunktionen

Ein weit verbreitetes Modell zur Erklärung von Eigenschaften und Reaktivitäten von Molekülen ist das Konzept von atomaren Partialladungen eines Atoms  $A$   $Q_A$ , die sich aus der Differenz der entsprechenden Kernladung  $Z_A$  und der Ladung der dem Atom zugeordneten Elektronendichte  $\varrho_A$  berechnen lassen. Eine Möglichkeit die Elektronendichte in die Anteile der einzelnen Atome zu separieren erfolgt für die Mulliken-Ladungen<sup>[229]</sup> anhand der atomzentrierten Basisfunktionen:

$$\varrho_i(\mathbf{r}) = |\psi_i(\mathbf{r})|^2 = \sum_{\mu}^{\Xi_{\mu}} \sum_{\nu}^{\Xi_{\nu}} c_{\mu i} c_{\nu i} \chi_{\mu}^* \chi_{\nu}. \quad (3.125)$$

Dazu wird  $\psi_i^2$  über  $d\mathbf{r}$  integriert, da dies die Gesamtanzahl  $N$  der Elektronen entspricht:

$$N = \sum_i^{\text{bes.}} \int \psi_i^2 d\mathbf{r} = \sum_{\mu}^{\Xi_{\mu}} \sum_{\nu}^{\Xi_{\nu}} \sum_i^{\text{bes.}} c_{\mu i} c_{\nu i} \int \chi_{\mu}^* \chi_{\nu} d\mathbf{r} = \sum_{\mu}^{\Xi_{\mu}} \sum_{\nu}^{\Xi_{\nu}} P_{\mu\nu} S_{\mu\nu}. \quad (3.126)$$

Die Population am Atom  $A$  berechnet sich aus

$$\varrho_A = \sum_{\mu \in A}^{\Xi_{\mu}} \sum_{\nu}^{\Xi_{\nu}} P_{\mu\nu} S_{\mu\nu}, \quad (3.127)$$

da die Diagonalelemente  $P_{\mu\mu} S_{\mu\mu}$  der **PS**-Matrix die Anzahl der Elektronen angibt, die zur Basisfunktion  $\chi_{\mu}$ , das am Atom  $A$  zentriert ist, gehören. Elektronen, die von Nicht-Diagonalelementen beschrieben werden, werden paritätisch den entsprechenden Atomen zugeordnet. Neben der Problematik der willkürlich paritätischen Verteilung dieser Elektronen, weist die Mulliken-Populationsanalyse eine starke Basissatzabhängigkeit auf, da gerade diffuse Funktionen mehr die Elektronendichte an anderen Atomen als dem Atom, an dem sie zentriert sind, beschreiben.

Um den weiteren Nachteil dieser Populationsanalyse, unphysikalische Besetzungszahlen aus Diagonalelementen größer als zwei und Nicht-Diagonal-Elementen kleiner als Null, zu umgehen, können Löwdin-Ladungen<sup>[230]</sup> berechnet werden, da diese Populationsanalyse einer Mulliken-Analyse in einer orthogonalisierten Basis entspricht.

## 3.9.2 Populations-Analysen auf der Grundlage der Elektronendichte

### Voronoi- und Hirschfeld-Ladungen

Aus der genannten Problematik bei Populationsanalysen, die auf der Verteilung der Ladung anhand der Basisfunktionen beruhen, resultieren Populationsanalysen, die die Elektronendichte nach räumlichen Kriterien einteilen. Zum Einen können nach Voronoi<sup>[231,232]</sup> die Atome durch Polyeder abgegrenzt werden, so dass jeder Raumbereich dem jeweils nächstliegenden Atomkern zugeordnet wird.

Zum Anderen werden bei der Berechnung der Hirschfeld-Ladungen die unterschiedlichen Größen der Atome berücksichtigt, indem die Elektronendichte des Moleküls  $\rho_{\text{Molekül}}(\mathbf{r})$  am Ort  $\mathbf{r}$  zu dem Anteil dem Atom A zugeschrieben wird, der dem Anteil der atomaren Elektronendichte dieses Atoms  $\rho_{A,\text{Atom}}(\mathbf{r})$  an der Summe der überlagerten Elektronendichten aller Atome des Moleküls entspricht. Die Population eines Atoms A kann durch die Integration dieses Terms über den gesamten Raum berechnet werden:

$$q_A = \int \frac{\rho_{A,\text{Atom}}(\mathbf{r})}{\sum_A \rho_{A,\text{Atom}}(\mathbf{r})} \rho_{\text{Molekül}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (3.128)$$

### Atome in Molekülen

Wird die Topologie der Elektronendichte, wie von Bader<sup>[233]</sup> vorgeschlagen, zur Definition atomarer Bassins vorgenommen, spricht man von der AIM-Analyse (*atoms in molecules*). Die kritischen Punkte der Elektronendichte, also diejenigen Punkte an denen der Gradient  $\nabla\rho$  Null ist, werden anhand der drei Eigenwerte der Hesse-Matrix der Elektronendichte charakterisiert: Als Rang eines kritischen Punktes wird die Anzahl der von Null verschiedenen Eigenwerte der Hesse-Matrix bezeichnet, die für Minima im Allgemeinen 3 beträgt; als Signatur wird die Vorzeichensumme dieser drei Eigenwerte bezeichnet.

Kritische Punkte mit der Signatur  $-3$  sind die Maxima der Elektronendichte, die mit wenigen Ausnahmen an den Positionen der Atomkerne lokalisiert sind, da dies die einzigen Attraktoren negativer Ladung sind. Analog zu der Bezeichnung der kernkritischen Punkte mit  $(3, -3)$  werden kritische Punkte mit der Signatur  $-1$  (ein positiver und zwei negative Eigenwerte der Hesse-Matrix) als bindungskritische Punkte  $(3, -1)$  benannt. Kritische Punkte mit einem bzw. keinem negativen Eigenwert der Hesse-Matrix bekommen die Signatur  $+1$  bzw.  $+3$  und stellen ring- bzw. käfigkritische Punkte dar.

Im Gegensatz zu den zuvor beschriebenen Methoden erfolgt die Abgrenzung der Atome eines Moleküls gegeneinander bei der AIM-Analyse anhand der Elektronendichte, genauer

gesagt anhand des Gradienten  $\nabla\rho$ . Da der Gradient an einem Punkt immer in die Richtung des nächsten lokalen Attraktors zeigt, können so eindeutig Raumbereiche, die als Bassins bezeichnet werden, den Atomen zugeordnet werden. Die Flächen, an denen der Gradient Null wird, werden als Nullflussflächen bezeichnet und stellen die Grenzflächen zwischen den Atomen dar. Die Partialladung eines Atoms kann so durch Integration der Elektronendichte über sein atomares Bassin berechnet werden.

Neben der Berechnung von Partialladungen bietet die topologische Analyse der Elektronendichte auch eine weitere Möglichkeit die Bindungssituation eines Moleküls zu untersuchen. An jedem bindungskritischen Punkt existieren zwei Eigenvektoren, die an den benachbarten Kernen enden und deren Trajektorien als Bindungspfade bezeichnet werden. Außerdem kann die Elektronendichte an bindungskritischen Punkten oft mit der Bindungsstärke korreliert werden.

Nicht nur das Vorhandensein einer Bindung an sich und die Stärke einer Bindung können untersucht werden; ein negativer Wert von  $\nabla^2\rho$  am bindungskritischen Punkt deutet demnach auf eine eher kovalente Bindung und ein positiver Wert auf eine eher ionische Bindung oder auch eine Van-der-Waals-Wechselwirkung hin.

### 3.9.3 Natürliche-Bindungsorbital-Analyse

Eine weitere Methode die Bindungssituation in einem Molekül zu untersuchen, stellt die NBO-Analyse (*natural bond orbital analysis*)<sup>[234–238]</sup> dar, die neben der Berechnung der Partialladungen auch die Möglichkeit bietet, eine Aussage über die Lewis-Struktur bzw. die Bedeutung mehrerer mesomerer Grenzformeln zu treffen.

Zur Berechnung werden natürliche Atomorbitale durch die Diagonalisierung der Dichtematrix  $\mathbf{P}$

$$\mathbf{P} = \begin{pmatrix} \mathbf{P}^{AA} & \mathbf{P}^{AB} & \mathbf{P}^{AC} & \dots \\ \mathbf{P}^{AB} & \mathbf{P}^{BB} & \mathbf{P}^{BC} & \dots \\ \mathbf{P}^{AC} & \mathbf{P}^{BC} & \mathbf{P}^{CC} & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}. \quad (3.129)$$

aus den Eigenvektoren erzeugt. Dazu sortiert man die Basisfunktionen so, dass die Orbitale, die an den Kernen A, B, C usw. lokalisiert sind:

$$\chi_1^A, \chi_2^A, \chi_3^A, \dots, \chi_k^B, \chi_{k+1}^B, \chi_{k+2}^B, \dots, \chi_n^C, \chi_{n+1}^C, \chi_{n+2}^C, \dots$$

Als natürliche Atomorbitale (NAOs) des Atoms A werden diejenigen bezeichnet, die den  $\mathbf{P}^{AA}$ -Block diagonalisieren. Die NAOs können in eine sogenannte natürliche minimale Ba-

sis, die den Atomorbitalen im isolierten Atom entsprechen, und in die als Rydberg-Orbitale bezeichneten Orbitale eingeteilt werden. Um zu erreichen, dass die Summe der Besetzungszahlen der Summe der Elektronen entspricht, müssen die sogenannten pre-NAOs noch orthogonalisiert werden. Dazu werden zuerst die stark besetzten pre-NAOs der einzelnen Atome orthogonalisiert. Anschließend werden die schwach besetzten pre-NAOs zu den stark besetzten pre-NAOs am selben Atomkern orthogonalisiert und schließlich die schwach besetzten pre-NAOs der unterschiedlichen Zentren orthogonalisiert. Die Orthogonalisierung erfolgt unter der Randbedingung, dass energetisch tiefer liegende Orbitale, also die der Minimalbasis, bevorzugt werden (*occupancy weighted symmetric orthogonalization*).<sup>[239]</sup> Die so erhaltenen Diagonalelemente geben die Orbitalbesetzung an. Summiert man nun über die Beiträge der Orbitale eines Atoms und bildet die Differenz zur entsprechenden Kernladung, so erhält man die Partialladungen der einzelnen Atome, die als natürliche Ladungen (*natural population analysis*, NPA) bezeichnet werden. Dabei tragen die minimalen NAOs meist über 99% der Elektronendichte zu den Atomen bei. Zuerst werden die NAOs eines Atom-Blocks mit einer Besetzungszahl größer als 1.999 Elektronen als Rumpf-Orbitale identifiziert. Ebenso wird mit den Atom-Blöcken verfahren, die eine Besetzungszahl zwischen 1.90 und 1.999 Elektronen besitzen, da diese die freien Elektronenpaare darstellen. Die natürlichen Bindungsorbitale (*natural bond orbitals*, NBOs) entsprechen den Eigenvektoren der Blöcke von Atompaaren mit Eigenwerten größer als 1.90. Werden auf diese Weise nicht genügend NBOs zur Verteilung der Elektronen erhalten, so können die Kriterien variiert werden. In manchen Systemen ist es sinnvoll, auch Drei-Zentren-Bindungen zuzulassen, die nach Entfernen aller Beiträge der Zwei-Zentren-Bindungen aus der Dichtematrix nach der oben beschriebenen Methode berechnet werden. Nach der beschriebenen Transformation der Dichtematrix können anhand der Matrixelemente der Nicht-Diagonalblöcke die natürlichen Bindungsorbitale abgeleitet werden und als Linearkombination der NAOs formuliert werden. Die NBOs und die NPA-Ladungen können zur Analyse der Bindungsverhältnisse herangezogen werden. Die NPA-Ladungen zeichnen sich z.B. gegenüber Mulliken-Ladungen darin aus, dass die NPA-Ladungen sich deutlich weniger abhängig vom verwendeten Basissatz zeigen.

### 3.9.4 Energiedekompositionsanalyse

Die quantitative Beschreibung der Wechselwirkung zwischen Fragmenten eines Moleküls ermöglicht das Verständnis der entsprechenden Bindungssituation. Dazu wurde von Morokuma<sup>[240]</sup> und Ziegler<sup>[241]</sup> eine Methode zur Energiedekomposition entwickelt, die die Bindungsenergie  $\Delta E$ , die der negativen Dissoziationsenergie  $D_e$  des Komplexes AB in die Fragmente A und B entspricht, in die Summe aus Präparationsenergie  $\Delta E_{\text{Präp}}$  und

intrinsischer Wechselwirkungsenergie  $\Delta E_{\text{int}}$  aufteilt:

$$\Delta E = -D_e = \Delta E_{\text{int}} + \Delta E_{\text{Präp}}. \quad (3.130)$$

Die intrinsische Wechselwirkungsenergie  $\Delta E_{\text{int}}$  entspricht der Wechselwirkungsenergie zwischen den Fragmenten in den jeweiligen Strukturen und elektronischen Zuständen, die die Fragmente im Komplex bzw. Molekül einnehmen. Als Präparationsenergie wird die Energie bezeichnet, die benötigt wird, um die Fragmente in die Struktur, die sie im Gesamtmolekül einnehmen zu erzwingen und um die Fragmente eventuell elektronisch anzuregen.

Der Vorteil der Energiedekompositionsanalyse liegt aber vor allem in der Möglichkeit die intrinsische Wechselwirkungsenergie in die elektrostatische Wechselwirkungsenergie  $\Delta E_{\text{elstat}}$ , die Pauli-Repulsion  $\Delta E_{\text{Pauli}}$  und die Orbital-Wechselwirkung  $\Delta E_{\text{Orb}}$  aufzuspalten:

$$\Delta E_{\text{int}} = \Delta E_{\text{elstat}} + \Delta E_{\text{Pauli}} + \Delta E_{\text{Orb}}. \quad (3.131)$$

Bei der elektrostatischen Wechselwirkung  $\Delta E_{\text{elstat}}$  handelt es sich um die quasiklassische Coulomb-Wechselwirkung, die zwischen den Ladungsverteilungen der präparierten Fragmente wirkt

$$\Delta E_{\text{elstat}} = E[\rho_A + \rho_B] - (E[\rho_A] + E[\rho_B]) \quad (3.132)$$

und daher als elektrostatischer Bindungsanteil interpretiert werden kann. Die repulsive Pauli-Wechselwirkung folgt aus der Forderung die Kohn-Sham-Wellenfunktion  $\Phi_A^{\text{KS}} \Phi_B^{\text{KS}}$  antisymmetrisieren und renormieren zu müssen, um dem Pauli-Verbot genüge zu tun:

$$\Delta E_{\text{Pauli}} = E[\rho_{AB}] - E[\rho_A + \rho_B]. \quad (3.133)$$

Schließlich ergibt sich die Orbital-Wechselwirkung aus der Relaxierung der KS-Orbitale:

$$\Delta E_{\text{Orb}} = E(\Phi_{\text{opt}}^{\text{KS}}) - E(\Phi_{AB}^{\text{KS}}). \quad (3.134)$$

die in die Beträge der einzelnen irreduziblen Darstellungen zerlegt werden kann. Dies ermöglicht bei geeigneter Symmetrie des Moleküls und seiner Fragmente eine Unterteilung in  $\sigma$ -,  $\pi$ - und  $\delta$ -Bindungsanteile.

## 4 Methodik

Die Strukturoptimierung der untersuchten Moleküle erfolgte mit dem in GAUSSIAN 03<sup>[242]</sup> implementierten Berny-Algorithmus<sup>[243]</sup> unter Verwendung der mit dem Programmpaket TURBOMOLE 6.2<sup>[202,244–247]</sup> berechneten Energien und Gradienten, mit Hilfe der in der Arbeitsgruppe entwickelten GAU\_EXTERNAL-Schnittstelle.<sup>[248]</sup> Als Dichtefunktional kam das Austauschfunktional von Becke B88<sup>[211]</sup> zusammen mit dem Korrelationsfunktional von Perdew P86<sup>[212]</sup> zum Einsatz. Als Basissatz wurde der Standardbasissatz def2-SVP<sup>[194,195]</sup> mit 5 *d* bzw. 7 *f*-Funktionen je Satz verwendet. Für die Elemente Rb bis Rn wurden small-core Stuttgart-Köln-ECPs<sup>[249]</sup> verwendet. Außerdem kamen zur Anwendung der RI-Näherung die entsprechenden Hilfsbasen<sup>[250]</sup> zum Einsatz. Das SCF-Konvergenzkriterium wurde auf eine maximale Variation der Energie von  $10^{-8}$  a.u. festgelegt und das Integrationsgrid wurde mit der Auswahl des modifizierten Grids „m4“ gegenüber der Standardeinstellung verfeinert. Die Konvergenzkriterien bezüglich der Geometrie entsprachen mit einer maximalen Änderung des Gradienten von  $4.5 \cdot 10^{-4}$  a.u. und einer quadratisch gemittelten Änderung des Gradienten von  $3 \cdot 10^{-4}$  a.u., einer maximalen Auslenkung von  $1.8 \cdot 10^{-3}$  a.u. und einer quadratisch gemittelten Auslenkung von  $1.2 \cdot 10^{-3}$  a.u. den Standardkriterien von GAUSSIAN 03.

Die so erhaltenen stationären Punkte wurden anhand der analytisch berechneten Hesse-Matrix<sup>[251]</sup> charakterisiert.

Im Folgenden wird dieses theoretische Niveau RI-BP86/def2-SVP als BP86/SVP abgekürzt.

Thermodynamische Korrekturen wurden für eine Temperatur  $T = 298.15$  K und einen Druck  $p = 1 \text{ atm} = 1.01325 \text{ bar}$  berechnet. Für die auf BP86/SVP-Niveau optimierten Strukturen geschah dies auf eben jenem Niveau mit TURBOMOLE 6. Die um die Nullpunktschwingungsenergie korrigierten Dissoziationsenergien ( $D_e$ ) werden mit  $D_o$  bezeichnet. Enthalpien  $\Delta H^{298}$  und Freie Enthalpien für die Dissoziation  $\Delta G$  konnten aus der Berechnung der Zustandssummen erhalten werden.

Zudem wurden Einzelpunktrechnungen mit TURBOMOLE 6 durchgeführt, um bessere Energien zu erhalten. Dazu wurden der def2-TZVPP-Basissatz<sup>[195,203]</sup> und für die Ele-

mente Rb bis Rn *small core*-ECPs<sup>[249]</sup> verwendet. Die RI-Näherung wurde auch hier verwendet, da entsprechende Hilfsbasen<sup>[250]</sup> zur Verfügung standen. Neben dem Dichtefunktional BP86 wurde als störungstheoretischer Ansatz MP2<sup>[200]</sup> verwendet. Zudem wurde die von Grimme entwickelte SCS-MP2-Methode<sup>[201]</sup> mit den Standard-Parametern ( $p_S = 1.2$ ,  $p_T = 1/3$ ) verwendet.

Die Niveaus RI-BP86/def2-TZVPP//BP86-SVP und RI-(SCS-)MP2/def2-TZVPP//BP86/SVP werden in dieser Arbeit als BP86/TZVPP und (SCS-)MP2/TZVPP abgekürzt.

Eine Nachoptimierung der Geometrie erfolgte für die Energiedekompositionsanalyse mit dem Programmpaket ADF 2006.<sup>[252]</sup> Dabei geschah dies zum Teil unter Symmetriezwang bei Verwendung von BP86 als Dichtefunktional und dem Standardbasissatz TZ2P<sup>[253]</sup> für alle Atome. Elektronendichte sowie Coulomb- und Austauschpotential wurden in allen SCF-Zyklen mit einem Hilfsbasissatz aus *s*-, *p*-, *d*-, *f*- und *g*-STOs genähert. Außerdem wurde die *frozen-core*-Näherung für die Nicht-Valenz-Elektronen<sup>1</sup> angewandt. Zudem wurden skalar relativistische Effekte mit der ZORA-Näherung erfasst. Das Kriterium für die SCF-Konvergenz entsprach dem Standardwert; die Anzahl signifikanter Stellen der Standard-Integrale bei der Integralberechnung wurde auf 5 gesetzt. Die Konvergenzkriterien für die Geometrie entsprachen den oben beschriebenen Standardkriterien von GAUSSIAN 03.

Dieses theoretische Niveau RI-BP86/TZ2P wird im Folgenden mit BP86/TZ2P abgekürzt. Die Abbildungen aller Strukturen wurden mit DIAMOND<sup>[254]</sup> erstellt.

Die Abbildungen der Kohn-Sham-Orbitale wurden mit dem Programm MOLEKEL<sup>[255]</sup> aus den Rechnungen auf BP86/SVP-Niveau erstellt.

Desweiteren wurden mit dem Programmpaket GAUSSIAN 03 NBO-Analysen mit dem darin implementierten NBO3.1-Modul angefertigt. Als theoretisches Niveau wurde BP86/def2-TZVPP jedoch ohne RI-Näherung verwendet. Da die RI-Näherung nur einen geringfügigen Fehler mit sich bringt, werden diese Resultate ebenso mit BP86/TZVPP gekennzeichnet. Mit Hilfe des CHOOSE-Schlüsselwortes wurden für einen Teil der Moleküle bestimmte Lewis-Strukturen erzwungen.

Schließlich wurde die Wechselwirkungsenergie zwischen ausgesuchten Molekülfragmen-

---

<sup>1</sup>Li - Mg: 1*s*, Al - Zn: [He]2*s*2*p*, Ga - Sr: [Ne]3*s*3*p*3*d*, Y - Cd: [Ar]3*s*3*p*3*d*, In - Ba: [Ar]4*s*4*p*, La-Rn: [Ar]4*s*4*p*4*d*

---

ten mit Hilfe der in ADF 2006<sup>[252]</sup> implementierten Energiedekompositionsanalyse auf BP86/TZ2P-Niveau partitioniert.

Die  $^1D \leftarrow ^3P$ -Anregungsenergien der Tetrelatome und der Pentel(I)-Ionen wurden mit dem Programm MOLPRO<sup>[256]</sup> auf [4,4]-CASPT2-Niveau optimiert. Als aktiver Raum wurden die Valenzorbitale der Atome definiert, als Basissatz wurde der cc-pV5Z-Basissatz<sup>[257]</sup>, für die Elemente ab der vierten Periode zusammen mit den entsprechenden ECPs<sup>[249]</sup>, verwendet.

Lediglich das theoretische Niveau zur Berechnung der in Kapitel 5.5 untersuchten Moleküle unterscheidet sich von der zuvor beschriebenen Vorgehensweise.

Alle Strukturen wurden mit dem in GAUSSIAN 03<sup>[242]</sup> implementierten Berny-Algorithmus<sup>[243]</sup> unter Verwendung von Symmetriestriktionen optimiert. Ebenso wie für die anderen, untersuchten Moleküle wurde als Dichtefunktional das Austauschfunktional von Becke B88<sup>[211]</sup> zusammen mit dem Korrelationsfunktional von Perdew P86<sup>[212]</sup> verwendet. Als Basissatz wurde der Standardbasissatz def2-TZVPP<sup>[195,203]</sup>, der für die Elemente Rb bis Rn um die *small-core*-Stuttgart-Köln-ECPs<sup>[249]</sup> ergänzt wurde, verwendet. Die Konvergenzkriterien entsprachen mit mit einer maximalen Änderung des Gradienten von  $4.5 \cdot 10^{-4}$  a.u. und einer quadratisch gemittelten Änderung des Gradienten von  $3 \cdot 10^{-4}$  a.u., einer maximalen Auslenkung von  $1.8 \cdot 10^{-3}$  a.u. und einer quadratisch gemittelten Auslenkung von  $1.2 \cdot 10^{-3}$  a.u. den Standardkriterien von GAUSSIAN 03.

Die so berechneten stationären Punkte der Potentialhyperfläche wurden anhand der analytisch berechneten Hesse-Matrix charakterisiert.

Dieses theoretische Niveau wird im Kapitel 5.5 als BP86/TZVPP bezeichnet.

Schließlich wurde die Wechselwirkungsenergie zwischen ausgesuchten Molekülfragmenten mit Hilfe der in ADF 2009<sup>[252]</sup> implementierten Energiedekompositionsanalyse auf BP86/TZ2P-Niveau partitioniert. Dazu wurden alle Strukturen mit dem Programmpaket ADF 2009<sup>[252]</sup> unter Symmetriezwang unter Verwendung von BP86<sup>[211,212]</sup> und dem Standard-Basissatz TZ2P<sup>[253]</sup> nachoptimiert. Elektronendichte sowie Coulomb- und Austauschpotential wurden in allen SCF-Zyklen mit einem Hilfsbasissatz aus *s*-, *p*-, *d*-, *f*- und *g*-STOs genähert. Außerdem wurde die *frozen-core*-Näherung für die Nicht-Valenz-Elektronen<sup>2</sup> angewandt. Zudem wurden skalar relativistische Effekte mit der ZORA-Näherung erfasst. Das Kriterium für die SCF-Konvergenz entsprach dem Standardwert; die Anzahl signifikanter Stellen der Standard-Integrale bei der Integralberechnung wurde auf 8 gesetzt. Die Konvergenzkriterien für die Geometrie entsprachen einem maximalen Gra-

---

<sup>2</sup>Li - Mg: 1s, Al - Zn: [He]2s2p, Ga - Sr: [Ne]3s3p3d, Y - Cd: [Ar]3s3p3d, In - Ba: [Ar]4s4p, La-Rn: [Ar]4s4p4d

dienten von  $3,7 \cdot 10^{-6}$  Hartree/Å.

# 5 Ergebnisse und Diskussion

## 5.1 Theoretisches Niveau

Die gewählten theoretischen Niveaus beruhen auf ausgiebigen Untersuchungen von Ralf Tonner in seiner Dissertation.<sup>[2]</sup> Da die dort gewählte Methodik der Geometrieoptimierung auf BP86/SVP-Niveau unter Verwendung der RI-Näherung mit anschließenden Einzelpunktrechnungen mit DFT- (BP86) und *post*-Hartree-Fock-Methoden (MP2 und SCS-MP2) unter Verwendung des def2-TZVPP-Basissatzes und der RI-Näherung exakt übernommen wurden, erübrigt sich für diese Arbeit die Validierung der verwendeten Methoden. Zudem ermöglicht diese Vorgehensweise einen direkten Vergleich mit den dort gezeigten Ergebnissen.

Sofern nicht explizit ein anderes theoretisches Niveau angegeben ist, beziehen sich die im Text diskutierten Reaktionsenergien und (freien) Reaktionsenthalpien auf die auf SCS-MP2/TZVPP//BP86/SVP-Niveau berechneten Werte.

## 5.2 Divalente Kohlenstoff(0)-Verbindungen

### 5.2.1 Carbodiphosphorane, Carbodicarbene, Tetraaminoallene, Kohlenboxid, Kohlensuboxid und Bisdiazomethan

Einen Einstieg in die Thematik der Kohlenstoff(0)-Verbindungen liefern die Carbodiphosphorane  $R_3P \rightarrow C \leftarrow PR_3$  mit  $R = H, Me, Ph$ , das Carbodicarben  $NHC \rightarrow C \leftarrow NHC$ , das Tetraaminoallen  $(Me_2N)_2 \rightarrow C \leftarrow C(NMe_2)_2$ , das Bisdiazomethan  $N_2 \rightarrow C \leftarrow N_2$ , das Kohlenboxid  $OC \rightarrow C \leftarrow CO$  und dessen höheres Homologes, das Kohlensuboxid  $SC \rightarrow C \leftarrow CS$ . Die genannten Verbindungen sind in der Abbildung 5.1 gezeigt.

Zum Vergleich können die Strukturen der freien Liganden, die in der Abbildung 1 gezeigt sind, herangezogen werden. Im Vergleich zu den freien Liganden sind die Bindungslängen der Donor-Atome zu den daran gebundenen Atomen im freien Liganden immer etwas kürzer als im Carbon, da bei allen Carbonen eine anteilige Stabilisierung der freien Elektronenpaare durch negative Hyperkonjugation erfolgt. Daher ist auch der Effekt bei den Carbodiphosphoranen am geringsten.

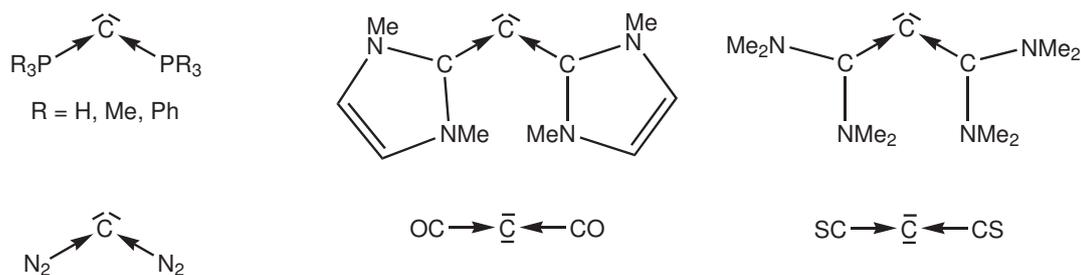


Abbildung 5.1: Lewis-Strukturen ausgewählter Carbene: Carbodiphosphorane  $R_3P \rightarrow C \leftarrow PR_3$  mit  $R = H, Me, Ph$  (oben links), Carbodicarben  $NHC \rightarrow C \leftarrow NHC$  (Mitte oben), Tetraaminoallen  $(Me_2N)_2C \rightarrow C \leftarrow C(NMe_2)_2$  (oben rechts), Bisdiazomethan  $N_2 \rightarrow C \leftarrow N_2$  (unten links), Kohlensuboxid  $OC \rightarrow C \leftarrow CO$  (Mitte unten) und Kohlensub-sulfid  $SC \rightarrow C \leftarrow CS$  (unten rechts)

Die Carbodiphosphorane, das Carbodicarben und das Kohlensuboxid wurden ausgewählt, um einen Vergleich der in dieser Arbeit untersuchten, neuen Carbene mit den bisher bekannten Stammverbindungen zu ermöglichen. Daher werden die Ergebnisse zu den Eigenschaften dieser Moleküle kurz dargestellt, wenn diese auch schon vorher Gegenstand detaillierter Untersuchungen waren.<sup>[2]</sup>

Da das Bisdiazomethan und das Kohlensub-sulfid eng mit dem Kohlensuboxid verwandt sind, bietet sich ein Vergleich dieser Verbindungen an.

Zum Vergleich und zur Abgrenzung von Carbenen als Kohlenstoff(II)-Verbindungen und den Allenen werden das als Ligand verwendete ungesättigte NHC und das einfachste Allen  $H_2C=C=CH_2$  mit einbezogen.



Abbildung 5.2: Lewis-Strukturen der Vergleichsmoleküle: ungesättigtes *N*-heterozyklisches Carben NHC (links) und 1,2-Propadien (rechts)

## Strukturen und Energien

In der Abbildung 5.3 sind die Strukturen der in diesem Kapitel untersuchten Moleküle gezeigt.

Im Gegensatz zum Carbodiphosphoran, zum Carbodicarben und zum Bisdiazomethan handelt es sich beim Kohlensuboxid und dessen schwereren Schwefel-Analogen sowie dem Tetraaminoallen auf dem gewählten theoretischen Niveau um lineare Verbindungen. Daher sei an dieser Stelle nochmals auf die Untersuchungen zur Quasilinearität des

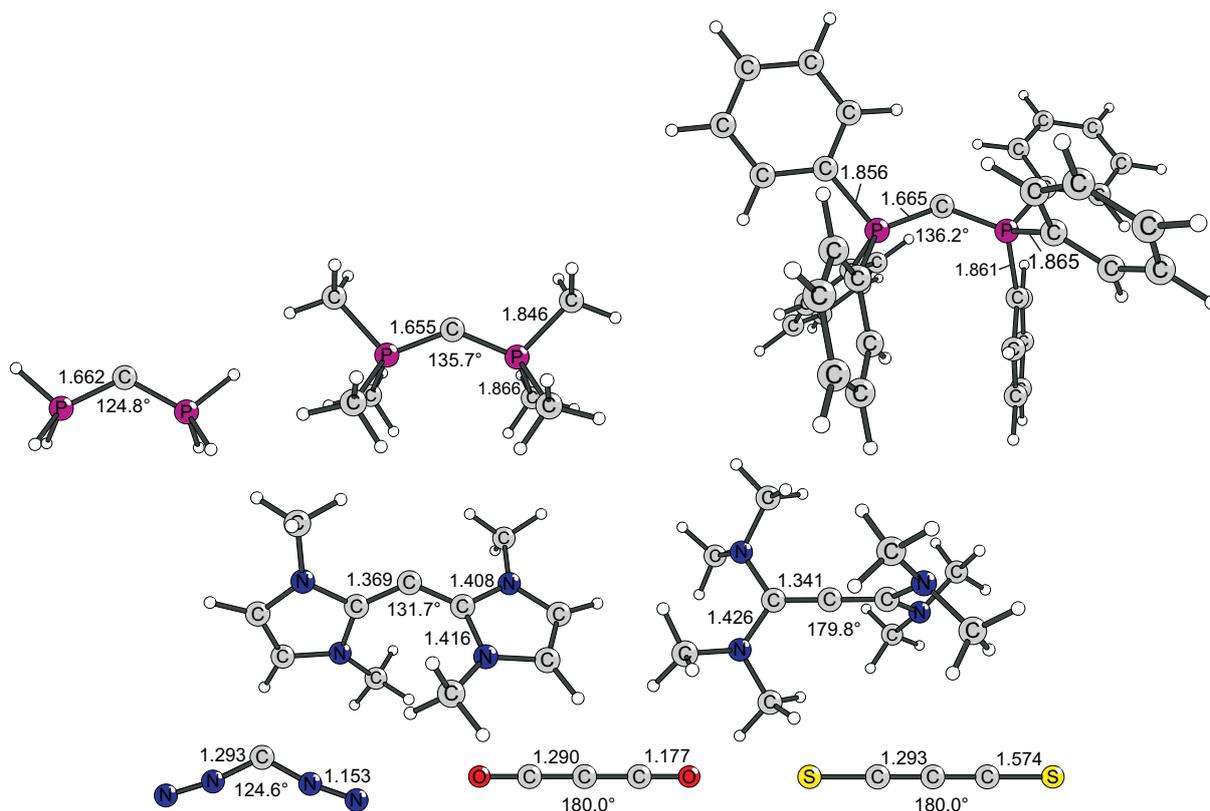


Abbildung 5.3: Strukturen ausgewählter Carbene: Carbodiphosphoran  $\text{Me}_3\text{P}\rightarrow\text{C}\leftarrow\text{PMe}_3$  (oben), Carbodicarben  $\text{NHC}\rightarrow\text{C}\leftarrow\text{NHC}$  (Mitte links), Tetraaminoallen  $(\text{Me}_2\text{N})_2\rightarrow\text{C}\leftarrow\text{C}(\text{NMe}_2)_2$  (Mitte rechts), Bisdiazomethan  $\text{N}_2\rightarrow\text{C}\leftarrow\text{N}_2$  (unten links),  $\text{OC}\rightarrow\text{C}\leftarrow\text{CO}$  (Mitte unten) und Propa-1,2-diene-1,3-dithion  $\text{SC}\rightarrow\text{C}\leftarrow\text{CS}$  (unten rechts). Ausgewählte Bindungslängen sind in Å angegeben; Winkel sind jeweils in ° angegeben.

Kohlensuboxids<sup>[97, 101]</sup> hingewiesen. Auch das Biegepotential des  $\text{SC}\rightarrow\text{C}\leftarrow\text{CS}$ -Moleküls ist mit einer Schwingung verbunden, deren Wellenzahl mit  $109,6\text{ cm}^{-1}$  auf BP86/SVP-Niveau sogar noch kleiner ist als die Wellenzahl der entsprechenden Schwingung des  $\text{OC}\rightarrow\text{C}\leftarrow\text{CO}$  von  $120,9\text{ cm}^{-1}$ . Die entsprechende Schwingung des Tetraaminoallens hat eine Wellenzahl von  $93,8\text{ cm}^{-1}$ .

Vergleicht man die jeweiligen C→C-Bindungslängen des Carbodicarbens, des Kohlensuboxids und des Kohlensubsulfids miteinander und mit den Bindungslängen von Ethan ( $d(\text{C}-\text{C}) = 1,531$ ), Ethen ( $d(\text{C}-\text{C}) = 1,341$ ) und Ethin ( $d(\text{C}-\text{C}) = 1,220$ )<sup>[3]</sup>, so liegt die jeweilige C-C-Bindungslänge des Carbodicarbens ( $1,369\text{ Å}$ ) und des Tetraaminoallens ( $1,341\text{ Å}$ ) im Bereich der C=C-Doppelbindung, die C-C-Abstände der Kohlensuboxids und -sulfids liegen mit  $1,290$  und  $1,293\text{ Å}$  sogar noch etwas darunter. Ginge man nur von den C-C-Bindungslängen aus, so legten diese nahe, dass die C-C-Bindungen einen deutlichen Doppelbindungscharakter aufweisen, der für die zuletztgenannten Verbindungen

sogar noch größer ist als für das Carbodicarben. Hierfür spricht auch die Linearität dieser beiden Moleküle. Rein auf Bindungslängen beruhende Aussagen bezüglich der Bindungssituation sind jedoch nicht immer gerechtfertigt, da eine Korrelation von Bindungslänge und -ordnung nicht immer gegeben ist.

Ein Vergleich des Carbodicarbens mit dem Cumulen  $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$  zeigt, dass zu der Abweichung des  $\text{C}\rightarrow\text{C}\leftarrow\text{C}$ -Winkels von der Linearität die unterschiedliche Positionierung der NHC-Ebenen und  $\text{CH}_2$ -Ebenen zueinander hinzukommt: Stehen die  $\text{CH}_2$ -Ebenen des 1,2-Propadiens genau senkrecht zueinander, so schließen die CNN-Ebenen der NHCs nur einen Winkel von  $65,4^\circ$  ein.

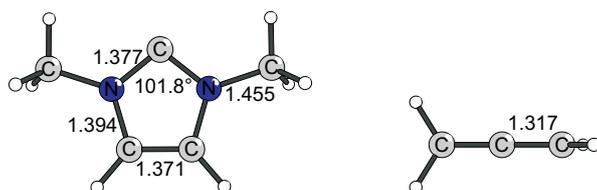


Abbildung 5.4: Strukturen der Vergleichsmoleküle: *N*-heterozyklisches Carben (links) und 1,2-Propadien (rechts). Ausgewählte Bindungslängen sind in Å angegeben, Winkel sind jeweils in ° angegeben.

Neben dem Vergleich der Moleküle untereinander und mit den beiden Vergleichsmolekülen sind auch die Unterschiede der Bindungsparameter der freien und der an das Kohlenstoff-Atom gebundenen Liganden von Interesse. Im Allgemeinen ist eine Verlängerung der D-X-Bindung vom freien Liganden zum Carbon festzustellen, sofern D das Donor-Atom des Liganden und X das an D gebundene Atom ist. Da diese Bindungsdehnung auf die negativ hyperkonjugative Stabilisierung der freien Elektronenpaare am Kohlenstoff-Atom in das antibindende Orbital der D-X-Bindung zurückgeht, ist dieser Effekt bei den Carbodiphosphoranen kaum oder gar nicht zu beobachten.

In der Tabelle 5.1 sind die Dissoziationsenergien der untersuchten Kohlenstoff(0)-Verbindungen gezeigt.

Die in der Tabelle 5.1 gezeigten Energien entsprechen der spinverbotenen Dissoziation in ein Kohlenstoff-Atom im  $^3P$ -Grundzustand und in die Liganden in ihre Singulett-Grundzustände. Spinerlaubt wäre eine Dissoziation in die Liganden in ihren Singulett-Grundzuständen und das Kohlenstoff-Atom in seinem  $^1D$ -Zustand, der zudem besser dem Bild des donor-stabilisierten Kohlenstoff-Atoms entspricht. Wegen des Multireferenz-Charakters des  $^1D$ -Zustandes des Kohlenstoff-Atoms sollte daher die experimentelle  $^1D \leftarrow ^3P$ -Anregungsenergie von  $29,1 \text{ kcal/mol}^{[258]}$  verwendet werden. Die angegebenen Dissoziationsenergien müssten um diese Anregungsenergie erhöht werden, um die spinerlaubte Dissoziation zu untersuchen. Die mittlere Bindungsstärke eines Liganden entspräche dann

Tabelle 5.1: Dissoziationsenergien ( $D_e$ ) und freie Reaktionsenthalpien ( $\Delta G$ ) ausgewählter Carbone:  $L-C-L \rightarrow C(^3P) + 2 L$  für Einzelpunktrechnungen auf unterschiedlichen theoretischen Niveaus: BP86/TZVPP, MP2/TZVPP und SCS-MP2/TZVPP. Die Geometrien wurden auf BP86/SVP-Niveau optimiert. Alle Energien sind in kcal/mol angegeben.

Molekül	BP86		MP2		SCS-MP2	
	$D_e$	$\Delta G$	$D_e$	$\Delta G$	$D_e$	$\Delta G$
H <sub>3</sub> P-C-PH <sub>3</sub>	108,4	83,4	108,7	83,7	100,6	75,6
Me <sub>3</sub> P-C-PMe <sub>3</sub>	135,8	110,9	145,3	120,4	134,6	109,7
Ph <sub>3</sub> P-C-PPh <sub>3</sub>	129,6	103,5	151,0	124,8	137,4	111,3
NHC-C-NHC	178,8	153,6	181,7	156,5	170,6	145,4
(Me <sub>2</sub> N) <sub>2</sub> C-C-C(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	203,0	175,8	219,1	191,8	207,9	180,6
N <sub>2</sub> -C-N <sub>2</sub>	72,6	50,2	45,2	22,8	31,6	9,2
OC-C-CO	175,7	148,2	154,8	127,2	137,8	110,2
SC-C-CS	247,1	220,2	235,7	208,9	221,8	195,0

der Hälfte der um die Anregungsenergie erhöhten Dissoziationsenergien. Für eine genauere Diskussion dieser Bindungsstärken sei auf die Dissertation von Ralf Tonner<sup>[2]</sup> und meine Diplomarbeit<sup>[3]</sup> verwiesen. Alle in Tabellen angegebenen Dissoziationsenergien beziehen sich auf die Dissoziationen in die jeweiligen Grundzustände, da es sich nur um einen konstanten Korrekturterm handelt.

Unabhängig von der verwendeten Methode ist der N<sub>2</sub>-Ligand der am schwächsten gebundene, hingegen sind die Liganden, deren Donor-Atom ein Kohlenstoff-Atom ist, am stärksten gebunden. Die größte Dissoziationsenergie ist die des Kohlensubstulfids, gefolgt von der des Tetraaminoallens. Die Dissoziationsenergien alleine lassen jedoch keine Rückschlüsse auf Gemeinsamkeiten und Unterschiede in der Bindungssituation zu, da sowohl die  $\sigma$ -Donierung als auch die mögliche  $\pi$ -Rückdonierung eine Rolle spielen; hinzu kommen die Präparationsenergien der Liganden.

### Bindungsanalyse

Da ein Vergleich der Moleküle nur anhand der strukturellen Parameter problematisch ist, können zur Analyse der Bindungssituation die KS-Orbitale und die Ergebnisse der NBO-Analyse herangezogen werden.

Die beiden höchstliegenden besetzten Orbitale der sechs Verbindungen sind in Abbildung 5.5 gezeigt.

Anhand der Abbildung 5.5 wird ersichtlich, dass die Ausprägung der beiden gezeigten Orbitale als freie Elektronenpaare am Kohlenstoff(0)-Atom für das Carbodiphosphan am größten ist. Das  $\pi$ -artige Orbital des Carbodicarbens, das HOMO, hat schon größere

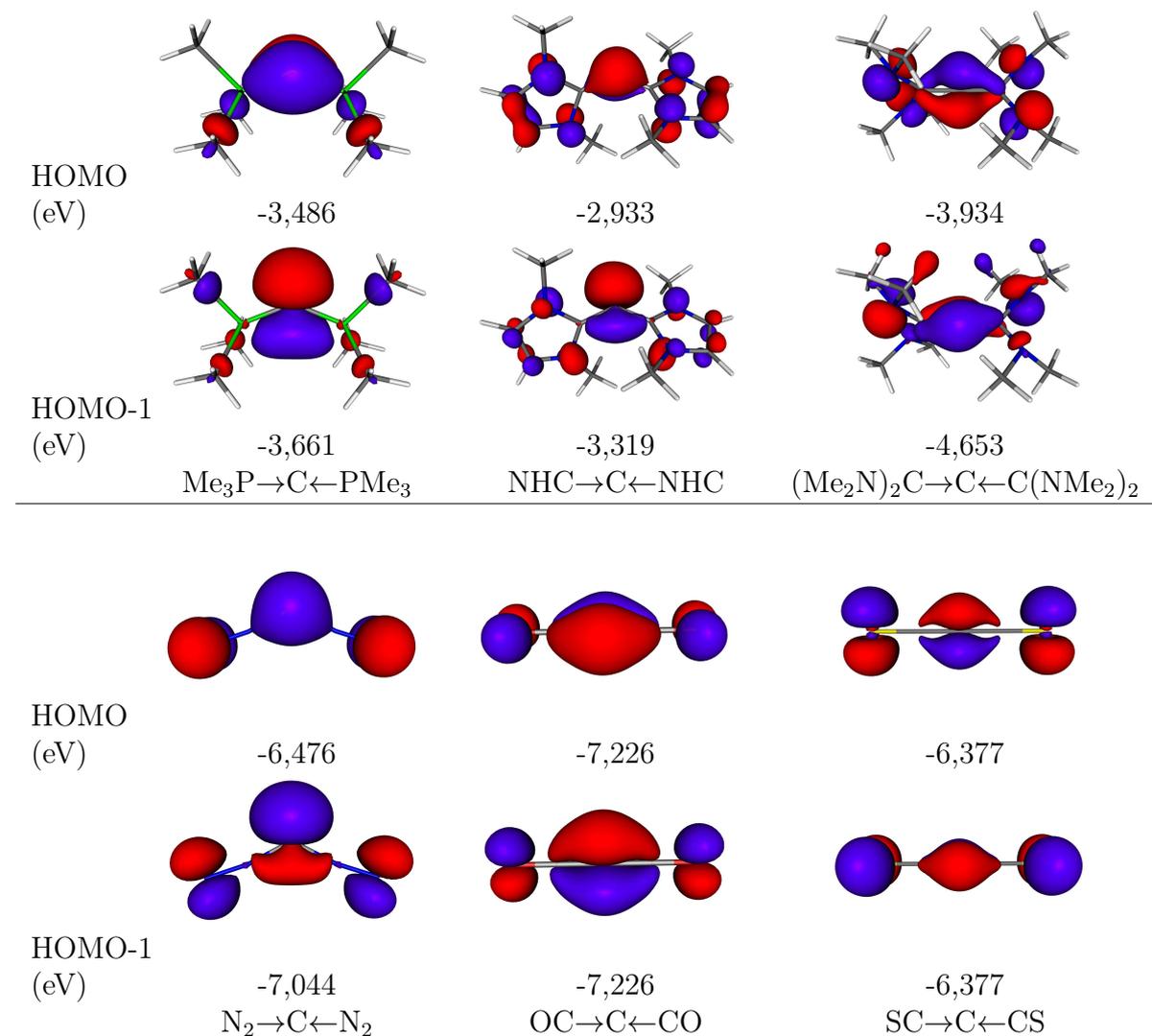


Abbildung 5.5: Kohn-Sham-Orbitale (HOMO und HOMO-1) ausgewählter Carbone: Die Orbitalenergien (BP86/SVP) sind in eV angegeben. Für das Tetraaminoallen ist anstelle des Orbitals HOMO-1 das Orbital HOMO-2 abgebildet.

Koeffizienten an den Donor-Atomen. Die jeweiligen Orbitale des Kohlensuboxids und des Kohlensubsulfids sind im Gegensatz dazu über das gesamte Molekül delokalisiert. Ein Vergleich mit dem NHC zeigt, dass das HOMO-1 kein freies Elektronenpaar darstellt, sondern die  $\pi$ -Elektronendichte des Fünf-Rings beschreibt.

Das  $\pi$ -System des Cumulens ist nahe verwandt mit dem des Tetraaminoallens. Auch die jeweiligen Orbitale des  $\text{C}_3\text{O}_2$ -Moleküls und des  $\text{C}_3\text{S}_2$ -Moleküls zeigen den Charakter eines Heterocumulens. Es ist jedoch darauf hinzuweisen, dass es sich bei den beiden betrachteten Orbitalen des Tetraaminoallens um das HOMO und das HOMO-2 handelt. In Anbetracht der Tatsache, dass sich die die Eigenwerte beider Orbitale nur um 0,006 eV unterscheiden, stellt dies jedoch keinen signifikanten Unterschied zu den anderen Molekülen dar.

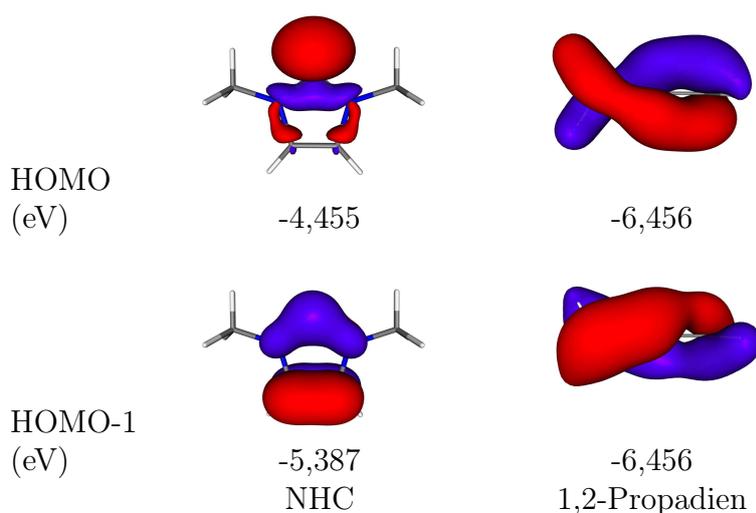


Abbildung 5.6: Grenzorbitale HOMO und HOMO-1 ausgewählter Vergleichsmoleküle: *N*-heterozyklisches Carben (links) und 1,2-Propadien (rechts). Die Orbitalenergien (BP86/SVP) sind in eV angegeben.

Ein Vergleich der Orbitalenergien zeigt die besondere Stabilisierung der beiden Orbitale in den Molekülen  $N_2-C-N_2$ ,  $OC-C-CO$  und  $SC-C-CS$ .

Da es sich bei den gezeigten Orbitalen um die kanonischen Orbitale handelt, sollten auch andere Methoden der Bindungsanalyse hinzugezogen werden. Für die vorliegende Fragestellung stellt die NBO-Analyse eine gute Möglichkeit dar, die Bindungssituation zu erfassen, da neben den atomaren Partialladungen auch die Güte unterschiedlicher Lewis-Strukturen beurteilt werden kann. In der Tabelle 5.2 sind diese Ergebnisse zusammengestellt.

Sowohl für die Carbodiphosphorane als auch für das durch  $N_2$ -Liganden stabilisierte Kohlenstoff-Atom sind die aus der NBO-Analyse unter Verwendung der Standardkriterien erhaltenen Lewis-Strukturen diejenigen, die dem Kohlenstoff-Atom zwei freie Elektronenpaare zuordnen. Die Besetzungszahlen jener Orbitale liegen für das freie  $\sigma$ -Elektronenpaar eines Carbodiphosphorans in allen drei Fällen bei 1,6  $e$ , die Besetzungszahlen für das freie  $\pi$ -Elektronenpaar liegen mit über 1,5  $e$  geringfügig darunter. Ebenso resultieren für  $C(N_2)_2$  zwei freie Elektronenpaare am Kohlenstoff-Atom aus der NBO-Analyse. Verglichen mit den Carbodiphosphoranen liegen die Besetzungszahlen der entsprechenden Orbitale mit 1,33 und 1,13  $e$  jedoch deutlich unter den entsprechenden Werten für die Carbodiphosphorane. Ebenso wie die kanonischen Kohn-Sham-Orbitale zeigen diese Ergebnisse eine größere Bedeutung der  $\pi$ -Bindungsanteile der  $C-E_{\text{Donor}}$ -Bindungen.

Alle anderen Moleküle zeigen bei Verwendung der Standardparameter für die NBO-Analyse keine zwei freien Elektronenpaare am entsprechenden Kohlenstoff-Atom. Sowohl das Car-

Tabelle 5.2: Ergebnisse der NBO-Analysen ausgewählter Carbone auf BP86/TZVPP//BP86/SVP-Niveau. Die Partialladungen der donorstabilisierten C-Atome  $q_C$  und der daran gebundenen Donoratome  $q_D$  sind in  $e$  angegeben.

Molekül	$q_C$	$q_D$	EP $_{\sigma}$		EP $_{\pi}$ bes. <sup>[a]</sup>	Restdichte <sup>[b]</sup>		Lewis Std.
			bes. <sup>[a]</sup>	s <sup>[d]</sup>		CHOOSE <sup>[c]</sup>	Std.	
C(PH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-1,33	0,79	1,62	41,1%	1,51		2,5%	$\text{>>}$
C(PMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-1,47	1,53	1,60	24,2%	1,54		1,4%	$\text{>>}$
C(Ph <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-1,43	1,53	1,59	25,4%	1,52		3,1%	$\text{>>}$
C(NHC) <sub>2</sub>	-0,50	0,28	1,28	1,2%	1,61	5,4%	2,3%	$\text{>>}$
C{C(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> } <sub>2</sub>	-0,22	0,26	1,14	0,0%	1,10	2,9%	1,40%	$\text{>>}$
C(N <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	-0,05	0,00	1,33	7,7%	1,13		5,0%	$\text{>>}$
C(CO) <sub>2</sub>	-0,55	0,65	1,25	0,0%	1,25	4,8%	4,81%	$\text{>>}$
C(CS) <sub>2</sub>	-0,26	-0,10	1,10	0,0%	1,10	4,1%	3,76%	$\text{>>}$

<sup>a</sup> Besetzungszahl des natürlichen Bindungsorbitals, das eines der freien Elektronenpaare am betrachteten Kohlenstoff-Atom repräsentiert

<sup>b</sup> Anteil der Elektronendichte in antibindenden NBOs.

<sup>c</sup> Restdichte, die sich bei der Forcierung einer Lewis-Struktur mit zwei freien Elektronenpaaren am betrachteten Kohlenstoff-Atom ergibt

<sup>d</sup> Anteil von *s*-Atomorbitalen am jeweiligen NBO

<sup>e</sup> Kürzel der unter Verwendung von Standardkriterien berechneten Lewis-Struktur: Cumulen-Struktur  $\text{>>}$ , Struktur mit einem freien Elektronenpaar, einer Einfach- und einer Doppelbindung am C(0)-Atom  $\text{>>}$ , Struktur mit einer 3-Zentren-Bindung am betrachteten Kohlenstoff-Atom  $\text{>>}$ , Struktur mit einer Einfach- und einer Dreifach-Bindung am betrachteten Kohlenstoff-Atom  $\text{>>}$  und Struktur mit zwei freien Elektronenpaaren am C(0)-Atom  $\text{>>}$

bodicarben als auch das verwandte Tetraaminoallen und das Kohlensuboxid zeigen eine Cumulen-Struktur; eine erzwungene Lewis-Struktur mit zwei freien Elektronenpaaren am Kohlenstoff-Atom ist jedoch nur mit einer geringfügigen Erhöhung der Restdichte verbunden. Da diese Größe als Maß für die Bedeutung einer Lewis-Struktur angesehen werden kann, sollte eine Beschreibung dieser Moleküle als Kohlenstoff(0)-Verbindungen zulässig sein und der Kohlenstoff(0)-Charakter in der Reaktivität dieser Moleküle zum Vorschein kommen.

Für das Kohlensubdisulfid resultiert eine abweichende Lewis-Struktur, die am besten folgendermaßen wiedergegeben wird:

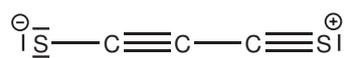


Abbildung 5.7: Lewis-Struktur des Kohlensubdisulfids bei Verwendung der Standardparameter der NBO-Analyse)

Die Forcierung zweier Elektronenpaare führt aber auch in diesem Fall nur zu einer gering-

fügigen Erhöhung der Restdichte. Interessanterweise ist die Forcierung einer Cumulen-Struktur analog zum Kohlensuboxid mit einer höheren Restdichte von 7.9% verbunden. Alle Lewis-Strukturen mit forcierten freien Elektronenpaaren zeigen kleinere Werte für die Besetzungszahlen dieser Orbitale.

Neben der Berechnung der Lewis-Strukturen und den dazugehörigen Restdichten sind auch die NPA-Ladungen von Interesse. Alle zentralen Kohlenstoff-Atome tragen eine negative Partiaalladung, deren Betrag für die Carbodiphosphorane am größten ist. Demnach sollte die Bedeutung einer  $\pi$ -Rückdonierung im Verhältnis zur  $\sigma$ -Donierung am geringsten sein. Auch die Partiaalladungen der jeweiligen Donor-Atome sind für die Carbodiphosphorane am größten. Das Stickstoff-Donor-Atom des  $N_2-C-N_2$  und das Kohlenstoff-Donor-Atom des  $SC-C-CS$  tragen keine bzw. eine kleine, negative Partiaalladung. Diese atomaren Partiaalladungen der Donor-Atome können jedoch nicht unbedingt zur Analyse des Kohlenstoff(0)-Charakters der Verbindung herangezogen werden, da sie auch von den Elektronegativitäten der daran gebundenen Atome und beeinflusst werden.

Zusammenfassend zeigen die einzelnen Ergebnisse der Bindungsanalysen, dass die Carbodiphosphorane als Kohlenstoff(0)-Verbindungen verstanden werden sollten. Der Kohlenstoff(0)-Charakter wird durch die Verwendung besserer  $\pi$ -Akzeptoren als Liganden etwas geschwächt, bleibt aber immer noch zumindest für das Carbodicarben und das  $N_2$ -stabilisierte Kohlenstoff-Atom vorherrschend. Wenn auch die Geometrie der verbleibenden drei Moleküle nicht auf einen Kohlenstoff(0)-Charakter hinweist, so ist dieser auch für jene Moleküle vorhanden. Sie können deshalb als „versteckte“ Carbone betrachtet werden.

Für eine ausführlichere und tiefergehendere Bindungsanalyse der Carbodiphosphorane und der Carbodicarbene sei auf die entsprechende Literatur verwiesen.<sup>[2]</sup>

### Einfach und zweifach protonierte Carbone

Eine Möglichkeit den Kohlenstoff(0)-Charakter einer Verbindung zu testen, besteht in der Berechnung der ersten und besonders der zweiten Protonenaffinität am entsprechenden Kohlenstoff-Atom, da die zwei freien Elektronenpaare eine doppelte Protonierung an dieser Stelle ermöglichen sollten. Da im Rahmen dieser Arbeit der Fokus auf der Frage liegt, wie weit das Konzept der donorstabilisierten Kohlenstoff-Atome gültig ist, wurden ausschließlich die donorstabilisierten Atome protoniert und mögliche, andere Tautomere nicht untersucht.

Die Strukturen der protonierten Moleküle sind in den Abbildungen 5.8 und 5.9 gezeigt. Allen untersuchten Molekülen ist gemeinsam, dass das Proton in der Ebene aus dem Kohlenstoff-Atom und den beiden Donor-Atomen gebunden wird. Die diprotonierten Moleküle weisen ein tetraedrisch von vier Atomen umgebenes Kohlenstoff-Atom auf. Ebenso

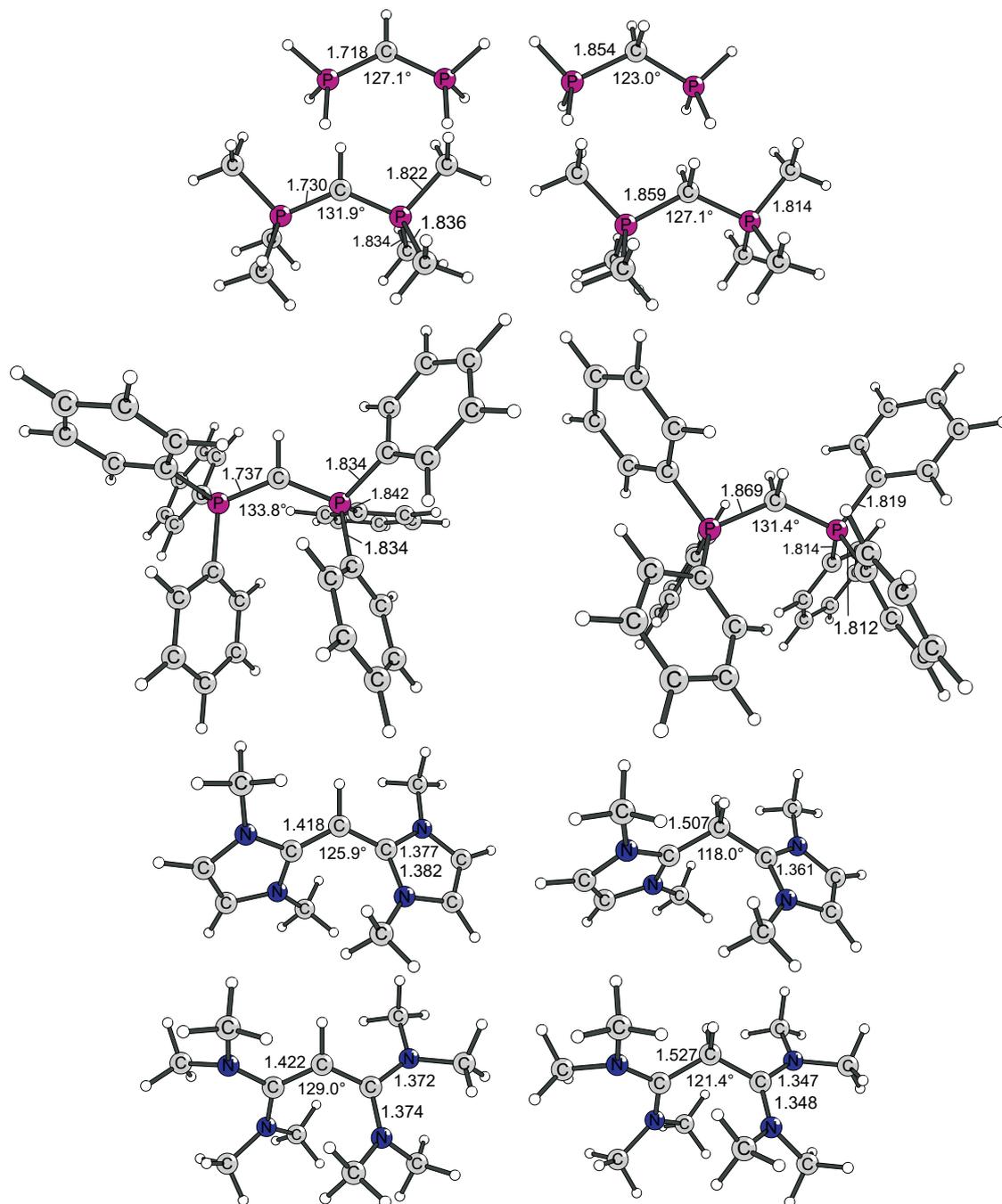


Abbildung 5.8: Strukturen der einfach (links) und zweifach protonierten Spezies (rechts) ausgewählter Carbone Teil I: Carbodiphosphorane  $R_3P \rightarrow C \leftarrow PR_3$  ( $R = H, Me, Ph$ ), Carbodicarben  $NHC \rightarrow C \leftarrow NHC$ , Tetraaminoallen  $(Me_2N)_2 \rightarrow C \leftarrow C(NMe_2)_2$  (von oben nach unten). Ausgewählte Bindungslängen sind in Å angegeben; Winkel sind jeweils in ° angegeben.

ist eine Verkleinerung des D-C-D-Winkels durch die erste und zweite Protonierung festzustellen. Eine Ausnahme in diesem Fall ist jedoch das  $H_3P-C-PH_3$ , dessen P-C-P-Winkel durch die erste Protonierung leicht ansteigt, dann aber durch die zweite Protonierung eben-

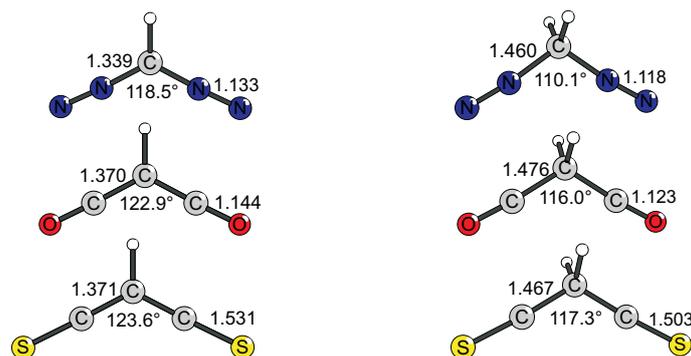


Abbildung 5.9: Strukturen der (links) und zweifach protonierten Spezies (rechts) ausgewählter Carbone Teil II: Bisdiazomethan  $\text{N}_2 \rightarrow \text{C} \leftarrow \text{N}_2$ ,  $\text{OC} \rightarrow \text{C} \leftarrow \text{CO}$  und Kohlensubsulfid  $\text{SC} \rightarrow \text{C} \leftarrow \text{CS}$  (von oben nach unten). Ausgewählte Bindungslängen sind in Å angegeben; Winkel sind jeweils in ° angegeben.

so wie bei allen anderen Molekülen abnimmt. Mit der Verkleinerung des D-E-D-Winkels bei der Protonierung geht auch die Verlängerung des C-D-Abstandes und die Verkürzung der D-X-Bindung einher. All diese Änderungen der Bindungsparameter sind auf die Abnahme der schwachen  $\pi$ -Rückdonierung in die  $\sigma^*$ -D-X-Bindungen zurückzuführen.

In der Tabelle 5.3 sind die ersten und zweiten Protonenaffinitäten der untersuchten Carbonyl- und der Vergleichsmoleküle gezeigt.

Tabelle 5.3: Erste und zweite Protonenaffinitäten ( $\Delta H_{\text{R}}$ ) ausgewählter Carbonyl- und zweier Vergleichsmoleküle aus Einzelpunktrechnungen auf unterschiedlichen theoretischen Niveaus: BP86/TZVPP, MP2/TZVPP und SCS-MP2/TZVPP. Die Geometrien wurden auf BP86/SVP-Niveau optimiert. Alle Energien sind in kcal/mol angegeben.

Molekül	$\text{M} + \text{H}^+ \rightarrow \text{M-H}^+$			$\text{M-H}^+ + \text{H}^+ \rightarrow \text{M-(H}^+)_2$		
	BP86	MP2	SCS-MP2	BP86	MP2	SCS-MP2
$\text{H}_3\text{P-C-PH}_3$	251,4	255,6	259,0	112,1	114,2	117,2
$\text{Me}_3\text{P-C-PMe}_3$	278,4	278,2	281,6	158,7	156,4	159,2
$\text{Ph}_3\text{P-C-PPh}_3$	280,4	282,7	286,5	187,3	183,4	187,0
$\text{NHC-C-NHC}$	289,4	294,0	296,6	163,1	168,4	171,4
$(\text{Me}_2\text{N})_2\text{C-C-C}(\text{NMe}_2)_2$	283,4	282,4	283,5	151,5	151,5	155,6
$\text{N}_2\text{-C-N}_2$	194,0	195,6	202,6	33,3	47,0	52,9
$\text{OC-C-CO}$	176,4	182,5	187,6	18,2	28,7	32,2
$\text{SC-C-CS}$	187,2	190,7	196,4	61,1	72,1	76,0
NHC	260,5	262,3	263,8	77,3	71,8	77,0
$\text{H}_2\text{C=C=CH}_2$	182,0	182,5	186,3	-2,5	-5,2	-1,7

Aus dieser Tabelle wird ersichtlich, dass die beiden freien Elektronenpaare am Kohlenstoff-

Atom bei den Kohlenstoff(0)-Verbindungen eine starke zweifache Brønsted-Basizität hervorrufen. Die ersten Protonenaffinitäten liegen auf SCS-MP2/TZVPP//BP86/SVP-Niveau für die Carbone zwischen 187,6 kcal/mol für das Kohlensuboxid und 296,6 kcal/mol für das Carbodicarben. Sowohl Phosphane als auch Carbene sind daher Donor-Liganden, die eine besonders hohe erste Protonenaffinität am Kohlenstoff(0)-Atom hervorrufen; die kleineren Liganden  $N_2$ , CO und CS hingegen führen zu geringeren ersten Protonenaffinitäten, da die Ladung sich nur auf ein relativ kleines Molekül verteilen kann.

Ein Vergleich mit den ersten Protonenaffinitäten des *N*-heterozyklischen Carbens und des Propadiens zeigt, dass auch diese Moleküle ein Proton stark binden; die Protonenaffinitäten liegen für das NHC in Bereich der Carbodiphosphorane und für das Cumulen im Bereich des Kohlensuboxids, da das entstehende Allylkation relativ gut stabilisiert ist.

Für die Beurteilung des Kohlenstoff(0)-Charakters einer Verbindung sind aber die zweiten Protonenaffinitäten von viel größerer Bedeutung, da sie auf die Verfügbarkeit eines zweiten freien Elektronenpaares schließen lassen. Mit über 150 kcal/mol auf SCS-MP2-Niveau sind die zweiten Protonenaffinitäten der Carbodiphosphorane, des Carbodicarbens und des Tetraaminoallens sehr hoch. Der geringere Wert im Vergleich zur Addition des ersten Protons liegt auch in der Tatsache begründet, dass beim zweiten Protonierungsschritt ein Proton an ein Kation und nicht wie im Falle der ersten Protonenaffinitäten an ein ungeladenes Molekül gebunden wird. Zeigten auch die Bindungsanalysen des Carbodicarbens und des Tetraaminoallens, dass die  $\pi$ -Bindungsanteile der C-C-Bindungen im Vergleich zu den C-P-Bindungen der Carbodiphosphorane eine größere Bedeutung haben und das freie  $\pi$ -Elektronenpaar damit eine Delokalisierung erfährt, so liegen die zweiten Protonenaffinitäten zwischen denen des Hexamethyl- und des Hexaphenylcarbodiphosphorans.

Im Vergleich dazu liegen die zweiten Protonenaffinitäten der Moleküle mit  $N_2$ -, CO- und CS-Liganden mit Werten zwischen 32,2 und 76,0 kcal/mol deutlich darunter. Wie schon im Fall der ersten Protonenaffinitäten liegt dies vor allem an der Tatsache, dass die zusätzliche positive Ladung nur auf ein relativ kleines Molekül verteilt werden kann. Dies zeigt, dass gerade für das  $N_2$ -C- $N_2$ , das sich von seiner Geometrie und den bindungsanalytischen Ergebnissen her als Kohlenstoff(0)-Verbindung gezeigt hat, trotzdem eine vergleichsweise geringe zweite Protonenaffinität zeigt. Die Bedeutung der Größe der Liganden kann mit den steigenden Protonenaffinitäten der drei Carbodiphosphorane belegt werden.

Auch das zum Vergleich untersuchte *N*-heterozyklische Carben weist mit 77,0 kcal/mol eine recht hohe zweite Protonenaffinität auf, die in der für ein Carben relativ hohen  $\pi$ -Elektronendichte begründet liegt. Im Gegensatz dazu ist das zweifach protonierte Allen zwar ein Minimum auf der Potentialhyperfläche, die Protonenaffinität ist jedoch negativ und damit die Abgabe eines freien Protons mit einem Enthalpiegewinn verbunden.

### Mono- und Di-Addukte mit der Lewis-Säure $\text{BH}_3$

Da sich die Protonenaffinitäten im vorangegangenen Abschnitt zwar als gutes Kriterium zur Beurteilung des Kohlenstoff(0)-Charakters einer Verbindung herausgestellt haben, jedoch auch, sofern sie als einziges Kriterium genutzt würden, Schwächen zeigen, können anstatt von Protonen auch Lewis-Säure-Moleküle am Kohlenstoff(0)-Atom gebunden werden. Ebenso wie für die Protonenaffinitäten gilt, dass ausschließlich diejenigen Addukte berücksichtigt werden, deren Lewis-Säure-Moleküle am Kohlenstoff(0)-Atom gebunden sind. Andere Isomere, sofern sie denn eine Rolle spielen sollten, werden nicht berücksichtigt. Als Lewis-Säuren werden in diesem Abschnitt  $\text{BH}_3$  und auf Vorschlag von Fürstner<sup>[259]</sup> im nächsten Abschnitt  $\text{AuCl}$  beispielhaft für Lewis-Säuren der Haupt- und Nebengruppenelemente herangezogen.

Die Strukturen der  $\text{BH}_3$ -Addukte sind in den Abbildungen 5.10 und 5.11 gezeigt. Ebenso wie bei der Protonierung der Carbone geht die Bildung der Mono- und Di- $\text{BH}_3$ -Komplexe mit einer Verkleinerung des D-C-D-Winkels, der Streckung der C-D-Bindung und der Stauchung der D-X-Bindung einher, da die  $\pi$ -Bindungsanteile der C-D-Bindungen sukzessive abnehmen. Die C-B-Bindungslängen nehmen von den Mono- zu den Di-Addukten mit Ausnahme des Kohlensubdisulfids nur geringfügig (bis 0,114 Å für das Tetraaminoallen) zu. Dabei sind beide C-B-Bindungen gleich lang. Nur das Kohlensubdisulfid bindet nur ein  $\text{BH}_3$ -Molekül, da bei einem C-B-Abstand von über 2,5 Å nicht mehr von einer Bindung des  $\text{BH}_3$ -Moleküls an das  $\text{C}_3\text{S}_2$ -Molekül gesprochen werden kann.

In den Tabellen 5.4 und 5.5 sind die Bindungsdissoziationsenergien der  $\text{BH}_3$ -Komplexe gezeigt.

Wie aus der Tabelle 5.4 hervorgeht, binden alle untersuchten Moleküle ein  $\text{BH}_3$ -Molekül, sofern die Dissoziationsenergien  $D_e$  betrachtet werden. Mit Ausnahme des Kohlensubdisulfids sind auch die freien Enthalpien der Dissoziation alle positiv und demnach die entsprechenden Komplexe stabil gegenüber dieser Dissoziation.

Wie auch für die Protonenaffinitäten gilt, dass die besseren  $\pi$ -Akzeptor-Liganden CO und CS zu kleineren Dissoziationsenergien führen, da sie die freien Elektronenpaare am Kohlenstoff-Atom besser stabilisieren. Da beide Moleküle linear sind, sind im freien Molekül kein freies Elektronenpaar vorhanden. Anders sieht dies schon für das  $\text{N}_2\text{-C-N}_2$ -Molekül aus, dessen freies  $\sigma$ -Elektronenpaar kaum delokalisiert und damit stabilisiert werden kann. Daher ist der  $\text{BH}_3$ -Komplex mit einer Dissoziationsenergie von über 20 kcal/mol stabil.

Der Vergleich mit dem NHC zeigt, dass auch das Carben ein  $\text{BH}_3$ -Molekül bindet und die Dissoziationsenergie sogar größer ist als die der Carbone; für das  $\text{BH}_3$ -Addukt des Allens

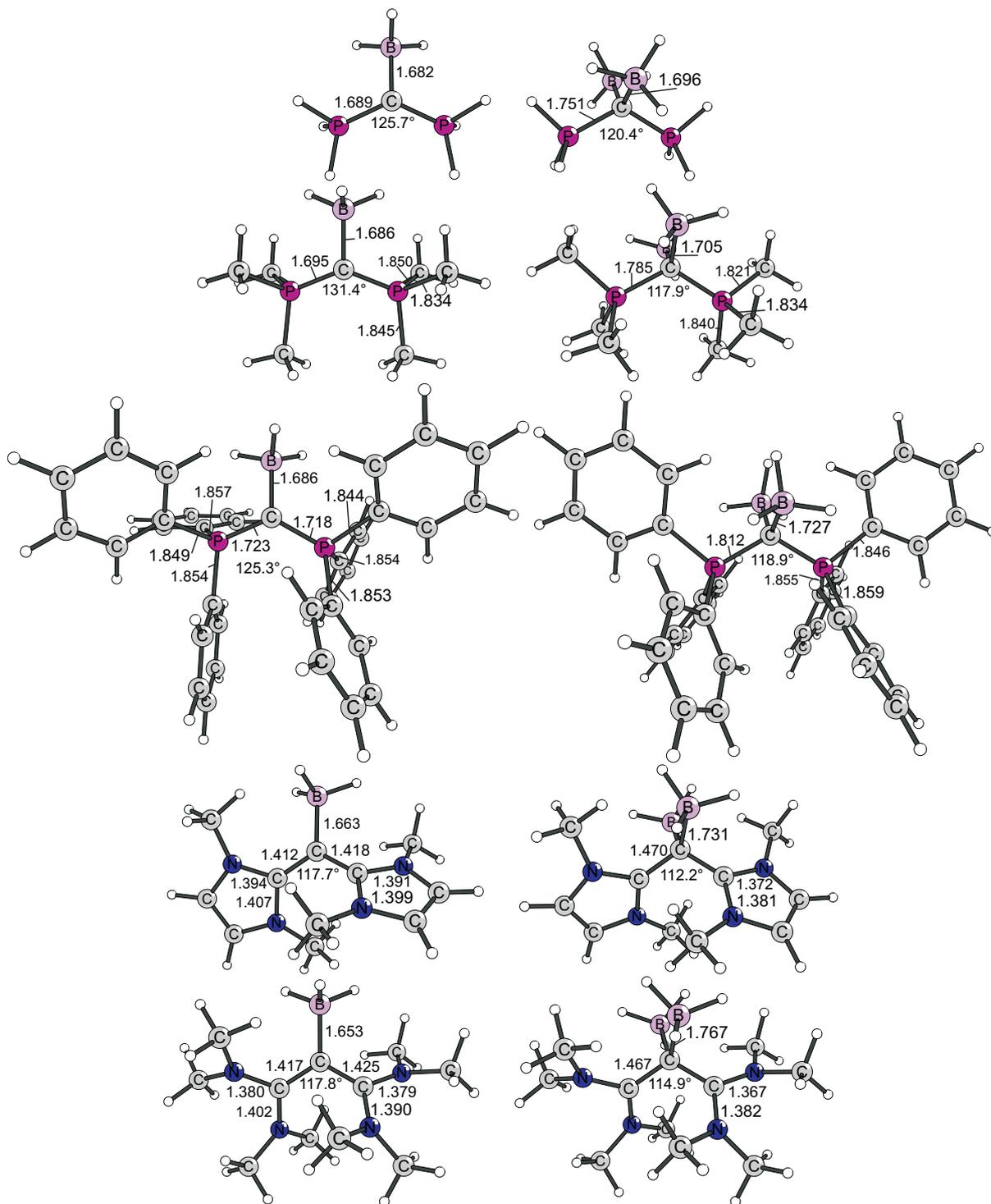


Abbildung 5.10: Strukturen der  $\text{BH}_3$ -Addukte ausgewählter Carbone Teil I: Carbidiphosphorane  $\text{R}_3\text{P}\rightarrow\text{C}\leftarrow\text{PR}_3$  ( $\text{R} = \text{H}, \text{Me}, \text{Ph}$ ), Carbodicarben  $\text{NHC}\rightarrow\text{C}\leftarrow\text{NHC}$ , Tetraaminoallen  $(\text{Me}_2\text{N})_2\rightarrow\text{C}\leftarrow\text{C}(\text{NMe}_2)_2$  (von oben nach unten). Ausgewählte Bindungslängen sind in Å angegeben; Winkel sind jeweils in ° angegeben.

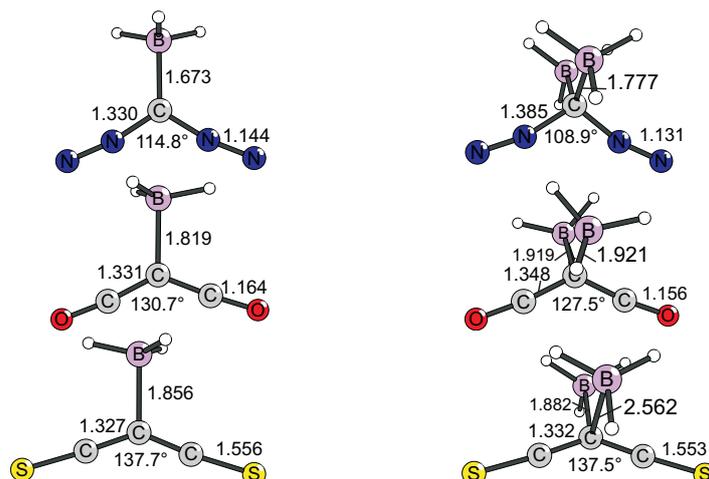


Abbildung 5.11: Strukturen der  $\text{BH}_3$ -Addukte ausgewählter Carbone Teil II: Bisdiazomethan  $\text{N}_2 \rightarrow \text{C} \leftarrow \text{N}_2$ ,  $\text{OC} \rightarrow \text{C} \leftarrow \text{CO}$  und Propa-1,2-diene-1,3-dithion  $\text{SC} \rightarrow \text{C} \leftarrow \text{CS}$  (von oben nach unten). Ausgewählte Bindungslängen sind in Å angegeben; Winkel sind jeweils in ° angegeben.

hingegen konnte kein Minimum gefunden werden, das nicht mit einer Isomerisierung einher geht.

Analog zu den Protonenaffinitäten sind auch in diesem Fall die Addukte mit zwei  $\text{BH}_3$ -Molekülen von besonderem Interesse, deren Dissoziationsenergien in der Tabelle 5.5 wiedergegeben werden.

Die Dissoziationsenergien für das zweite  $\text{BH}_3$ -Molekül sind in allen Fällen positiv; lediglich die Berücksichtigung der Nullpunktschwingungskorrekturen und der thermodynamischen Korrekturen führen bei dem Tetraaminoallen, dem Bisdiazomethan, dem Kohlensuboxid und dem Kohlensubsulfid zu negativen Werten für die freien Reaktionsenthalpien.

Führte die Änderung der Substituenten am Carbodiphosphoran von Wasserstoff über Methyl zu Phenyl zu einer Erhöhung der zweiten Protonenaffinitäten, so sinkt die zweite  $\text{BH}_3$ -Affinität innerhalb dieser Reihe, da nun keine positive Ladung über ein möglichst großes Molekül verteilt wird, sondern sich der sterische Anspruch der größeren Substituenten auf die  $\text{BH}_3$ -Affinitäten auswirkt. Die zweite  $\text{BH}_3$ -Affinität des Carbodicarbens liegt jedoch ebenso zwischen der des methyl- und der des phenylsubstituierten Carbodiphosphorans. Das Tetraaminoallen und das Bisdiazomethan binden das zweite  $\text{BH}_3$ -Molekül nur schwach. Auch  $\text{C}_3\text{O}_2$  und  $\text{C}_3\text{S}_2$  bilden nur sehr schwach gebundene Di- $\text{BH}_3$ -Komplexe. Der Versuch, Di-Addukte der Vergleichsmoleküle zu erhalten, gelingt nicht, da als Minima nur die in der Abbildung 5.12 gezeigten Strukturen erhalten werden.

Nähere Informationen dazu sind der Dissertation von Ralf Tonner zu entnehmen.<sup>[2]</sup>

Tabelle 5.4: Dissoziationsenergien ( $D_e$ ) und freie Reaktionsenthalpien ( $\Delta G$ ) der  $\text{BH}_3$ -Komplexe ausgewählter Carbone:  $\text{M-BH}_3 \rightarrow \text{M} + \text{BH}_3$  für Einzelpunkt-rechnungen auf unterschiedlichen theoretischen Niveaus: BP86/TZVPP, MP2/TZVPP und SCS-MP2/TZVPP. Die Geometrien wurden auf BP86/SVP-Niveau optimiert. Alle Energien sind in kcal/mol angegeben.

Molekül	BP86		MP2		SCS-MP2	
	$D_e$	$\Delta G$	$D_e$	$\Delta G$	$D_e$	$\Delta G$
$\text{H}_3\text{P-C-PH}_3$	40,1	26,2	42,8	28,9	39,0	25,2
$\text{Me}_3\text{P-C-PMe}_3$	44,9	29,9	49,1	34,0	44,9	29,9
$\text{Ph}_3\text{P-C-PPh}_3$	32,6	16,5	44,1	28,0	38,5	22,5
NHC-C-NHC	46,0	29,1	53,3	36,4	48,0	31,2
$(\text{Me}_2\text{N})_2\text{C-C-C}(\text{NMe}_2)_2$	36,9	20,7	39,7	23,6	32,6	16,5
$\text{N}_2\text{-C-N}_2$	24,8	12,5	22,2	10,0	21,4	9,1
OC-C-CO	10,0	2,3	11,0	3,3	8,9	1,2
SC-C-CS	3,3	-4,9	4,2	-4,0	1,7	-6,5
NHC	59,0	44,6	59,2	44,8	54,5	40,1

Tabelle 5.5: Dissoziationsenergien ( $D_e$ ) und freie Reaktionsenthalpien ( $\Delta G$ ) der Di- $\text{BH}_3$ -Komplexe ausgewählter Carbone:  $\text{M-(BH}_3)_2 \rightarrow \text{M-BH}_3 + \text{BH}_3$  für Einzelpunkt-rechnungen auf unterschiedlichen theoretischen Niveaus: BP86/TZVPP, MP2/TZVPP und SCS-MP2/TZVPP. Die Geometrien wurden auf BP86/SVP-Niveau optimiert. Alle Energien sind in kcal/mol angegeben.

Molekül	BP86		MP2		SCS-MP2	
	$D_e$	$\Delta G$	$D_e$	$\Delta G$	$D_e$	$\Delta G$
$\text{H}_3\text{P-C-PH}_3$	36,0	21,0	40,6	25,6	36,3	21,3
$\text{Me}_3\text{P-C-PMe}_3$	37,7	21,4	44,9	28,6	39,9	23,6
$\text{Ph}_3\text{P-C-PPh}_3$	23,0	5,7	33,2	15,9	27,0	9,7
NHC-C-NHC	24,3	8,2	34,0	17,9	29,4	13,3
$(\text{Me}_2\text{N})_2\text{C-C-C}(\text{NMe}_2)_2$	9,5	-7,4	17,3	0,4	12,4	-4,4
$\text{N}_2\text{-C-N}_2$	5,3	-7,8	14,7	1,6	12,1	-1,0
OC-C-CO	2,4	-9,4	6,6	-5,1	3,3	-8,4
SC-C-CS	0,1	-10,8	5,6	-5,3	3,6	-7,3

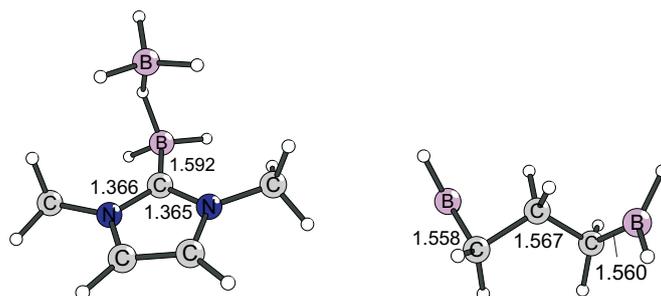


Abbildung 5.12: Strukturen der Di-BH<sub>3</sub>-Komplexe der Vergleichsmoleküle: *N*-heterozyklisches Carben (links) und 1,2-Propadien (rechts). Ausgewählte Bindungslängen sind in Å angegeben, Winkel sind jeweils in ° angegeben.

### Mono- und Di-Addukte mit der Lewis-Säure AuCl

Neben den Addukten mit der Lewis-Säure BH<sub>3</sub> können auch die Mono- und Di-Addukte mit AuCl untersucht werden.

Die Strukturen der AuCl-Addukte sind in den Abbildungen 5.13 bis 5.15 gezeigt.

Alle untersuchten Moleküle binden das erste AuCl-Molekül in der D-C-D-Ebene, genauso wie auch das erste Proton oder das erste BH<sub>3</sub>-Molekül. In den Di-Addukten ist das Kohlenstoff-Atom tetraedrisch umgeben wie es auch bei den zweifach protonierten Carbenen und den Di-BH<sub>3</sub>-Komplexen der Fall ist. Die strukturellen Änderungen, die durch die sukzessive Bindung zweier AuCl-Moleküle hervorgerufen werden, stehen im Einklang mit den strukturellen Änderungen, die die Bindung zweier Protonen oder zweier BH<sub>3</sub>-Moleküle hervorrufen: Auch bei der Bildung der AuCl-Komplexe nimmt der D-C-D-Winkel ab, die C-D-Bindungslänge zu und die D-X-Bindungslänge ab, da die  $\pi$ -Rückdonierung, die die freien Carbone stabilisiert, abnimmt. Auch bei den Di-AuCl-Komplexen ist eine leichte Verlängerung der C-Au-Abstände gegenüber dem Mono-AuCl-Addukten festzustellen.

Die jeweiligen Dissoziationsenergien dieser Komplexe sind in den Tabellen 5.6 und 5.7 gezeigt.

Obwohl alle untersuchten Moleküle ein AuCl-Molekül binden, lassen sich allein aufgrund der Energien zwei Gruppen erkennen: Die Moleküle der ersten Gruppe, bestehend aus Carbodiphosphoranen, Carbodicarben, Tetraaminoallen und *N*-heterozyklischem Carben, weisen freie Dissoziationsenthalpien von 61,0 (Tetraaminoallen) bis 76,5 kcal/mol (Carbodicarben) auf, hingegen weisen die übrigen Moleküle kleinere freie Dissoziationsenthalpien von 30,4 (SC-C-CS) bis 42,0 kcal/mol (N<sub>2</sub>-C-N<sub>2</sub>) auf. Damit zeichnen sich erneut die Carbodiphosphorane, das Carbodicarben, das Tetraaminoallen und das NHC als starke Lewis-Basen aus.

Anhand der Energien ist ein signifikanter Unterschied des Allens zu allen anderen untersuchten Verbindungen nicht festzustellen. Das Allen, dessen Mono- und Di-AuCl-Addukt

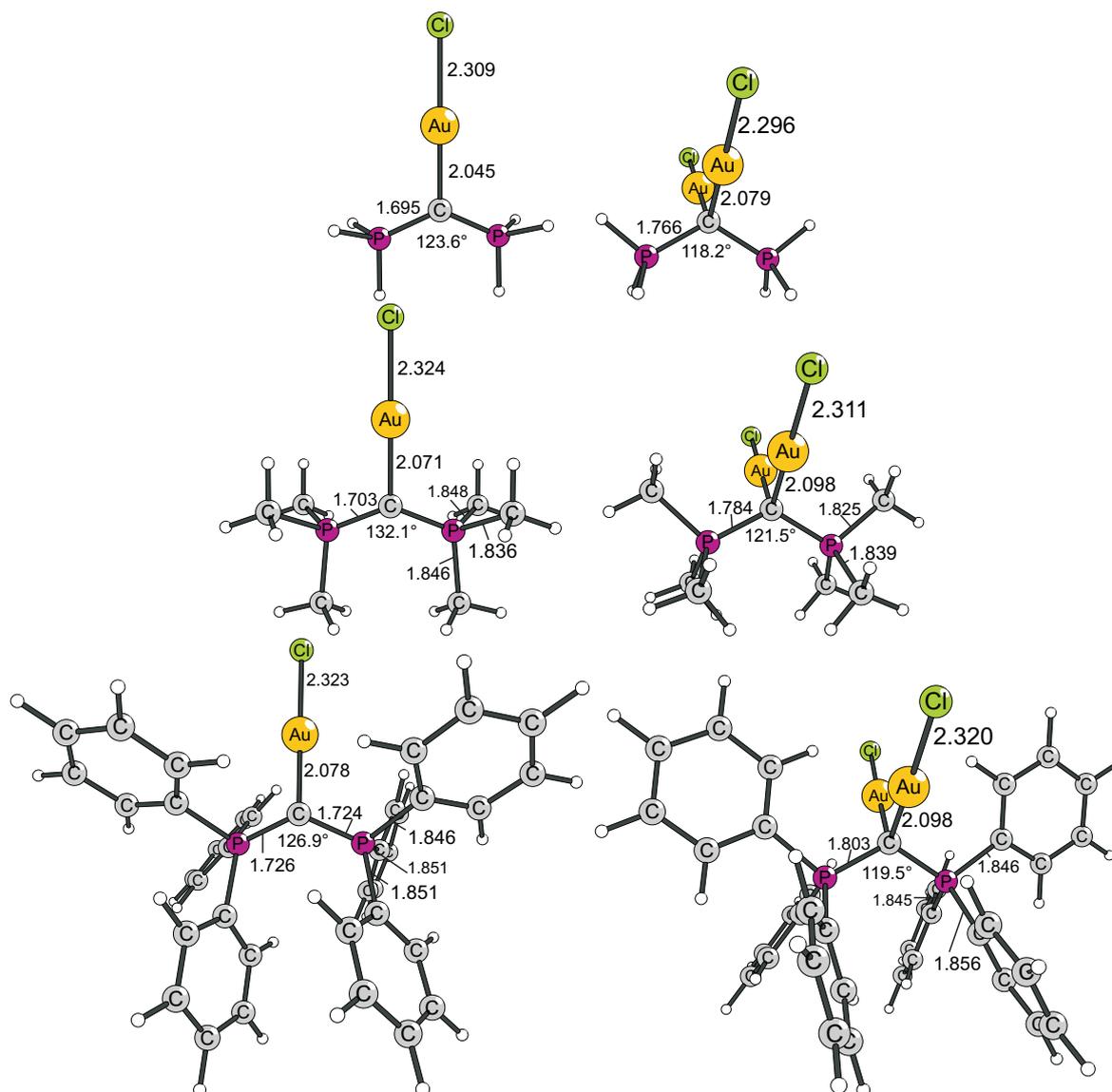


Abbildung 5.13: Strukturen der AuCl-Addukte ausgewählter Carbone Teil I: Carbodiphosphorane  $R_3P \rightarrow C \leftarrow PR_3$  ( $R = H, Me, Ph$ ), Carbodicarben  $NHC \rightarrow C \leftarrow NHC$ , Tetraaminoallen  $(Me_2N)_2 \rightarrow C \leftarrow C(NMe_2)_2$  (von oben nach unten). Ausgewählte Bindungslängen sind in Å angegeben; Winkel sind jeweils in ° angegeben.

in der Abbildung 5.16 gezeigt werden, bindet die AuCl-Moleküle nicht über das Kohlenstoff-Atom, wie es für die anderen Moleküle der Fall ist, sondern  $\eta_2$  über die beiden C-C- $\pi$ -Bindungen und damit analog zu den Ethen-Komplexen des AuCl-Moleküls.

Wie schon für die Protonenaffinitäten und die  $BH_3$ -Affinitäten sollten sich die Carbone durch hohe zweite AuCl-Affinitäten auszeichnen. Vergleichbar mit den Daten bezüglich der Bindung des ersten AuCl-Moleküls wird auch ein zweites AuCl-Molekül von den Carbodiphosphoranen, dem Carbodicarben und dem Tetraaminoallen deutlich stärker gebun-

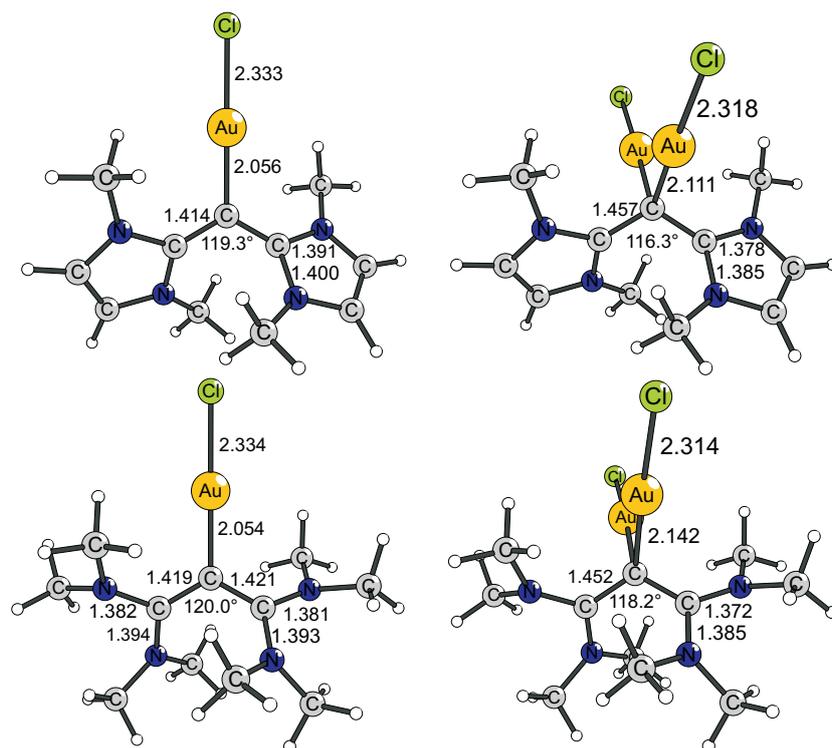


Abbildung 5.14: Strukturen der AuCl-Addukte ausgewählter Carbene Teil II: Carbodiphosphorane  $R_3P \rightarrow C \leftarrow PR_3$  ( $R = H, Me, Ph$ ), Carbodicarben  $NHC \rightarrow C \leftarrow NHC$ , Tetraaminoallen  $(Me_2N)_2 \rightarrow C \leftarrow C(NMe_2)_2$  (von oben nach unten). Ausgewählte Bindungslängen sind in Å angegeben; Winkel sind jeweils in ° angegeben.

den als von Bisdiazomethan, Kohlensuboxid und Kohlensulfid. Für das NHC fällt eine im Vergleich zu den anderen Molekülen viel größere Differenz zwischen der ersten und zweiten freien Dissoziationsenthalpie des  $(AuCl)_2$ -Komplexes auf; so beträgt diese Differenz 41,3 kcal/mol, während sich die anderen freien Dissoziationsenthalpien zwischen 4,2 (OC-C-CO) und 19,3 kcal/mol (NHC-C-NHC) unterscheiden. Anhand der Unterschiede zwischen den freien Dissoziationsenthalpien lassen sich demnach die Carbene von den Carbenen unterscheiden.

Tabelle 5.6: Dissoziationsenergien ( $D_e$ ) und freie Reaktionsenthalpien ( $\Delta G$ ) der AuCl-Komplexe ausgewählter Carbone:  $M\text{-AuCl} \rightarrow M + \text{AuCl}$  für Einzelpunkt-rechnungen auf unterschiedlichen theoretischen Niveaus: BP86/TZVPP, MP2/TZVPP und SCS-MP2/TZVPP. Die Geometrien wurden auf BP86/SVP-Niveau optimiert. Alle Energien sind in kcal/mol angegeben.

Molekül	BP86		MP2		SCS-MP2	
	$D_e$	$\Delta G$	$D_e$	$\Delta G$	$D_e$	$\Delta G$
H <sub>3</sub> P-C-PH <sub>3</sub>	63,9	51,7	81,5	69,3	74,8	62,6
Me <sub>3</sub> P-C-PMe <sub>3</sub>	71,5	58,5	92,5	79,5	84,7	71,8
Ph <sub>3</sub> P-C-PPh <sub>3</sub>	62,2	48,5	95,4	81,8	85,2	71,5
NHC-C-NHC	74,0	59,8	99,8	85,7	90,7	76,5
(Me <sub>2</sub> N) <sub>2</sub> C-C-C(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	63,9	49,9	85,7	71,7	74,9	61,0
N <sub>2</sub> -C-N <sub>2</sub>	44,3	33,5	56,7	45,0	52,9	42,0
OC-C-CO	32,9	26,7	47,3	41,0	42,3	36,0
SC-C-CS	28,4	22,0	42,5	36,1	36,7	30,4
NHC	78,2	65,6	95,4	82,7	87,5	74,8
H <sub>2</sub> C=C=CH <sub>2</sub>	45,0	32,7	61,1	48,9	52,6	40,4

Tabelle 5.7: Dissoziationsenergien ( $D_e$ ) und freie Reaktionsenthalpien ( $\Delta G$ ) der Di-AuCl-Komplexe ausgewählter Carbone:  $M\text{-(AuCl)}_2 \rightarrow M\text{-AuCl} + \text{AuCl}$  für Einzelpunkt-rechnungen auf unterschiedlichen theoretischen Niveaus: BP86/TZVPP, MP2/TZVPP und SCS-MP2/TZVPP. Die Geometrien wurden auf BP86/SVP-Niveau optimiert. Alle Energien sind in kcal/mol angegeben.

Molekül	BP86		MP2		SCS-MP2	
	$D_e$	$\Delta G$	$D_e$	$\Delta G$	$D_e$	$\Delta G$
H <sub>3</sub> P-C-PH <sub>3</sub>	52,8	40,4	72,2	59,8	64,2	51,8
Me <sub>3</sub> P-C-PMe <sub>3</sub>	59,7	47,0	84,0	71,2	74,9	62,2
Ph <sub>3</sub> P-C-PPh <sub>3</sub>	53,5	40,2	87,7	74,5	76,2	63,0
NHC-C-NHC	51,1	38,7	78,5	66,1	69,6	57,2
(Me <sub>2</sub> N) <sub>2</sub> C-C-C(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	44,1	31,7	70,1	57,7	60,7	48,3
N <sub>2</sub> -C-N <sub>2</sub>	27,9	17,2	44,0	33,3	37,3	26,6
OC-C-CO	24,7	14,6	40,1	30,0	33,1	23,0
SC-C-CS	26,1	16,5	43,2	33,6	35,9	26,2
NHC	36,4	24,9	54,5	43,0	45,0	33,5
H <sub>2</sub> C=C=CH <sub>2</sub>	42,1	29,8	60,8	48,6	51,2	38,9

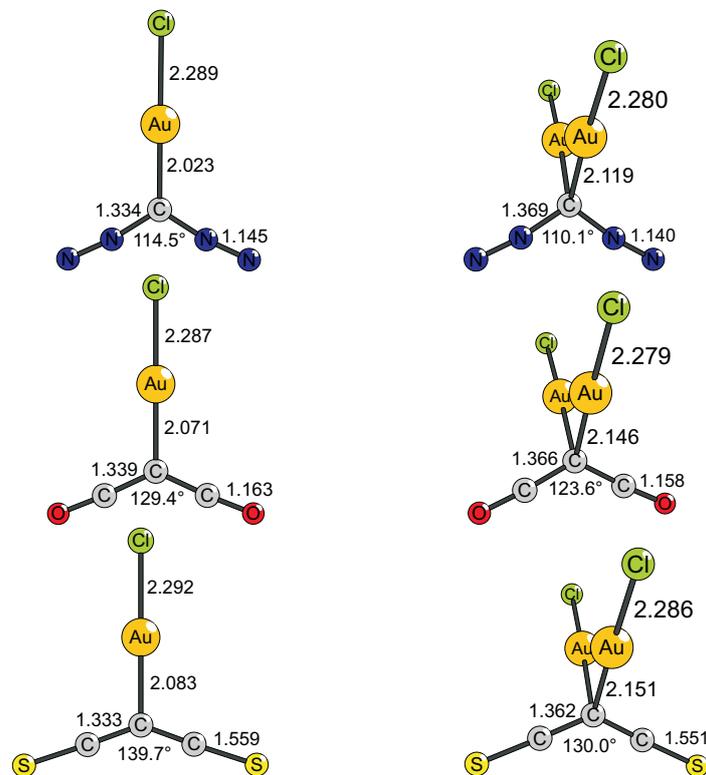


Abbildung 5.15: Strukturen der AuCl-Addukte ausgewählter Carbene Teil III: Bisdiazomethan  $N_2 \rightarrow C \leftarrow N_2$ ,  $OC \rightarrow C \leftarrow CO$  und Propa-1,2-diene-1,3-dithion  $SC \rightarrow C \leftarrow CS$  (von oben nach unten). Ausgewählte Bindungslängen sind in Å angegeben; Winkel sind jeweils in ° angegeben.

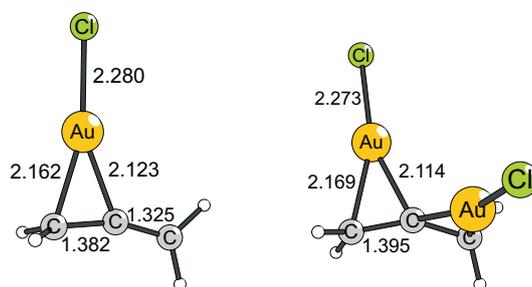


Abbildung 5.16: Strukturen der AuCl-Komplexe des Allens. Ausgewählte Bindungslängen sind in Å angegeben, Winkel sind jeweils in ° angegeben.

### 5.2.2 Carbodiamine

Carbodiamine sind die leichteren Homologen der Carbodiphosphorane, deren  $\sigma$ -Donor-Liganden nicht Phosphane sondern Amine sind. Als Amin-Liganden sind Ammoniak, Trimethyl-, Triethyl- und Triphenylamin sowie Azaadamantan (1-Azatricyclo[3.3.1.1<sup>3,7</sup>]dekan) denkbar. Die Lewis-Strukturen dieser Carbodiamine sind in der Abbildung 5.17 gezeigt.

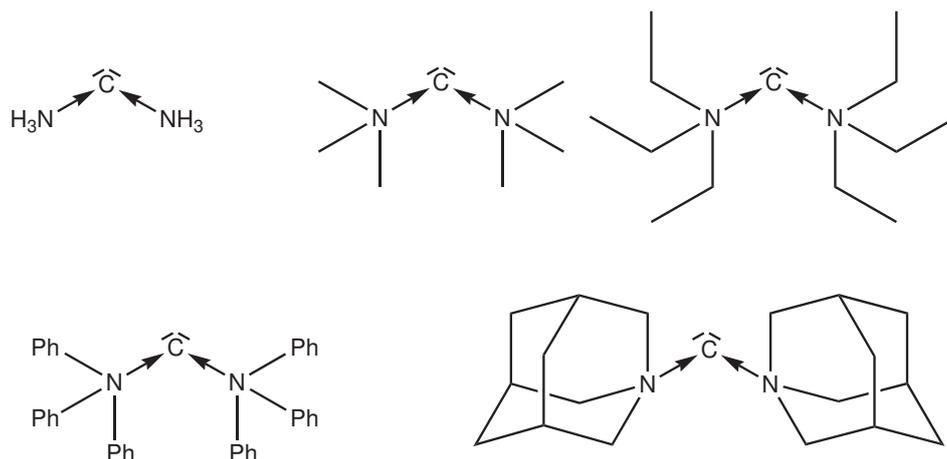


Abbildung 5.17: Lewis-Strukturen der Carbodiamine  $L \rightarrow C \leftarrow L$  mit  $L = \text{NH}_3$  (oben links),  $\text{NMe}_3$  (Mitte oben),  $\text{NEt}_3$  (oben rechts),  $\text{NPh}_3$  (unten links) und Azaadamantan  $\text{N}_{\text{Ad}}$  (unten rechts)

#### Strukturen und Energien

Von den fünf in Betracht gezogenen Carbodiaminen konnten für zwei Moleküle keine stationären Punkte auf der Potentialhyperfläche gefunden werden, die mögliche Kohlenstoff(0)-Verbindungen sind. Triethylamin-Liganden sind insofern nicht in der Lage Kohlenstoff(0)-Atome zu stabilisieren, da eine Dissoziation in Triethylamin, Ethen und das Carben  $\text{Et}_2\text{N}-\text{C}-\text{H}$  erfolgt. Auch für das Hexaphenyldiamin-Carbon konnte kein entsprechender stationärer Punkt gefunden werden.

In der Instabilität dieser Carbodiamine zeigt sich schon ein Unterschied zu den Carbodiphosphoranen, da dort gerade das Hexaphenylcarbodiphosphoran stabil und sogar experimentell bekannt ist.

Im Folgenden werden daher nur die Carbone mit Ammoniak, Trimethylamin und Azaadamantan untersucht. Deren Strukturen sind in der Abbildung 5.18 gezeigt.

Im Vergleich zu den Carbodiphosphoranen sind die N-C-N-Winkel deutlich kleiner als die P-C-P-Winkel; die Erweiterung des Winkels von  $R = \text{H}$  zu  $R = \text{Me}$  ist jedoch sowohl für die Carbodiphosphorane als auch die Carbodiamine zu beobachten, da sie durch den

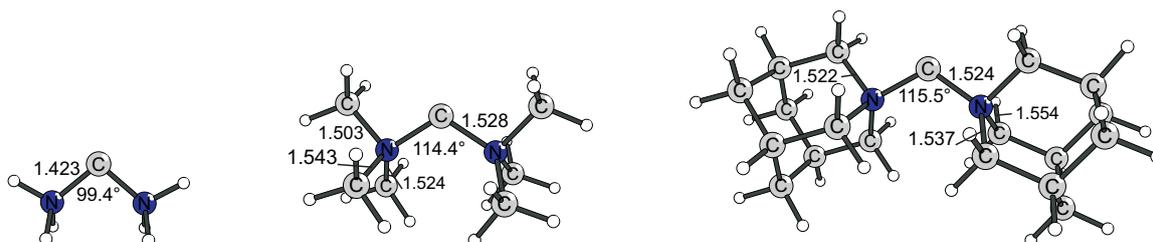


Abbildung 5.18: Strukturen der Carbodiamine:  $\text{H}_3\text{N}\rightarrow\text{C}\leftarrow\text{NH}_3$  (links),  $\text{Me}_3\text{N}\rightarrow\text{C}\leftarrow\text{NMe}_3$  (Mitte),  $\text{AdN}\rightarrow\text{C}\leftarrow\text{NAd}$  (rechts). Ausgewählte Bindungslängen sind in Å angegeben, Winkel sind jeweils in ° angegeben.

größeren sterischen Anspruch der methylsubstituierten Liganden im Vergleich zu den wasserstoffsubstituierten Liganden bedingt wird. Interessanterweise ist die Verlängerung der C-D-Bindung bei der Substitution von Wasserstoff durch Methyl, die für die Carbodiphosphorane nur sehr gering ausgeprägt ist, für die beiden Carbodiamine mit 0,105 Å recht deutlich.

Die alleinige Betrachtung der Strukturen legt auch für die Carbodiamine eine Zuordnung dieser Moleküle zu der Klasse der Carbone nahe und gibt keine direkten Hinweise auf das Fehlen der entsprechenden Minima auf der Potentialhyperfläche für die ethyl- und phenylsubstituierten Carbodiamine. Eine mögliche Erklärung könnte in der größeren Nähe des zentralen Kohlenstoff-Atoms, bedingt durch die kürzere C-N-Bindung im Vergleich zur C-P-Bindung, zu den Liganden-Atomen sein.

Neben den strukturellen Aspekten geben auch die in der Tabelle 5.8 gezeigten Dissoziationsenergien der Carbodiamine in ein Kohlenstoff-Atom im elektronischen Grundzustand und in zwei Amine Auskunft über die Eigenschaften der Carbodiamine.

Tabelle 5.8: Dissoziationsenergien ( $D_e$ ) und freie Reaktionsenthalpien ( $D_o^{298}$ ) ausgewählter Carbodiamine:  $\text{R}_3\text{N-C-NR}_3 \rightarrow \text{C}(^3P) + 2 \text{NR}_3$  für Einzelpunktrechnungen auf unterschiedlichen theoretischen Niveaus: BP86/TZVPP, MP2/TZVPP und SCS-MP2/TZVPP. Die Geometrien wurden auf BP86/SVP-Niveau optimiert. Alle Energien sind in kcal/mol angegeben.

Molekül	BP86		MP2		SCS-MP2	
	$D_e$	$\Delta G$	$D_e$	$\Delta G$	$D_e$	$\Delta G$
$\text{H}_3\text{N-C-NH}_3$	30,6	11,8	11,8	-7,0	3,8	-14,9
$\text{Me}_3\text{N-C-NMe}_3$	31,6	6,9	38,0	13,3	28,3	3,6
$\text{N}_{\text{Ad}}\text{-C-N}_{\text{Ad}}$	39,2	14,9	46,1	21,8	35,0	10,7

Im Gegensatz zu den Carbodiphosphoranen weisen die Carbodiamine nur geringe Dissoziationsenergien auf; das Carbodiamin  $\text{H}_3\text{N-C-NH}_3$  ist sogar bei Betrachtung der frei-

en Reaktionsenthalpien instabil gegenüber der Dissoziation in ein Kohlenstoff-Atom und zwei Ammoniak-Moleküle. Würde die spinerlaubte Dissoziation in den  $^1D$ -Zustand des Kohlenstoff-Atoms berücksichtigt werden, wäre die Reaktion noch leicht exergonisch (14,9 kcal/mol). Die Dissoziationsenergien zeigen, dass Ammoniak und die Amine schlechtere Donoren zur Stabilisierung von Kohlenstoff-Atomen sind.

### Bindungsanalyse

Obwohl die Carbodiamine nur schwach gebundene Kohlenstoff-Komplexe darstellen, stellt sich die Frage nach der Bindungssituation in diesen Molekülen. Daher sind die beiden höchsten besetzten Orbitale (HOMO und HOMO-1) dieser Moleküle in der Abbildung 5.19 gezeigt.

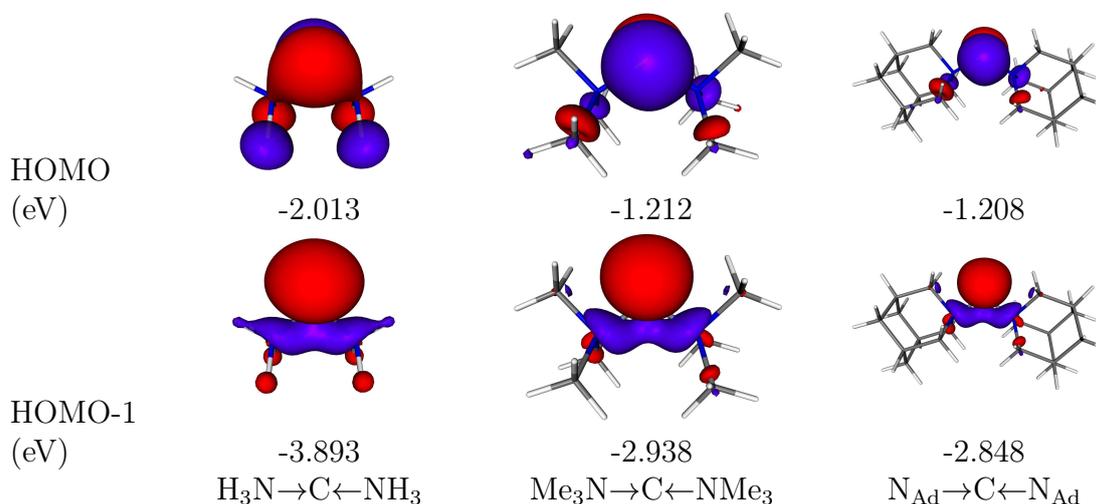


Abbildung 5.19: Grenzorbitale HOMO und HOMO-1 ausgewählter Carbone: Die Orbitalenergien (BP86/SVP) sind in eV angegeben.

Ebenso wie bei den Carbodiphosphoranen ist das HOMO der Carbodiamine das freie  $\pi$ -Elektronenpaar, das HOMO-1 repräsentiert das freie  $\sigma$ -Elektronenpaar. Auch der Vergleich der abgebildeten Isoflächen der Orbitale zeigt die nahe Verwandtschaft zwischen den Molekülen, die sich in der nur geringen Delokalisation der freien Elektronenpaare widerspiegelt. Verglichen mit den Orbitalenergien der Carbodiphosphorane sind die Eigenwerte des HOMO und des HOMO-1 deutlich weniger negativ. Dies ist auch im Zusammenhang mit den geringeren Stabilitäten dieser Moleküle zu sehen und der Tatsache, dass das Hexaphenyl- und das Hexaethylcarbodiimin keine Minima auf der Potentialhyperfläche sind.

Um den Kohlenstoff(0)-Charakter der Carbodiamine, der schon anhand der kanonischen

Kohn-Sham-Orbitale aufgezeigt werden konnte, mit anderen Methoden der Bindungsanalyse zu verifizieren, können die Ergebnisse der natürlichen Bindungsorbital-Analyse, die in der Tabelle 5.9 gezeigt sind, herangezogen werden.

Tabelle 5.9: Ergebnisse der NBO-Analysen ausgewählter Carbodiamine auf BP86/TZVPP//BP86/SVP-Niveau. Die Partialladungen der donorstabilisierten C-Atome  $q_C$  und der daran gebundenen Donoratome  $q_D$  sind in  $e$  angegeben.

Molekül	$q_C$	$q_D$	EP $_{\sigma}$		EP $_{\pi}$ bes. <sup>[a]</sup>	Restdichte <sup>[b]</sup>		Lewis Std.
			bes. <sup>[a]</sup>	s <sup>[d]</sup>		CHOOSE <sup>[c]</sup>	Std.	
H <sub>3</sub> N-C-NH <sub>3</sub>	-0,40	-0,72	1,81	62,0%	1,36		3,5%	
Me <sub>3</sub> N-C-NMe <sub>3</sub>	-0,57	-0,26	1,83	65,5%	1,63		1,3%	
N <sub>Ad</sub> -C-N <sub>Ad</sub>	-0,55	-0,27	1,82	63,4%	1,62		1,3%	

<sup>a</sup> Besetzungszahl des natürlichen Bindungsorbitals, das eines der freien Elektronenpaare am betrachteten Kohlenstoff-Atom repräsentiert

<sup>b</sup> Anteil der Elektronendichte in antibindenden NBOs.

<sup>c</sup> Restdichte, die sich bei der Forcierung einer Lewis-Struktur mit zwei freien Elektronenpaaren am betrachteten Kohlenstoff-Atom ergibt

<sup>d</sup> Anteil von  $s$ -Atomorbitalen am jeweiligen NBO

<sup>e</sup> Kürzel der unter Verwendung von Standardkriterien berechneten Lewis-Struktur: Cummulen-Struktur , Struktur mit einem freien Elektronenpaar, einer Einfach- und einer Doppelbindung am C(0)-Atom , Struktur mit einer Einfach- und einer Dreifach-Bindung am betrachteten Kohlenstoff-Atom und Struktur mit zwei freien Elektronenpaaren am C(0)-Atom

Ebenso wie bei den Carbodiphosphanen ergeben die NBO-Analysen unter Verwendung der Standard-Parameter Lewis-Strukturen mit zwei freien Elektronenpaaren am zentralen Kohlenstoff-Atom. Im Vergleich zu jenen Molekülen sind die Partialladungen der Kohlenstoff(0)-Atome jedoch deutlich weniger negativ und sind eher mit der atomaren Partialladung im Carbodicarben vergleichbar. Dies liegt jedoch nicht wie beim Carbodicarben in der  $\pi$ -Rückdonierung begründet, sondern in der schwächeren  $\sigma$ -Donierung der N-Donoren, die durch die höhere Elektronegativität des Stickstoffs verglichen mit Phosphor bedingt ist.

Auffällig ist auf jeden Fall die negativere Partialladung der N-Donoratome im Vergleich zu den P-Atomen der Carbodiphosphorane; diese kann jedoch mit der höheren Elektronegativität des Stickstoffs im Vergleich zum Phosphor erklärt werden.

Für die Interpretation dieser Moleküle als Kohlenstoff(0)-Verbindungen sprechen bei den Carbodiaminen die im Zahlenwert großen Besetzungszahlen der freien Elektronenpaare in der NBO-Analyse, die sogar die der Carbodiphosphorane übertreffen. Im Vergleich dazu fällt außerdem der größere  $s$ -Anteil zum freien  $\sigma$ -Elektronenpaar auf.

Eine Möglichkeit, die geringeren Stabilitäten der Carbodiamine im Vergleich zu den Carbodiphosphoranen bezüglich der Dissoziation in ein Kohlenstoff-Atom und die beiden Liganden zu untersuchen, besteht in der Energiedekompositionsanalyse. Dazu wurden die  $R_2E-C-ER_3$ -Moleküle mit  $E = N$  oder  $P$  in ein Kohlenstoff-Atom im  $^1D$ -Zustand und die beiden  $ER_3$ -Liganden fragmentiert. Um eine Aufteilung der einzelnen Bindungsbeiträge zur Orbitalwechselwirkung zu ermöglichen wurden die Moleküle unter Symmetriezwang in der Punktgruppe  $C_{2v}$  optimiert. Die schematische Darstellung der Fragmentierung inklusive der Elektronenkonfiguration am Kohlenstoff-Atom und die einzelnen Beiträge zur Orbitalwechselwirkung sind in den Abbildungen 5.20 und 5.21 gezeigt.

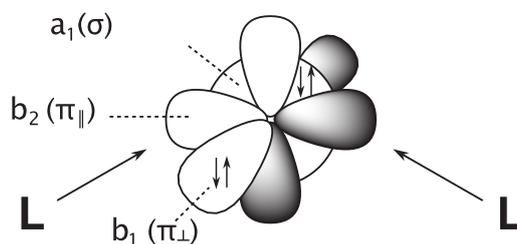


Abbildung 5.20: Schematische Darstellung der Fragmentierung bei der EDA der Carbodiphosphorane und Carbodicarbene mit  $C_{2v}$ -Symmetrie.

In der Tabelle 5.10 sind die Ergebnisse der Energiedekompositionsanalysen der Carbodiphosphorane<sup>[2]</sup> und der Carbodiamine zusammengefasst.

Die Energiedekompositionsanalysen zeigen deutlich, dass die kleineren Dissoziationsenergien der Carbodiamine hauptsächlich auf geringere intrinsische Wechselwirkungen zurückzuführen sind, aber auch die Präparationsenergien der Carbodiamine etwas (ca. 17 kcal/mol) größer sind. Für die geringeren intrinsischen Wechselwirkungen kann die Pauli-Repulsion nicht herangezogen werden, da diese abstoßenden Kräfte für die Carbodiamine sogar kleiner sind als für die Carbodiphosphorane. Es sind die elektrostatischen Wechselwirkungen, die für das methylysubstituierte Carbodiamin kleiner sind als für das entsprechende Carbodiphosphoran. Werden als Substituenten Wassertoff-Atome verwendet, sind die elektrostatischen Wechselwirkungen im Diamin-Komplex sogar etwas stärker. Für beide Carbodiamine gilt, dass die Orbitalwechselwirkung kleiner ist als beim Carbodiphosphoran. Der Teil der Orbitalwechselwirkung der totalsymmetrischen Darstellung ist kleiner als bei den Carbodiphosphoranen. Damit sind  $\sigma$ -Donierung und  $\pi_{||}$ -Rückdonierung kleiner als bei den Carbodiphosphoranen. Doch auch der Anteil, der  $\pi$ -Rückdonierung, der  $b_1$ -Symmetrie aufweist, ist für die Carbodiamine kleiner als für die Carbodiphosphorane. Schließlich trifft dies auch für die Orbitalrelaxationen mit  $b_2$ -Symmetrie, die durch  $\sigma$ -Donierung hervorgerufen werden, zu. Die geringeren Dissoziationsenergien der Carbodiamine sind also

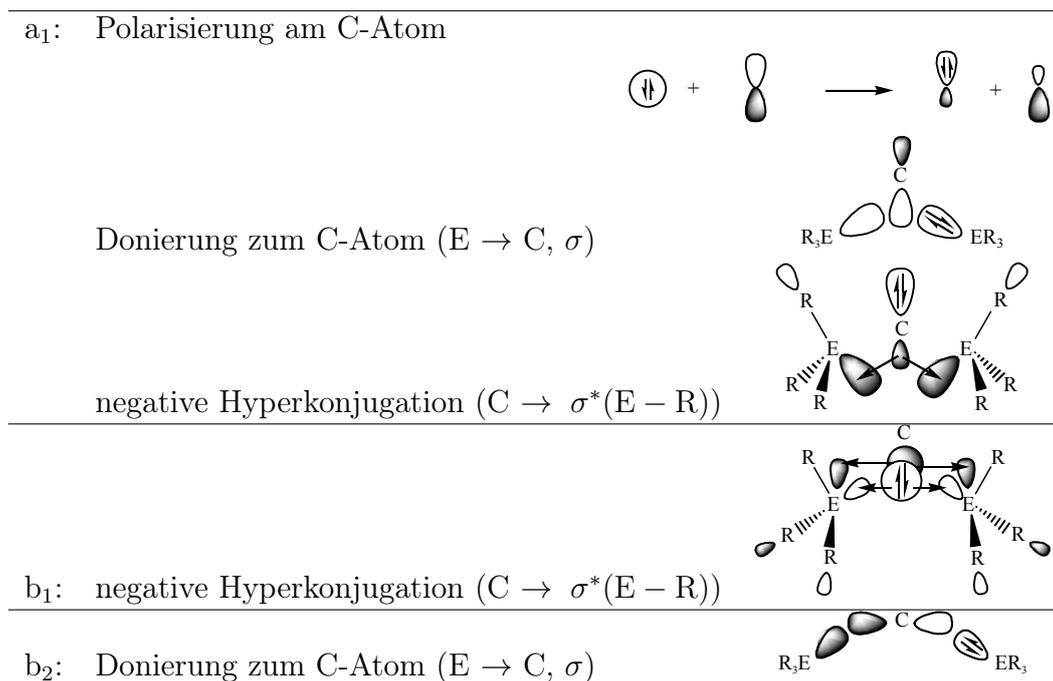


Abbildung 5.21: Schematische Darstellung der Anteile, die zu den einzelnen Orbitalwechselwirkungen bei der, in der Abbildung 5.20 gezeigten, Fragmentierung beitragen

Tabelle 5.10: EDA-Analysen der Carbodiphosphorane und der Carbodiamine mit  $C_{2v}$ -Symmetrie. Alle Energien sind in kcal/mol angegeben.

	H <sub>3</sub> P-C-PH <sub>3</sub>		H <sub>3</sub> N-C-NH <sub>3</sub>		Me <sub>3</sub> P-C-PMe <sub>3</sub>		Me <sub>3</sub> N-C-NMe <sub>3</sub>	
$\Delta E_{\text{int.}}$	-168,4		-109,7		-197,4		-102,7	
$\Delta E_{\text{Pauli}}$	633,8		560,3		707,5		474,1	
$\Delta E_{\text{Elstat.}}^a$	-234,4	29,2%	-242,4	36,2%	-274,1	30,3%	-228,0	39,5%
$\Delta E_{\text{Orb.}}^a$	-567,8	70,8%	-427,6	63,8%	-630,8	69,70%	-348,8	60,5%
$\Delta E_{a_1}^b$	-317,9	56,0%	-253,4	59,3%	-379,6	60,2%	-205,3	58,9%
$\Delta E_{a_2}^b$	-1,1	0,2%	-3,5	0,8%	-1,1	0,2%	-2,4	0,7%
$\Delta E_{b_1}^b$	-60,8	10,7%	-45,6	10,7%	-56,2	8,9%	-35,8	10,3%
$\Delta E_{b_2}^b$	-188,0	33,1%	-125,1	29,3%	-193,9	30,7%	-105,4	30,2%
$\Delta E_{\text{Präp.}}$	49,5		66,2		49,1		57,6	
$\Delta E_{\text{Präp.}}^c$ (C)	29,1		29,1		29,1		29,1	
$\Delta E_{\text{Präp.}}$ (2L)	20,4		37,1		20,0		28,5	
$\Delta E = -D_e$	-119,0		-43,5		-148,4		-45,1	

auf schwächere Orbitalwechselwirkungen zurückzuführen. Da die prozentualen Anteile der einzelnen irreduziblen Darstellungen zu dieser Wechselwirkung nahezu konstant bleiben, geht die schwächere Bindung der Carbodiamine hauptsächlich auf geringere  $\sigma$ -Donierung zurück, da diese die größte Bedeutung für die Stabilität der Moleküle hat.

Sind die Carbodiamine im Vergleich zu den Carbodiphosphanen auch deutlich instabiler, so bleibt von Seiten der Bindungsanalyse ihre Einteilung zur Gruppe der Kohlenstoff(0)-Verbindungen unumstritten.

### Einfach und zweifach protonierte Carbodiamine

Da die Carbodiamine anhand der Bindungsanalysen als Kohlenstoff(0)-Verbindungen bezeichnet werden können, stellt sich die Frage nach deren ersten und zweiten Protonenaffinitäten, die in der Tabelle 5.11 gezeigt sind.

Tabelle 5.11: Erste und zweite Protonenaffinitäten ( $\Delta H_R$ ) der Carbodiamine aus Einzelpunktrechnungen auf unterschiedlichen theoretischen Niveaus: BP86/TZVPP, MP2/TZVPP und SCS-MP2/TZVPP. Die Geometrien wurden auf BP86/SVP-Niveau optimiert. Alle Energien sind in kcal/mol angegeben.

Molekül	M + H <sup>+</sup> → M-H <sup>+</sup>			M-H <sup>+</sup> + H <sup>+</sup> → M-(H <sup>+</sup> ) <sub>2</sub>		
	BP86	MP2	SCS-MP2	BP86	MP2	SCS-MP2
H <sub>3</sub> N-C-NH <sub>3</sub>	292,3	305,3	310,4	137,6	141,3	143,4
Me <sub>3</sub> N-C-NMe <sub>3</sub>	310,4	316,8	321,4	173,9	175,3	178,3
N <sub>Ad</sub> -C-N <sub>Ad</sub>	319,3	323,8	328,7	195,1	194,8	197,9

Als typische Kohlenstoff(0)-Verbindungen weisen die Carbodiamine mit über 310 bzw. 143 kcal/mol sehr hohe erste als auch zweite Protonenaffinitäten auf. Wie auch bei den Carbodiphosphanen steigen die ersten und zweiten Protonenaffinitäten mit steigender Größe des  $\sigma$ -Donor-Liganden an. Ein genauere Vergleich mit dem Carbodiphosphanen zeigt, dass die Carbodiamine deren Protonenaffinitäten sogar noch übersteigen. Die höheren Protonenaffinitäten der Carbodiamine korrelieren demnach mit der weniger negativen Orbitalenergie des wechselwirkenden freien Elektronenpaares am Kohlenstoff(0)-Atom.

Von Interesse sind bei den Carbodiaminen besonders die Strukturen der protonierten Spezies, die in der Abbildung 5.22 gezeigt sind.

Im Gegensatz zu den Carbodiphosphanen, wird das erste Proton nicht in der N-C-N-Ebene gebunden; die C-H-Bindung steht nahezu senkrecht auf dieser Ebene. Dies wurde für keines der bisher untersuchten Carbone beobachtet, sondern nur für deren höhere

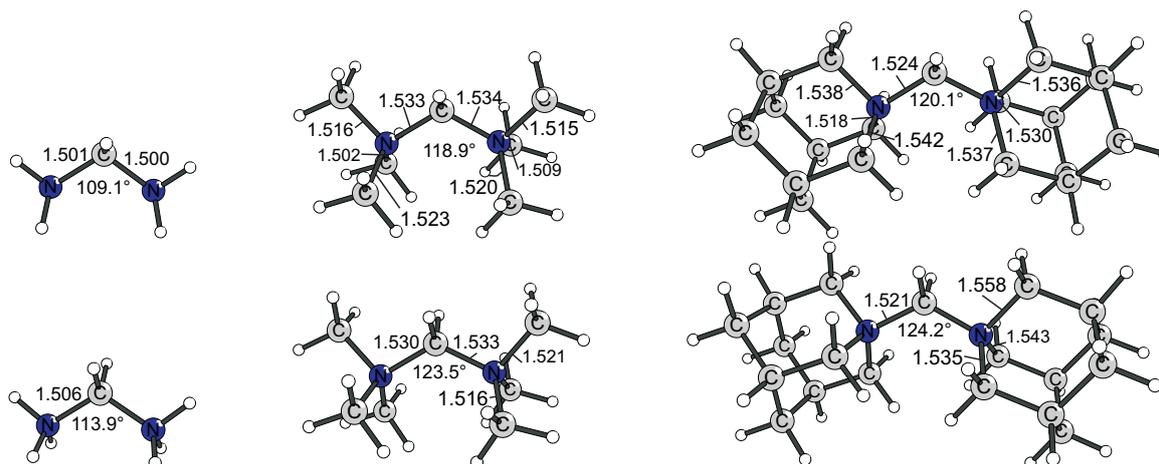


Abbildung 5.22: Strukturen der einfach (oben) und zweifach protonierten Carbodiamine (unten):  $\text{H}_3\text{N}-\text{C}-\text{NH}_3$  (links),  $\text{Me}_3\text{N}-\text{C}-\text{NMe}_3$  (Mitte),  $\text{N}_{\text{Ad}}-\text{C}-\text{N}_{\text{Ad}}$  (rechts). Ausgewählte Bindungslängen sind in Å angegeben, Winkel sind jeweils in ° angegeben.

Homologe, die das erste Proton jedoch ausschließlich über das freie  $\pi$ -Elektronenpaar binden. Bedingt durch die relativ großen Differenzen zwischen den Eigenwerten der beiden relevanten Orbitale (HOMO und HOMO-1) und die gute Korrelation der Orbitalenergien mit den Protonenaffinitäten, ist das freie  $\pi$ -Elektronenpaar das geeignetere Elektronenpaar zur Ausbildung der C-H-Bindung. Die etwas schlechtere Verfügbarkeit des freien  $\sigma$ -Elektronenpaares im Vergleich zum freien  $\pi$ -Elektronenpaar wird durch den höheren s-Orbital-Anteil im Vergleich zu den Carbodiphosphoranen erklärlich.

Verglichen mit den Carbodiphosphoranen nimmt der N-C-N-Winkel der Carbodiamine im Gegensatz zum P-C-P-Winkel der Carbodiphosphorane bei der Protonierung zu, die C-N-Bindungslängen nehmen aber analog zu den C-P-Bindungslängen ebenfalls durch die Protonierung zu. Die längeren C-N-Bindungen sind ebenso wie bei den zuvor untersuchten Carbodiphosphoranen das Ergebnis der geringeren negativen Hyperkonjugation, der N-C-N-Winkel nimmt jedoch bei den Carbodicarbenen bei der Protonierung zu, da der räumliche Anspruch der Elektronendichte der C-H-Bindung geringer ist als der des freien Elektronenpaares. Prinzipiell sollte dieser Effekt auch bei den im Abschnitt 5.2.1 untersuchten Molekülen zu beobachten sein, wird aber wegen der etwas größeren Bedeutung der  $\pi$ -Bindungsanteile überkompensiert. Bei den Carbodiaminen wird dieser Effekt jedoch sichtbar, da sich die  $\pi$ -Wechselwirkungen noch geringer als bei den Carbodiphosphoranen auf die Strukturen auswirken.

**Mono- und Di-Addukte mit der Lewis-Säure BH<sub>3</sub>**

Neben den Protonierungsreaktionen können auch die BH<sub>3</sub>-Komplexe der Carbodiamine zur Überprüfung der zuvor festgestellten Zugehörigkeit dieser Moleküle zur Klasse der Carbone untersucht werden. Dazu sind die Dissoziationsenergien ( $D_e$ ) und freien Dissoziationsenthalpien ( $\Delta G$ ) der Carbodiamin-Mono- und -Di-BH<sub>3</sub>-Komplexe in den Tabellen 5.12 und 5.13 gezeigt.

Tabelle 5.12: Dissoziationsenergien ( $D_e$ ) und freie Reaktionsenthalpien ( $\Delta G$ ) der BH<sub>3</sub>-Komplexe der Carbodiamine:  $M\text{-BH}_3 \rightarrow M + \text{BH}_3$  für Einzelpunktrechnungen auf unterschiedlichen theoretischen Niveaus: BP86/TZVPP, MP2/TZVPP und SCS-MP2/TZVPP. Die Geometrien wurden auf BP86/SVP-Niveau optimiert. Alle Energien sind in kcal/mol angegeben.

Molekül	BP86		MP2		SCS-MP2	
	$D_e$	$\Delta G$	$D_e$	$\Delta G$	$D_e$	$\Delta G$
H <sub>3</sub> N-C-NH <sub>3</sub>	82,7	63,5	93,3	74,0	90,9	71,6
Me <sub>3</sub> N-C-NMe <sub>3</sub>	69,5	52,0	75,7	58,2	72,3	54,8
N <sub>Ad</sub> -C-N <sub>Ad</sub>	67,5	50,0	73,9	56,4	70,6	53,1

Tabelle 5.13: Dissoziationsenergien ( $D_e$ ) und freie Reaktionsenthalpien ( $\Delta G$ ) der Di-BH<sub>3</sub>-Komplexe der Carbodiamine:  $M\text{-(BH}_3)_2 \rightarrow M\text{-BH}_3 + \text{BH}_3$  für Einzelpunktrechnungen auf unterschiedlichen theoretischen Niveaus: BP86/TZVPP, MP2/TZVPP und SCS-MP2/TZVPP. Die Geometrien wurden auf BP86/SVP-Niveau optimiert. Alle Energien sind in kcal/mol angegeben.

Molekül	BP86		MP2		SCS-MP2	
	$D_e$	$\Delta G$	$D_e$	$\Delta G$	$D_e$	$\Delta G$
H <sub>3</sub> N-C-NH <sub>3</sub>	68,3	52,5	74,1	58,3	71,0	55,3
Me <sub>3</sub> N-C-NMe <sub>3</sub>	61,6	44,9	66,1	49,4	61,4	44,7
N <sub>Ad</sub> -C-N <sub>Ad</sub>	60,9	44,5	65,8	49,4	61,3	45,0

Mit Dissoziationsenergien von über 70 und von über 61 kcal/mol für die Mono- und Di-Addukte der Carbodiamine mit BH<sub>3</sub> und den entsprechenden freien Dissoziationsenthalpien dieser Komplexe von über 53 bzw. über 44 kcal/mol, können die Carbodiamine als starke zweifache Lewis-Basen bezeichnet werden, die die ersten und zweiten BH<sub>3</sub>-Affinitäten der Carbodiphosphorane jeweils um ca. 100% übersteigen.

Das Carbodiamin H<sub>3</sub>N-C-NH<sub>3</sub> liefert wegen der geringsten sterischen Ansprüche die größten ersten und zweiten Affinitäten zu BH<sub>3</sub>. Bedingt durch die im Vergleich zu den C-P-Bindungen der Carbodiphosphorane kürzeren C-N-Bindungslängen macht sich der sterische Anspruch der Substituenten bei den Carbodiaminen schon zwischen R = H und

R = Me bemerkbar, obwohl die Abnahme in den Bindungsdissoziationsenergien für die Carbodiphosphorane erst beim Wechsel von R = Me zu R = Ph stattfindet.

In der Abbildung 5.23 sind die Addukte der Carbodiamine mit einem und zwei  $\text{BH}_3$ -Molekülen gezeigt.

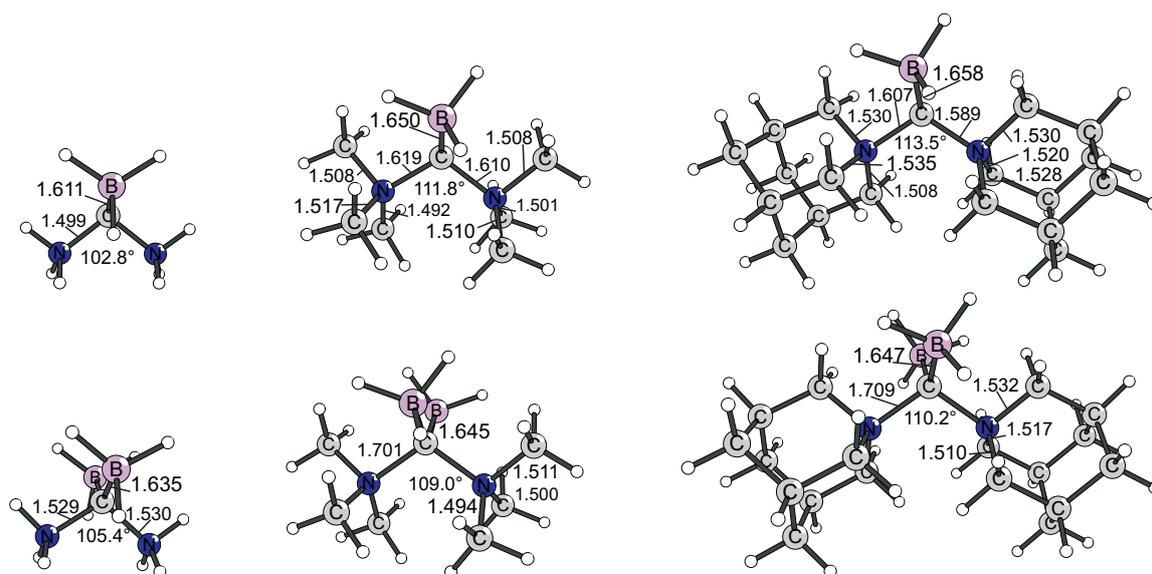


Abbildung 5.23: Strukturen der Mono- (oben) und Di- $\text{BH}_3$ -Addukte der Carbodiamine (unten):  $\text{H}_3\text{N}-\text{C}-\text{NH}_3$  (links),  $\text{Me}_3\text{N}-\text{C}-\text{NMe}_3$  (Mitte),  $\text{N}_{\text{Ad}}-\text{C}-\text{N}_{\text{Ad}}$  (rechts). Ausgewählte Bindungslängen sind in Å angegeben, Winkel sind jeweils in  $^\circ$  angegeben.

Wie auch das erste Proton binden die Carbodiamine das erste Molekül nicht in der N-C-N-Ebene. Daher tritt auch bei den Mono- $\text{BH}_3$ -Komplexen eine starke Pyramidalisierung auf; wird das zweite  $\text{BH}_3$ -Molekül gebunden, führt dies, wie zu erwarten war, zu tetraedrisch von zwei Stickstoff- und zwei Bor-Atomen umgebenen Kohlenstoff-Atomen. Die Unterschiede in den Strukturen der einfach protonierten Moleküle sind durch die Eigenwerte der Kohn-Sham-Orbitale HOMO und HOMO-1 zu erklären, da die Differenz zwischen den Orbitalenergien für die Carbodiamine viel größer ist als für die Carbodiphosphorane und das freie  $\sigma$ -Elektronenpaar, das durch das HOMO-1 repräsentiert wird, aufgrund seiner energetischen Lage schlechter verfügbar ist. Wegen der geringen negativen Hyperkonjugation nimmt wie auch bei den protonierten Carbodiaminen der C-N-Abstand etwas zu. Der N-C-N-Winkel nimmt für das Carbodiamin  $\text{H}_3\text{N}-\text{C}-\text{NH}_3$  durch die Komplex-Bildung mit  $\text{BH}_3$  zu, für die beiden anderen Carbodiamine, wegen des größeren sterischen Anspruchs der Substituenten am Stickstoff-Atom jedoch geringfügig ab.

### Mono- und Di-Addukte mit der Lewis-Säure AuCl

Ergänzend zu den Komplexen mit  $\text{BH}_3$  liefern auch die Addukte mit einem und zwei AuCl-Molekülen Ergebnisse, die zur Einteilung eines Moleküls in die Klasse der Carbene dienen.

Die Strukturen der Mono- und Di-AuCl-Addukte der Carbodiamine sind in der Abbildung 5.24 gezeigt.

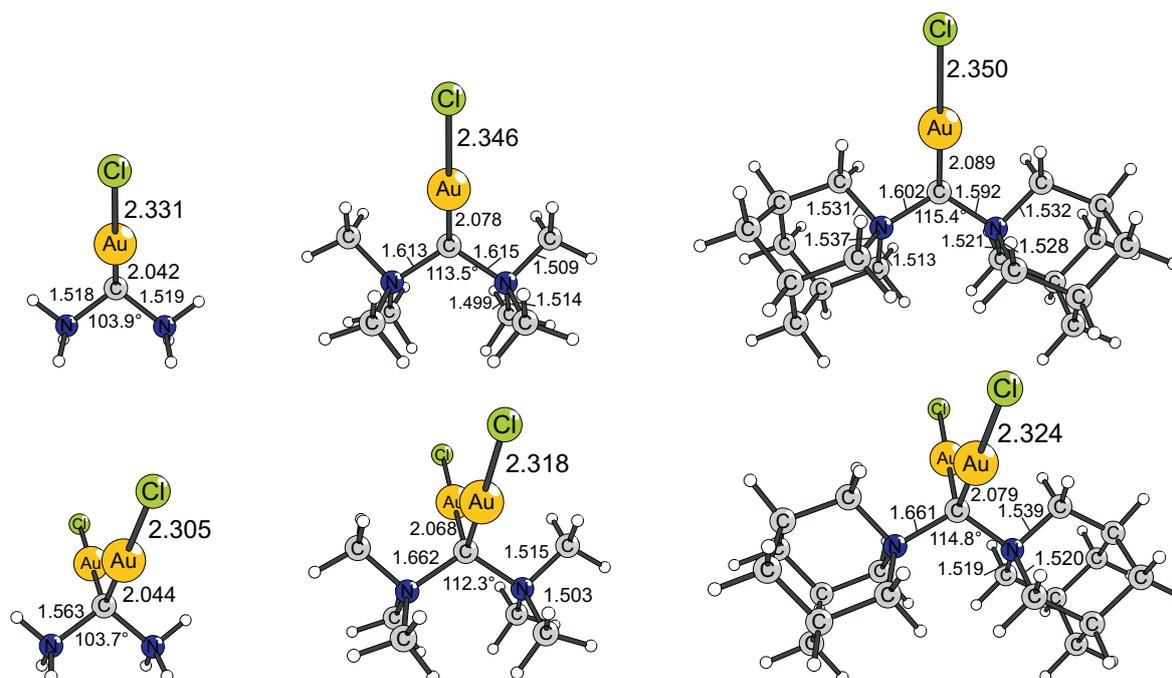


Abbildung 5.24: Strukturen der Mono- (oben) und Di-AuCl-Addukte der Carbodiamine (unten):  $\text{H}_3\text{N-C-NH}_3$  (links),  $\text{Me}_3\text{N-C-NMe}_3$  (Mitte),  $\text{NAd-C-NAd}$  (rechts). Ausgewählte Bindungslängen sind in Å angegeben, Winkel sind jeweils in ° angegeben.

Wie schon bei den protonierten Carbodiaminen und den  $\text{BH}_3$ -Addukten dieser Moleküle beschrieben, wird das erste Molekül einer Lewis-Säure, das an das Carbodiamin gebunden wird, nicht in der N-C-N-Ebene gebunden und die C-N-Bindungslängen nehmen etwas zu. Der N-C-N-Winkel bleibt, da die sterischen Ansprüche des freien Elektronenpaares und des gebundenen AuCl-Moleküls annähernd gleich zu sein scheinen, fast konstant.

In den Tabellen 5.14 und 5.15 sind die Dissoziationsenergien und die freien Dissoziationsenthalpien der Addukte der Carbodiamine mit einem und mit zwei AuCl-Molekülen gezeigt.

Die drei Carbodiamine unterscheiden sich kaum in den berechneten Dissoziationsenergien der AuCl-Addukte, für alle Carbodiamine gilt, dass das erste AuCl-Molekül eine Dissozia-

Tabelle 5.14: Dissoziationsenergien ( $D_e$ ) und freie Reaktionsenthalpien ( $\Delta G$ ) der AuCl-Komplexe der Carbodiamine:  $M\text{-AuCl} \rightarrow M + \text{AuCl}$  für Einzelpunkt-rechnungen auf unterschiedlichen theoretischen Niveaus: BP86/TZVPP, MP2/TZVPP und SCS-MP2/TZVPP. Die Geometrien wurden auf BP86/SVP-Niveau optimiert. Alle Energien sind in kcal/mol angegeben.

Molekül	BP86		MP2		SCS-MP2	
	$D_e$	$\Delta G$	$D_e$	$\Delta G$	$D_e$	$\Delta G$
H <sub>3</sub> N-C-NH <sub>3</sub>	93,6	76,2	117,3	99,9	112,6	95,2
Me <sub>3</sub> N-C-NMe <sub>3</sub>	93,2	78,6	116,4	101,8	109,0	94,4
N <sub>Ad</sub> -C-N <sub>Ad</sub>	93,7	79,0	118,7	104,0	111,0	96,3

Tabelle 5.15: Dissoziationsenergien ( $D_e$ ) und freie Reaktionsenthalpien ( $\Delta G$ ) der Di-AuCl-Komplexe der Carbodiamine:  $M\text{-(AuCl)}_2 \rightarrow M\text{-AuCl} + \text{AuCl}$  für Einzelpunktrechnungen auf unterschiedlichen theoretischen Niveaus: BP86/TZVPP, MP2/TZVPP und SCS-MP2/TZVPP. Die Geometrien wurden auf BP86/SVP-Niveau optimiert. Alle Energien sind in kcal/mol angegeben.

Molekül	BP86		MP2		SCS-MP2	
	$D_e$	$\Delta G$	$D_e$	$\Delta G$	$D_e$	$\Delta G$
H <sub>3</sub> N-C-NH <sub>3</sub>	79,9	65,8	100,3	86,3	93,0	79,0
Me <sub>3</sub> N-C-NMe <sub>3</sub>	78,1	64,4	101,9	88,2	92,7	79,1
N <sub>Ad</sub> -C-N <sub>Ad</sub>	79,3	65,9	104,3	90,9	95,1	81,7

tionsenergie von ca. 110 kcal/mol ausweist und das zweite AuCl-Molekül nur geringfügig schwächer (ca. 95 kcal/mol) gebunden wird. Damit liefern die AuCl-Komplexe der Carbodiamine einen weiteren Beleg für den Kohlenstoff(0)-Charakter dieser Moleküle. Im Gegensatz dazu zeigte sich bei den Stabilitäten der BH<sub>3</sub>-Komplexe ein deutlicher Unterschied zwischen den Substituenten an den Stickstoff-Atomen. Dies zeigt, dass die Komplexstabilitäten nicht nur von den Donor-Eigenschaften der Lewis-Basen, sondern auch von deren sterischem Anspruch abhängen, der sich für unterschiedliche Lewis-Säuren unterschiedlich auswirkt. Diese Einflüsse auf die Addukt-Stabilitäten müssen daher bei der Beurteilung des Carbon-Charakters eines Moleküls immer mit berücksichtigt werden.

Verglichen mit den Carbodiphosphanen binden die Carbodiamine AuCl-Moleküle noch stärker, wie auch die Dissoziationsenergien der BH<sub>3</sub>-Komplexe der Carbodiamine größer sind, als diejenigen der Carbodiphosphorane. Bedingt durch die schlechtere Stabilisierung und damit bessere Verfügbarkeit der freien Elektronenpaare, sind die Addukte der Carbodiamine mit allen untersuchten Lewis-Säuren stabiler als die entsprechenden Addukte der Carbodiphosphorane.

**[1,2]-Umlagerungen der Carbodiamine und der Carbodiphosphorane**

Da die Carbodiamine und die Carbodiphosphorane formale  $R_3E \rightarrow C \leftarrow ER_3$ -Verbindungen sind, sofern E ein Element der 15. Gruppe ist, die sich jedoch in ihren Stabilitäten gegenüber der Dissoziation in ein Kohlenstoff-Atom und in zwei  $ER_3$ -Fragmente sehr unterscheiden, sollen in diesem Abschnitt die Isomere beider Verbindungen, die durch eine [1,2]-Umlagerung entstehen können, am Beispiel der H-substituierten Moleküle untersucht werden. Die Reaktionsgleichungen dieser Umlagerungen sind in der Abbildung 5.25 schematisch gezeigt.

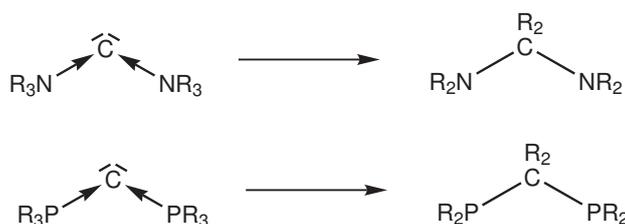


Abbildung 5.25: [1,2]-Umlagerungen des Carbodiamins (oben) und des Carbodiphosphorans (unten)

In den Abbildungen 5.26 und 5.27 sind mögliche Reaktionspfade der [1,2]-Umlagerungen des Carbodiphosphorans und des Carbodiamins gezeigt.

Die freien Reaktionsenthalpien dieser Reaktionen auf SCS-MP2/TZVPP//BP86/SVP-Niveau sowie die Reaktionsenergien der Einzelpunktrechnungen auf BP86/TZVPP und MP2/TZVPP-Niveau sind in der Tabelle 5.16 gezeigt.

Zum Einen erklären die hohen Aktivierungsenergien der [1,2]-Umlagerungen des Carbodiphosphorans, warum die Carbodiphosphorane synthetisch zugänglich sind obwohl die Umlagerung zum Diphosphinomethan zu einem etwa 70 kcal/mol stabileren Reaktionsprodukt führt. Zum Anderen zeigen die Unterschiede zwischen den Carbodiphosphoranen und den Carbodiaminen deutlich den Einfluss des Donoratoms auf die Eigenschaften des Carbons. Während im Intermediat der Umlagerung des Carbodiphosphorans die eine P-C-Donor-Akzeptor-Bindung erhalten bleibt, ist der  $NH_3$ -Ligand nicht in der Lage das Kohlenstoff-Atom weiterhin zu stabilisieren. Stattdessen wird das  $NH_3$ -Molekül über eine Wasserstoff-Brücke gebunden.

Zudem ist die Umlagerung des Carbodiamins deutlich stärker exotherm und die Barrieren sind mit 13,0 und 28,7 /kcal/mol deutlich geringer im Vergleich zu der entsprechenden Reaktion des Carbodiphosphorans.

In Ergänzung zu den beiden gezeigten Mechanismen sind die nullpunktschwingungskorrigierten Reaktionsenergien und die freien Reaktionsenthalpien ausgewählter Carbodiphosphorane und Carbodiamine in der Tabelle 5.17 gezeigt.

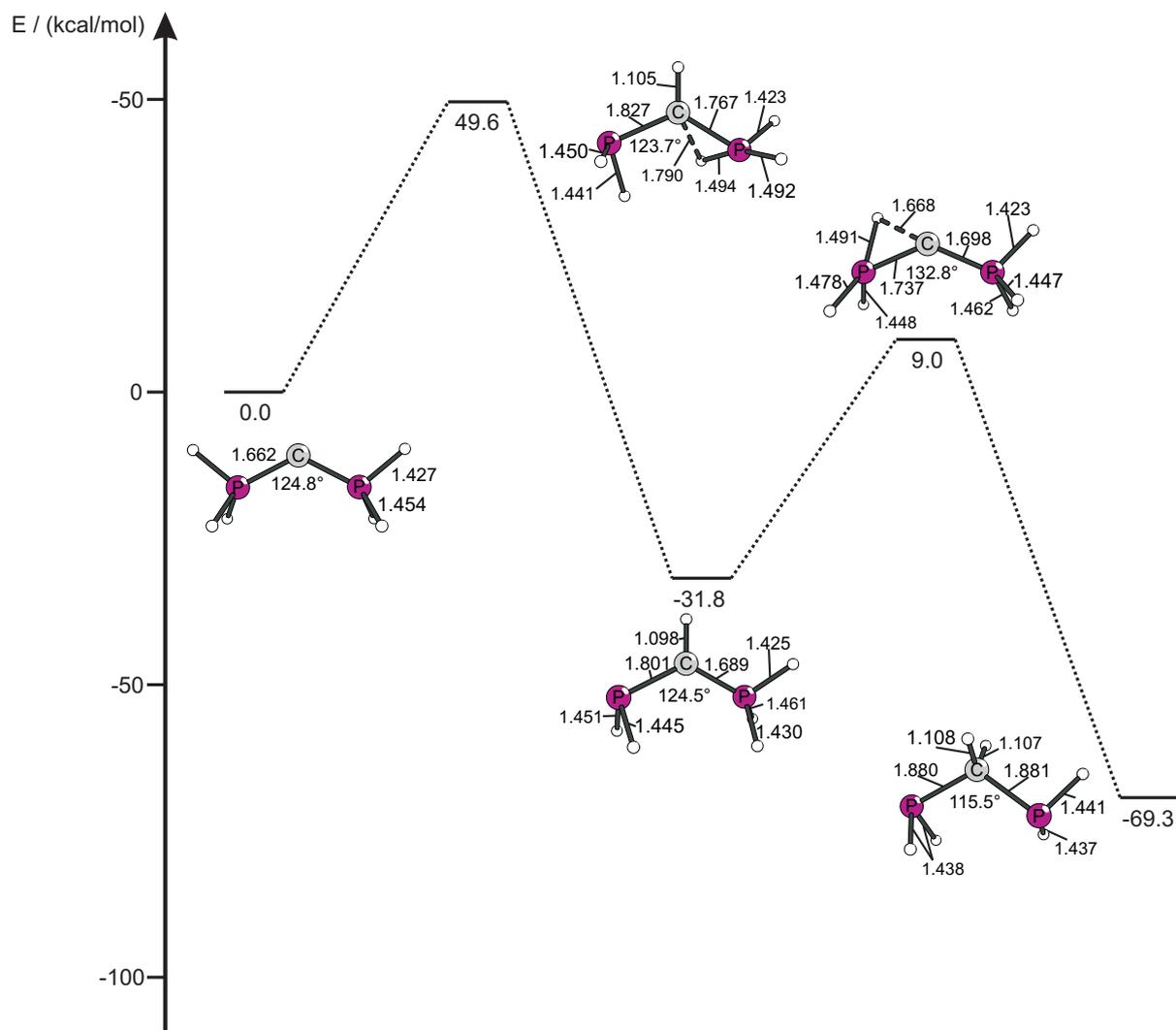


Abbildung 5.26: [1,2]-Umlagerung des Carbodiphosphorans  $\text{H}_3\text{P-C-PH}_3$ . Die angegebenen Energien, die die Nullpunktschwingungskorrektur enthalten, wurden auf SCS-MP2/TZVPP//BP86/SVP-Niveau berechnet. Ausgewählte Bindungslängen sind in Å angegeben, Winkel sind jeweils in ° angegeben.

Die Änderung der Substituenten am Phosphor- bzw. am Stickstoff-Atom führt in der Reihenfolge  $\text{H} > \text{Me} > \text{Ph}$  zu einer Abnahme der bei der Umlagerung frei werdenden Energie, wenn auch die Umlagerung des Hexaphenylcarbodiamins nicht untersucht werden konnte, da für dieses Molekül kein Minimum gefunden wurde. Damit geht dieser Trend mit den Stabilitäten der Carbone bezüglich der Dissoziation in ein Kohlenstoff-Atom und in die beiden Liganden einher, da sich die Substituenten R mehr auf die Stabilität der Carbone als auf die Stabilität der Umlagerungsprodukte auswirken.

Zusammenfassend gesagt gibt die mechanistische Untersuchung den Unterschied zwischen Carbodiphosphoranen und Carbodiaminen bezüglich ihrer Stabilität wieder. Es ist dem-

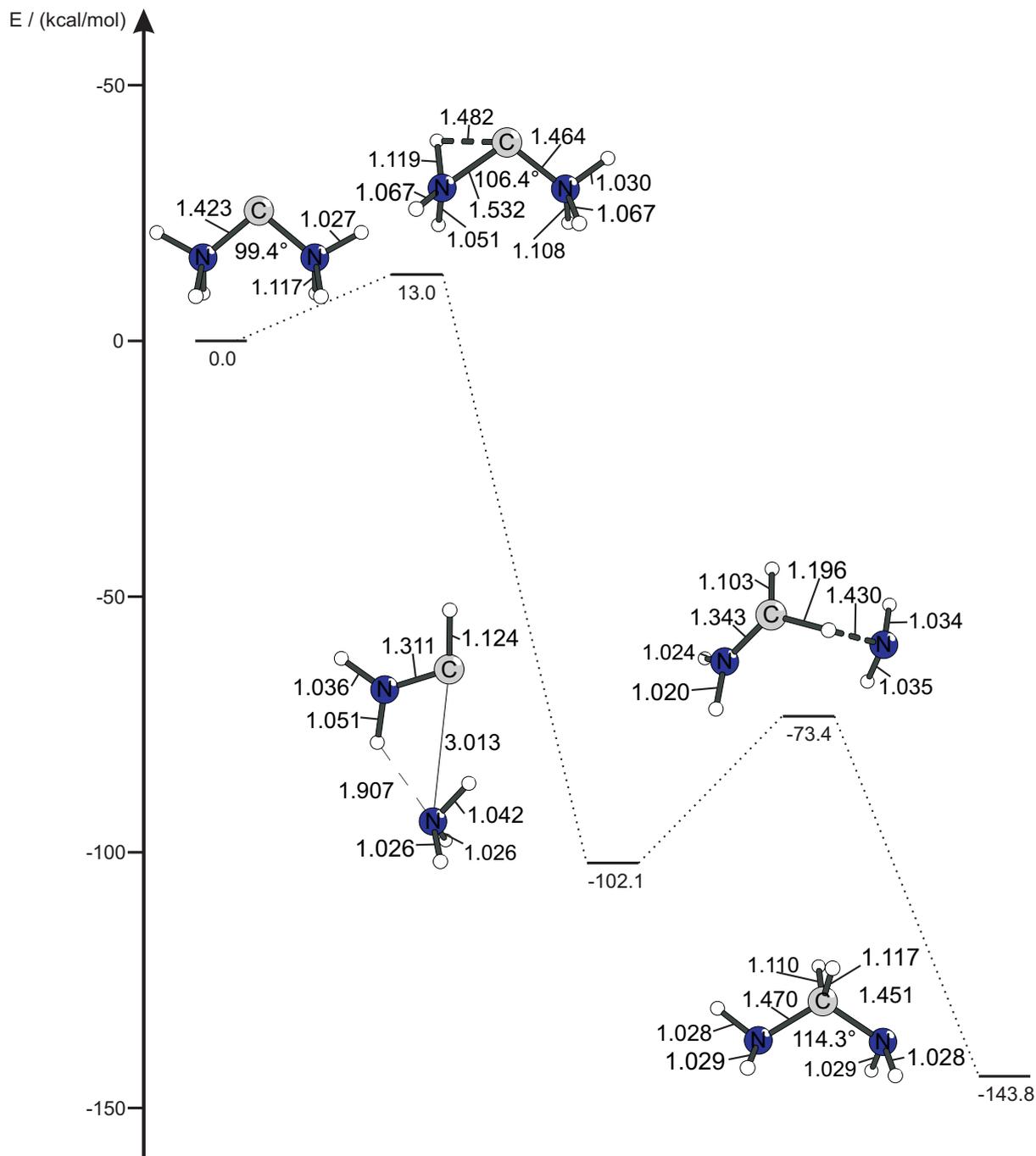


Abbildung 5.27: [1,2]-Umlagerung des Carbodiamins  $\text{H}_3\text{N}-\text{C}=\text{NH}_3$ . Die angegebenen Energien, die die Nullpunktschwingungskorrektur enthalten, wurden auf SCS-MP2/TZVPP//BP86/SVP-Niveau berechnet. Ausgewählte Bindungslängen sind in Å angegeben, Winkel sind jeweils in  $^\circ$  angegeben.

nach verständlich warum experimentell keine Carbodiamine synthetisiert werden konnten, obwohl die Carbodiphosphorane schon seit langem bekannt sind. Gleichzeitig schließt die

Tabelle 5.16: Mechanismen der 1,2-Umlagerung des Carbodiphosphorans und des Carbodiamins: Nullpunktschwingungskorrigierte Energien und freie Enthalpien der [1,2]-Umlagerungen des Carbodiphosphorans  $\text{H}_3\text{P-C-PH}_3$  und des Carbodiamins  $\text{H}_3\text{N-C-NH}_3$  für Einzelpunktrechnungen auf unterschiedlichen theoretischen Niveaus: BP86/TZVPP, MP2/TZVPP und SCS-MP2/TZVPP. Die Geometrien wurden auf BP86/SVP-Niveau optimiert. Alle Energien sind in kcal/mol angegeben.

Molekül	BP86		MP2		SCS-MP2	
	$E_o$	$\Delta G$	$E_o$	$\Delta G$	$E_o$	$\Delta G$
$\text{H}_3\text{P-C-PH}_3$	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
TS1	39,8	47,6	49,7	39,7	47,5	49,6
Intermediat	-31,0	-31,0	-31,8	-31,0	-31,0	-31,8
TS2	2,0	7,6	8,8	2,2	7,8	9,0
$\text{H}_2\text{C(PH}_2)_2$	-66,8	-67,7	-69,3	-66,8	-67,7	-69,3
$\text{H}_3\text{N-C-NH}_3$	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
TS1	16,1	14,7	14,2	15,2	13,7	13,2
$\text{NH}_3 + \text{HC-NH}_2$	-81,3	-92,4	-98,7	-89,6	-100,8	-107,0
Intermediat	-89,4	-101,6	-106,4	-86,1	-98,3	-103,0
TS2	-70,5	-72,9	-75,1	-69,2	-71,7	-73,9
$\text{H}_2\text{C(NH}_2)_2$	-130,4	-147,2	-150,6	-123,7	-140,4	-143,8

geringe Stabilität der Carbodiamine jedoch nicht deren theoretische Untersuchung aus, die zu dem Ergebnis führt, dass es sich auch bei den leichteren Homologen der Carbodiphosphorane um Carbone handelt.

Tabelle 5.17: [1,2]-Umlagerungen der Carbodiphosphorane und der Carbodiamine: Nullpunktschwingungskorrigierte Energien und freie Reaktionsenthalpien der [1,2]-Umlagerung der Carbodiphosphorane  $R_3P-C-PR_3$  und der Carbodiamine  $R_3N-C-NR_3$  ( $R = H, Me, Ph$ ) für Einzelpunktrechnungen auf unterschiedlichen theoretischen Niveaus: BP86/TZVPP, MP2/TZVPP und SCS-MP2/TZVPP. Die Geometrien wurden auf BP86/SVP-Niveau optimiert. Alle Energien sind in kcal/mol relativ zu dem entsprechenden Carbon angegeben.

Molekül	BP86		MP2		SCS-MP2	
	$\Delta E_o$	$\Delta G$	$\Delta E_o$	$\Delta G$	$\Delta E_o$	$\Delta G$
$H_2C(PH_2)_2$	-66,8	-67,7	-69,3	-66,8	-67,7	-69,3
$Me_2C(PMe_2)_2$	-24,7	-27,8	-29,4	-23,3	-26,4	-28,1
$Ph_2C(PPh_2)_2$	-16,4	-28,5	-27,4	-14,6	-26,7	-25,6
$H_2C(NH_2)_2$	-123,7	-140,4	-143,8	-123,7	-140,4	-143,8
$Me_2C(NMe_2)_2$	-132,6	-136,7	-137,7	-132,7	-136,8	-137,8

### 5.2.3 Carbodisulfane

In Ergänzung zu den Untersuchungen an den zuvor untersuchten Molekülen, soll auch die Möglichkeit der Stabilisierung von Kohlenstoff-Atomen durch  $\sigma$ -Donor-Liganden, deren Donor-Atom ein Schwefel-Atom ist, analysiert werden. Die dazu ausgewählten Carbodisulfane und das Carbodisulfimin sind in der Abbildung 5.28 gezeigt.

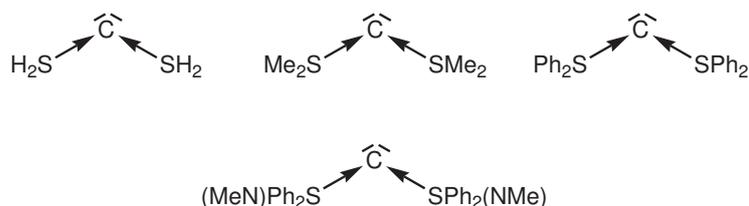


Abbildung 5.28: Lewis-Strukturen der Carbodisulfane und des Carbodisulfimins

### Strukturen und Energien

Die Abbildung 5.29 zeigt die auf BP86/SVP-Niveau optimierten Strukturen der drei Carbodisulfane des Carbodisulfimins.

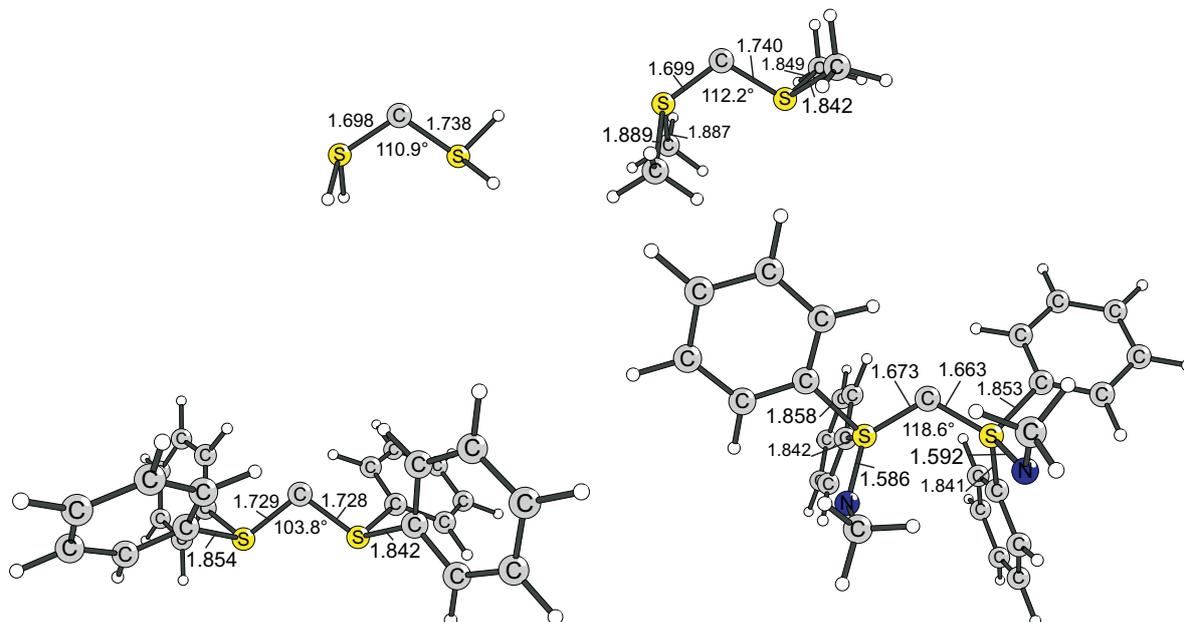


Abbildung 5.29: Strukturen der Carbodisulfane und des Carbodisulfimins:  $\text{H}_2\text{S}\rightarrow\text{C}\leftarrow\text{SH}_2$  (links oben),  $\text{Me}_2\text{S}\rightarrow\text{C}\leftarrow\text{SMe}_2$  (links oben),  $\text{Ph}_2\text{S}\rightarrow\text{C}\leftarrow\text{SPh}_2$  (unten links),  $(\text{MeN})\text{Ph}_2\text{S}\rightarrow\text{C}\leftarrow\text{SPh}_2(\text{NMe})$  (rechts unten). Ausgewählte Bindungslängen sind in Å angegeben, Winkel sind jeweils in ° angegeben.

Bedingt durch die unterschiedliche Orientierung der beiden  $\text{SR}_2$ -Liganden unterscheiden sich die C-S-Bindungslängen für die Carbodisulfane mit Wasserstoff- und Methyl-

Substituenten am Schwefel-Atom, hingegen beim phenylsubstituierten Carbodisulfan sind beide C-S-Bindungen sozusagen gleich lang. Verglichen mit den Carbodisulfanen sind die C-S-Bindungen des Carbodisulfimins um 1,663 und 1,673 Å etwas kürzer; doch auch die C-S-Bindungen der Carbodisulfane sind kürzer im Vergleich zu den C-S-Einfachbindungen im Dimethyl- und im Diphenylsulfid von 1,882 und 1,791 Å. Aufgrund der Bindungslängen ließe sich demnach auf einen gewissen Doppelbindungscharakter der C-S-Bindungen schließen. Die Tatsache, dass die C-D-Bindungen der Carbone jedoch wie am Beispiel der Carbodiphosphorane, der Carbodicarbene und der Carbodiamine gezeigt relativ kurz sind um im Bereich der jeweiligen C-D-Doppelbindungen liegen können, widerlegt diese Argumentationsweise. Eine weitere Gemeinsamkeit mit anderen Carbonen besteht in der Abwinkelung der S-C-S-Einheit von 103,8° bis 118,6°.

Um einen Vergleich zur Stabilität dieser Verbindungen bezüglich der Dissoziationen in ein Kohlenstoff-Atom im  $^3P$ -Grundzustand und die beiden Liganden (jeweils auch in deren elektronischen Grundzuständen) zu ermöglichen, sind die entsprechenden Dissoziationsenergien in der Tabelle 5.18 gezeigt.

Tabelle 5.18: Dissoziationsenergien ( $D_e$ ) und freie Reaktionsenthalpien ( $\Delta G$ ) ausgewählter Carbodisulfane und des Carbodisulfimins:  $R_2S-C-SR_2 \rightarrow C(^3P) + 2 SR_2$  bzw.  $(MeN)Ph_2S-C-SPh_2(NMe) \rightarrow C(^3P) + 2 SPh_2(NMe)$  für Einzelpunktrechnungen auf unterschiedlichen theoretischen Niveaus: BP86/TZVPP, MP2/TZVPP und SCS-MP2/TZVPP. Die Geometrien wurden auf BP86/SVP-Niveau optimiert. Alle Energien sind in kcal/mol angegeben.

Molekül	BP86		MP2		SCS-MP2	
	$D_e$	$\Delta G$	$D_e$	$\Delta G$	$D_e$	$\Delta G$
H <sub>2</sub> S-C-SH <sub>2</sub>	56,3	34,0	40,7	18,4	32,5	10,2
Me <sub>2</sub> S-C-SMe <sub>2</sub>	79,7	56,6	76,3	53,1	65,6	42,4
Ph <sub>2</sub> S-C-SPh <sub>2</sub>	73,1	49,0	79,2	55,1	66,8	42,7
(MeN)Ph <sub>2</sub> S-C-SPh <sub>2</sub> (NMe)	89,5	62,1	109,5	82,1	94,0	66,5

Die Dissoziationsenergien zeigen, dass die ausgewählten Liganden, die über ein Schwefel-Donor-Atom verfügen, stabile Carbone liefern, wenn auch deutlich weniger stabil als die Carbodiphosphorane. ebenso wie bei den Carbodiphosphoranen ist aber auch eine Zunahme der Dissoziationsenergien von R = H über R = Me zu R = Ph zu verzeichnen.

Das Carbodisulfimin ist im Vergleich zum Tetraphenylcarbodisulfan deutlich stabiler. Dies könnte mit dem Fehlen eines zusätzlichen freien Elektronenpaares am Schwefel-Atom zu begründen sein, das bei den Carbodisulfanen kaum stabilisiert ist.

## Bindungsanalyse

Obwohl die Strukturen der vier Verbindungen deren Carbon-Charakter nahelegen, muss die Bindungsanalyse Aufschluss über die Bindungssituation in diesen Molekülen liefern. Dazu werden zum Einen die in der Abbildung 5.30 gezeigten Orbitale HOMO und HOMO-1 auf deren Interpretierbarkeit als freie Elektronenpaare untersucht und zum Anderen die Ergebnisse der NBO-Analysen herangezogen.

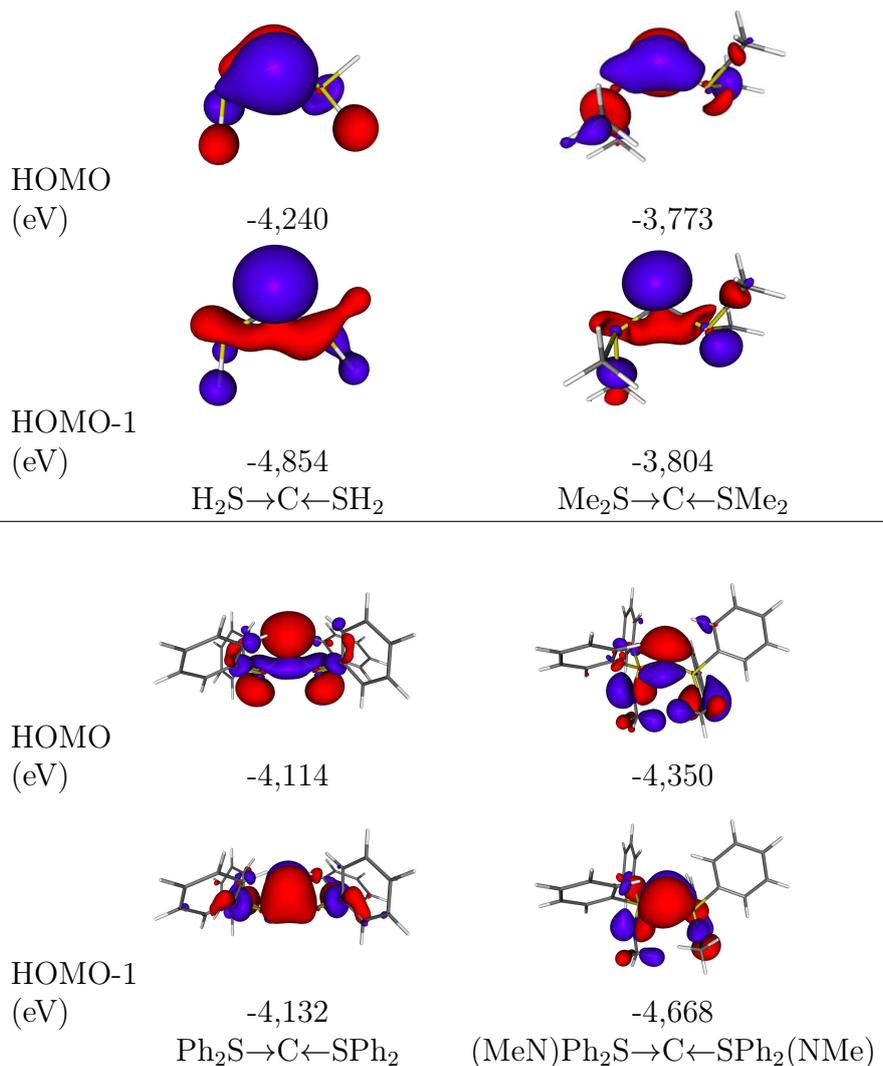


Abbildung 5.30: Grenzorbitale HOMO und HOMO-1 der Carbodisulfane und des Carbodisulfimins: Die Orbitalenergien (BP86/SVP) sind in eV angegeben.

Ebenso wie die Orbitale HOMO und HOMO-1 der Carbodiphosphorane können die gezeigten Orbitale der Carbodisulfane und des Carbodisulfimins als freie Elektronenpaare am Kohlenstoff-Atom interpretiert werden. Ein Unterschied ist jedoch zu bemerken: So ist das HOMO der beiden Carbodisulfane mit Wasserstoff- und Methyl-Substituenten am Schwefel-Atom das freie  $\pi$ -Elektronenpaar, wie zuvor bei den Carbodiphosphoranen, dem

Carbodicarben und den Carbodiaminen; das HOMO des dritten Carbodisulfans und des Carbodisulfimins entspricht jedoch einem freien  $\sigma$ -Elektronenpaar. Da die beiden Orbitale sich in ihren Eigenwerten kaum unterscheiden, stellen diese Differenzen keine signifikanten Unterschiede dar.

Neben den Kohn-Sham-Orbitalen sollen die Ergebnisse der NBO-Analysen, die in der Tabelle 5.19 gezeigt sind, Gewissheit über die Richtigkeit der bisherigen Interpretation dieser Moleküle als Carbone bringen.

Tabelle 5.19: Ergebnisse der NBO-Analysen der Carbodisulfane und des Carbodisulfimins auf BP86/TZVPP//BP86/SVP-Niveau. Die Partialladungen der donorstabilisierten C-Atome  $q_C$  und der daran gebundenen Donoratome  $q_D$  sind in  $e$  angegeben.

Molekül	$q_C$	$q_D$	EP $_{\sigma}$		EP $_{\pi}$ bes. <sup>[a]</sup>	Restdichte <sup>[b]</sup>		Lewis Std.
			bes. <sup>[a]</sup>	$s^{[d]}$		CHOOSE <sup>[c]</sup>	Std.	
C(SH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	-0,93	0,33 / 0,38	1,81	55,5%	1,40		2,3%	
C(SMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	-1,05	0,75 / 0,78	1,84	62,1%	1,43		1,4%	
C(SPh <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	-1,05	0,79	1,50	45,2%	1,40	3,2%	3,1%	
C{SPh <sub>2</sub> (NMe)} <sub>2</sub> -1,16		1,56	1,62	16,8%	1,46	3,3%	3,2%	

<sup>a</sup> Besetzungszahl des natürlichen Bindungsorbitals, das eines der freien Elektronenpaare am betrachteten Kohlenstoff-Atom repräsentiert

<sup>b</sup> Anteil der Elektronendichte in antibindenden NBOs.

<sup>c</sup> Restdichte, die sich bei der Forcierung einer Lewis-Struktur mit zwei freien Elektronenpaaren am betrachteten Kohlenstoff-Atom ergibt

<sup>d</sup> Anteil von  $s$ -Atomorbitalen am jeweiligen NBO

<sup>e</sup> Kürzel der unter Verwendung von Standardkriterien berechneten Lewis-Struktur: Cumulen-Struktur , Struktur mit einem freien Elektronenpaar, einer Einfach- und einer Doppelbindung am C(0)-Atom , Struktur mit einer 3-Zentren-Bindung am betrachteten Kohlenstoff-Atom , Struktur mit einer Einfach- und einer Dreifach-Bindung am betrachteten Kohlenstoff-Atom und Struktur mit zwei freien Elektronenpaaren am C(0)-Atom

Die atomaren Partialladungen der Kohlenstoff(0)-Atome sind mit etwa  $-1 e$  ebenso wie die der Carbodiphosphorane negativ, der Absolutwert der negativen Ladung ist jedoch etwas geringer als bei den Carbodiphosphoranen, aber ca. doppelt so groß wie bei der Carbodiaminen und dem untersuchten Carbodicarben. Die an die Kohlenstoff(0)-Atome gebundenen Schwefel-Atome der Carbodisulfane sind ausnahmslos positiv geladen, jedoch nicht so stark wie die Phosphor-Atome der Carbodiphosphorane. Die Schwefel-Atome des Carbodisulfimins trägt jedoch durch die zusätzliche NMe-Gruppe eine fast doppelt so große positive Partialladung wie das Teträphenylcarbodisulfan. Dass es sich dabei um einen Einfluss der NMe-Gruppe handelt wird aus den Partialladungen der Schwefel-Atome der freien Liganden ersichtlich, die 0,31 im Sulfan und 1,02  $e$  im Sulfimin betragen.

Die größeren Differenzen zwischen Wasserstoff- zu Methyl- und Phenyl-Substituenten äh-

nein denen der unterschiedlichen Substituenten der Carbodiphosphorane.

Die NBO-Analysen, für die keine Lewis-Struktur erzwungen wurde, liefern für die Carbodisulfane  $\text{H}_2\text{S}-\text{C}-\text{SH}_2$  und  $\text{Me}_2\text{S}-\text{C}-\text{SMe}_2$  zwei freie Elektronenpaare am Kohlenstoff(0)-Atom, für das phenylsubstituierte Carbodisulfan und das Carbodisulfimin resultieren Lewis-Strukturen mit einem freien Elektronenpaar am Kohlenstoff-Atom und einer Doppel- und einer Einfach-Bindung zu den beiden Schwefel-Atomen. Doch auch die erzwungenen Lewis-Strukturen mit zwei freien Elektronenpaaren am Kohlenstoff-Atom weisen nur eine geringfügig höhere Restdichte auf und belegen damit, dass es sich auch bei diesen Molekülen um Carbone handelt.

Die Besetzungszahlen der Orbitale der freien  $\sigma$ -Elektronenpaare sind mit 1,50 für das Tetraphenylcarbodisulfan zwar relativ hoch, jedoch geringer als für die beiden anderen Carbodisulfane, deren entsprechende Orbitale mit über 1,8 Elektronen besetzt sind. Für alle Carbodisulfane gilt, dass der  $s$ -Anteil dieser Orbitale mit über 45% relativ hoch ist.

Im Gegensatz zu den Orbitalen der freien  $\sigma$ -Elektronenpaare, unterscheiden sich die Besetzungszahlen der Orbitale der freien  $\pi$ -Elektronenpaare mit Werten von ca. 1,4 kaum.

Für das Carbodisulfimin stehen, wie in der Abbildung 1.9 auf Seite 8 gezeigt, nicht nur mehrere Möglichkeiten zur Beschreibung der C-S-Bindungen sondern auch der S-N-Bindungen zur Wahl. Wird keine Lewis-Struktur vorgegeben, liefert die NBO-Analyse für das Carbodisulfimin ein freies Elektronenpaar am Kohlenstoff(0)-Atom, eine C-S-Einfach- und eine C-S-Doppelbindung; beide S-N-Bindungen werden als Einfachbindungen formuliert und die Stickstoff-Atome tragen je zwei freie Elektronenpaare. Es bestünde jedoch auch die Möglichkeit die S-N-Bindungen als Doppelbindungen zu formulieren. Für die erzwungene Lewis-Struktur mit zwei freien Elektronenpaaren am Kohlenstoff(0)-Atom wurden beide Möglichkeiten in Betracht gezogen, die Lewis-Struktur mit den S-N-Einfachbindungen ist jedoch die günstigere und wird deshalb in der Tabelle 5.19 verwendet. Die Restdichte der Lewis-Struktur mit zwei freien Elektronenpaaren am Kohlenstoff(0)-Atom und S-N-Doppelbindungen weist jedoch mit 3,5% auch nur eine etwas größere Restdichte auf. Anhand der recht ähnlichen Restdichte wird ersichtlich, dass mehrere Lewis-Strukturen für dieses Molekül von Bedeutung sind.

Im Vergleich zum Tetraphenylcarbodisulfan weist das Carbodisulfimin bei kleinerem  $s$ -Anteil am Orbital, das dem freien  $\sigma$ -Elektronenpaar entspricht, eine höhere Besetzungszahl auf. Auch das  $\pi$ -Orbital hat eine geringfügig größere Besetzungszahl. Somit ist die Beschreibung als Carbon aus Sicht der NBO-Analyse besonders bedeutsam.

Insgesamt gesehen konnte die Bindungsanalyse der Carbodisulfane und des Carbodisulfimins die Annahme, dass es sich bei diesen Molekülen um Carbone handelt, bestätigen.

## Einfach und zweifach protonierte Carbodisulfane und Carbodisulfimine

Da sich die ersten und in besonderem Maße die zweiten Protonenaffinitäten als zuverlässiger Indikator für den Kohlenstoff(0)-Charakter einer Verbindung herausgestellt haben, sind die mit DFT- und *ab initio*-Methoden berechneten, ersten und zweiten Protonenaffinitäten in der Tabelle 5.20 gezeigt. Die zugehörigen auf BP86/SVP-Niveau optimierten Strukturen sind in der Abbildung 5.31 gezeigt.

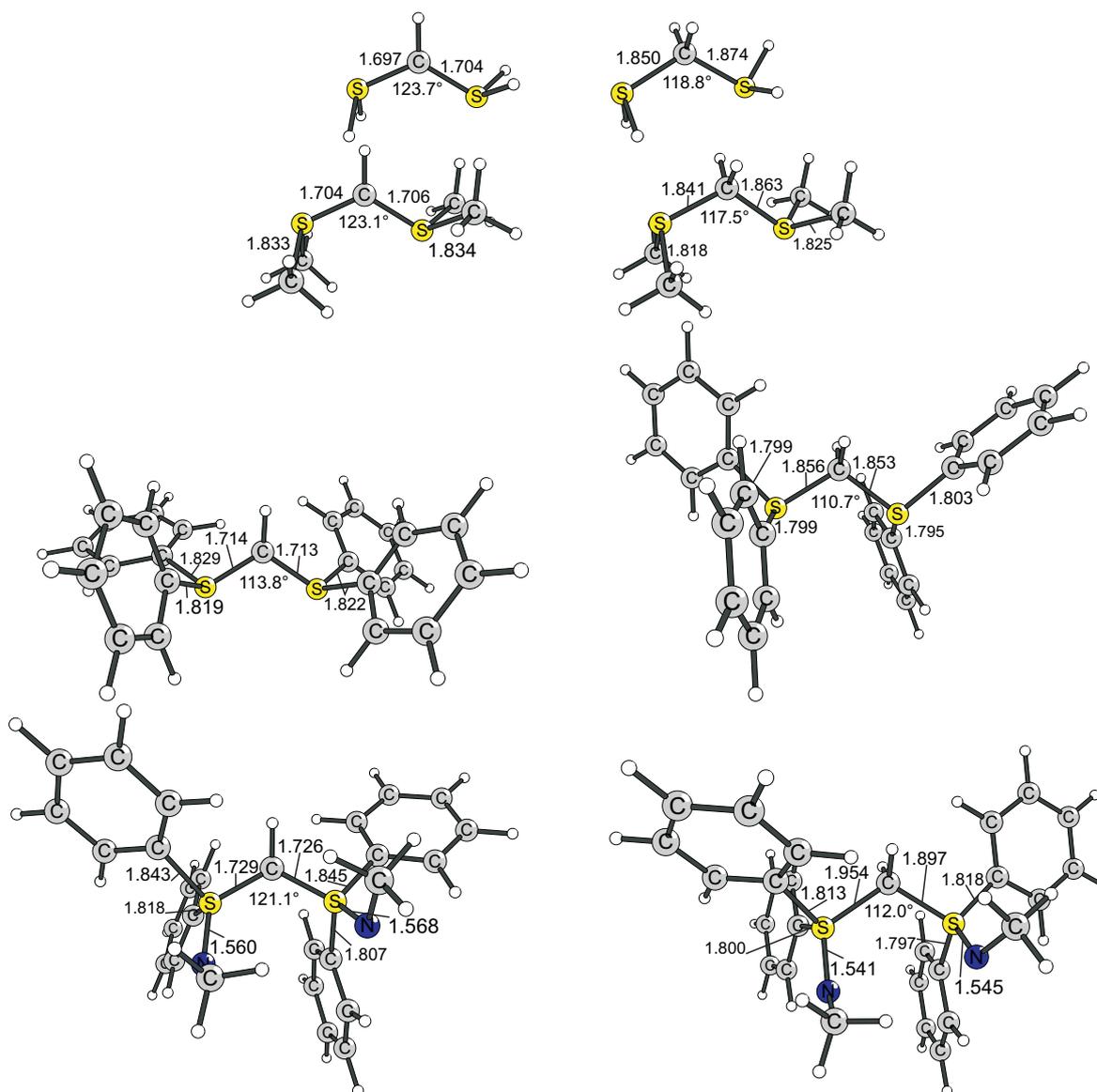


Abbildung 5.31: Strukturen der einfach (links) und zweifach protonierten (rechts) Carbodisulfane und des Carbodisulfimins (unten): H<sub>2</sub>S-C-SH<sub>2</sub>, Me<sub>3</sub>S-C-SMe<sub>2</sub>, Ph<sub>2</sub>S-C-SPh<sub>2</sub>, (MeN)Ph<sub>2</sub>S-C-SPh<sub>2</sub>(NMe) (von oben nach unten). Ausgewählte Bindungslängen sind in Å angegeben, Winkel sind jeweils in ° angegeben.

Durch die sukzessive Protonierung nimmt der S-C-S-Winkel vom Carbodisulfan zum einfach protonierten Molekül zu, dann aber zum zweifach protonierten Carbon wieder ab. Gleiches gilt für das Carbodisulfimin. Für die Änderung der C-S-Bindungslängen ist jedoch kein einheitliches Verhalten festzustellen; so nimmt dieser Abstand für  $R_2S-C-SR_2$  für  $R=H$  und  $Me$  bei der ersten Protonierung ab, für eine der beiden C-S-Bindungen im methylsubstituierten Carbodisulfan jedoch leicht zu. Bei den beiden anderen Molekülen ist die erwartete Zunahme der Bindungslänge sowohl bei der ersten als auch bei der zweiten Protonierung zu beobachten.

Der größte Unterschied zu den zuvor untersuchten Molekülen liegt bei den drei Carbodisulfanen sicherlich in dem Vorhandensein eines zusätzlichen freien Elektronenpaares am Schwefel-Atom. Dieses freie Elektronenpaar kann potentiell durch negative Hyperkonjugation stabilisiert werden. Für das methyl- und das phenylsubstituierte Carbodisulfan ist eine solche Stabilisierung durch das Vorhandensein der antibindenden Orbitale der C-H- bzw. C-C-Bindungen möglich. Der  $H_2S$ -Ligand bietet diese Möglichkeit jedoch nicht. Im protonierten Carbodisulfan besteht jedoch die Möglichkeit der negativen Hyperkonjugation in die  $\sigma^*(C-H)$ -Bindung, die für das nicht protonierte Molekül fehlt. Die Verkürzung der C-S-Bindung in diesem Fall könnte auf eine solche Wechselwirkung zurückgeführt werden.

Zur Beleuchtung der Reaktivitäten der Carbodisulfane und des Carbodisulfimins werden stellvertretend für die Basizität dieser Moleküle die ersten und zweiten Protonenaffinitäten, die in der Tabelle 5.20 zusammengestellt sind, untersucht.

Tabelle 5.20: Erste und zweite Protonenaffinitäten ( $\Delta H_R$ ) der Carbodisulfane und des Carbodisulfimins. Alle Energien sind in kcal/mol angegeben.

Molekül	M + H <sup>+</sup> → M-H <sup>+</sup>			M-H <sup>+</sup> + H <sup>+</sup> → M-(H <sup>+</sup> ) <sub>2</sub>		
	BP86	MP2	SCS-MP2	BP86	MP2	SCS-MP2
H <sub>2</sub> S-C-SH <sub>2</sub>	257,3	264,9	268,6	104,8	108,1	111,8
Me <sub>2</sub> S-C-SMe <sub>2</sub>	278,3	280,7	284,9	139,8	139,5	143,4
Ph <sub>2</sub> S-C-SPh <sub>2</sub>	281,6	279,8	285,0	174,8	172,1	176,4
(MeN)Ph <sub>2</sub> S-C-SPh <sub>2</sub> (NMe)	266,5	265,4	269,7	174,1	168,5	172,7

Sowohl die ersten als auch die zweiten Protonenaffinitäten der Carbodisulfane unterscheiden sich kaum von denen der Carbodiphosphoranen; der Trend steigender Affinitäten mit größer werdenden Substituenten in den Liganden setzt sich auch für die Carbodisulfane fort.

Die zusätzliche NMe-Gruppe des Carbodisulfimins führt zwar zu einer Verringerung der ersten Protonenaffinität von ca. 15 kcal/mol, die zweiten Protonenaffinitäten unterscheiden sich jedoch nur um weniger als 4 kcal/mol. Bezüglich der Protonenaffinitäten und

damit der Verfügbarkeit der beiden freien Elektronenpaare unterscheiden sich das Carbodisulfimin und das Carbodisulfan nicht merklich voneinander.

### 5.2.4 Carbone mit unterschiedlichen Donorliganden

Nachdem sowohl Phosphane als auch Sulfane sich als geeignete Liganden zur Stabilisierung von Kohlenstoff-Atomen erwiesen haben, stellt sich die Frage nach den Eigenschaften der Carbone mit einem Phosphan- und einem Sulfan-Liganden. Die Lewis-Strukturen der ausgewählten Moleküle sowie die Lewis-Strukturen der zugehörigen Carbodiphosphorane und Carbodisulfane, die als Vergleichsmoleküle dienen, sind in der Abbildung 5.32 gezeigt.

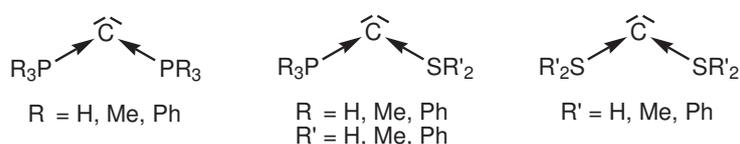


Abbildung 5.32: Lewis-Strukturen der Carbone mit unterschiedlichen  $\sigma$ -Donor-Liganden

### Strukturen und Energien

In der Abbildung 5.33 sind die Strukturen der neun untersuchten Carbone mit einem Phosphan und einem Sulfan-Liganden gezeigt. Als Substituenten am Phosphor- bzw. Schwefel-Atom wurden Wasserstoff, Methyl- und Phenyl-Gruppen ausgewählt.

Die Strukturen der Carbophosphoransulfane zeigen deutlich deren Gemeinsamkeiten mit den Carbodiphosphoranen und den Carbodisulfanen. Mit Ausnahme des  $\text{Me}_3\text{P-C-SH}_2$ -Moleküls nimmt der P-C-S-Winkel in der Reihenfolge der Substituenten  $\text{H} < \text{Me} < \text{Ph}$  zu. Auch die Orientierungen der Substituenten am Schwefel-Atom stimmen mit den Orientierungen in den Carbodisulfanen qualitativ überein.

Da die Strukturen der Moleküle die zu erwartenden Gemeinsamkeiten mit Carbodiphosphoranen und Carbodisulfanen zeigen, stellt sich die Frage nach den Auswirkungen der Verwendung unterschiedlicher Liganden auf die Dissoziationsenergien, die in der Tabelle 5.21 gezeigt sind.

Gemeinsam ist allen Molekülen die Stabilität bezüglich der Dissoziation in ein Kohlenstoff-Atom im  $^3P$ -Grundzustand, das Phosphan und das Sulfan. Die Stabilität dieser Carbone nimmt sowohl für die Phosphane als auch die Sulfane in der Reihenfolge der Substituenten  $\text{H} < \text{Me} < \text{Ph}$ , wie schon zuvor für Carbodiphosphorane und Carbodisulfane beschrieben, zu.

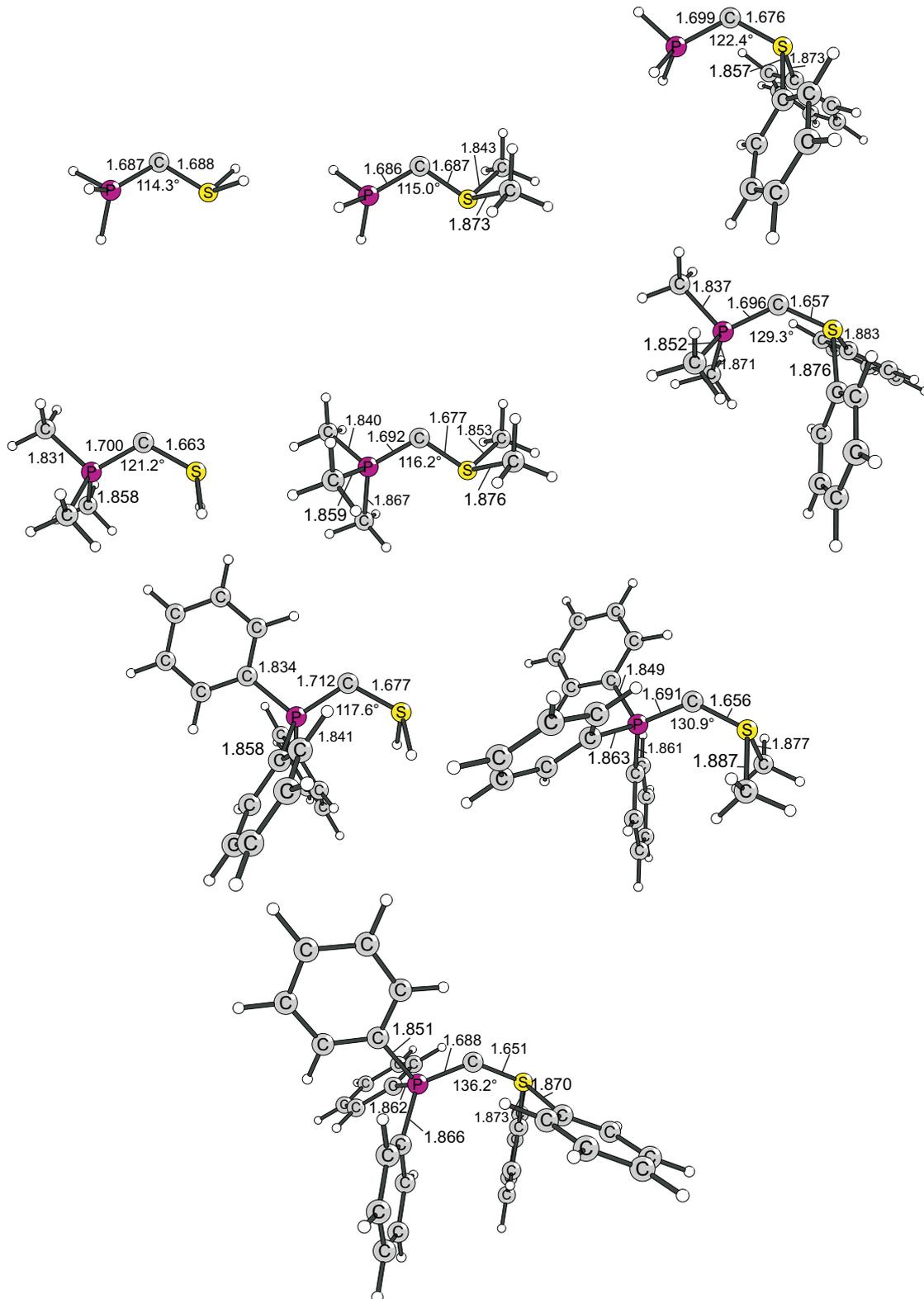


Abbildung 5.33: Strukturen der Carbene mit unterschiedlichen Liganden. Ausgewählte Bindungslängen sind in Å angegeben, Winkel sind jeweils in ° angegeben.

Tabelle 5.21: Dissoziationsenergien ( $D_e$ ) und freie Reaktionsenthalpien ( $\Delta G$ ) der Carbone mit unterschiedlichen Liganden:  $R_3P-C-SR_2 \rightarrow C(^3P) + PR_3 + SR_2$  für Einzelpunktrechnungen auf unterschiedlichen theoretischen Niveaus: BP86/TZVPP, MP2/TZVPP und SCS-MP2/TZVPP. Die Geometrien wurden auf BP86/SVP-Niveau optimiert. Alle Energien sind in kcal/mol angegeben.

Molekül	BP86		MP2		SCS-MP2	
	$D_e$	$\Delta G$	$D_e$	$\Delta G$	$D_e$	$\Delta G$
H <sub>3</sub> P-C-SH <sub>2</sub>	79,2	55,3	71,6	47,7	63,4	39,6
H <sub>3</sub> P-C-SMe <sub>2</sub>	93,5	69,2	91,7	67,4	82,3	58,1
H <sub>3</sub> P-C-SPh <sub>2</sub>	86,7	62,3	88,2	63,8	77,8	53,5
Me <sub>3</sub> P-C-SH <sub>2</sub>	94,7	71,6	90,6	67,5	80,9	57,8
Me <sub>3</sub> P-C-SMe <sub>2</sub>	107,0	82,7	110,5	86,2	99,6	75,3
Me <sub>3</sub> P-C-SPh <sub>2</sub>	99,6	74,8	107,7	82,9	95,5	70,7
Ph <sub>3</sub> P-C-SH <sub>2</sub>	94,0	69,6	94,3	70,0	83,4	59,1
Ph <sub>3</sub> P-C-SMe <sub>2</sub>	102,3	77,3	109,0	84,0	96,9	71,8
Ph <sub>3</sub> P-C-SPh <sub>2</sub>	96,0	70,6	110,2	84,8	96,5	71,1

Es wäre anzunehmen, dass die Dissoziationsenergien sich aus dem Mittelwert der Dissoziationsenergien des entsprechenden Carbodiphosphorans und des Carbodisulfans ergeben. Die Differenzen aus den mittleren Dissoziationsenergien und den wirklichen Dissoziationsenergien können jedoch um bis zu 49,6 kcal/mol für Ph<sub>3</sub>P-C-SH<sub>2</sub> abweichen, um die die Dissoziationsenergie kleiner ist, als die aus den Werten von Carbodiphosphoran und Carbodisulfan abgeschätzte Dissoziationsenergie ist. Der Fehler, der bei der Abschätzung gemacht wird, nimmt für R = H über R = Me zu R = Ph für sowohl für die Phosphan- als auch die Sulfan-Liganden zu. Die Dissoziationsenergien für H<sub>3</sub>P-C-SMe<sub>2</sub> und Me<sub>3</sub>P-C-SPh<sub>2</sub> liegen sogar nicht zwischen den Werten von Carbodiphosphoran und Carbodisulfan.

### Bindungsanalyse

Da die Strukturen und die Dissoziationsenergien nicht als eindeutiges Kriterium von Carbenen herangezogen werden können, werden zur Analyse der Bindung in den Carbophosphoransulfanen die Kohn-Sham-Orbitale betrachtet und NBO-Analysen ausgewertet.

Die beiden höchsten besetzten Orbitale HOMO und HOMO-1 der Carbophosphoransulfane sind für die Moleküle mit gleichen Substituenten am Phosphor- und am Schwefel-Atom in der Abbildung 5.34 gezeigt. Da die Orbitale nur eine qualitative Beurteilung der Bindungssituation erlauben, wird auf die Darstellung der Orbitale der anderen Moleküle verzichtet, da sie keine neuen Erkenntnisse brächte.

Ebenso wie für die Carbodiphosphorane und die Carbodisulfane können die beiden gezeig-

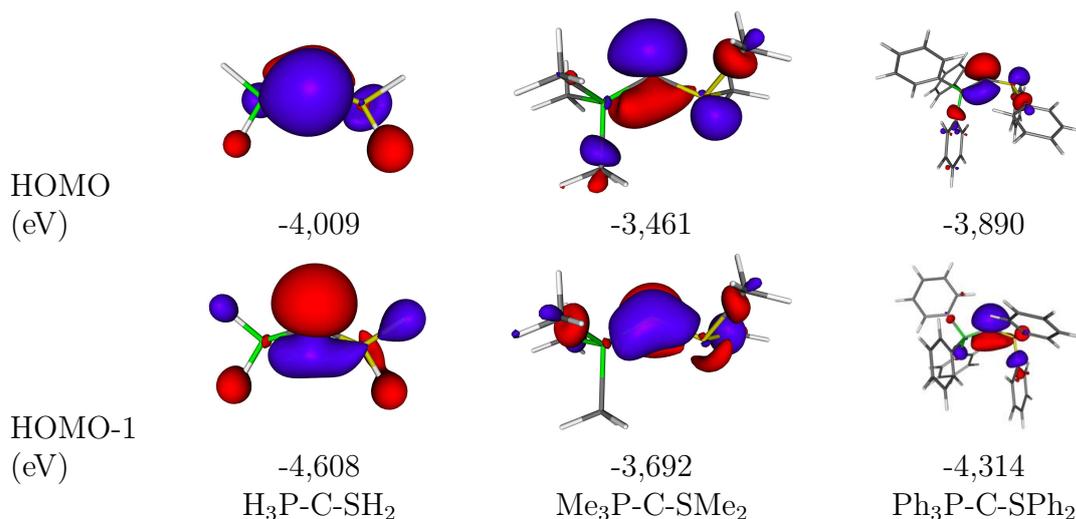


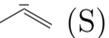
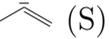
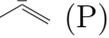
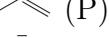
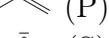
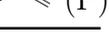
Abbildung 5.34: Grenzorbitale HOMO und HOMO-1 ausgewählter Carbone mit unterschiedlichen Donorliganden  $R_3P-C-SR_2$ . Die Orbitalenergien (BP86/SVP) sind in eV angegeben.

ten Orbitale der Carbophosphorsulfane als freie Elektronenpaare am Kohlenstoff(0)-Atom interpretiert werden. Im Gegensatz zu den Carbodiphosphoranen und den Carbodisulfanen, deren HOMO immer das freie  $\pi$ -Elektronenpaar repräsentiert, ist die energetische Reihenfolge der Orbitale der beiden freien Elektronenpaare für  $Me_3P-C-SMe_2$  und  $Ph_3P-C-SPh_2$  vertauscht. Aufgrund der nicht allzu großen Energiedifferenzen der Eigenwerte beider Orbitale und der Tatsache, dass trotzdem die beiden freien Elektronenpaare in HOMO und HOMO-1 sichtbar werden, stellt die Interpretation der Carbophosphorsulfane als Carbone nicht in Frage.

Eine über die qualitative Betrachtung der Grenzorbitale hinausgehende Möglichkeit der Bindungsanalyse besteht in der Berechnung der natürlichen Populationen der Atome und der natürlichen Orbitale, die in der Tabelle 5.22 gezeigt sind.

Aus den NBO-Analysen wird ersichtlich, dass die neun untersuchten Moleküle Carbone sind; für  $Me_3P-C-SH_2$  ergibt die NBO-Analyse schon ohne Forcierung einer Lewis-Struktur mit zwei freien Elektronenpaaren am Kohlenstoff-Atom, alle anderen Moleküle zeigen ein freies Elektronenpaar am Kohlenstoff-Atom sowie eine Einfach- und eine Doppelbindung. Dabei kann es sich entweder um eine C=P- oder eine C=S-Doppelbindung handeln. Da beide Bindungen sowohl als Einfach- als auch als Doppelbindungen beschrieben werden, ist anzunehmen, dass keine der beiden C-D-Bindungen eine echte Doppelbindung darstellt, beide Bindungen aber über zumindest geringe  $\pi$ -Bindungsanteile verfügen. Die sehr geringen Unterschiede in den Restdichten und die sogar etwas geringeren Restdichten für die erzwungenen Lewis-Strukturen sowie die Besetzungszahlen der Orbitale, die freie Elek-

Tabelle 5.22: Ergebnisse der NBO-Analysen der Carbophosphoransulfane auf BP86/TZVPP//BP86/SVP-Niveau. Die Partialladungen der donorstabilisierten C-Atome  $q_C$  und der daran gebundenen Donoratome  $q_D$  sind in  $e$  angegeben.

Molekül	$q_C$	$q_P$	$q_S$	$EP_\sigma$ bes. <sup>[a]</sup>	$s^{[d]}$	$EP_\pi$ bes. <sup>[a]</sup>	Restdichte <sup>[b]</sup> CHOOSE <sup>[c]</sup>	Std.	Lewis Std.
H <sub>3</sub> P-C-SH <sub>2</sub>	-1,13	0,72	0,40	1,49	2,8%	1,41	2,9%	2,9%	 (S)
H <sub>3</sub> P-C-SMe <sub>2</sub>	-1,20	0,74	0,81	1,52	4,3%	1,44	2,2%	2,1%	 (S)
H <sub>3</sub> P-C-SPh <sub>2</sub>	-1,14	0,70	0,86	1,58	14,6%	1,45	3,0%	3,2%	 (P)
Me <sub>3</sub> P-C-SH <sub>2</sub>	-1,19	1,48	0,43	1,54	9,1%	1,45		1,9%	
Me <sub>3</sub> P-C-SMe <sub>2</sub> -1,26	1,48	0,80	1,57	4,0%	1,43	1,6%	1,6%		 (P)
Me <sub>3</sub> P-C-SPh <sub>2</sub> -1,21	1,48	0,86	1,59	12,9%	1,45	2,6%	2,7%		 (P)
Ph <sub>3</sub> P-C-SH <sub>2</sub>	-1,16	1,48	0,43	1,56	11,5%	1,43	3,1%	3,2%	 (S)
Ph <sub>3</sub> P-C-SMe <sub>2</sub> -1,23	1,46	0,86	1,58	11,8%	1,48	2,9%	2,9%		 (P)
Ph <sub>3</sub> P-C-SPh <sub>2</sub> -1,21	1,47	0,87						3,2%	 (P)

<sup>a</sup> Besetzungszahl des natürlichen Bindungsorbitals, das eines der freien Elektronenpaare am betrachteten Kohlenstoff-Atom repräsentiert

<sup>b</sup> Anteil der Elektronendichte in antibindenden NBOs.

<sup>c</sup> Restdichte, die sich bei der Forcierung einer Lewis-Struktur mit zwei freien Elektronenpaaren am betrachteten Kohlenstoff-Atom ergibt

<sup>d</sup> Anteil von  $s$ -Atomorbitalen am jeweiligen NBO

<sup>e</sup> Kürzel der unter Verwendung von Standardkriterien berechneten Lewis-Struktur: Cummulen-Struktur , Struktur mit einem freien Elektronenpaar (in Klammern ist das Atom angegeben zu der die Doppelbindung besteht), einer Einfach- und einer Doppelbindung am C(0)-Atom , Struktur mit einer 3-Zentren-Bindung am betrachteten Kohlenstoff-Atom , Struktur mit einer Einfach- und einer Dreifach-Bindung am betrachteten Kohlenstoff-Atom  und Struktur mit zwei freien Elektronenpaaren am C(0)-Atom 

tronenpaare darstellen, bestätigen die Beschreibung dieser Moleküle als donorstabilisierte Kohlenstoff(0)-Atome.

Ebenso wie bei den Carbodiphosphoranen und den Carbodisulfanen sind die Kohlenstoff-Atome stark negativ geladen, die Donor-Atome hingegen tragen eine positive Ladung, die für die Phosphor-Atome größer ist als für die Schwefel-Atome. Die Ladungen der Donor-Atome entsprechen etwa den entsprechenden Partialladungen der Phosphor- und Schwefel-Atome der Carbodiphosphorane und der Carbodisulfane. Betragen die Partialladungen dieser Atome in den wasserstoff-substituierten Molekülen immer etwa die Hälfte der Partialladung der methyl- und phenylsubstituierten Carbone, so setzt sich dieses Verhalten für die Carbone mit unterschiedlichen Liganden fort, da es sich bei den unterschiedlichen Polaritäten der P-C- und S-C-Bindungen gegenüber den P-H- und S-H-Bindungen um direkte Substituenteneffekte handelt.

Die atomaren Partialladungen der Kohlenstoff-Atome liegen mit Werten um 1,2  $e$  zwischen

den Werten für Carbodiphosphoran und Carbodisulfan.

### Einfach und zweifach protonierte Carbophosphoransulfane

Als Carbone können die Carbophosphoransulfane zweifach protoniert werden. Die Strukturen der einfach- und zweifach-protonierten Moleküle sind in den Abbildungen 5.35 und 5.36 gezeigt.

Wie auch bei den Carbodiphosphoranen und den Carbodisulfanen wird das erste Proton in der D-C-D-Ebene gebunden, die Kohlenstoff-Atome der zweifach protonierten Moleküle sind wie erwartet nahezu tetraedrisch von den vier Atomen umgeben.

Bis auf das Pentaphenylcarbophosphoransulfan nimmt der P-C-S-Winkel bei der ersten Protonierung zu, dann aber bei der zweiten Protonierung wieder ab. Damit zeigen die Carbophosphoransulfane den gleichen Trend wie die Carbodisulfane.

Die Zunahme der C-P- und C-S-Bindungslängen ist für den zweiten Protonierungsschritt deutlich stärker ausgeprägt, da dabei jegliche Doppelbindungsanteile eliminiert werden. Damit zeigen die Carbophosphoransulfane das gleiche Verhalten wie die Carbodiphosphorane und die Carbodisulfane.

In der Tabelle 5.23 sind die zugehörigen Protonenaffinitäten der Carbophosphoransulfane gezeigt.

Tabelle 5.23: Erste und zweite Protonenaffinitäten ( $\Delta H_R$ ) der Carbone mit unterschiedlichen Liganden. Alle Energien sind in kcal/mol angegeben.

Molekül	M + H <sup>+</sup> → M-H <sup>+</sup>			M-H <sup>+</sup> + H <sup>+</sup> → M-(H <sup>+</sup> ) <sub>2</sub>		
	BP86	MP2	SCS-MP2	BP86	MP2	SCS-MP2
H <sub>3</sub> P-C-SH <sub>2</sub>	258,2	264,4	268,0	108,0	110,5	113,9
H <sub>3</sub> P-C-SMe <sub>2</sub>	267,1	270,4	274,3	125,9	126,5	129,9
H <sub>3</sub> P-C-SPh <sub>2</sub>	270,3	273,0	277,2	147,0	145,4	149,1
Me <sub>3</sub> P-C-SH <sub>2</sub>	271,8	275,2	279,0	134,3	134,8	138,1
Me <sub>3</sub> P-C-SMe <sub>2</sub>	281,4	282,0	286,0	149,5	148,2	151,6
Me <sub>3</sub> P-C-SPh <sub>2</sub>	282,2	283,4	287,6	171,0	165,9	170,2
Ph <sub>3</sub> P-C-SH <sub>2</sub>	275,1	277,0	281,4	162,6	161,6	164,3
Ph <sub>3</sub> P-C-SMe <sub>2</sub>	280,9	283,2	287,6	174,8	171,9	175,9
Ph <sub>3</sub> P-C-SPh <sub>2</sub>	282,6	284,5	289,0	179,1	175,7	179,8

Ebenso wie die Carbodiphosphorane und die Carbodisulfane weisen die Carbophosphoransulfane hohe erste und zweite Protonenaffinitäten auf, die in der Reihenfolge der Substitution H < Me < Ph zunehmen. Da schon die Protonenaffinitäten der Carbodiphosphorane und der Carbodisulfane in der gleichen Größenordnung von 280 kcal/mol für die erste und 140 kcal/mol für die zweite Protonenaffinität liegen, ist es nicht verwunderlich, dass

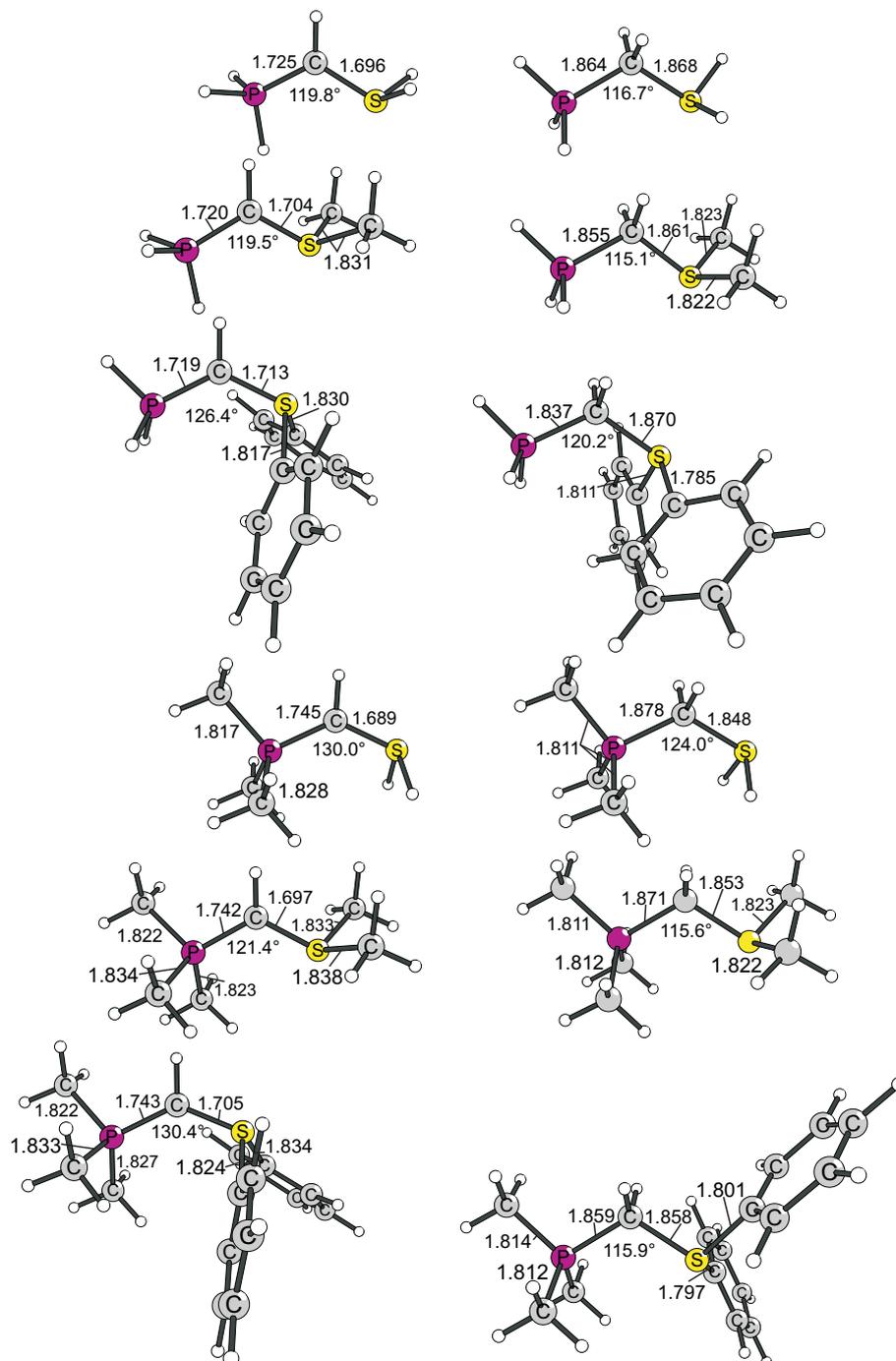


Abbildung 5.35: Strukturen der einfach (links) und zweifach protonierten (rechts) Carbophosphoransulfane:  $\text{H}_3\text{P-C-SR}_2$  und  $\text{Me}_3\text{P-C-SR}_2$  für  $\text{R} = \text{H}, \text{Me}, \text{Ph}$ . Ausgewählte Bindungslängen sind in Å angegeben, Winkel sind jeweils in ° angegeben.

auch die ersten und zweiten Protonenaffinitäten der Carbophosphoransulfane in diesen Größenordnungen liegen.

Vergleicht man die Protonenaffinitäten der Carbophosphoransulfane mit denen des jewei-

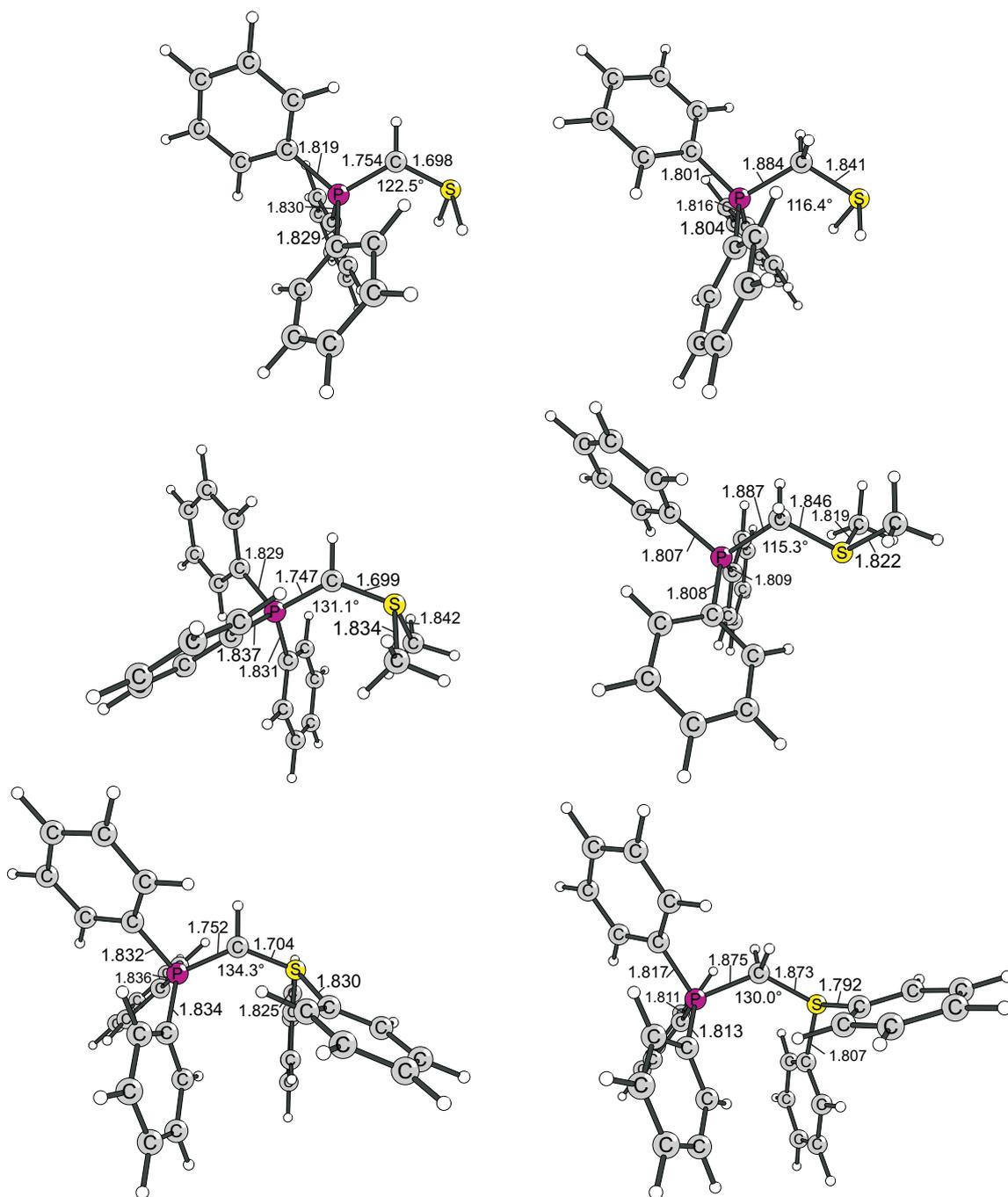


Abbildung 5.36: Strukturen der einfach (links) und zweifach protonierten (rechts) Carbo-phosphoransulfane:  $\text{Ph}_3\text{P-C-SR}_2$  für  $\text{R} = \text{H}, \text{Me}, \text{Ph}$ . Ausgewählte Bindungslängen sind in  $\text{Å}$  angegeben, Winkel sind jeweils in  $^\circ$  angegeben.

ligen Carbodiphosphorans und des jeweiligen Carbodisulfans, so liegen die Protonenaffinitäten der gemischten Carbone sehr nahe an dem Mittelwert der Protonenaffinität von Carbodiphosphoran und Carbodisulfan.

### 5.2.5 Carbodiylide $\text{CpE}'\rightarrow\text{C}\leftarrow\text{E}'\text{Cp}$ ( $\text{E}' = \text{B} - \text{Tl}$ )

Nachdem das Konzept der Carbene sich für eine Reihe von  $\sigma$ -Donor-Liganden als korrekt erwiesen hat, stellt sich die Frage nach der Verwendung von Gruppe-13-Diylen als Liganden zur Stabilisierung von Kohlenstoff-Atomen. Die resultierenden Moleküle sind in der Abbildung 5.37 für die Liganden ECp mit  $\text{E} = \text{B} - \text{Bi}$  gezeigt. Da die entsprechenden Moleküle mit  $\text{Cp}^*$  statt Cp experimentell von größerer Bedeutung sein sollten, wurden auch diese Moleküle berechnet und das Hauptaugenmerk der Untersuchungen auf die experimentell interessanteren Moleküle gelegt.

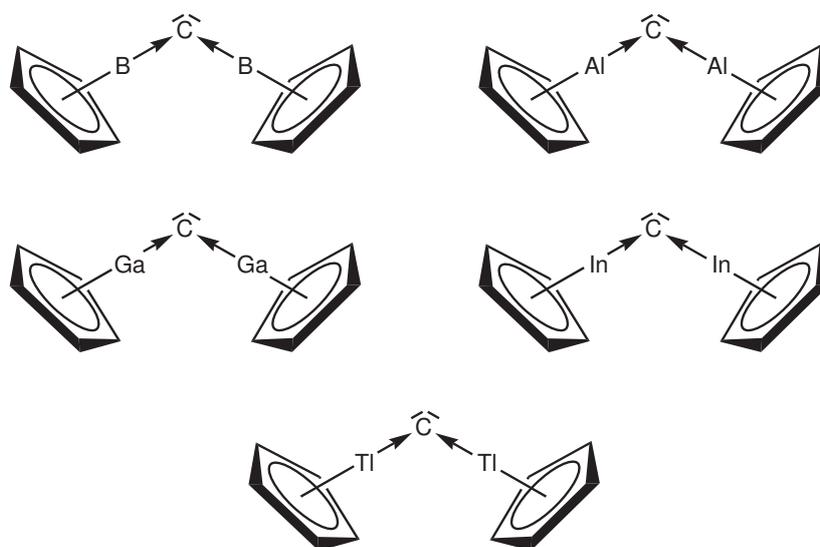


Abbildung 5.37: Lewis-Strukturen der Carbodiylide  $\text{CpE}'\rightarrow\text{C}\leftarrow\text{E}'\text{Cp}$  ( $\text{E}' = \text{B} - \text{Bi}$ )

#### Strukturen und Energien

In der Abbildung 5.38 sind die auf BP86/SVP-Niveau optimierten Strukturen der Carbodiylide  $\text{Cp}^*\text{E}'\rightarrow\text{C}\leftarrow\text{E}'\text{Cp}^*$  gezeigt. Da keine signifikanten Unterschiede in den Strukturen mit Cp und  $\text{Cp}^*$  bestehen, wurde auf die Abbildung der Moleküle  $\text{CpE}'\text{-C-ECp}$  verzichtet, die entsprechenden xyz-Koordinaten sind im Anhang D zu finden. Da sich die Bindungslängen in den beiden Diyl-Liganden geringfügig unterscheiden, sind in der Tabelle 5.24 diese Daten ergänzend angegeben.

Zwischen der Bor-Verbindung und den schwereren Homologen besteht ein strukturell signifikanter Unterschied, da die B-C-B-Einheit nahezu linear ( $178.9^\circ$ ) ist, während die übrigen E-C-E-Winkel ( $\text{E} = \text{Al} - \text{Tl}$ ) mit  $101,3^\circ$  für  $\text{C}(\text{GaCp}^*)_2$  bis  $104,5^\circ$  für  $\text{C}(\text{TlCp}^*)_2$  deutlich von  $180^\circ$  abweichen, untereinander aber sehr ähnlich sind. Verglichen mit den Bindungswinkeln an den donorstabilisierten Kohlenstoff-Atomen der Carbodiphosphorane und des Carbodicarbens sind die E-C-E-Winkel der Carbodiylide deutlich spitzer. Da dies auch

Tabelle 5.24: Bindungslängen und -winkel der Carbodiylide  $\text{Cp}^*\text{E-C-ECp}^*$  (E = B - Tl). Die Geometrien wurden auf BP86/SVP-Niveau optimiert. Abstände sind in Å, Winkel sind in ° angegeben.

	$\text{C}(\text{BCp}^*)_2$	$\text{C}(\text{AlCp}^*)_2$	$\text{C}(\text{GaCp}^*)_2$	$\text{C}(\text{InCp}^*)_2$	$\text{C}(\text{TlCp}^*)_2$
d(E1-C0)	1,380	1,843	1,845	2,070	2,121
d(E2-C0)	1,380	1,844	1,846	2,070	2,120
d(E1-E2)	2,760	2,874	2,855	3,216	3,354
d(E1-C1a)	1,552	2,269	3,047	2,745	2,907
d(E1-C1b)	2,386	2,271	2,558	2,313	2,371
d(E1-C1c)	3,173	2,270	2,063	2,651	2,847
d(E1-C1d)	3,176	2,259	2,479	3,125	3,432
d(E1-C1e)	2,391	2,259	3,003	3,178	3,464
d(E2-C2a)	1,552	2,270	2,065	2,746	2,901
d(E2-C2b)	2,390	2,259	2,555	3,172	3,454
d(E2-C2c)	3,174	2,259	3,037	3,115	3,424
d(E2-C2d)	3,172	2,270	2,990	2,644	2,844
d(E2-C2e)	2,385	2,272	2,473	2,315	2,371
d(C1a-C1b)	1,523	1,444	1,402	1,476	1,483
d(C1b-C1c)	1,377	1,444	1,484	1,480	1,484
d(C1c-C1d)	1,474	1,442	1,485	1,410	1,397
d(C1d-C1e)	1,377	1,443	1,404	1,447	1,458
d(C1e-C1a)	1,522	1,442	1,450	1,407	1,395
d(C2a-C2b)	1,522	1,442	1,484	1,407	1,395
d(C2b-C2c)	1,377	1,443	1,402	1,447	1,458
d(C2c-C2d)	1,473	1,442	1,449	1,410	1,397
d(C2d-C2e)	1,377	1,444	1,405	1,480	1,484
d(C2e-C2a)	1,523	1,444	1,485	1,476	1,483
$\alpha(\text{E1-C-E2})$	178,9	102,4	101,3	102,0	104,5
$\alpha(\text{C0-E1-C1a})$	179,8	148,1	128,7	148,0	151,9
$\alpha(\text{C0-E1-C1b})$	141,3	164,4	150,5	164,3	165,0
$\alpha(\text{C0-E1-C1c})$	135,0	148,9	166,1	130,4	133,6
$\alpha(\text{C0-E1-C1d})$	135,2	132,5	129,9	118,4	125,4
$\alpha(\text{C0-E1-C1e})$	141,7	132,2	120,3	125,9	132,8
$\alpha(\text{C0-E2-C2a})$	179,8	148,7	166,4	146,9	151,5
$\alpha(\text{C0-E2-C2b})$	141,7	132,4	149,5	124,9	132,4
$\alpha(\text{C0-E2-C2c})$	135,1	132,2	127,7	117,7	125,0
$\alpha(\text{C0-E2-C2d})$	134,9	148,4	119,6	130,4	133,5
$\alpha(\text{C0-E2-C2e})$	141,3	164,4	129,9	164,2	164,8

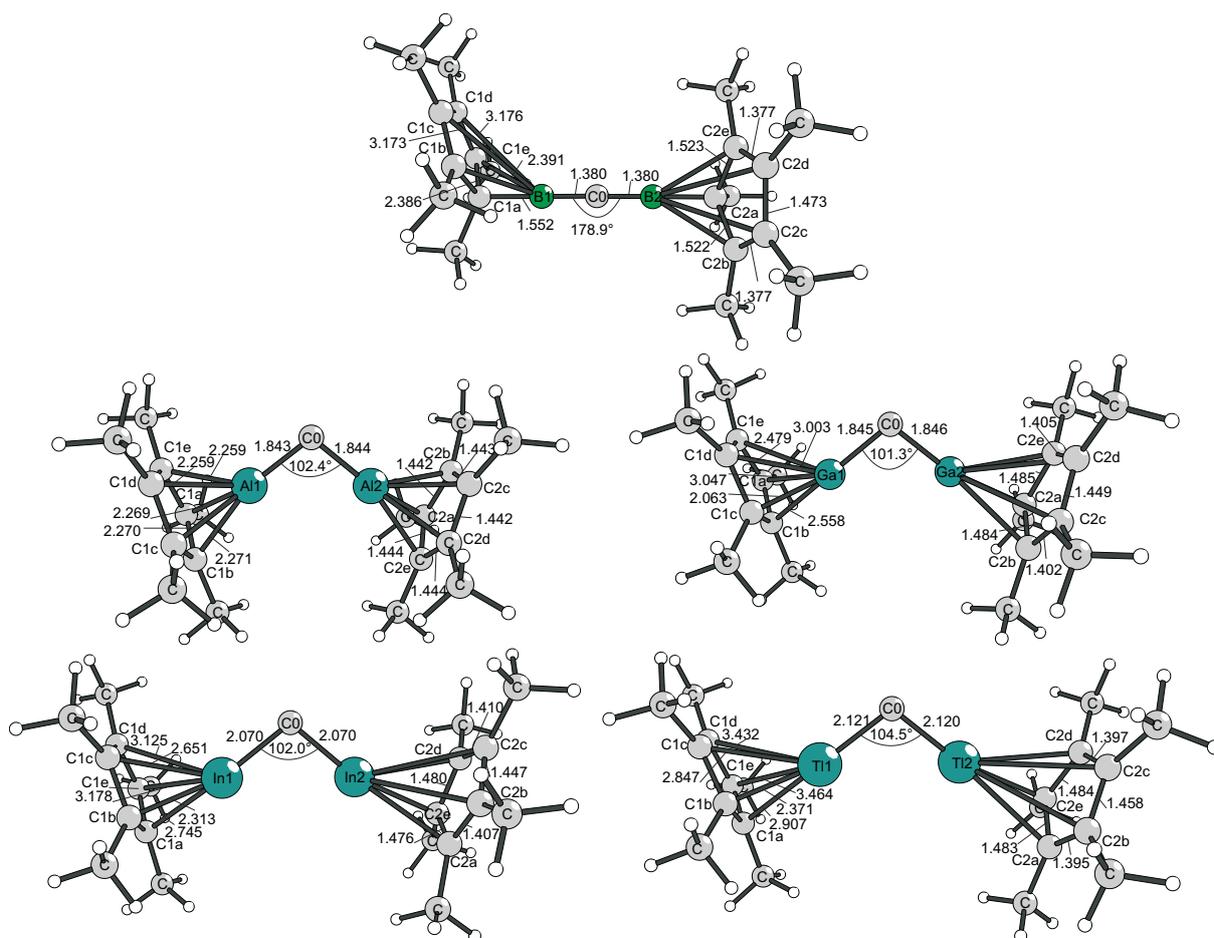


Abbildung 5.38: Strukturen der Carbodiylide  $\text{CpE-C-ECp}$  ( $\text{E} = \text{B} - \text{Tl}$ ). Ausgewählte Bindungslängen sind in Å angegeben, Winkel sind jeweils in ° angegeben.

für das Stammsystem der Carbodiphosphorane  $\text{C}(\text{PH}_3)_2$  gilt, kann es sich jedoch nicht um einen sterischen Effekt handeln.

Die Linearität der B-C-B-Einheit im  $\text{Cp}^*\text{B-C-BCp}^*$  legt es nahe, diese Verbindung als substituiertes  $\text{HB}=\text{C}=\text{BH}$  aufzufassen, zumal die B1-C0- und B2-C0-Bindungen mit 1,380 Å nur geringfügig länger sind als die B-C-Bindungen im  $\text{HB}=\text{C}=\text{BH}$  mit einer Länge 1,374 Å. Ebenso wie die Carbodiylide  $\text{Cp}^*\text{E-C-ECp}^*$  mit  $\text{E} = \text{Al} - \text{Tl}$  sind auch die  $\text{C}(\text{EH})_2$ -Moleküle für die Gruppe-13-Elemente mit Ausnahme von Bor gewinkelt. Die E-C-E-Bindungswinkel variieren von  $100,5^\circ$  für die Aluminium-Verbindung bis  $109,0^\circ$  für die Thallium-Verbindung. Die linearen Strukturen sind für diese Moleküle keine Minima auf der Potentialhyperfläche, für  $\text{C}(\text{BH})_2$  existiert jedoch ein zweites Minimum auf der Potentialhyperfläche das einen B-C-B-Winkel von  $93,4^\circ$  aufweist und 3,4 kcal/mol energiereicher ist als die lineare Struktur. Genauere Untersuchungen zu diesen Stammsystemen wurden von Paul Jerabek im Rahmen seiner Diplomarbeit<sup>[260]</sup> durchgeführt. Diese Un-

tersuchungen legen eine Abhängigkeit der Bevorzugung der gewinkelten Struktur der  $C(EH)_2$ -Moleküle von der Singulett-Triplett-Anregungsenergie der EH-Fragmente nahe. Die Abstände der Bor-Atome von den Kohlenstoff-Atomen der  $Cp^*$ -Ringe, die um ca.  $90^\circ$  gegeneinander um die B-C-B-Achse verdreht sind, unterscheiden sich deutlich. So betragen die Bindungslängen zu einem der C-Atome jeweils  $1,552 \text{ \AA}$ , die Abstände zu allen anderen C-Atomen sind mit über  $2,385 \text{ \AA}$  so groß, dass sie nicht als B-C-Bindungen aufgefasst werden sollten. Die Bor-Atome sind demnach  $\eta^1$  an die  $Cp^*$ -Liganden gebunden. Übereinstimmend damit weisen die  $Cp^*$ -Liganden das charakteristische Muster alternierender Bindungslängen eines 1,3-Butadiens, das am C1a- bzw. C2b-Atom gebunden ist, auf.

Im Gegensatz zur Bor-Verbindung sind die Aluminium-Atome  $\eta^5$  an die  $Cp^*$ -Liganden gebunden: Die Al-C-Bindungslängen liegen zwischen  $2,259$  und  $2,272 \text{ \AA}$  und unterscheiden sich ebenso wie die C-C-Bindungslängen in den  $Cp^*$ -Ringen ( $1,442 - 1,444 \text{ \AA}$ ) kaum.

Unterscheiden sich die E-C-E-Winkel der untersuchten  $Cp^*E-C-ECp^*$ -Verbindungen für  $E = Al - Tl$  kaum, so ist doch ein signifikanter Unterschied zwischen der Aluminium-Verbindung und den schwereren Homologen bezüglich der Koordination der  $Cp^*$ -Ringe sichtbar. Im Gegensatz zur Aluminium-Verbindung handelt es sich bei den Gallium-, Indium- und Thallium-Verbindungen um eine  $\eta^3$ - oder auch  $\eta^1$ -Koordination der  $Cp^*$ -Ringe, die sich durch unterschiedliche Bindungslängen der E-Atome zu den C-Atomen der  $Cp^*$ -Ringe und alternierende C-C-Bindungslängen in den  $Cp^*$ -Ringen äußert. Im  $C(GaCp^*)_2$ -Molekül liegen eine kurze Ga-C-Bindung ( $2,063 \text{ \AA}$ ), zwei längere Ga-C-Bindungen ( $2,479$  und  $2,558 \text{ \AA}$ ) und zwei sehr große Ga-C-Abstände ( $3,003$  und  $3,047 \text{ \AA}$ ) vor. Auch für die Indium- und Thallium-Carbon-Komplexe  $C(InCp^*)_2$  und  $C(TlCp^*)_2$  liegen eine kurze In-C- ( $2,331 \text{ \AA}$ ) bzw. Tl-C-Bindung ( $2,371 \text{ \AA}$ ), zwei längere In-C- ( $2,651$  und  $2,745 \text{ \AA}$ ) bzw. Tl-C-Bindungen ( $2,847$  und  $2,907 \text{ \AA}$ ) und zwei lange In-C- ( $3,125$  und  $3,178 \text{ \AA}$ ) bzw. Tl-C-Abstände ( $3,432$  und  $3,464 \text{ \AA}$ ) vor.

In der Tabelle 5.25 sind die Dissoziationsenergien der Carbodiylide  $CpE-C-ECp$  und  $Cp^*E-C-ECp^*$  für die Dissoziation in ein Kohlenstoff-Atom im  $^3P$ -Grundzustand und zwei Gruppe-13-Diyle angegeben.

Mit Ausnahme der freien Reaktionsenthalpien von  $C(TlCp)_2$  und  $C(TlCp^*)_2$  sind alle Moleküle auf SCS-MP2/TZVPP//BP86/SVP-Niveau bezüglich der betrachteten Dissoziation stabil. Berücksichtigt man außerdem, dass es sich bei den Daten um diese der spinverbotenen Dissoziation handelt, und dass die  $^1D \leftarrow ^3P$ -Anregungsenergie des Kohlenstoff-Atoms  $29.1 \text{ kcal/mol}^{[258]}$  beträgt, so wären auch diese Moleküle als stabil anzusehen.

Die Unterschiede in den Stabilitäten zwischen den Molekülen mit  $Cp$ - und mit  $Cp^*$ -Ringen sind mit weniger als  $10 \text{ kcal/mol}$  nicht besonders groß. Lediglich für die Bor-Verbindung ist

Tabelle 5.25: Dissoziationsenergien ( $D_e$ ) und freie Reaktionsenthalpien ( $\Delta G$ ) der Carbodiylide CpE-C-ECp (E = B - Tl):  $\text{CpE-C-ECp} \rightarrow \text{C}(^3P) + 2 \text{ECp}$  für Einzelpunktrechnungen auf unterschiedlichen theoretischen Niveaus: BP86/TZVPP, MP2/TZVPP und SCS-MP2/TZVPP. Die Geometrien wurden auf BP86/SVP-Niveau optimiert. Alle Energien sind in kcal/mol angegeben.

Molekül	BP86		MP2		SCS-MP2	
	$D_e$	$\Delta G$	$D_e$	$\Delta G$	$D_e$	$\Delta G$
CpB-C-BCp	245,8	222,3	231,1	207,6	251,7	228,1
Cp*B-C-BCp*	233,7	207,9	220,9	195,2	221,4	195,7
CpAl-C-AlCp	114,8	93,2	122,4	100,8	120,9	99,3
Cp*Al-C-AlCp*	117,4	96,1	127,9	106,5	118,7	97,4
CpGa-C-GaCp	71,9	51,9	81,7	61,7	73,3	53,3
Cp*Ga-C-GaCp*	75,5	56,0	85,7	66,2	77,1	57,6
CpIn-C-InCp	46,0	26,7	51,3	32,0	42,2	23,0
Cp*In-C-InCp*	51,8	32,7	55,9	36,8	47,1	28,0
CpTl-C-TlCp	26,3	6,3	19,4	-0,5	10,5	-9,4
Cp*Tl-C-TlCp*	34,7	14,9	28,2	8,4	19,7	-0,1

das Molekül mit Cp-Ringen etwas stabiler als das entsprechende Molekül mit Cp\*-Ringen; für alle anderen Moleküle mit E = Al - Tl verhält es sich umgekehrt.

Insgesamt ist eine Abnahme der Stabilitäten von E = B bis E = Tl zu verzeichnen. Die besonders großen Dissoziationsenergien der Bor-Verbindung weisen auf starke C=B-Doppelbindungen hin, die schon aufgrund der linearen Struktur anzunehmen war. Es stellt sich daher die Frage, inwieweit die weniger starke Donierung der schwereren Homologen sich auf die Bindungssituation in diesen Molekülen auswirkt.

### Bindungsanalyse

Um die Auswirkungen in der Verwendung unterschiedlicher Gruppe-13-Atome auf die Bindungssituation in den Carbodiyliden zu untersuchen, können sowohl die kanonischen Kohn-Sham-Orbitale, die in der Abbildung 5.39 gezeigt sind, als auch die natürlichen, atomaren Partiaalladungen, die in der Tabelle 5.26 angegeben sind, herangezogen werden. Die Differenzen zwischen der Bor-Verbindung und den schwereren Homologen, die sich schon bei den Strukturen zeigten, setzen sich für die KS-Orbitale fort. Im Gegensatz zu den vier gewinkelten Molekülen zeigt sich, dass die beiden nahezu entarteten, höchsten besetzten Orbitale (HOMO und HOMO-1) der Bor-Verbindung in erster Näherung  $\pi$ -Orbitale sind, die über das gesamte Molekül delokalisiert sind, wie es für ein Heterocumulen typisch wäre. Es handelt sich demnach nicht um freie Elektronenpaare am Kohlenstoff-Atom.

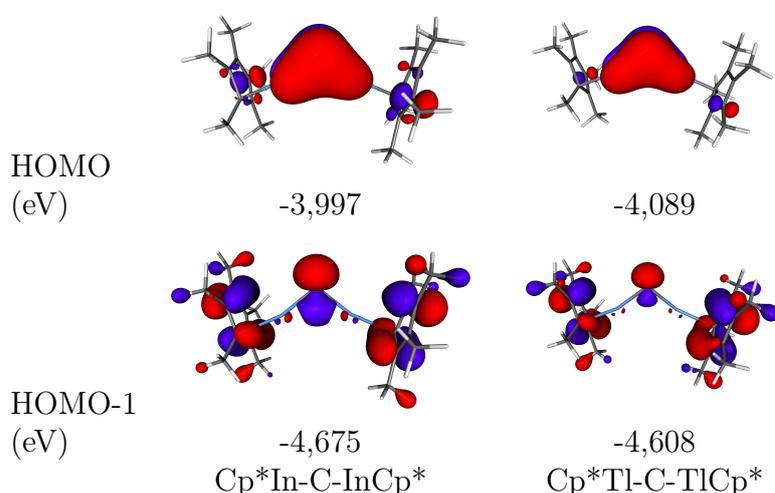
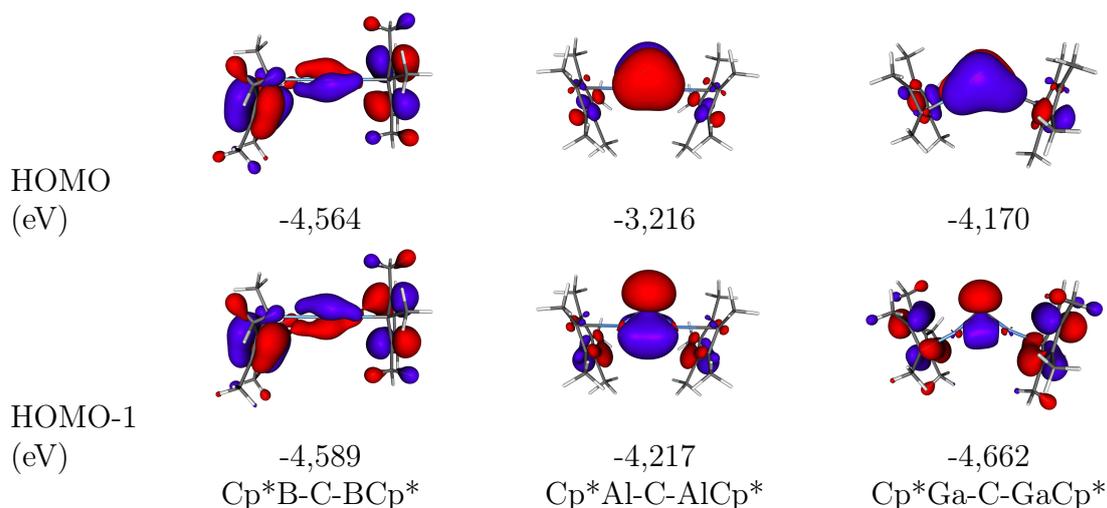


Abbildung 5.39: Grenzorbitale HOMO und HOMO-1 der Carbodiylide  $\text{Cp}^*\text{E-C-ECp}^*$  ( $\text{E} = \text{B} - \text{Tl}$ ). Die Orbitalenergien (BP86/SVP) sind in eV angegeben.

Im Gegensatz dazu stellen die gezeigten Orbitale der schweren Homologen freie  $\sigma$ - und  $\pi$ -Elektronenpaare dar. In allen vier Fällen ist ebenso wie bei dem methylsubstituierten Carbodiphosphan und dem untersuchten Carbodicarben das HOMO das freie  $\pi$ -Elektronenpaar, wohingegen das HOMO-1 das freie  $\sigma$ -Elektronenpaar ist.

Neben der Charakterisierung als Carbone liefern die Orbitale in diesem Fall auch eine Erklärung für den relativ spitzen Al-C-Al-Winkel. Aufgrund des rückseitigen Lappens des freien  $\sigma$ -Elektronenpaares (HOMO-1), der eine bindende Wechselwirkung zwischen den Aluminium-Atomen beschreibt, kommt es zu dem relativ spitzen Al-C-Al-Winkel. Die formal leeren  $p(\pi)$ -Orbitale der Aluminium-Atome, die zwar teilweise durch Ladungsdonierung aus den  $\pi$ -Orbitalen der  $\text{Cp}^*$ -Liganden gefüllt sind, können trotzdem als Akzeptor-Orbitale das freie  $\sigma$ -Elektronenpaar am Kohlenstoff-Atom stabilisieren. Diese schwachen,

anziehenden Wechselwirkungen sind der Grund für die relativ spitzen Al-C-Al-Winkel. Die Orbitale der drei schwersten Homologen unterscheiden sich hauptsächlich in der Zunahme der Beträge der  $\pi$ -Orbitale der Cp\*-Ringe zum HOMO-1.

Ergänzend zu den kanonischen Orbitalen können auch die Partiaalladungen der Kohlenstoff-Atome und der daran gebundenen Atome der Gruppe 13, die in der Tabelle 5.26 zur Bindungsanalyse herangezogen werden

Tabelle 5.26: Ergebnisse der NPA-Analysen der Carbodiylide CpE-C-ECp (E = B - Tl) auf BP86/TZVPP//BP86/SVP-Niveau. Die Partiaalladungen der donorstabilisierten C-Atome  $q_C$  und der daran gebundenen Donoratome  $q_D$  sind in  $e$  angegeben.

Molekül	$q_C$	$q_D$
CpB-C-BCp	-1,23	0,90
Cp*B-C-BCp*	-1,29	0,94
CpAl-C-AlCp	-1,78	1,41
Cp*Al-C-AlCp*	-1,81	1,47
CpGa-C-GaCp	-1,56	1,24
Cp*Ga-C-GaCp*	-1,57	1,25
CpIn-C-InCp	-1,44	1,18
Cp*In-C-InCp*	-1,47	1,19
CpTl-C-TlCp	-1,31	1,07
Cp*Tl-C-TlCp*	-1,35	1,07

Ebenso wie die Carbodiphosphorane und andere zuvor untersuchte Carbone weisen die C(0)-Atome der Carbodiylide große negative Ladungen zwischen  $-1,29 e$  ( $C(BCp^*)_2$ ) und  $-1,81 e$  ( $C(AlCp^*)_2$ ) auf, die das Bindungsmodell des donorstabilisierten Kohlenstoff-Atoms für diese Verbindungen stützen; im Gegensatz dazu ist die NPA-Ladung des Carben-Kohlenstoff-Atoms im NHC leicht positiv.

### Einfach und zweifach protonierte Carbodiylide

Da sich die ersten und besonders die zweiten Protonenaffinitäten als besonders gutes Kriterium zur Beurteilung des Kohlenstoff(0)-Charakters herausgestellt haben, sind in der Tabelle 5.27 die Protonenaffinitäten der Carbodiylide auf drei unterschiedlichen Niveaus zusammengestellt. Dabei wurden keine auffälligen Unterschiede zwischen den gewählten Niveaus festgestellt.

Generell sind sowohl die ersten als auch die zweiten Protonenaffinitäten der Moleküle mit ECp\*-Liganden größer als die entsprechenden Moleküle mit ECp-Liganden. Dies könnte zwar prinzipiell auf unterschiedliche Donoreigenschaften der ECp- im Vergleich zu den

Tabelle 5.27: Erste und zweite Protonenaffinitäten ( $\Delta H_R$ ) der Carbodiylide CpE-C-ECp und Cp\*E-C-ECp\* (E = B - Tl). Alle Energien sind in kcal/mol angegeben.

Molekül	M + H <sup>+</sup> → M-H <sup>+</sup>			M-H <sup>+</sup> + H <sup>+</sup> → M-(H <sup>+</sup> ) <sub>2</sub>		
	BP86	MP2	SCS-MP2	BP86	MP2	SCS-MP2
CpB-C-BCp	246,8	256,6	231,6	172,0	180,4	182,6
Cp*B-C-BCp*	267,2	288,1	280,2	200,6	197,0	201,5
CpAl-C-AlCp	282,4	280,4	256,9	175,2	173,6	176,6
Cp*Al-C-AlCp*	293,5	287,8	292,0	195,8	191,6	194,5
CpGa-C-GaCp	271,9	279,8	280,8	174,3	176,1	179,5
Cp*Ga-C-GaCp*	285,4	292,8	293,8	196,9	195,2	198,5
CpIn-C-InCp	268,3	266,6	270,0	170,9	171,7	175,6
Cp*In-C-InCp*	280,2	279,0	281,6	194,7	190,0	193,9
CpTl-C-TlCp	263,1	254,8	260,4	172,7	165,6	171,7
Cp*Tl-C-TlCp*	277,4	270,7	274,6	196,5	184,9	190,7

ECp\*-Liganden zurückzuführen sein, könnte aber auch durch die Delokalisation der Ladung auf ein größeres Molekül im Falle der C(ECp\*)<sub>2</sub>-Moleküle hervorgerufen werden.

Mit ersten Protonenaffinitäten zwischen 231,6 (CpB-C-BCp) bis 293,8 kcal/mol (Cp\*Ga-C-GaCp\*) sind diese Moleküle sehr stark basisch und können gut mit den Carbodiphosphoranen H<sub>3</sub>P-C-PH<sub>3</sub> (259,0 kcal/mol) und Ph<sub>3</sub>P-C-PPh<sub>3</sub> (286,5 kcal/mol) sowie dem in dieser Arbeit untersuchten Carbodicarben (296,6 kcal/mol) verglichen werden.

Erstaunlicherweise unterscheiden sich die ersten Protonenaffinitäten der Bor- und der Aluminium-Verbindungen kaum voneinander, obwohl die Änderung des B-C-B-Winkels von 178,9° auf 135,2° deutlich größer ist als bei der Aluminium-Verbindung, deren Al-C-Al-Winkel durch die Protonierung von 102,4° auf 133,7° zunimmt. Da das Potential für die Abwinkelung des Cp\*B-C-BCp\* sehr flach ist, werden nur 3,2 kcal/mol benötigt um die Gleichgewichtsstruktur auszulenken, so dass der B-C-B-Winkel dem des protonierten Moleküls entspricht.

Zur Klassifizierung als Carbone sind jedoch die zweiten Protonenaffinitäten von viel größerer Bedeutung, da sie das Vorhandensein des zweiten freien Elektronenpaares anzeigen. Da diese zweiten Protonenaffinitäten sehr groß sind und mit Werten zwischen 171,7 kcal/mol für C(TlCp)<sub>2</sub> und 201,5 kcal/mol für C(BCp\*)<sub>2</sub> über der des untersuchten Carbodicarbens (171,4 /kcal/mol) und zum Teil über der des Hexaphenylcarbodiphosphorans (187,0 kcal/mol) liegen.

Aufgrund der hohen zweiten Protonenaffinität der Bor-Verbindung sollte diese wie auch die Tetraaminoallene als verstecktes Carbon bezeichnet werden, da die Gleichgewichtsgeometrie und die beiden höchsten besetzten Orbitale zwar nicht auf den Carbon-Charakter hinweisen, die Reaktivität als doppelte Brønsted-Base jedoch erst den Carbon-Charakter

zu Tage treten lässt.

Die Strukturen der einfach und zweifach protonierten Moleküle sind in der Abbildung 5.40 gezeigt.

Mit Ausnahme der Bor-Verbindung nimmt der E-C-E-Winkel durch die erste Protonierung zu. Eine Verkleinerung dieses Winkels bei der zweiten Protonierung ist sowohl für die Bor- als auch die Aluminium-Verbindung festzustellen; für die drei schwereren Homologen ist der E-C-E-Winkel der zweifach protonierten Spezies größer als der des einfach protonierten Moleküls.

Durch die Protonierung, die in der B-C-B-Ebene stattfindet, verbleiben zwei  $\pi$ -Elektronen am Kohlenstoff-Atom, die noch durch Delokalisation in die  $p(\pi)$ -Orbitale der Bor-Atome stabilisiert werden. Damit verbunden ist die Verlängerung der C(0)-B-Bindung, die unvollständige Angleichung der B-C-Abstände zwischen den Bor-Atomen und den Kohlenstoff-Atomen der Cp\*-Ringe und die Verringerung der Differenzen in den C-C-Bindungslängen in den Cp\*-Ringen. Die zweite Protonierung führt dann zu einer Fortsetzung dieser strukturellen Änderungen, so dass der Übergang von der  $\eta^1$ - zur  $\eta^5$  stattfindet, da die C-B-Doppelbindungsanteile sukzessive abnehmen und die verlorengegangene Ladungsdichte an den Bor-Atomen von den Cp\*-Liganden ausgeglichen wird.

Da das Aluminium schon im unprotonierten Molekül  $\eta^5$  an das Cp\*-Molekül gebunden ist, können die Beobachtungen, die bei der Bor-Verbindung beschrieben wurden, nicht gemacht werden. Die Verringerung der C-Al- $\pi$ -Bindungsanteile führt jedoch auch in diesem Fall zu einer Verlängerung der C-Al-Bindungen durch die Protonierung.

Unterschiede zu den beiden leichteren Homologen sind für die Gallium-, Indium- und Thallium-Verbindung vor allem an den einfach protonierten Molekülen zu erkennen, da das Proton nicht mehr in der E-C-E-Ebene gebunden wird, sondern eine starke Pyramidalisierung am Kohlenstoff-Atom eintritt. Begründet liegt dies an der schlechteren energetischen Verfügbarkeit des freien  $\sigma$ -Elektronenpaares aber vor allem an der Abnahme der Koeffizienten der Basisfunktionen, die am Kohlenstoff-Atom lokalisiert sind. Dadurch bedingt, wird das Proton nicht mehr in der E-C-E-Ebene gebunden und der Grund für eine deutliche Aufweitung des E-C-E-Winkels entfällt, so dass der E-C-E-Winkel der einfach protonierten Moleküle kleiner bleibt als der der zweifach protonierten Moleküle. Auch der Übergang zur  $\eta^5$ -Koordination durch die Protonierung ist für die schwereren Homologen nicht oder nur begrenzt feststellbar. So findet für die Gallium-Verbindung noch ein Angleichen der Ga-C- und der C-C-Bindungslängen statt, für die beiden schwersten Homologen ist dies jedoch nicht mehr der Fall, da sich die zunehmende  $s$ - $p$ -Separation bemerkbar macht.

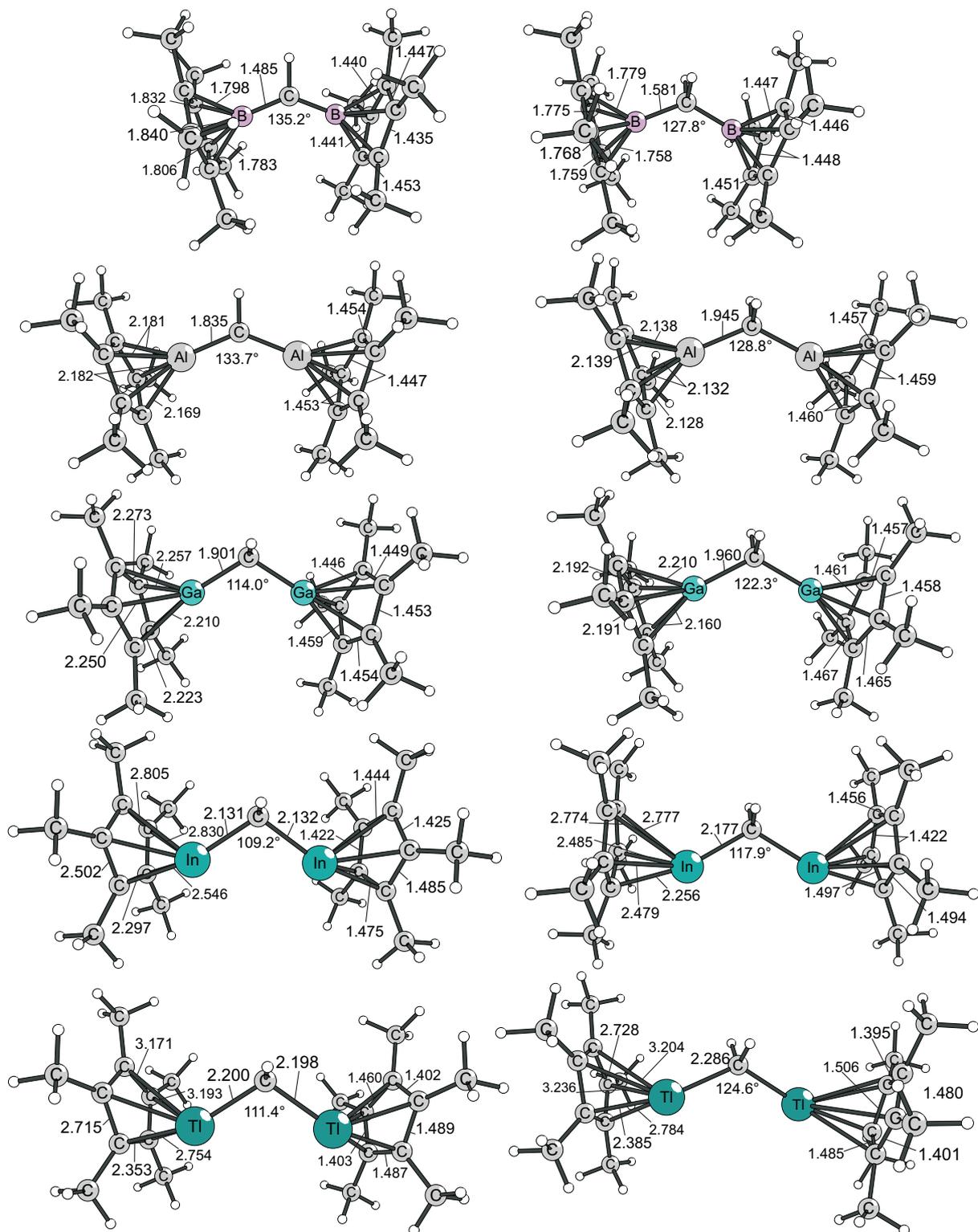


Abbildung 5.40: Strukturen der einfach (links) und zweifach protonierten Carbodiylide  $\text{Cp}^*\text{E}-\text{C}-\text{ECp}^*$  (rechts) mit  $\text{E} = \text{B} - \text{Tl}$  (von oben nach unten). Ausgewählte Bindungslängen sind in Å angegeben, Winkel sind jeweils in ° angegeben.

### 5.2.6 Carbobistetreltriphosphorane $[(\text{H}_3\text{P})_3\text{E}'\rightarrow\text{C}\leftarrow\text{E}'(\text{PH}_3)_3]^{2+}$ ( $\text{E}' = \text{B} - \text{Ti}$ )

Anstatt eines  $\text{Cp}^-$ -Ringes, der als  $\eta^5$ -koordinierender Ligand als 6-Elektronen-Donor ein Kation der Gruppe 13 stabilisiert, können auch drei Phosphan-Liganden verwendet werden. Die so entstandenen  $[\text{E}(\text{PR}_3)_3]^+$ -Moleküle sind einfach positiv geladen und könnten als potentielle  $\sigma$ -Donorliganden nackte Kohlenstoff-Atome stabilisieren. Das Resultat wären die in der Abbildung 5.41 gezeigten Kationen.

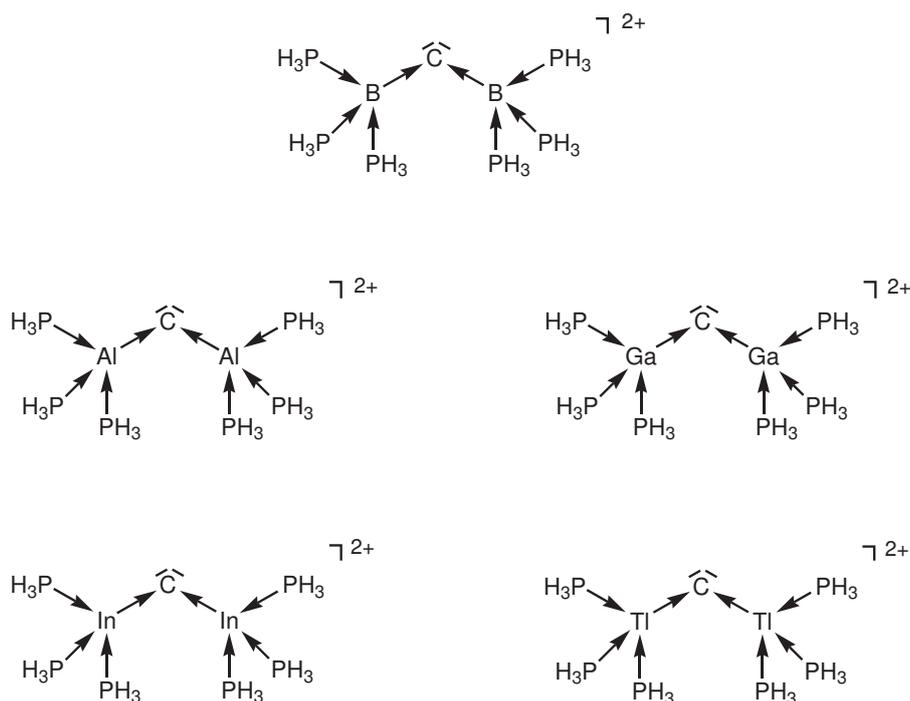


Abbildung 5.41: Lewis-Strukturen der Carbobistetreltriphosphorane  $[(\text{H}_3\text{P})_3\text{E}\rightarrow\text{C}\leftarrow\text{E}(\text{PH}_3)_3]^{2+}$  ( $\text{E} = \text{B} - \text{Bi}$ )

#### Strukturen und Energien

So wie sich schon im vorherigen Abschnitt Unterschiede zwischen den Donoratomen zeigten, die sich vor allem durch die unterschiedliche Koordination der Cp-Ringe bemerkbar machten, so bestehen auch für diese Moleküle signifikante Unterschiede, da die Bor-Verbindung kein Minimum liefert, das der in der Abbildung 5.41 gezeigten Struktur entspricht. Stattdessen werden zwei  $\text{PH}_3$  Moleküle abgespalten. Die Strukturen der vier schwereren Homologen sind in der Abbildung 5.42 gezeigt.

Bei der Aluminium-Verbindung handelt es sich auf BP86/SVP-Niveau um einen Übergangszustand mit einer imaginären Mode von  $-26,3 \text{ cm}^{-1}$ , die eine Rotation der beiden

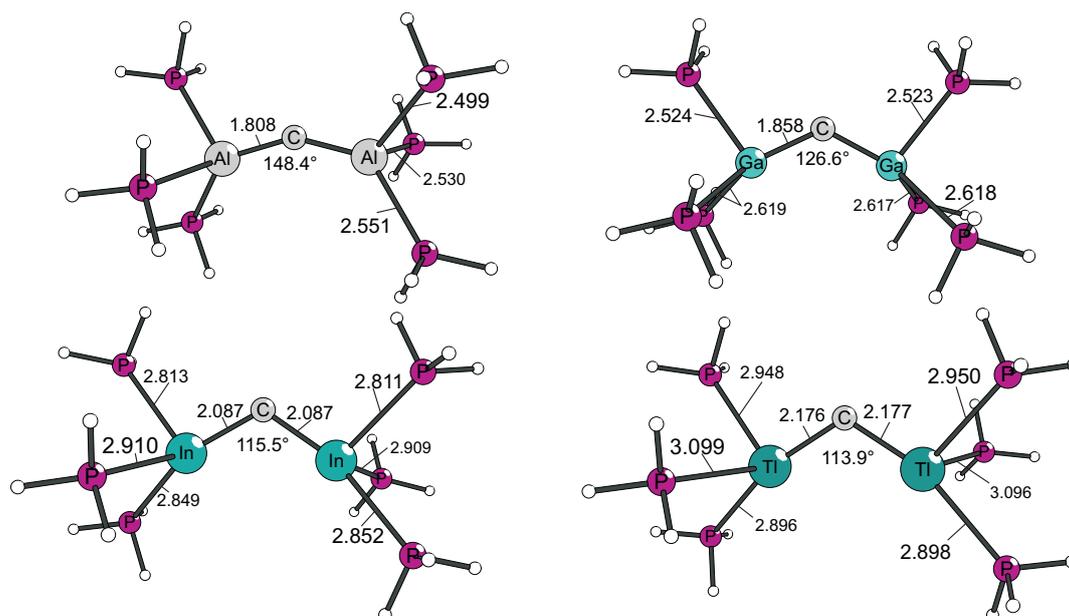


Abbildung 5.42: Strukturen der Carbobistetriphosphorane  $[(\text{H}_3\text{P})_3\text{E}-\text{C}-\text{E}(\text{PH}_3)_3]^{2+}$  ( $\text{E} = \text{Ga} - \text{Tl}$ ). Ausgewählte Bindungslängen sind in Å angegeben, Winkel sind jeweils in ° angegeben.

$[\text{AlPH}_3]^+$ -Liganden um die Al-Al-Achse beschreibt.

Ausgehend von dieser Verbindung nimmt der E-C-E-Winkel hin zu den schwereren Homologen von  $148,4^\circ$  auf  $113,9^\circ$  ab. Gleichzeitig ist eine deutliche Abnahme der Stabilitäten bezüglich der in der Tabelle 5.28 gezeigten Dissoziationen zu erkennen, so dass nur die Aluminium- und die Gallium-Verbindung auf allen Niveaus positive freie Reaktionsenthalpien aufweisen. Die Dissoziationsenergien ohne Berücksichtigung der Nullpunktschwingungskorrektur und der thermodynamischen Korrekturen sind zudem für die Indium-Verbindung positiv. Im Gegensatz dazu ist die Thallium-Verbindung auf keinem der Niveaus stabil. Da es sich jedoch auch in diesem Fall um ein Minimum auf der Potentialhyperfläche handelt, kann die Bindungssituation theoretisch beleuchtet werden, wenn auch eine Synthese dieser Verbindung eher unwahrscheinlich ist und gleichzeitig bedacht werden muss, dass diese Liganden nicht wirklich das Kohlenstoff-Atom effizient stabilisieren, da auch die Berücksichtigung der  $^1D \leftarrow ^3P$ -Anregungsenergie von  $29,1 \text{ kcal/mol}$  nicht für alle Methoden zu einer positiven Dissoziationsenergie führt. Zumindest die Einzelpunktrechnungen auf BP86/TZVPP-Niveau führen unter Berücksichtigung der experimentell bestimmten Anregungsenergie des Kohlenstoff-Atoms zu positiven Dissoziationsenergien für die spinerlaubte Dissoziation.

Die nur schwachen C-E-Bindungen der drei schwersten Homologen stehen im Einklang mit längeren C-E-Bindungslängen verglichen mit denen der Carbodiylyde  $\text{Cp}^*\text{E}-\text{C}-\text{ECp}^*$ . Hingegen ist die C-Al-Bindung des  $[(\text{H}_3\text{P})_3\text{Al}-\text{C}-\text{Al}(\text{PH}_3)_3]^{2+}$ -Moleküls etwas kürzer als

Tabelle 5.28: Dissoziationsenergien ( $D_e$ ) und freie Reaktionsenthalpien ( $\Delta G$ ) der Carbobistetreltriphosphorane  $[(\text{H}_3\text{P})_3\text{E-C-E}(\text{PH}_3)_3]^{2+}$  ( $\text{E} = \text{B} - \text{Tl}$ ):  $[(\text{H}_3\text{P})_3\text{E-C-E}(\text{PH}_3)_3]^{2+} \rightarrow \text{C}({}^3\text{P}) + 2 [\text{E}(\text{PH}_3)_3]^+$  für Einzelpunktrechnungen auf unterschiedlichen theoretischen Niveaus: BP86/TZVPP, MP2/TZVPP und SCS-MP2/TZVPP. Die Geometrien wurden auf BP86/SVP-Niveau optimiert. Alle Energien sind in kcal/mol angegeben.

Molekül	BP86		MP2		SCS-MP2	
	$D_e$	$\Delta G$	$D_e$	$\Delta G$	$D_e$	$\Delta G$
$[(\text{H}_3\text{P})_3\text{Al-C-Al}(\text{PH}_3)_3]^{2+}$	85,0	61,2	100,7	76,9	91,9	68,1
$[(\text{H}_3\text{P})_3\text{Ga-C-Ga}(\text{PH}_3)_3]^{2+}$	42,7	19,2	66,0	42,5	53,0	29,5
$[(\text{H}_3\text{P})_3\text{In-C-In}(\text{PH}_3)_3]^{2+}$	10,3	-14,3	21,7	-2,9	9,0	-15,6
$[(\text{H}_3\text{P})_3\text{Tl-C-Tl}(\text{PH}_3)_3]^{2+}$	-25,0	-48,9	-30,2	-54,1	-43,0	-66,9

die Bindung des  $\text{Cp}^*\text{Al-C-AlCp}^*$ -Moleküls.

Eine Erklärung für die recht hohe Stabilität der Aluminium-Verbindung lässt sich auch aus der Struktur des verwandten Carbodiylics  $\text{Cp}^*\text{Al-C-AlCp}^*$  ableiten, da dies das einzige Molekül der Gruppe ist, das eine  $\eta^5$ -Koordination des  $\text{Cp}^*$ -Liganden aufweist, die vergleichbar mit drei  $\text{PH}_3$ -Liganden ist.

Um die Möglichkeit der Abspaltung von  $\text{PH}_3$ -Gruppen zu berücksichtigen und da die Bor-Verbindung kein zu den schwereren Homologen analoges Minimum aufweist, wurden die Dissoziationsenergien eines oder zweier  $\text{PH}_3$ -Fragmente berechnet und in der Tabelle 5.29 zusammengefasst. Die Strukturen der entsprechenden Moleküle sind in der Abbildung 5.43 gezeigt.

Im Gegensatz zum Carbobisbor(I)-hexaphosphoran-Ion, für das kein Minimum auf der Potentialhyperfläche existiert, sind die  $D_e$ -Werte aller  $\text{PH}_3$ -Dissoziationen positiv. Lediglich die freien Reaktionsenthalpien der Abspaltung des ersten  $\text{PH}_3$ -Moleküls sind für die drei schwersten Homologen mit einem geringen Energiegewinn verbunden. Thermodynamisch gesehen sind diese Ionen also bei  $25^\circ\text{C}$  und 1 atm nicht stabil gegenüber der Dissoziation von  $\text{PH}_3$ . Dies korreliert mit der Tatsache, dass die in der Tabelle 5.28 gezeigten Dissoziationsenergien mit zunehmender Ordnungszahl von E schwächer werdende C-E-Bindungen vorhersagen.

Auch die Strukturen der  $[(\text{H}_3\text{P})_3\text{E-C-E}(\text{PH}_3)_2]^{2+}$ - und  $[(\text{H}_3\text{P})_2\text{E-C-E}(\text{PH}_3)_2]^{2+}$ -Moleküle zeigen deutliche Unterschiede von B - Tl. Für die  $\text{E} = \text{B}$  existiert nur  $[(\text{H}_3\text{P})_2\text{B-C-B}(\text{PH}_3)_2]^{2+}$ ; sowohl die Moleküle mit fünf und sechs  $\text{PH}_3$ -Liganden stellen keine Minima auf der Potentialhyperfläche dar. Da der B-C-B-Winkel  $180,0^\circ$  beträgt, die beiden P-B-P-Ebenen nahezu senkrecht aufeinander stehen und die C-B-Bindungen mit  $1,429 \text{ \AA}$  relativ kurz, zwar länger als in  $\text{Cp}^*\text{B-C-BCp}^*$ , sind, kann man von einer Heterocummulenstruk-

Tabelle 5.29: Dissoziationsenergien ( $D_e$ ) und freie Reaktionsenthalpien ( $\Delta G$ ) der Carbobistretreltriphosphorane  $[(\text{H}_3\text{P})_3\text{E}-\text{C}-\text{E}(\text{PH}_3)_3]^{2+}$  ( $\text{E} = \text{B} - \text{Tl}$ ) für die Dissoziation eines oder zweier  $\text{PH}_3$ -Liganden:  $[\text{C}\{\text{E}(\text{PH}_3)_3\}_{4+n}]^{2+} \rightarrow [\text{C}\{\text{E}(\text{PH}_3)_3\}_{3+n}]^{2+} + \text{PH}_3$  ( $\text{E} = \text{B} - \text{Tl}$ ,  $n = 1, 2$ ) für Einzelpunktrechnungen auf unterschiedlichen theoretischen Niveaus: BP86/TZVPP, MP2/TZVPP und SCS-MP2/TZVPP. Die Geometrien wurden auf BP86/SVP-Niveau optimiert. Alle Energien sind in kcal/mol angegeben.

Molekül	BP86		MP2		SCS-MP2	
	$D_e$	$\Delta G$	$D_e$	$\Delta G$	$D_e$	$\Delta G$
$[\text{C}\{\text{Al}(\text{PH}_3)_3\}_6]^{2+} \rightarrow [\text{C}\{\text{Al}(\text{PH}_3)_3\}_5]^{2+} + \text{PH}_3$	15,1	2,3	18,3	5,5	16,3	3,6
$[\text{C}\{\text{Al}(\text{PH}_3)_3\}_5]^{2+} \rightarrow [\text{C}\{\text{Al}(\text{PH}_3)_3\}_4]^{2+} + \text{PH}_3$	18,1	7,8	22,7	12,4	20,6	10,2
$[\text{C}\{\text{Ga}(\text{PH}_3)_3\}_6]^{2+} \rightarrow [\text{C}\{\text{Ga}(\text{PH}_3)_3\}_5]^{2+} + \text{PH}_3$	8,4	-1,9	10,5	0,2	8,9	-1,4
$[\text{C}\{\text{Ga}(\text{PH}_3)_3\}_5]^{2+} \rightarrow [\text{C}\{\text{Ga}(\text{PH}_3)_3\}_4]^{2+} + \text{PH}_3$	13,8	2,2	17,9	6,2	15,4	3,7
$[\text{C}\{\text{In}(\text{PH}_3)_3\}_6]^{2+} \rightarrow [\text{C}\{\text{In}(\text{PH}_3)_3\}_5]^{2+} + \text{PH}_3$	8,6	-2,2	10,6	-0,2	9,5	-1,3
$[\text{C}\{\text{In}(\text{PH}_3)_3\}_5]^{2+} \rightarrow [\text{C}\{\text{In}(\text{PH}_3)_3\}_4]^{2+} + \text{PH}_3$	13,0	1,4	17,5	5,9	15,8	4,3
$[\text{C}\{\text{Tl}(\text{PH}_3)_3\}_6]^{2+} \rightarrow [\text{C}\{\text{Tl}(\text{PH}_3)_3\}_5]^{2+} + \text{PH}_3$	6,8	-3,5	9,9	-0,5	9,1	-1,3
$[\text{C}\{\text{Tl}(\text{PH}_3)_3\}_5]^{2+} \rightarrow [\text{C}\{\text{Tl}(\text{PH}_3)_3\}_4]^{2+} + \text{PH}_3$	9,8	-1,2	13,7	2,7	12,2	1,2

tur sprechen, die auch durch die beiden höchsten besetzten Orbitale HOMO und HOMO-1 gestützt wird. Die C-B-Doppelbindungen sind aufgrund ihrer hohen Stabilität der Grund für das fehlende Minimum von  $[(\text{H}_3\text{P})_2\text{B}-\text{C}-\text{B}(\text{PH}_3)_3]^{2+}$ .

Eine ebensolche Struktur ist auch für  $\text{E} = \text{Al}$  existent; die Abweichung des Al-C-Al-Winkels von der Linearität ist mit  $1,9^\circ$  vernachlässigbar. Neben dieser Struktur existieren aber zudem Strukturen mit fünf und sechs  $\text{PH}_3$ -Gruppen, deren Al-C-Al-Winkel sich mit ca.  $150^\circ$  kaum voneinander unterscheiden. Die C-Al-Bindungslänge zum  $[\text{Al}(\text{PH}_3)_2]^+$ -Liganden ist in beiden Fällen etwa gleich lang und kürzer als die Al-C-Bindungslängen zu den  $[\text{Al}(\text{PH}_3)_3]^+$ -Liganden. Die naheliegende Interpretation als Einfach- und Doppelbindungen kann durch die Betrachtung der KS-Orbitale gestützt werden.

Die Minimumstrukturen der drei schwereren Homologen sind unabhängig von der Anzahl der  $\text{PH}_3$ -Gruppen immer gewinkelt. Dabei ist sowohl für die Moleküle mit fünf als auch mit vier  $\text{PH}_3$ -Gruppen eine Abnahme der E-C-E-Winkels zu verzeichnen, die die Zunahme der *s-p*-Separation widerspiegelt.

Diese Ergebnisse zeigen, dass bei der Auswahl der Liganden, die ein Kohlenstoff-Atom stabilisieren sollen, eine mögliche Abspaltung von Teilen dieses Liganden aus dem Carbon beachtet werden müssen.

Im Zusammenhang mit den im vorherigen Kapitel gezeigten Ergebnissen zur unterschiedlichen Haptizität der Cyclopentadienyl-Liganden zeigen sich so die Übereinstimmung in den Trends innerhalb der Elemente der Gruppe 15.

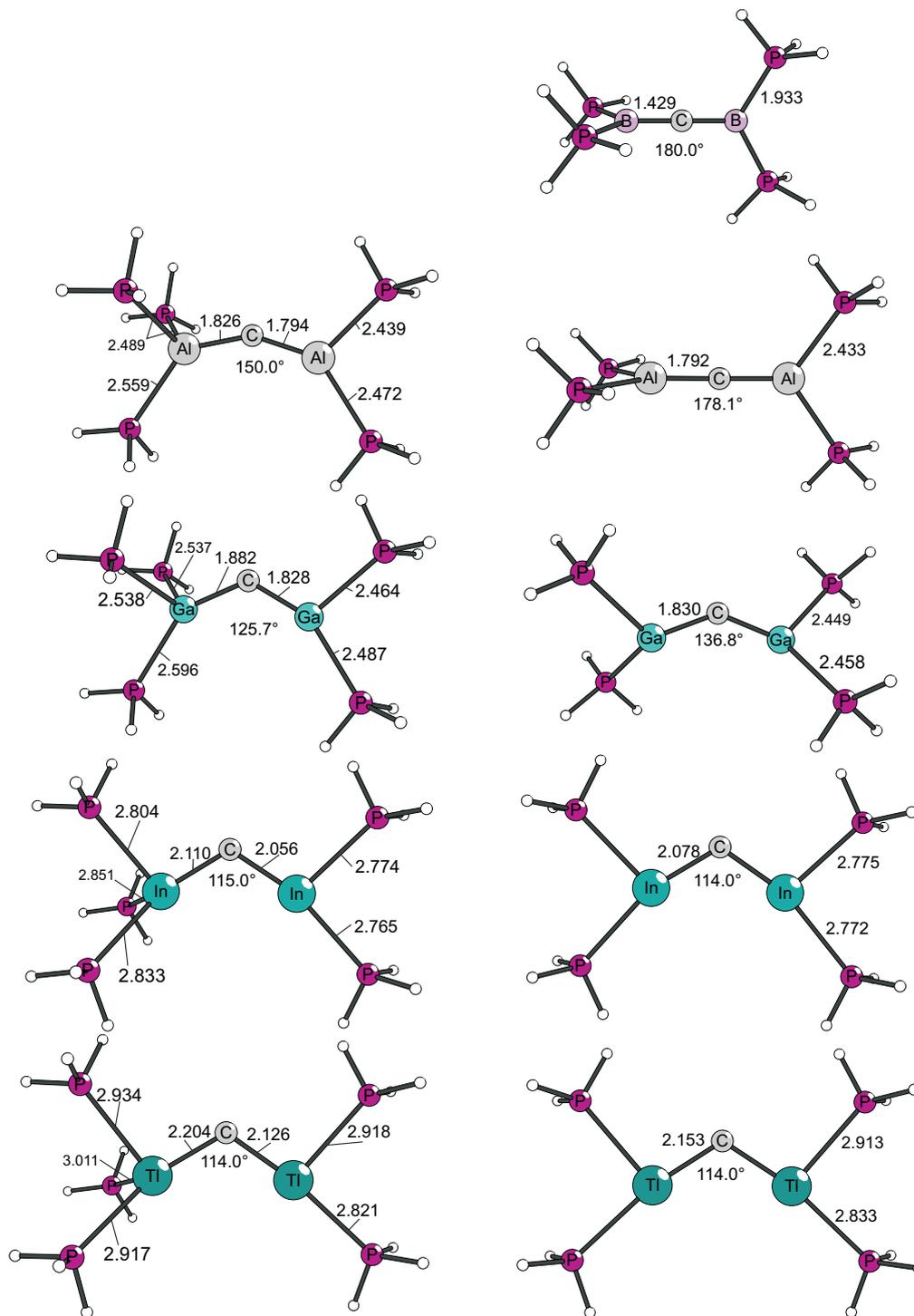


Abbildung 5.43: Strukturen der Moleküle  $[(\text{H}_3\text{P})_3\text{E}-\text{C}-\text{E}(\text{PH}_3)_2]^{2+}$  (links) und  $[(\text{H}_3\text{P})_2\text{E}-\text{C}-\text{E}(\text{PH}_3)_2]^{2+}$  (E = B - Tl) (rechts). Ausgewählte Bindungslängen sind in Å angegeben, Winkel sind jeweils in ° angegeben.

## Bindungsanalyse

Die KS-Orbitale, die in der Abbildung 5.44 gezeigt sind, unterscheiden sich nur geringfügig untereinander.

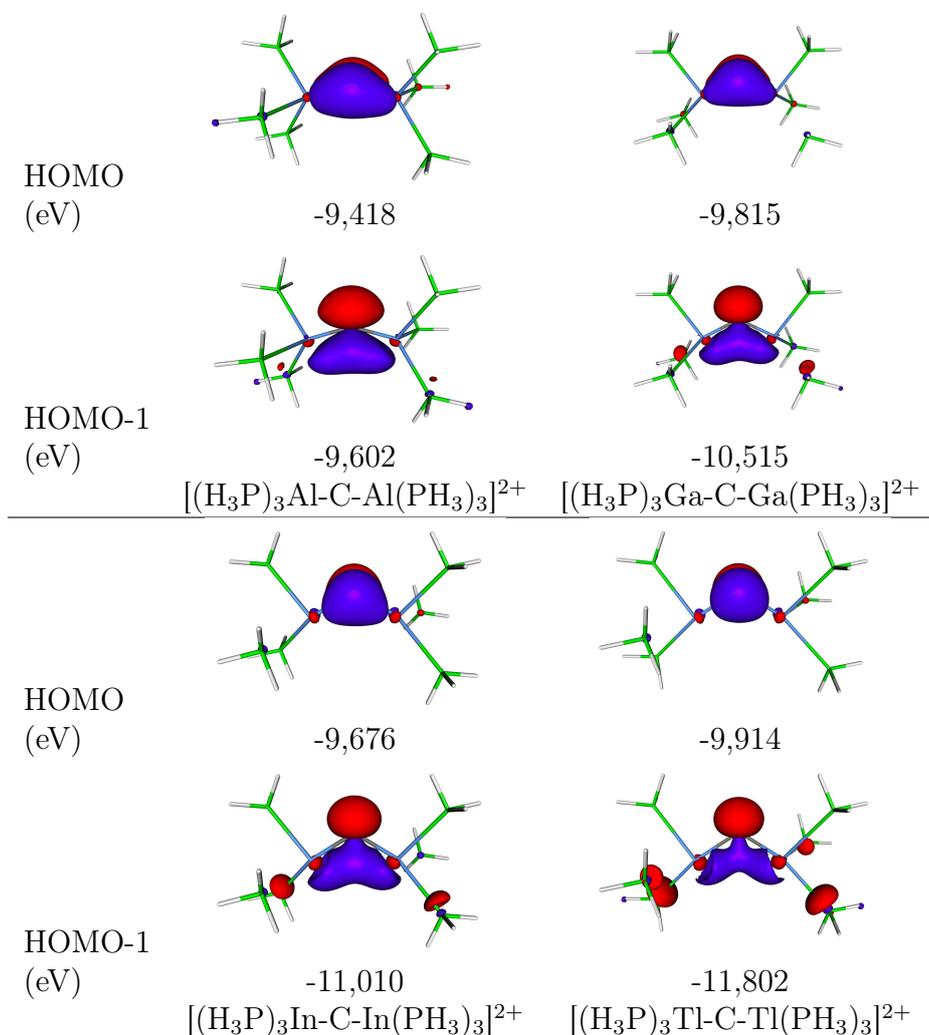


Abbildung 5.44: Grenzorbitale HOMO und HOMO-1 der Carbobistetreltriphosphorane  $[(\text{H}_3\text{P})_3\text{E-C-E}(\text{PH}_3)_3]^{2+}$  (E = B - Tl). Die Orbitalenergien (BP86/SVP) sind in eV angegeben.

So ist das HOMO aller vier Moleküle als freies  $\pi$ -Elektronenpaar zu interpretieren und das HOMO-1 stellt das freie  $\sigma$ -Elektronenpaar dar. Eine genauere Betrachtung dieser Orbitale zeigt eine schwach abnehmende Tendenz der Delokalisierung von E = Al zu E = Tl. Anhand der KS-Orbitale können demnach auch diese Moleküle als Carbene angesehen werden.

Zur Untermauerung der aus den kanonischen KS-Orbitale gewonnenen Ergebnisse, können auch die in der Tabelle 5.30 gezeigten Ergebnisse der NBO-Analysen herangezogen werden.

Tabelle 5.30: Ergebnisse der NBO-Analysen der Carbobistetreltriphosphorane  $[(\text{H}_3\text{P})_3\text{E}-\text{C}-\text{E}(\text{PH}_3)_3]^{2+}$  (E = B - Tl) auf BP86/TZVPP//BP86/SVP-Niveau. Die Partialladungen der donorstabilisierten C-Atome  $q_C$  und der daran gebundenen Donoratome  $q_D$  sind in  $e$  angegeben.

Molekül	$q_C$	$q_D$	$\text{EP}_\sigma$		$\text{EP}_\pi$ bes. <sup>[a]</sup>	Restdichte <sup>[b]</sup>		Lewis Std.
			bes. <sup>[a]</sup>	$s^{[d]}$		CHOOSE <sup>[c]</sup>	Std.	
$[\text{C}(\text{Al}(\text{PH}_3)_3)_2]^{2+}$	-2,05	1,09	1,47	5,5%	1,50	1,1%	3,4%	
$[\text{C}(\text{Ga}(\text{PH}_3)_3)_2]^{2+}$	-1,66	0,82	1,40	16,7%	1,50		1,0%	
$[\text{C}(\text{In}(\text{PH}_3)_3)_2]^{2+}$	-1,40	0,82	1,37	32,6%	1,54	0,9%	0,9%	
$[\text{C}(\text{Tl}(\text{PH}_3)_3)_2]^{2+}$	-1,08	0,74	1,67	76,2%	1,62	0,7%	0,8%	

<sup>a</sup> Besetzungszahl des natürlichen Bindungsorbitals, das eines der freien Elektronenpaare am betrachteten Kohlenstoff-Atom repräsentiert

<sup>b</sup> Anteil der Elektronendichte in antibindenden NBOs.

<sup>c</sup> Restdichte, die sich bei der Forcierung einer Lewis-Struktur mit zwei freien Elektronenpaaren am betrachteten Kohlenstoff-Atom ergibt

<sup>d</sup> Anteil von  $s$ -Atomorbitalen am jeweiligen NBO

<sup>e</sup> Kürzel der unter Verwendung von Standardkriterien berechneten Lewis-Struktur: Cummulen-Struktur , Struktur mit einem freien Elektronenpaar, einer Einfach- und einer Doppelbindung am C(0)-Atom , Struktur mit einer 3-Zentren-Bindung am betrachteten Kohlenstoff-Atom , Struktur mit zwei 3-Zentren-Bindungen am betrachteten Kohlenstoff-Atom , Struktur mit einer Einfach- und einer Dreifach-Bindung am betrachteten Kohlenstoff-Atom und Struktur mit zwei freien Elektronenpaaren am C(0)-Atom

Anhand der stark negativ geladenen C-Atome und der positiven Partialladungen der Donor-Atome lässt sich der Carbon-Charakter dieser Verbindungen verifizieren, da die Partialladungen mit Lewis-Strukturen einhergehen, die Besetzungszahlen der freien Elektronenpaare zeigen, die bei ca. 1,4 Elektronen und darüber liegen. Gleichzeitig sind diese Lewis-Strukturen, sofern sie denn erzwungen wurden (E = Al, In, Tl), nur mit unwesentlich höheren Restdichten verbunden als die Lewis-Strukturen, die ohne Restriktionen aus der NBO-Analyse erhalten werden.

### Einfach und zweifach protonierte Carbobistetreltriphosphorane

#### $[(\text{H}_3\text{P})_3\text{E}-\text{C}-\text{E}(\text{PH}_3)_3]^{2+}$ (E = B - Tl)

Ergänzend zu den bindungsanalytischen Methoden kann die Reaktivität dieser Moleküle als Vier-Elektronen-Donor beispielhaft anhand der ersten und zweiten Protonenaffinitäten, die in der Tabelle 5.31 gezeigt sind, untersucht werden.

Die Strukturen der einfach- und der zweifach-protonierten Spezies sind in der Abbildung 5.45 gezeigt.

Für die Bor-Verbindung existiert lediglich ein Minimum für das zweifach protonierte Molekül. Das einfach protonierte Molekül und die Stammverbindung liefern keine entspre-

Tabelle 5.31: Erste und zweite Protonenaffinitäten ( $\Delta H_R$ ) der Carbobistetreltriphosphorane  $[(H_3P)_3E-C-E(PH_3)_3]^{2+}$  (E = B - Tl). Alle Energien sind in kcal/mol angegeben.

Molekül	M + H <sup>+</sup> → M-H <sup>+</sup>			M-H <sup>+</sup> + H <sup>+</sup> → M-(H <sup>+</sup> ) <sub>2</sub>		
	BP86	MP2	SCS-MP2	BP86	MP2	SCS-MP2
$[(H_3P)_3Al-C-Al(PH_3)_3]^{2+}$	145,7	154,5	150,3	50,8	52,5	55,7
$[(H_3P)_3Ga-C-Ga(PH_3)_3]^{2+}$	142,0	147,1	151,5	55,3	56,8	60,5
$[(H_3P)_3In-C-In(PH_3)_3]^{2+}$	143,9	144,4	148,6	65,2	66,9	70,6
$[(H_3P)_3Tl-C-Tl(PH_3)_3]^{2+}$	136,7	131,2	134,1	56,8	57,6	60,0

chenden Minima, sondern Strukturen bei denen ein bzw. zwei PH<sub>3</sub>-Moleküle dissoziieren, da die Tendenz C=B-Doppelbindungen auszubilden stark ausgeprägt ist.

Für alle anderen Moleküle existieren Minima sowohl für die einfach als auch die zweifach protonierten Spezies.

Verglichen mit den im vorherigen Abschnitt behandelten Carbodiyliiden sind die ersten und zweiten Protonenaffinitäten dieser Verbindungen deutlich geringer, da die Moleküle selbst schon eine zweifach positive Ladung tragen. Obwohl die ersten Protonenaffinitäten deutlich geringer sind als diejenigen des N<sub>2</sub>- und CS-stabilisierten Kohlenstoff-Atoms, ähneln sich die zweiten Protonenaffinitäten sehr.

Trotz der relativ geringen Absolutwerte der Protonenaffinitäten belegen diese den Carbon-Charakter der Moleküle.

Nehmen die ersten Protonenaffinitäten von Al und Ga als Donor-Atome über In zu Tl ab, so ist die zweite Protonenaffinität für die Indium-Verbindungen am größten, und für die Aluminium-Verbindung am geringsten. Aufgrund der eher geringen Unterschiede sollte diese im Vergleich zu den Carbodiyliiden mit Cp\* unterschiedlichen Trends nicht überbewertet werden.

Interessant sind in diesem Fall auch die Strukturen der protonierten Spezies, da zwischen E = Ga und E = In ein Wechsel in der Positionierung des zuerst gebundenen Protons besteht: Das erste Proton wird im Falle des  $[Al(PH_3)_3]^+$ - und des  $[Ga(PH_3)_3]^+$ -stabilisierten Kohlenstoff-Atoms in der E-C-E-Ebene gebunden, die Protonen der schwereren Homologen werden jedoch außerhalb dieser Ebene gebunden. Dies korreliert mit den Differenzen zwischen den Eigenwerten der beiden relevanten Orbitalen HOMO und HOMO-1. Da das HOMO für all diese Moleküle das freie  $\pi$ -Elektronenpaar repräsentiert, nimmt die Tendenz das Proton in der E-C-E-Ebene über die Wechselwirkung mit dem HOMO-1 zu binden mit größer werdendem energetischen Abstand dieser Orbitale ab.

Da sich die Strukturen der einfach protonierten Spezies signifikant unterscheiden, bestehen auch keine einheitlichen Trends bei den strukturellen Änderungen durch die Protonierung.

Der Al-C-Al- und der Ga-C-Ga-Winkel nehmen durch die sukzessive Protonierung erst zu und anschließend ab; der In-C-In- und der Tl-C-Tl-Winkel hingegen nehmen für beide Protonierungsschritte zu. Betrachtet man den Trend jedoch aus einem anderen Blickwinkel, so bleiben bestimmte Gemeinsamkeiten erhalten, da der E-C-E-Winkel ausgehend vom nicht protonierten Molekül hin zum zweifach protonierten Molekül mit Ausnahme der Al-Verbindung, für die der Winkel sich kaum ändert, größer wird, da das freie Elektronenpaar in der Ebene nun durch zwei C-H-Bindungen, die aus der Ebene herauszeigen, ersetzt wird.

In Übereinstimmung mit den zuvor untersuchten Carbonen nimmt der C-E-Abstand durch die Protonierung leicht zu, da die  $\pi$ -Bindungsanteile abnehmen.

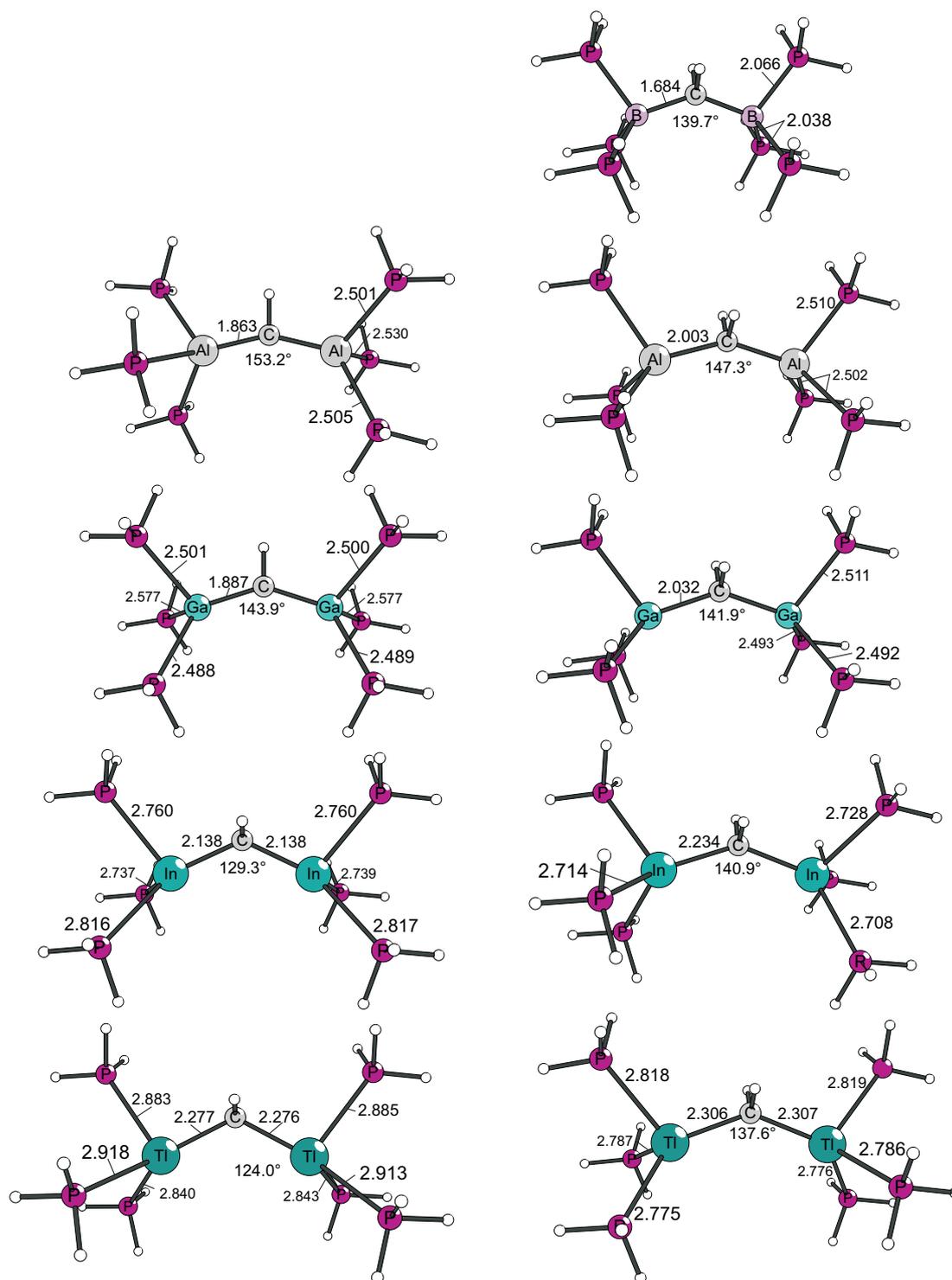


Abbildung 5.45: Strukturen der einfach (links) und zweifach protonierten Carbobistetrel-triphosphorane  $[(\text{H}_3\text{P})_3\text{E}-\text{C}-\text{E}(\text{PH}_3)_3]^{2+}$  (E = B - Tl) (rechts). Ausgewählte Bindungslängen sind in Å angegeben, Winkel sind jeweils in ° angegeben.

## 5.3 Divalente E(0)-Verbindungen der Gruppe 14

In Ergänzung zu den in Kapitel 5.2 diskutierten Molekülen können auch deren höhere Homologe auf einen E(0)-Charakter hin untersucht werden. Die Gemeinsamkeiten und Unterschiede zu den Carbonen wurden zuvor in der Literatur anhand der höheren Homologen der Carbodiphosphorane<sup>[26]</sup> und der Carbodicarbene<sup>[27,28]</sup> diskutiert. Daher wird in den folgenden Abschnitten nur auf die höheren Homologen der Carbodisulfane, der Carbodisulfimine und der Carbodilyde  $\text{Cp}^*\text{E}'\rightarrow\text{E}\leftarrow\text{E}'\text{Cp}^*$  (E = Si - Pb, E' = B - Tl) eingegangen.

### 5.3.1 Höhere Homologe der Carbodisulfane und der Carbodisulfimine

Um die Anwendbarkeit des Konzepts der Donorstabilisierung der Atome der Gruppe 14 zu überprüfen, werden in diesem Abschnitt die höheren Homologen der Carbodisulfane und der Carbodisulfimine am Beispiel der in der Abbildung 5.46 gezeigten Moleküle untersucht und mit den entsprechenden Carbonen verglichen.



Abbildung 5.46: Lewis-Strukturen der höheren Homologen der Carbodisulfane und der Carbodisulfimine

### Strukturen und Energien

In der Abbildung 5.47 sind die auf BP86/SVP-Niveau optimierten Strukturen der höheren Homologen des Tertraphenylcarbodisulfans und des Carbodisulfimins gezeigt.

Da es sich bei den Molekülen um die schwereren Homologen des in Abschnitt 5.2.3 untersuchten Carbodisulfans und des Carbodisulfimins handelt, sei auf deren Strukturen, die in der Abbildung 5.29 gezeigt sind, verwiesen.

Verglichen mit den beiden Carbonen sind die S-E-S-Winkel der höheren Homologen deutlich kleiner; so ist für  $\text{R}_2\text{S-E-SR}_2$  eine Abnahme dieses Winkels in der Reihenfolge  $\text{C} > \text{Si} > \text{Ge} > \text{Sn}$  für die Atome E festzustellen, die Blei-Verbindung weist jedoch einen deutlich größeren S-E-S-Winkel auf. Dieser größere Winkel kann mit der Orientierung der Phenyl-Ringe erklärt werden, da die sterische Abstoßung der vier Phenyl-Ringe zu einer Aufweitung des S-Pb-S-Winkels führt. Dabei stellt sich jedoch die Frage, warum die Phenylringe im Bleidisulfan eine andere Orientierung einnehmen als in den leichteren Homologen.

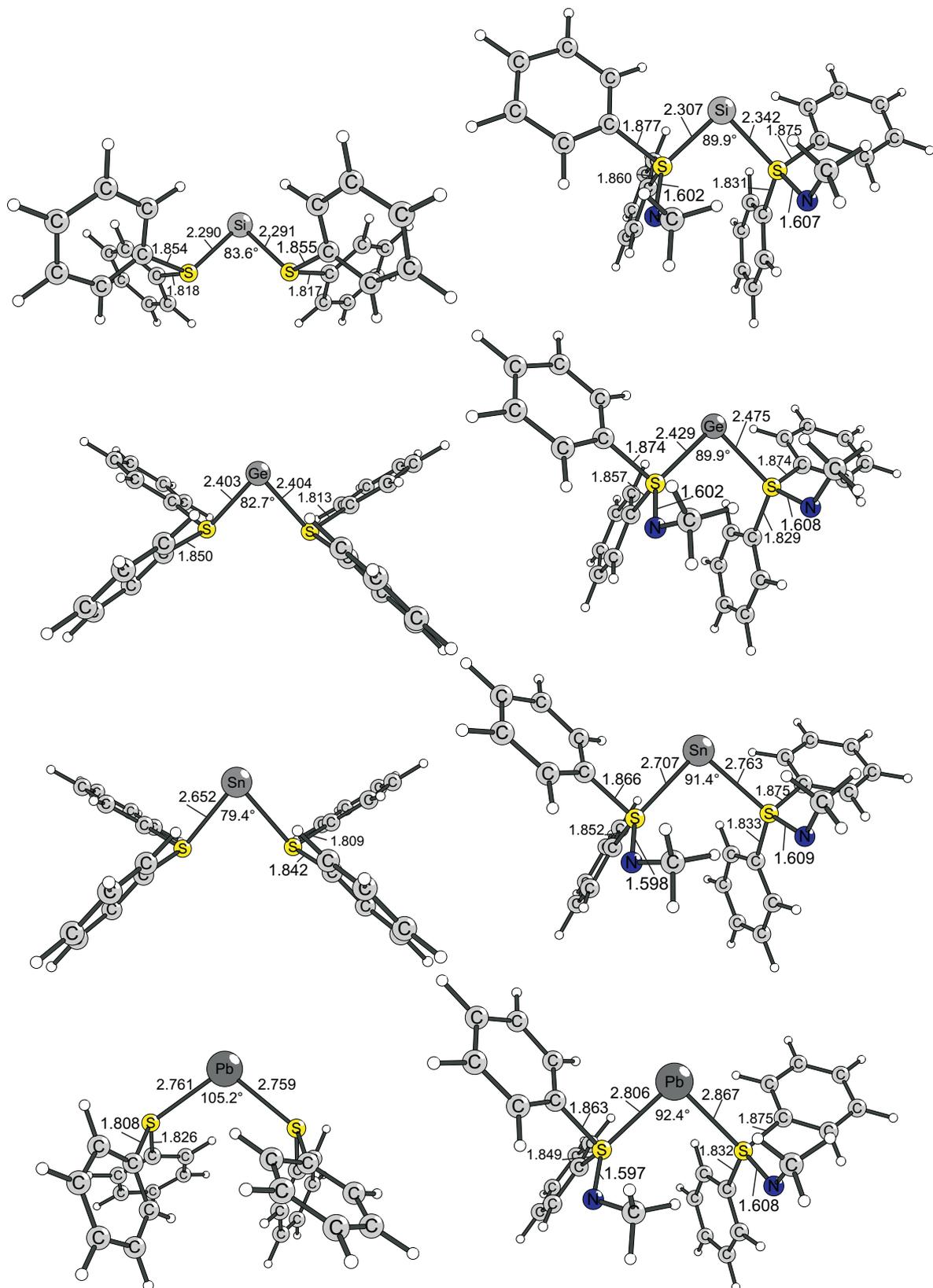


Abbildung 5.47: Strukturen der Tetrel-disulfane und Tetrel-disulfimine mit ausgewählten Strukturparametern: interatomare Abstände in Å, Winkel in °.

Die Orientierung wird von mehreren Faktoren bestimmt. Zum Einen spielen sterische Wechselwirkungen zwischen den Phenylringen untereinander eine Rolle, zum Anderen findet aber auch die Wechselwirkung des freien Elektronenpaares am Schwefel-Atom mit der Elektronendichte der freien Elektronenpaare am Kohlenstoff-Atom statt, die jedoch mit steigendem *s*-Anteil des freien  $\sigma$ -Elektronenpaares abnehmen sollte.

Im Gegensatz weisen die Tetreldisulfimine (E = Si - Pb) alle einen S-E-S-Winkel von etwa 90° auf und unterscheiden sich damit nicht wesentlich untereinander.

Die E-D-Bindungslängen der Disulfane sind ausnahmslos etwas kleiner als die der Disulfimine.

In der Tabelle 5.32 sind die Dissoziationsenergien der Tetreldisulfane und Tetreldisulfimine gezeigt.

Tabelle 5.32: Dissoziationsenergien ( $D_e$ ) und freie Reaktionsenthalpien ( $\Delta G$ ) ausgewählter Tetreldisulfane und der Tetreldisulfimine:  $(\text{MeN})\text{R}_2\text{S-E-SR}_2(\text{NMe}) \rightarrow \text{E}({}^3P) + 2 \text{SR}_2(\text{NMe})$  für Einzelpunktrechnungen auf unterschiedlichen theoretischen Niveaus: BP86/TZVPP, MP2/TZVPP und SCS-MP2/TZVPP. Die Geometrien wurden auf BP86/SVP-Niveau optimiert. Alle Energien sind in kcal/mol angegeben.

Molekül	BP86		MP2		SCS-MP2	
	$D_e$	$\Delta G$	$D_e$	$\Delta G$	$D_e$	$\Delta G$
$\text{Ph}_2\text{S-Si-SPh}_2$	37,9	16,3	43,0	21,4	33,8	12,3
$(\text{MeN})\text{Ph}_2\text{S-Si-SPh}_2(\text{NMe})$	30,6	6,6	49,1	25,1	36,4	12,3
$\text{Ph}_2\text{S-Ge-SPh}_2$	34,5	15,1	35,6	16,1	26,6	7,1
$(\text{MeN})\text{Ph}_2\text{S-Ge-SPh}_2(\text{NMe})$	28,6	7,6	41,5	20,5	29,2	8,2
$\text{Ph}_2\text{S-Sn-SPh}_2$	22,8	4,4	23,8	5,4	16,8	-1,6
$(\text{MeN})\text{Ph}_2\text{S-Sn-SPh}_2(\text{NMe})$	17,3	-2,2	25,1	5,6	16,0	-3,5
$\text{Ph}_2\text{S-Pb-SPh}_2$	17,2	-1,1	23,2	4,8	15,9	-2,5
$(\text{MeN})\text{Ph}_2\text{S-Pb-SPh}_2(\text{NMe})$	15,1	-4,2	23,3	4,0	14,4	-4,8

Die Dissoziationsenergien nehmen von E = Si zu E = Pb ab; das Tetreldisulfimin weist dabei immer die etwas kleinere Dissoziationsenergie auf. Damit unterscheiden sich die schwereren Homologen bezüglich dieses Trends von den Carbonen, da das Carbodisulfimin stabiler ist als das entsprechende Carbodisulfan. Dies könnte darauf zurückzuführen sein, dass der E-S-Abstand zunimmt und somit die freien Elektronenpaare am E- und am S-Atom sich weniger stark abstoßen.

Die in der Tabelle 5.32 gezeigten Werte zeigen, dass es sich bei den beiden schwersten Homologen nicht um stabile Spezies bezüglich der untersuchten Dissoziation handelt. Wie auch zuvor bei den Carbonen muss jedoch auch hier beachtet werden, dass es sich bei

der untersuchten Dissoziation um eine spin-verbotene Reaktion handelt. Daher müssten eigentlich die  $^1D \leftarrow ^3P$ -Anregungsenergien der Atome mit berücksichtigt werden. Diese wurden daher auf CASPT2/cc-pV5Z-Niveau berechnet und sind in der Tabelle 5.33 gezeigt.

Tabelle 5.33:  $^1D \leftarrow ^3P$ -Anregungsenergien der Tetrelatome auf [4,4]-CASPT2/cc-pV5Z-Niveau. Der aktive Raum entspricht den Valenzorbitalen der Atome. Experimentelle Werte sind in Klammern angegeben. Alle Energien sind in kcal/mol angegeben.

Atom	Anregungsenergie $\Delta E_{1D \leftarrow 3P}$	
C	28,5	(29,1) <sup>[258]</sup>
Si	17,5	(18,0) <sup>[258]</sup>
Ge	17,3	
Sn	15,1	
Pb	14,7	

Werden die Anregungsenergien der Atome mit berücksichtigt, so handelt es sich bei allen Tetrelonen nicht nur um stabile Moleküle bezüglich der Dissoziationsenergien sondern auch bezüglich der freien Reaktionsenthalpien. Der Trend der abnehmenden Dissoziationsenergien innerhalb der E(0)-Verbindungen der Gruppe 14 wird jedoch durch die Berücksichtigung der Anregungsenergien nicht verändert; der Trend für die spinerlaubten Dissoziationsenergien erstreckt sich sogar über einen etwas größeren Wertebereich.

### Bindungsanalyse

Einen ersten Hinweis auf den Element(0)-Charakter einer Verbindung lässt sich in den kanonischen KS-Orbitalen finden, die in den Abbildungen 5.48 und 5.49 gezeigt sind.

Aus den gezeigten Orbitalen wird deutlich, dass an den Tetrel-Atomen zwei freie Elektronenpaare vorhanden sind. Dabei ist HOMO immer das Orbital, das das  $\pi$ -Elektronenpaar repräsentiert und das HOMO-1 repräsentiert das freie  $\sigma$ -Elektronenpaar. Die freien Elektronenpaare der Schwefel-Atome der Tetrel-disulfane sind energetisch tieferliegend.

Trotz aller Gemeinsamkeiten zwischen den Disulfanen und den Disulfiminen liegt das HOMO des Disulfimins energetisch immer unter dem HOMO des Disulfans, das HOMO-1 des Disulfans ist jedoch energetisch weiter abgesenkt als das HOMO-1 des Sulfimins.

Für das Bleidisulfimin sei anzumerken, dass das gezeigte HOMO-1 nur kleine Koeffizienten am Blei-Atom trägt und das Orbital nur bedingt als freies Elektronenpaar an diesem Atom interpretiert werden kann. Da es sich aber um die kanonischen Orbitale handelt, sollte man diese Tatsache nicht überbewerten.

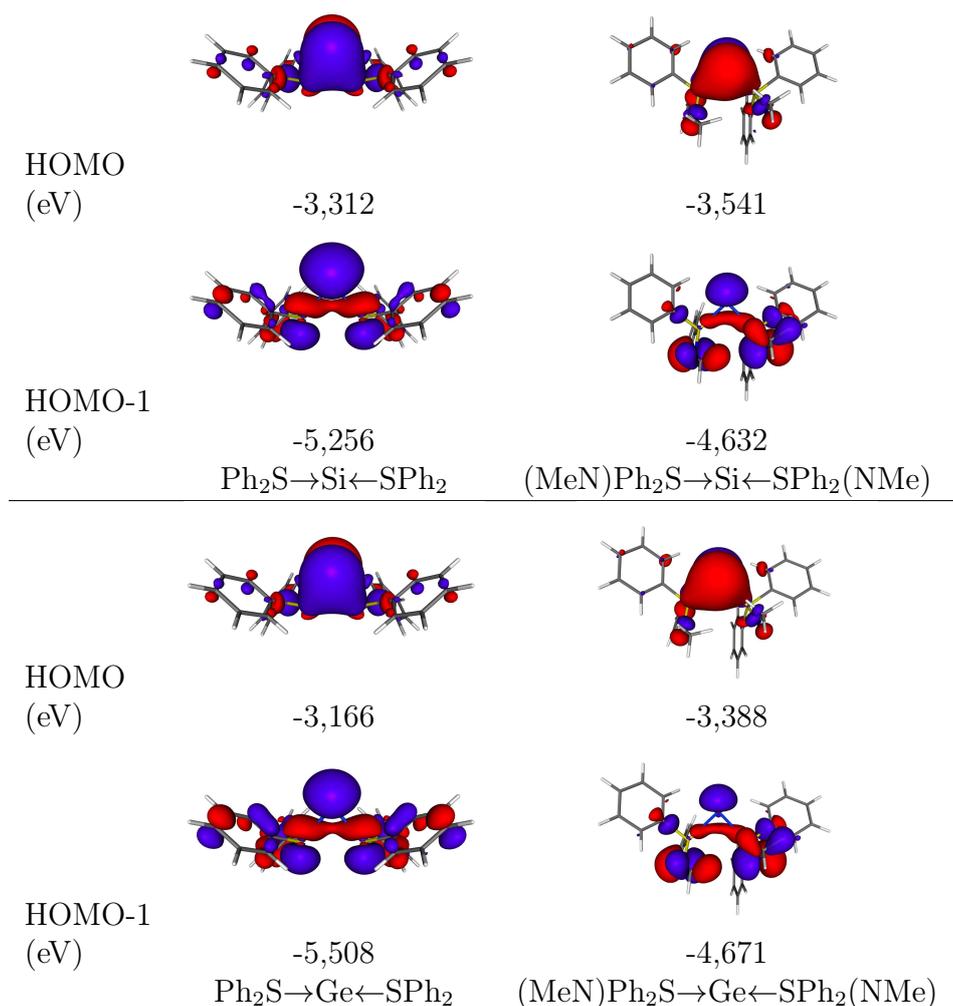


Abbildung 5.48: Grenzorbitale HOMO und HOMO-1 der Tetreldisulfane und Tetreldisulfimine. Die Orbitalenergien (BP86/SVP) sind in eV angegeben.

Für eine tieferegehende Bindungsanalyse können die Ergebnisse der NBO-Analysen, die in der Tabelle 5.34 gezeigt sind herangezogen werden.

Die berechneten Lewis-Strukturen differieren sowohl für die Elemente E als auch für die beiden Liganden voneinander. Nur für das Germaniumdisulfan und das Zinndisulfan erhält man, ohne eine Lewis-Struktur vorgegeben zu haben, Lewis-Strukturen mit zwei freien Elektronenpaaren am E-Atom. Die Silizium-Verbindung weist nur ein freies Elektronenpaar und stattdessen eine Si-S-Doppelbindung auf. Alle anderen Moleküle werden als zwei oder für E = Sn und Pb sogar als drei molekulare Einheiten beschrieben. Dabei stellen dann entweder der eine oder beide Liganden jeweils eine solche Einheit dar. Vergleicht man jedoch die Restdichten dieser Lewis-Strukturen mit denen, bei denen zwei freie Elektronenpaare erzwungen wurden, so stellt man nur geringe Differenzen fest, die Restdichten unter Erzwingung einer Lewis-Struktur sind sogar teilweise kleiner als die

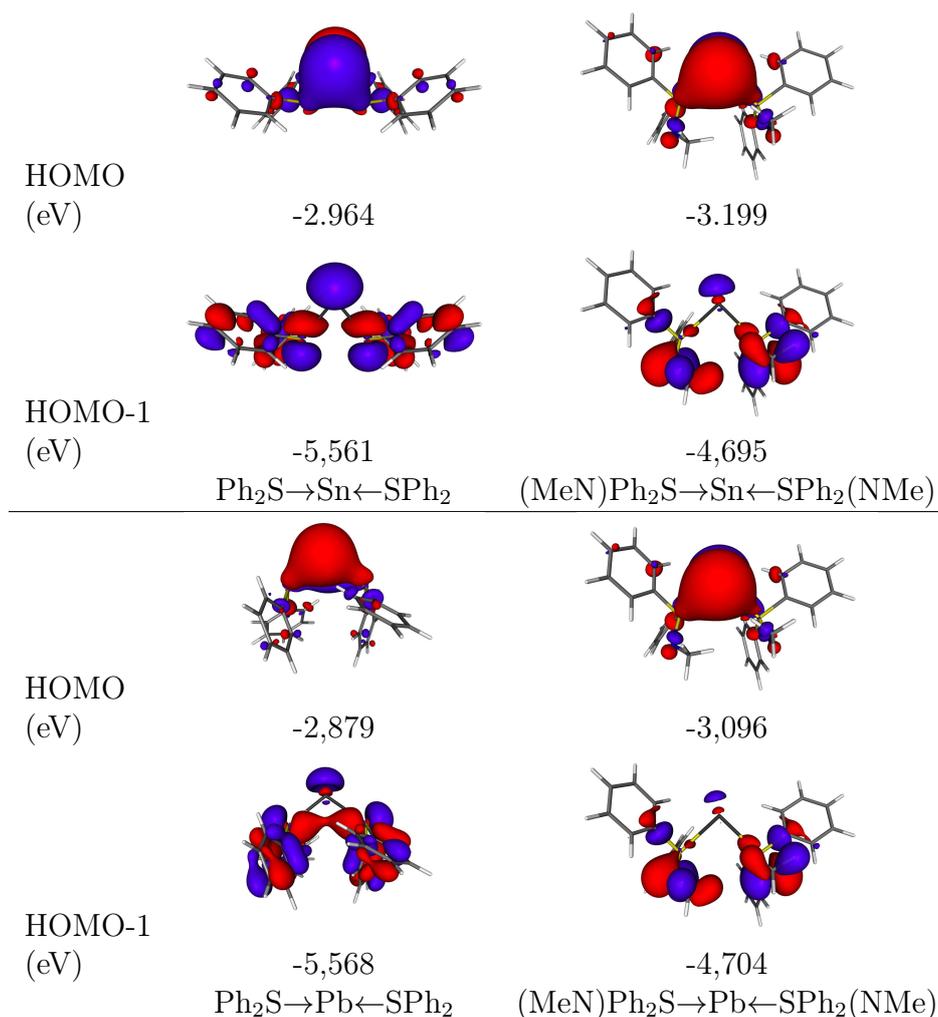


Abbildung 5.49: Grenzorbitale HOMO und HOMO-1 der Tetreldisulfane und Tetreldisulfimine. Die Orbitalenergien (BP86/SVP) sind in eV angegeben.

diejenigen, die ohne diese Einschränkung erhalten werden.

Im Gegensatz zum Carbodisulfan und zum Carbodisulfimin sind die Orbitale, die freie  $\sigma$ -Elektronenpaare repräsentieren, bedingt durch die  $s$ - $p$ -Separation, nahezu reine  $s$ -Orbitale der E-Atome. Die Besetzungszahlen dieser NBOs liegen mit über 1,9  $e$  noch über denen der Carbone. Die Besetzung der  $\pi$ -Orbitale nimmt für E = Si bis Pb zu. Dabei liegen die Besetzungszahlen der Disulfimine immer über denen der Disulfane.

Zeichneten sich die zuvor untersuchten Carbone durch betragsmäßig große, negative Ladungen des donorstabilisierten Atoms aus, so sind die Partialladungen der schwereren Tetrele aufgrund der geringeren Elektronegativitäten betragsmäßig kleiner, mit Ausnahme des Zinn-Atoms im Zinndisulfan, das nahezu ungeladen ist, jedoch immer noch negativ. Gemeinsam mit den Carbonen ist auch den schwereren Homologen, die größere negative Partialladung der E-Atome und die größeren positiven Partialladungen der Schwefel-

Tabelle 5.34: Ergebnisse der NBO-Analysen der Tetreldisulfane und Tetreldisulfimine auf BP86/TZVPP//BP86/SVP-Niveau. Die Partialladungen der donorstabilisierten E-Atome  $q_E$  und der daran gebundenen Donoratome  $q_D$  sind in  $e$  angegeben.

Molekül	$q_E$	$q_D$	EP $_{\sigma}$		EP $_{\pi}$ bes. <sup>[a]</sup>	Restdichte <sup>[b]</sup>		Lewis Std. <sup>[e]</sup>
			bes. <sup>[a]</sup>	s <sup>[d]</sup>		CHOOSE <sup>[c]</sup>	Std.	
Si(SPh <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	-0,06	0,32	1,98	89,8%	1,27	3,0%	2,9%	s. Text
Si{SPh <sub>2</sub> (NMe)} <sub>2</sub>	-0,21	1,04/1,06	1,93	90,0%	1,42	3,1%	3,3%	s. Text
Ge(SPh <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	-0,06	0,33	1,98	93,5%	1,29		4,6%	
Ge{SPh <sub>2</sub> (NMe)} <sub>2</sub>	-0,24	1,06/1,08	1,95	94,3%	1,48	2,9%	3,0%	s. Text
Sn(SPh <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	0,01	0,29	1,99	96,0%	1,30		4,3%	
Sn{SPh <sub>2</sub> (NMe)} <sub>2</sub>	-0,13	1,03	1,97	97,2%	1,53	2,7%	2,6%	s. Text
Pb(SPh <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	-0,01	0,29	1,98	97,9%	1,38	2,2%	2,3 %	s. Text
Pb{SPh <sub>2</sub> (NMe)} <sub>2</sub>	-0,11	1,03	1,98	98,6%	1,55	2,4%	2,3%	s. Text

<sup>a</sup> Besetzungszahl des natürlichen Bindungsorbitals, das eines der freien Elektronenpaare am betrachteten Kohlenstoff-Atom repräsentiert

<sup>b</sup> Anteil der Elektronendichte in antibindenden NBOs.

<sup>c</sup> Restdichte, die sich bei der Forcierung einer Lewis-Struktur mit zwei freien Elektronenpaaren am betrachteten Kohlenstoff-Atom ergibt

<sup>d</sup> Anteil von s-Atomorbitalen am jeweiligen NBO

<sup>e</sup> Kürzel der unter Verwendung von Standardkriterien berechneten Lewis-Struktur: Cummulen-Struktur , Struktur mit einem freien Elektronenpaar, einer Einfach- und einer Doppelbindung am C(0)-Atom , Struktur mit einer 3-Zentren-Bindung am betrachteten Kohlenstoff-Atom , Struktur mit einer Einfach- und einer Dreifach-Bindung am betrachteten Kohlenstoff-Atom und Struktur mit zwei freien Elektronenpaaren am C(0)-Atom

Atome der Disulfimine gegenüber den Disulfanen.

Die Bindungsanalysen belegen damit, dass es sich auch bei den Verbindungen der schwereren Tetrele um donorstabilisierte E-Atome handelt.

### Protonierte Tetreldisulfane und Tetreldisulfimine

Da eines der wichtigsten Kriterien zur Beurteilung des Element(0)-Charakters einer Verbindung die zweite Protonenaffinität ist, sind in der Tabelle 5.35 die auf unterschiedlichen Methoden berechneten ersten und zweiten Protonenaffinitäten gezeigt.

Mit ersten Protonenaffinitäten von über 260 kcal/mol und zweiten Protonenaffinitäten von über 100 kcal/mol erweisen sich die Tetreldisulfane und -disulfimine als starke zweifache Basen.

Mit Ausnahme der zweiten Protonenaffinitäten für die Zinn- und Blei-Verbindungen weisen die Disulfane sowohl größere erste als auch zweite Protonenaffinitäten als die Disulfimine auf.

Die ersten und zweiten Protonenaffinitäten nehmen für die Disulfane und die Disulfimine

Tabelle 5.35: Erste und zweite Protonenaffinitäten ( $\Delta H_R$ ) der Tetreldisulfane und der Tetreldisulfimine. Alle Energien sind in kcal/mol angegeben.

Molekül	M + H <sup>+</sup> → M-H <sup>+</sup>			M-H <sup>+</sup> + H <sup>+</sup> → M-(H <sup>+</sup> ) <sub>2</sub>		
	BP86	MP2	SCS-MP2	BP86	MP2	SCS-MP2
Ph <sub>2</sub> S-Si-SPh <sub>2</sub>	270,0	271,5	278,2	160,5	159,7	162,7
(MeN)Ph <sub>2</sub> S-Si-SPh <sub>2</sub> (NMe)	265,9	262,6	269,1	162,3	156,9	160,0
Ph <sub>2</sub> S-Ge-SPh <sub>2</sub>	267,7	269,6	275,8	164,7	164,5	166,7
(MeN)Ph <sub>2</sub> S-Ge-SPh <sub>2</sub> (NMe)	264,3	260,5	266,5	148,6	144,2	146,0
Ph <sub>2</sub> S-Sn-SPh <sub>2</sub>	266,5	268,7	273,7	136,3	128,8	131,4
(MeN)Ph <sub>2</sub> S-Sn-SPh <sub>2</sub> (NMe)	263,8	258,4	263,8	139,6	133,9	133,9
Ph <sub>2</sub> S-Pb-SPh <sub>2</sub>	265,4	264,7	269,6	120,2	102,1	104,1
(MeN)Ph <sub>2</sub> S-Pb-SPh <sub>2</sub> (NMe)	262,0	256,0	261,5	126,0	115,0	113,9

in der Reihenfolge C > Si > Ge > Sn > Pb ab. Eine geringfügige Ausnahme stellt dabei das Germaniumdisulfan dar, dessen zweite Protonenaffinität etwas größer ist als die des Siliziumdisulfans. Obwohl sich die ersten Protonenaffinitäten nur um 8,2 kcal/mol für die Disulfimine bzw. 15,4 kcal/mol für die Disulfane unterscheiden, nehmen die zweiten Protonenaffinitäten für E = C zu E = Pb um 58,5 kcal/mol (Disulfane) bzw. 72,3 kcal/mol (Disulfimine) ab. Eine Erklärung dafür lässt sich anhand der Strukturen der protonierten Moleküle, die in den Abbildungen 5.50 und 5.51 gezeigt sind, in Kombination mit den zuvor erläuterten Ergebnissen der Bindungsanalysen geben.

Im Gegensatz zu den Carbonen wird das erste Proton nicht in der D-E-D-Ebene gebunden; stattdessen steht die E-H-Bindung nahezu senkrecht auf dieser Ebene. Bei der Protonierung spielt demnach das s-Orbital und dessen energetische Lage keine Rolle. Bei der zweiten Protonierung wird dieses Orbital jedoch zur Bindung benötigt. Daher nehmen die zweiten Protonenaffinitäten innerhalb der Gruppe der Tetrele deutlich ab, die ersten Protonenaffinitäten jedoch nicht. Die geringeren zweiten Protonenaffinitäten der schwereren Homologen sind daher nicht als geringerer E(0)-Charakter miss zu verstehen. Bei der sukzessiven Protonierung nimmt der S-E-S-Winkel sowohl für die Disulfane als auch die Disulfimine zu, bei den Carbonen ist jedoch für die erste Protonierung eine Verringerung des S-C-S-Winkels zu beobachten, erst die zweite Protonierung führte zu einer Aufweitung des Winkels.

Bei der ersten Protonierung nehmen alle E-S-Bindungslängen zu, diese nehmen für die Disulfane bei der zweiten Protonierung wieder etwas ab, bei den Disulfiminen ist kein einheitliches Verhalten festzustellen. Die Zunahme der Bindungslängen im ersten Protonierungsschritt, resultiert wie auch bei den Carbonen in der Abnahme der S-E-Doppelbindungsanteile, der durch die Positionierung des Protons oberhalb der S-E-S-Ebene effektiver ist als bei den Carbonen.

Ebenso wie bei den Carbodisulfanen und Carbodisulfiminen handelt es sich bei den schwereren Homologen um Tetrelone, wie anhand der Bindungsanalyse und der Protonenaffinitäten belegt werden konnte. Bei den schwereren Homologen sind die zweiten Protonenaffinitäten jedoch kleiner als für die analogen Carbone, da das freie  $\sigma$ -Elektronenpaar ein schlechteres Donor-Orbital ist. Dieses Verhalten der schwereren Homologen entspricht dem Trend, der auch bei den Carbodiphosphoranen und Carbodicarbenen sowie deren schwereren Homologen gefunden wird.<sup>[26–28]</sup>

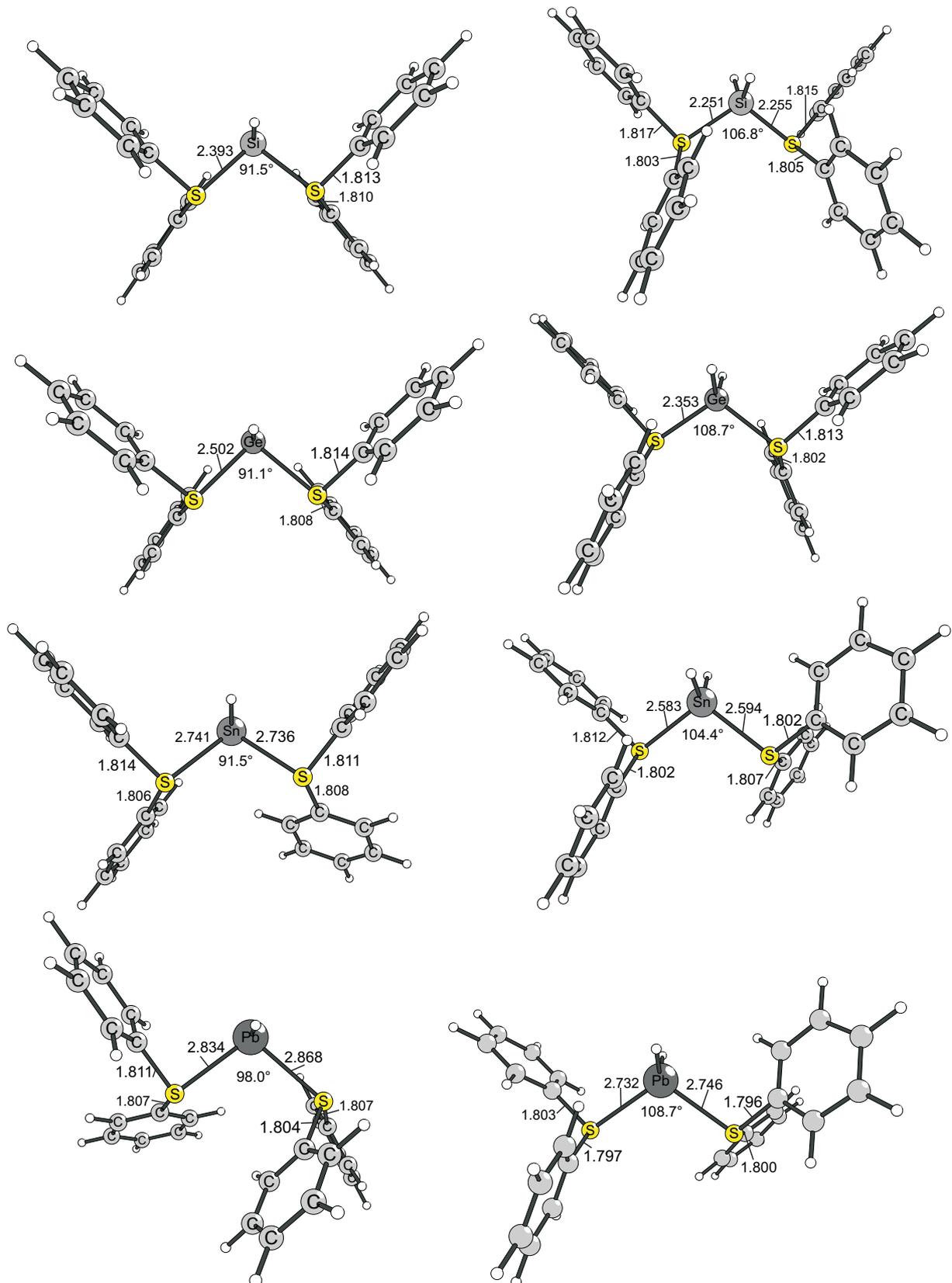


Abbildung 5.50: Strukturen der einfach (links) und zweifach protonierten (rechts) Tetradisulfane. Ausgewählte Bindungslängen sind in Å angegeben, Winkel sind jeweils in ° angegeben.

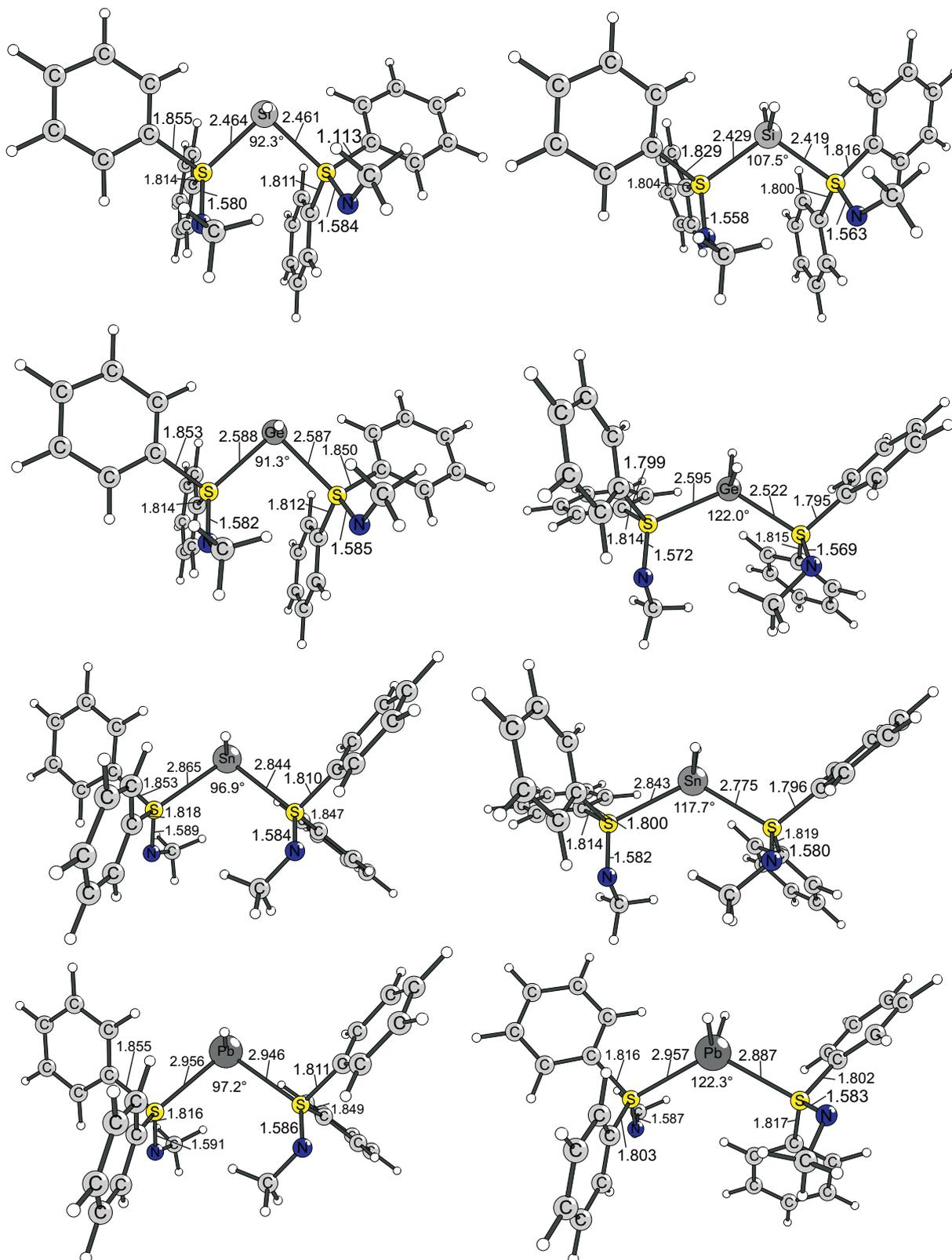


Abbildung 5.51: Strukturen der einfach (links) und zweifach protonierten (rechts) Tetrel-disulfimine. Ausgewählte Bindungslängen sind in Å angegeben, Winkel sind jeweils in ° angegeben.

### 5.3.2 Höhere Homologe der Carbodiylide $\text{Cp}^*\text{E}'\rightarrow\text{E}\leftarrow\text{E}'\text{Cp}^*$ ( $\text{E}' = \text{B} - \text{Tl}$ )

Ergänzend zu den Untersuchungen an den höheren Homologen der Carbodisulfane und Carbodisulfimine ist auch das Kohlenstoff(0)-Atom der Carbodiylide  $\text{Cp}^*\text{E}-\text{C}-\text{E}-\text{Cp}^*$  durch die schwereren Elemente der Gruppe 14 substituierbar. Diese Tetrelone sind in der Abbildung 5.52 schematisch gezeigt und sind im Zusammenhang mit den im Abschnitt 5.2.5 dargelegten Ergebnissen zu sehen.

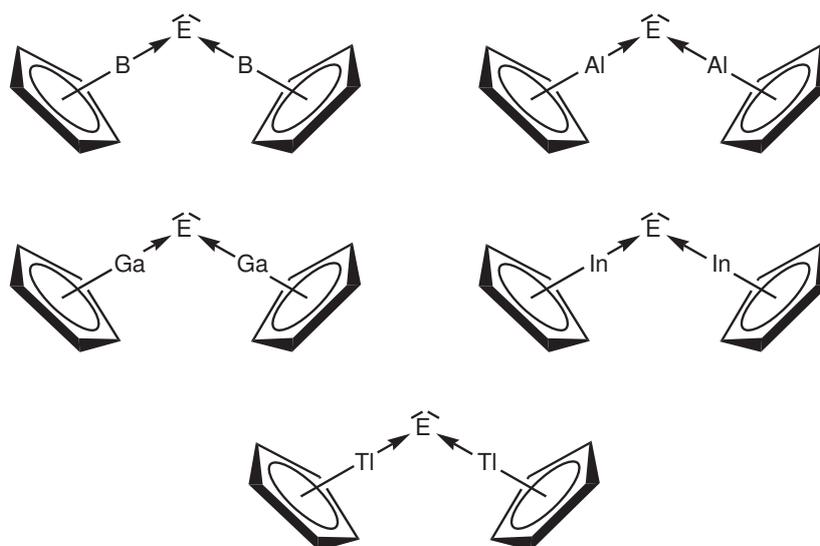


Abbildung 5.52: Lewis-Strukturen der höheren Homologen der Carbodiylide  $\text{Cp}^*\text{E}\rightarrow\text{C}\leftarrow\text{E}\text{Cp}^*$  ( $\text{E} = \text{B} - \text{Bi}$ )

#### Strukturen und Energien

Die Dissoziationsenergien der Tetrel-diylide  $\text{Cp}^*\text{E}'-\text{E}-\text{E}'\text{Cp}^*$  sind in der Tabelle 5.36 gezeigt.

Allgemein lassen sich einige Trends bezüglich der Variation der Elemente der 14. und der 15. Gruppe ausmachen. Ebenso wie bei den Carbonen ist auch für die schwereren Tetrelone eine Abnahme der Dissoziationsenergien mit steigender Ordnungszahl des Gruppe-13-Elements zu verzeichnen. Innerhalb der Gruppe der Tetrelone ist außerdem eine ebensolche Abnahme der Dissoziationsenergien mit steigender Atommasse festzustellen. Dies führt dazu, dass die Thallium-Verbindungen zumindest auf BP86/TZVPP- und MP2-TZVPP-Niveau (Einzelpunktrechnungen auf BP86/SVP-Strukturen) thermodynamisch nicht stabil sind, zumindest solange die gezeigte, spinverbotene Dissoziation betrachtet wird. Bezüglich der spinerlaubten Dissoziation in zwei  $\text{E}'\text{Cp}^*$ -Moleküle und ein E-Atom im  $^1D$ -Zustand sind jedoch alle Moleküle stabil, sofern die im vorherigen Abschnitt in

Tabelle 5.36: Dissoziationsenergien ( $D_e$ ) und freie Reaktionsenthalpien ( $\Delta G$ ) der Carbo-diylyde  $\text{Cp}^*\text{E}'\text{-E-E}'\text{Cp}^*$  ( $\text{E} = \text{Si} - \text{Pb}$ ,  $\text{E}' = \text{B} - \text{Tl}$ ):  $\text{Cp}^*\text{E}'\text{-E-E}'\text{Cp}^* \rightarrow \text{E}({}^3P) + 2 \text{E}'\text{Cp}$  für Einzelpunktrechnungen auf unterschiedlichen theoretischen Niveaus: BP86/TZVPP, MP2/TZVPP und SCS-MP2/TZVPP. Die Geometrien wurden auf BP86/SVP-Niveau optimiert. Alle Energien sind in kcal/mol angegeben.

Molekül	BP86		MP2		SCS-MP2	
	$D_e$	$\Delta G$	$D_e$	$\Delta G$	$D_e$	$\Delta G$
$\text{Cp}^*\text{B-Si-B-Cp}^*$	114,9	92,2	122,8	100,1	113,2	90,5
$\text{Cp}^*\text{Al-Si-AlCp}^*$	74,8	54,3	89,6	69,1	80,6	60,1
$\text{Cp}^*\text{Ga-Si-GaCp}^*$	43,9	22,5	68,1	46,8	58,2	36,8
$\text{Cp}^*\text{In-Si-InCp}^*$	30,5	9,4	44,2	23,0	35,9	14,7
$\text{Cp}^*\text{Tl-Si-TlCp}^*$	17,6	-4,3	19,3	-2,6	11,8	-10,1
$\text{Cp}^*\text{B-Ge-BCp}^*$	105,0	87,3	114,3	96,6	103,3	85,6
$\text{Cp}^*\text{Al-Ge-AlCp}^*$	72,8	57,6	86,6	71,4	76,4	61,2
$\text{Cp}^*\text{Ga-Ge-GaCp}^*$	42,4	25,1	64,8	47,6	54,1	36,9
$\text{Cp}^*\text{In-Ge-InCp}^*$	30,7	13,8	42,9	26,0	33,9	17,0
$\text{Cp}^*\text{Tl-Ge-TlCp}^*$	18,1	0,7	17,3	-0,1	9,3	-8,1
$\text{Cp}^*\text{B-Sn-BCp}^*$	83,0	65,2	93,6	75,8	83,0	65,2
$\text{Cp}^*\text{Al-Sn-AlCp}^*$	58,3	43,7	73,6	59,0	63,0	48,4
$\text{Cp}^*\text{Ga-Sn-GaCp}^*$	31,7	14,6	54,3	37,2	43,8	26,7
$\text{Cp}^*\text{In-Sn-InCp}^*$	22,8	7,2	36,9	21,3	27,9	12,3
$\text{Cp}^*\text{Tl-Sn-TlCp}^*$	10,9	-6,1	13,3	-3,7	5,4	-11,5
$\text{Cp}^*\text{B-Pb-BCp}^*$	72,0	54,4	82,7	65,2	71,4	53,9
$\text{Cp}^*\text{Al-Pb-AlCp}^*$	52,1	37,9	67,9	53,6	56,6	42,3
$\text{Cp}^*\text{Ga-Pb-GaCp}^*$	27,2	10,1	49,6	32,5	39,0	21,9
$\text{Cp}^*\text{In-Pb-InCp}^*$	19,8	4,4	35,4	20,0	26,1	10,8
$\text{Cp}^*\text{Tl-Pb-TlCp}^*$	8,2	-8,5	12,9	-3,8	4,9	-11,7

der Tabelle 5.33 (Seite 141) berechneten Anregungsenergien zugrunde gelegt werden.

Von größerem Interesse als die Dissoziationsenergien sind die Strukturen der Tetreldiylyde  $\text{Cp}^*\text{E}'\text{-E-E}'\text{Cp}^*$ , die in den Abbildungen 5.53 bis 5.56 gezeigt sind.

Für die Strukturen bietet sich zum Einen der Vergleich mit den Carbonen und der Vergleich der unterschiedlichen Tetrellone untereinander an; zum Anderen kann untersucht werden, inwieweit sich sie Trole als Donoren unterscheiden und ob diese Unterschiede sich für alle Tetrellone gleich auswirken.

Alle Moleküle weisen eine gewinkelte  $\text{E}'\text{-E-E}'$ -Einheit auf. Die Besonderheit einer linearen Struktur wie bei  $\text{Cp}^*\text{B-C-BCp}^*$  tritt für kein anderes Tetrellon auf. Es gibt jedoch eine Gemeinsamkeit der von  $\text{BCp}^*$  stabilisierten Atome. So ist der  $\text{B-E-B}$ -Winkel für alle  $\text{E} = \text{Si}$ ,  $\text{Ge}$ ,  $\text{Sn}$  und  $\text{Pb}$  ausnahmslos signifikant größer als die  $\text{E}'\text{-E-E}'$ -Winkel mit  $\text{E}' = \text{Al}$ ,  $\text{Ga}$ ,

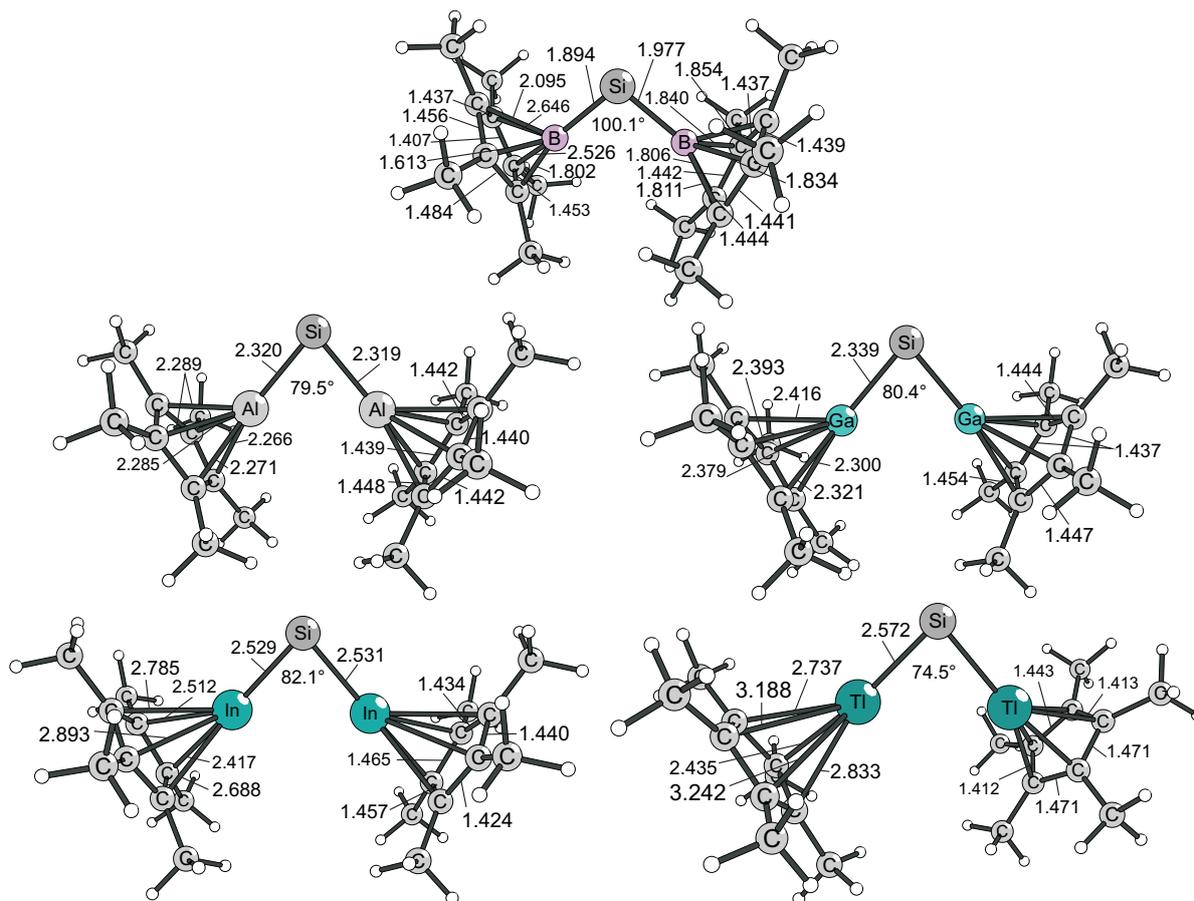


Abbildung 5.53: Strukturen der Siliziumdiylide Cp\*E'-Si-E'Cp\* (E = B - Tl). Ausgewählte Bindungslängen sind in Å angegeben, Winkel sind jeweils in ° angegeben.

In, Tl, die sich für die einzelnen Trelle nicht besonders stark unterscheiden. Allerdings ist eine Abnahme dieser spitzen Winkel für E = Si bis E = Pb zu verzeichnen.

Für die Carbone Cp\*E'-C-E'Cp\* waren deutliche Unterschiede in der Haptizität der Cp\*-Liganden zu erkennen. So war der Cp\*-Ligand  $\eta^5$  an das Al-Atom gebunden, bei den schwereren Tetrelen sollte man jedoch eher von  $\eta^3$ - oder  $\eta^1$ -Koordination sprechen.

Eine Besonderheit ist jedoch auch für die schwereren Tetrelone in Verbindung mit den BCp\*-Liganden anzutreffen. Im Gegensatz zu den anderen E-E'-Bindungen sind die beiden E-B-Bindungen unterschiedlich lang. Damit verbunden ist auch eine andere Positionierung der Cp\*-Liganden und der C-C-Bindungslängen der fünf C-Atome im Ring. Dasjenige Bor-Atom, das über die kürzere B-E-Bindung an das Tetrel-Atom gebunden ist ( $d(\text{Si-B}) = 1,894 \text{ \AA}$ ,  $d(\text{Ge-B}) = 1,963 \text{ \AA}$ ,  $d(\text{Sn-B}) = 2,184 \text{ \AA}$ ,  $d(\text{Pb-B}) = 2,273 \text{ \AA}$ ), ist auch immer dasjenige Bor-Atom, das die größeren Unterschiede in den B-C-Bindungslängen aufweist. Demnach kann in diesen Fällen nicht mehr von einer  $\eta^5$ -Koordination

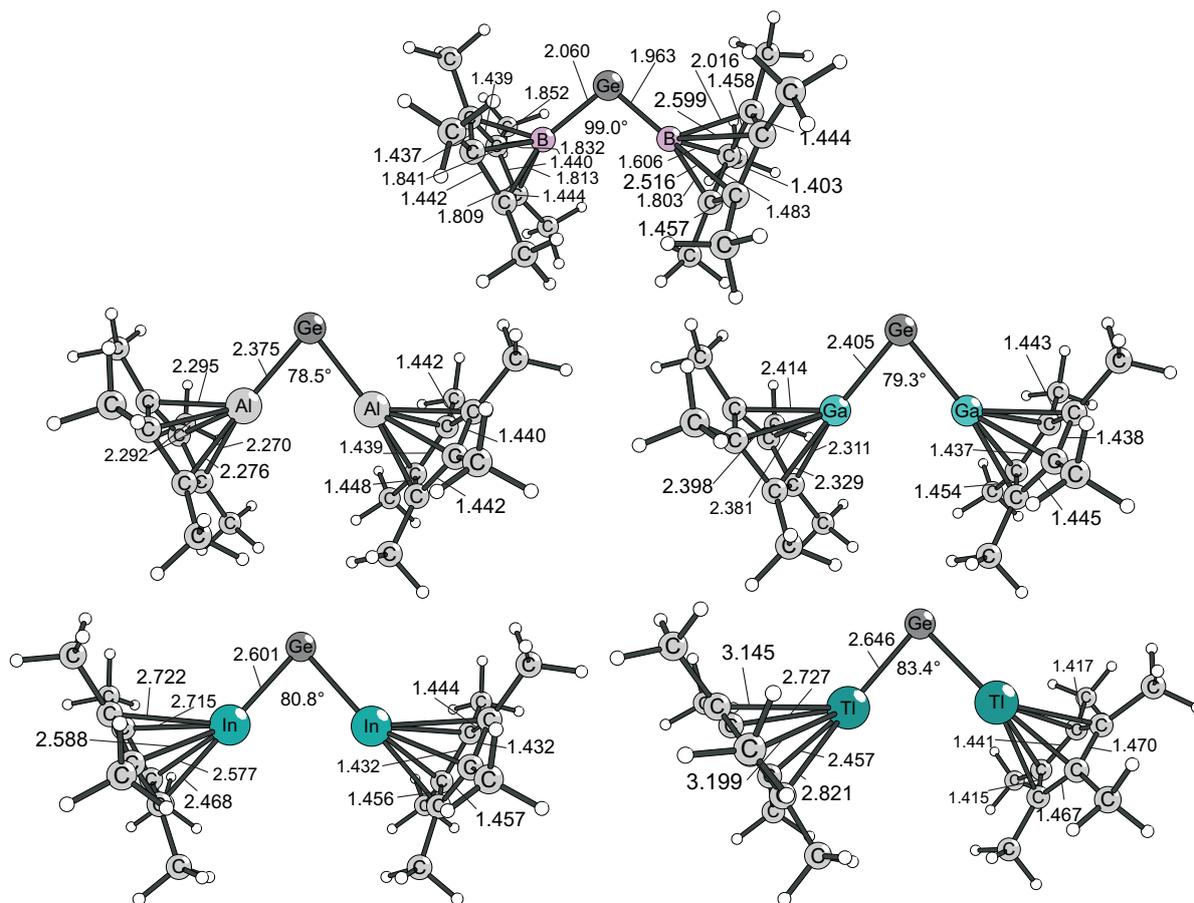


Abbildung 5.54: Strukturen der Germaniumdiylide Cp\*E'-Ge-E'Cp\* (E' = B - Tl). Ausgewählte Bindungslängen sind in Å angegeben, Winkel sind jeweils in ° angegeben.

gesprochen werden. Das andere Bor-Atom, das über die längere E-B-Bindung ( $d(\text{Si-B}) = 1,977 \text{ \AA}$ ,  $d(\text{Ge-B}) = 2,060 \text{ \AA}$ ,  $d(\text{Sn-B}) = 2,303 \text{ \AA}$ ,  $d(\text{Pb-B}) = 2,413 \text{ \AA}$ ) verfügt, weist eine als  $\eta^5$  zu beschreibende Koordination des Cp\*-Liganden auf. Ausgehend von diesen Strukturen wird ersichtlich, dass im Gegensatz zum Kohlenstoff die Tendenz der schweren Tetrele zwei E-B-Doppelbindungen auszubilden abnimmt. Stattdessen wird das Bor-Atom, das über die längere E-B-Bindung verfügt, durch die Koordination des Cp\*-Liganden abgesättigt.

Die Al-C-Bindungen im Cp\*Al-Si-AlCp\* liegen zwischen 2,266 Å und 2,289 Å. Gleichzeitig liegen die C-C-Abstände der Kohlenstoff-Atome im Cp-Ring zwischen 1,439 Å und 1,448 Å. Auch die Al-C-Bindungen in dem Molekülen Cp\*Al-Ge-AlCp\*, Cp\*Al-Sn-AlCp\* und Cp\*Al-Pb-AlCp\* differieren mit Werten zwischen 2,295 und 2,270 Å, zwischen 2,271 und 2,303 Å sowie zwischen 2,274 Å und 2,308 Å nur wenig voneinander. In Übereinstimmung damit liegen auch die C-C-Bindungslängen zwischen 1,438 Å und 1,449 Å. Damit handelt es sich bei allen Tetrelenen um eine nahezu perfekte  $\eta^5$ -Koordination, sofern es

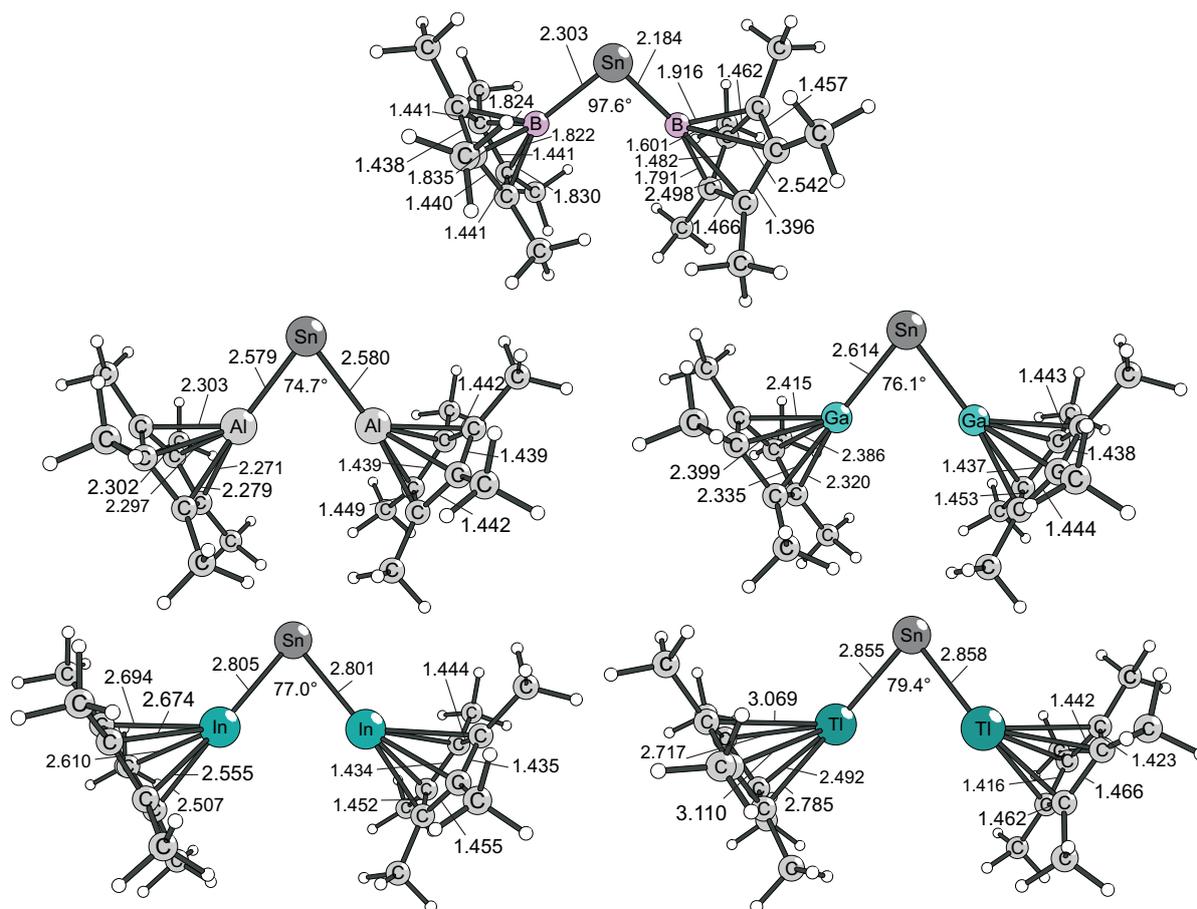


Abbildung 5.55: Strukturen der Zinndiylide  $\text{Cp}^*\text{E}'\text{-Sn-E}'\text{Cp}^*$  ( $\text{E}' = \text{B} - \text{Tl}$ ). Ausgewählte Bindungslängen sind in Å angegeben, Winkel sind jeweils in ° angegeben.

sich um die Aluminium-Verbindungen handelt.

Die Kohlenstoff-Atome, die von Ga-, In- oder Tl-Donoren stabilisiert werden, zeigen ein vom Carbodiylid  $\text{Cp}^*\text{Al-C-AlCp}^*$  abweichendes Strukturmotiv. Statt einer  $\eta^5$ -Koordination des  $\text{Cp}^*$ -Liganden weisen diese Moleküle eher eine  $\eta^3$ - oder  $\eta^1$ -Koordination auf.

Im Gegensatz dazu variieren die Ge-C-Bindungslängen nur in einem Bereich von 2,300 Å bis 2,416 Å. Die Ge-C-Bindungen des entsprechenden Carbons sind mit 2,063 Å, 2,479 Å, 2,558 Å, 3,003 Å und 3,047 Å deutlich unterschiedlicher.

Hingegen zeigen die In- und Tl-Verbindungen für die schwereren Tetrelone zu den Carbonen vergleichbare Strukturen mit  $\eta^3$  bzw.  $\eta^1$ -Koordination der  $\text{Cp}^*$ -Liganden, wenn auch die In-C-Bindungen der schwereren Tetrelone nicht die Unterschiede zeigen, die für die Carbone zu bemerken waren.

Anhand der Strukturen der schweren Tetreldiylide  $\text{Cp}^*\text{E}'\text{-E}'\text{Cp}^*$  zeigt sich, dass es sich bei den untersuchten Molekülen um Tetrelone handeln sollte, da die Strukturen gut mit dem angenommenen Bindungsmodell in Übereinstimmung gebracht werden können. Eine definitive Aussage über die Bindungssituation in diesen Molekülen kann aber nur unter

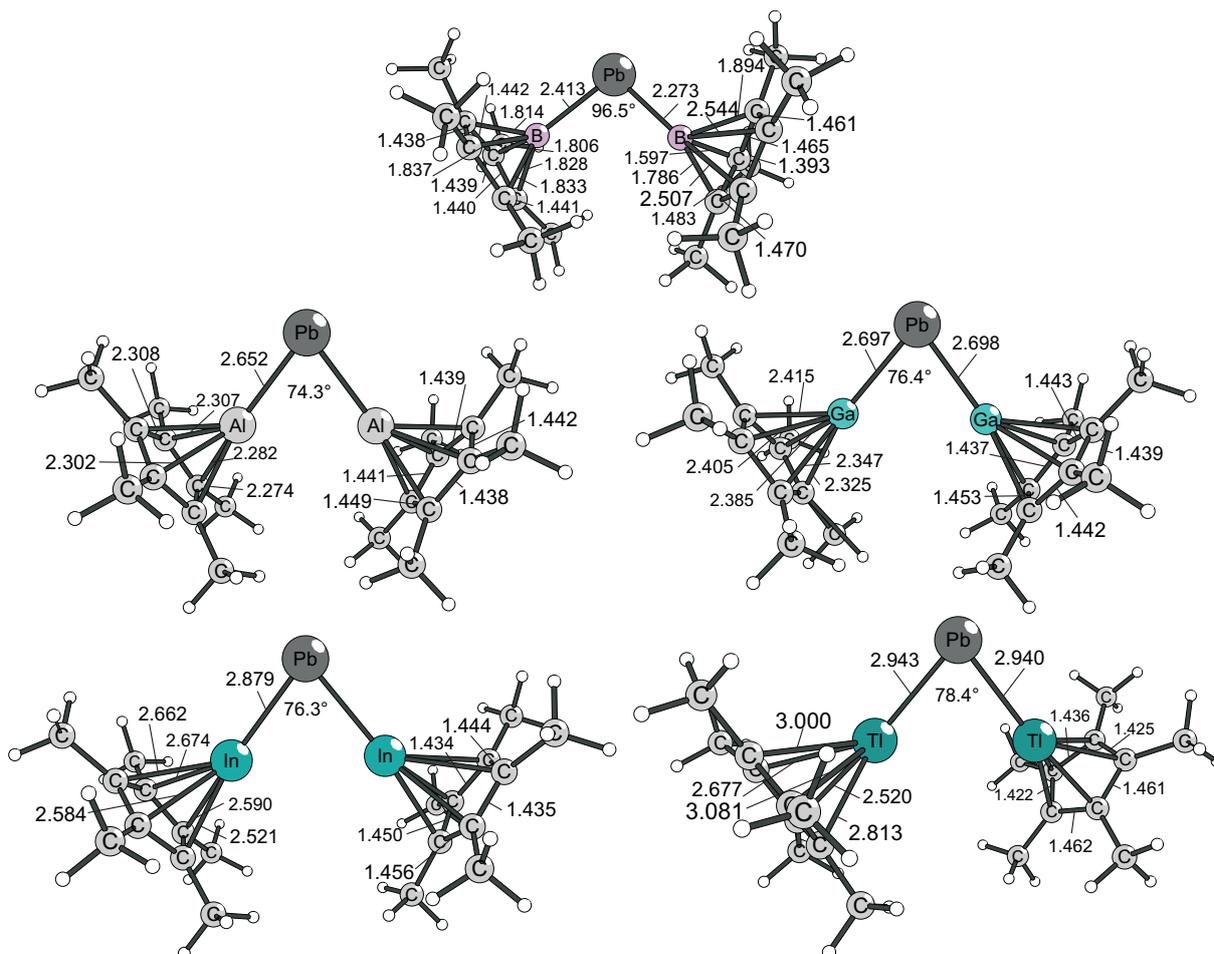


Abbildung 5.56: Strukturen der Bleidiylide  $\text{Cp}^*\text{E}'\text{-Pb-E}'\text{Cp}^*$  ( $\text{E}' = \text{B} - \text{Tl}$ ). Ausgewählte Bindungslängen sind in Å angegeben, Winkel sind jeweils in ° angegeben.

zusätzlicher Zuhilfenahme von bindungsanalytischen Methoden und der Berechnung von Reaktivitäten erfolgen.

### Bindungsanalyse

Eine Möglichkeit, die Bindungssituation dieser Moleküle zu analysieren, besteht in der Betrachtung der Kohn-Sham-Orbitale HOMO und HOMO-1, die in den Abbildungen 5.57 bis 5.60 gezeigt sind.

Ausnahmslos stellt das HOMO das freie  $\pi$ -Elektronenpaar dar. Das Orbital, das als freies  $\sigma$ -Elektronenpaar identifiziert werden kann, ist in vielen Fällen das HOMO-1. Ausnahmen davon sind die Moleküle  $\text{Cp}^*\text{Tl-Si-TlCp}^*$ ,  $\text{Cp}^*\text{Al-Ge-AlCp}^*$ ,  $\text{Cp}^*\text{Tl-Ge-TlCp}^*$ ,  $\text{Cp}^*\text{Al-Sn-AlCp}^*$ ,  $\text{Cp}^*\text{Al-Pb-AlCp}^*$ ,  $\text{Cp}^*\text{Tl-Pb-TlCp}^*$ , deren HOMO-2 als freies  $\sigma$ -Elektronenpaar zu identifizieren ist. Das freie  $\sigma$ -Elektronenpaar des  $\text{Cp}^*\text{Tl-Sn-TlCp}^*$  ist als HOMO-5 auf-

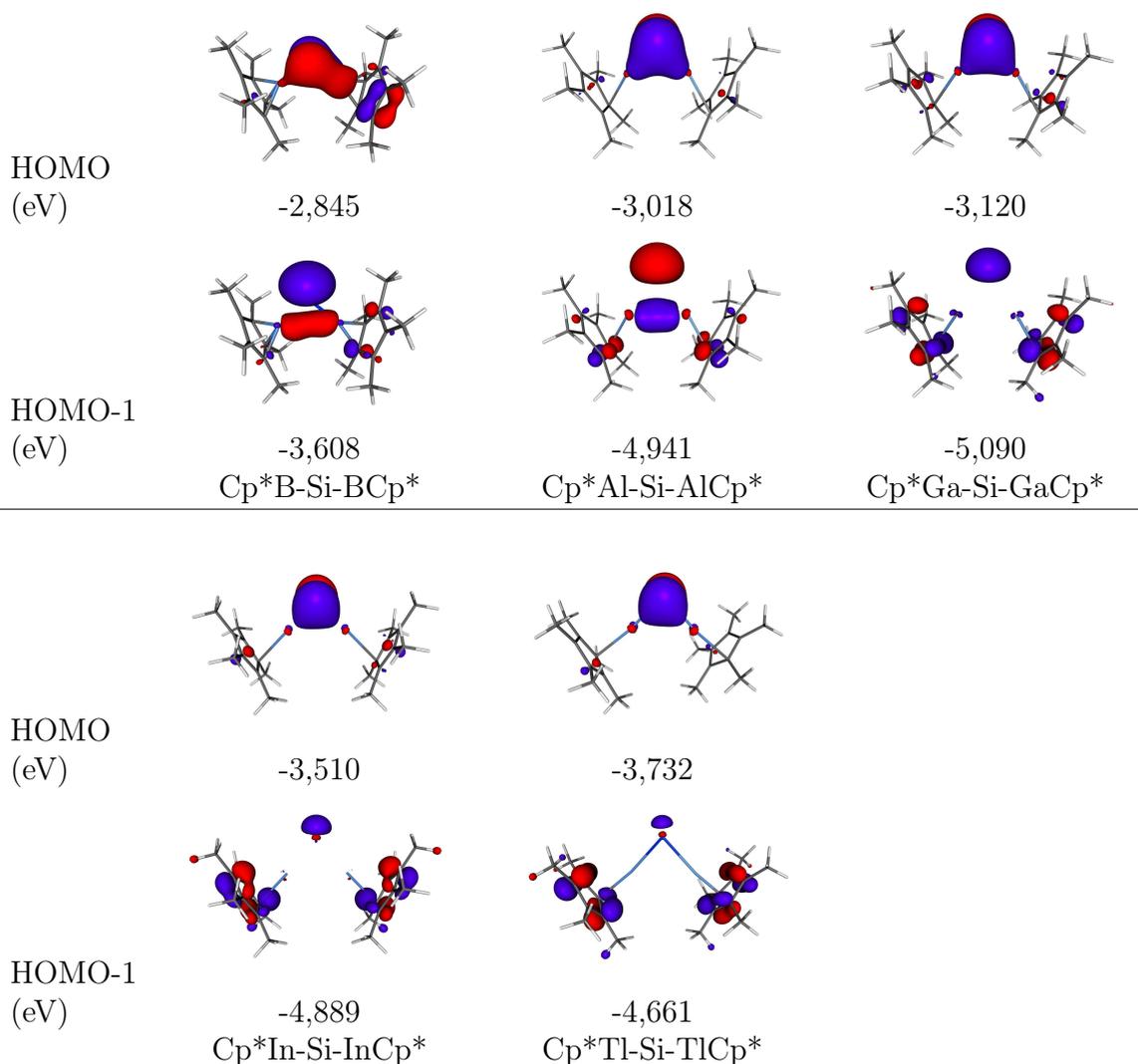


Abbildung 5.57: Grenzorbitale HOMO und HOMO-1 der Siliziumdiylide  $\text{Cp}^*\text{E-Si-ECp}^*$  ( $\text{E} = \text{B} - \text{Tl}$ ). Die Orbitalenergien (BP86/SVP) sind in eV angegeben. Für das Molekül  $\text{Cp}^*\text{Tl-Si-TlCp}^*$  ist anstelle des Orbitals HOMO-1 das Orbital HOMO-2 abgebildet.

zufinden. Bei den Molekülen  $\text{Cp}^*\text{Ga-Sn-GaCp}^*$ ,  $\text{Cp}^*\text{In-Sn-InCp}^*$ ,  $\text{Cp}^*\text{Ga-Pb-GaCp}^*$  und  $\text{Cp}^*\text{Tl-Pb-TlCp}^*$  kann das HOMO-6 als freies  $\sigma$ -Elektronenpaar interpretiert werden. Es ist jedoch anzumerken, dass es sich nicht mehr um gut am E-Atom lokalisierte Orbitale handelt, sondern die Elektronendichte nahezu auf das gesamte Molekül verteilt ist. Generell ist die energetische Absenkung des freien  $\sigma$ -Elektronenpaares auf die innerhalb einer Gruppe zunehmende  $s - p$ -Separation der Atomorbitale zurückzuführen. Gleichzeitig sollte die energetische Absenkung dieser Orbitale auch mit einer schlechteren Verfügbarkeit für Lewis-Säuren verbunden sein und sich in den Reaktivitäten ausdrücken.

Anhand der Strukturen der  $\text{Cp}^*\text{B-E-BCp}^*$ -Moleküle wurde vermutet, dass im Molekül

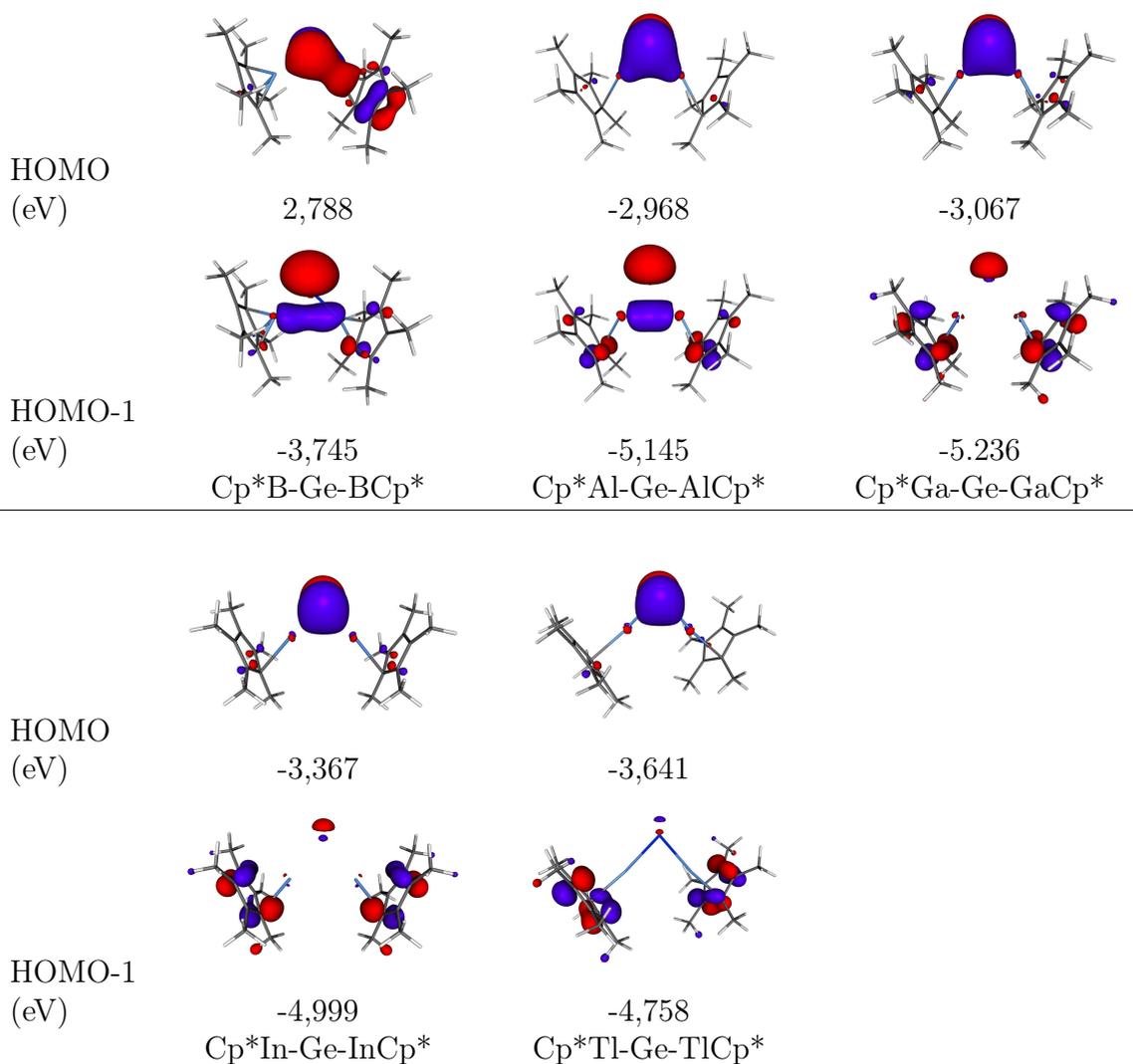


Abbildung 5.58: Grenzorbitale HOMO und HOMO-1 der Germaniumdiylide  $\text{Cp}^*\text{E-Ge-ECp}^*$  ( $\text{E} = \text{B} - \text{Tl}$ ). Die Orbitalenergien (BP86/SVP) sind in eV angegeben. Für die Moleküle  $\text{Cp}^*\text{Al-Ge-AlCp}^*$  und  $\text{Cp}^*\text{Tl-Ge-TlCp}^*$  sind anstelle der Orbitale HOMO-1 die Orbitale HOMO-2 abgebildet.

eine E-B-Bindung ohne und eine E-B-Bindung mit signifikanten  $\pi$ -Bindungsanteilen vorliegt. Die dargestellten Isoflächen der Elektronendichte der höchsten besetzten Orbitale können diese Vermutung bestätigen. Für alle anderen  $\text{Cp}^*\text{E}'\text{-E-E}'\text{Cp}^*$ -Moleküle ist eine gleichmäßige Delokalisation der freien  $\pi$ -Elektronenpaare auf die Atome beider Donor-Liganden festzustellen.

Da die Kohn-Sham-Orbitale die Tetreldiylide nicht zweifelsfrei als  $\text{E}(0)$ -Verbindungen ausweisen können, ist es sinnvoll an dieser Stelle auch auf die Ergebnisse einer anderen Methode der Bindungsanalyse zurückzugreifen. Dazu wurden die natürlichen Partialla-

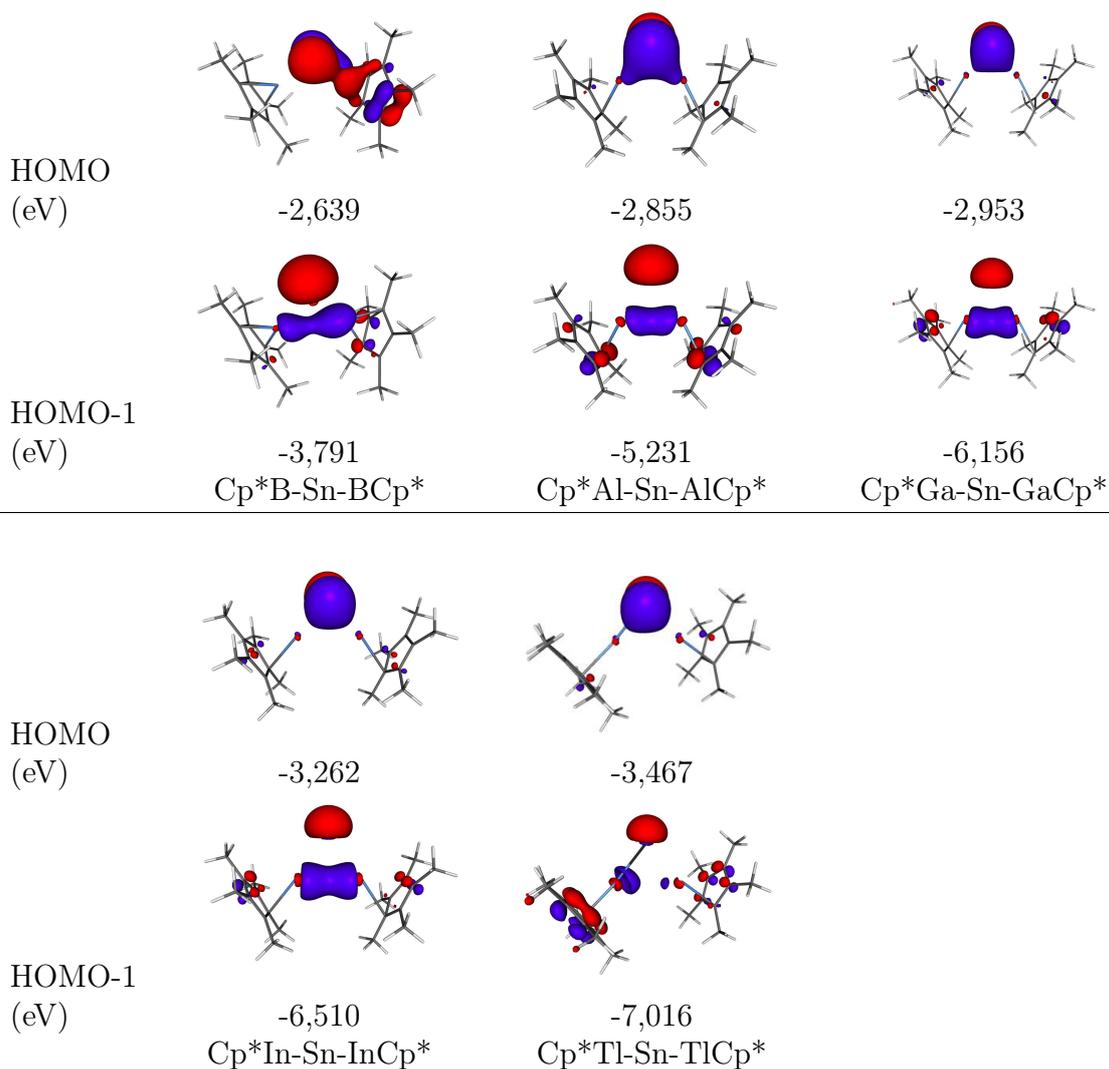


Abbildung 5.59: Grenzorbitale HOMO und HOMO-1 der Zinndiylide  $\text{Cp}^*\text{E-Sn-ECp}^*$  ( $\text{E} = \text{B} - \text{Tl}$ ). Die Orbitalenergien (BP86/SVP) sind in eV angegeben. Für das Molekül  $\text{Cp}^*\text{Al-Sn-AlCp}^*$  ist anstelle des Orbitals HOMO-1 das Orbital HOMO-2 abgebildet. Für die Moleküle  $\text{Cp}^*\text{Ga-Sn-GaCp}^*$  und  $\text{Cp}^*\text{In-Sn-GaCp}^*$  sind anstelle der Orbitale HOMO-1 die Orbitale HOMO-6 abgebildet. Für das Molekül  $\text{Cp}^*\text{Tl-Sn-TlCp}^*$  ist anstelle des Orbitals HOMO-1 das Orbital HOMO-5 abgebildet.

dungen berechnet, die in der Tabelle 5.37 gezeigt sind.

Die Partialladungen der Tetrel-Atome sind meist negativ. Ausnahmen bilden die von  $\text{BCp}^*$  stabilisierten Atome, die entweder eine Partialladung nahe Null haben ( $\text{E} = \text{Si}, \text{Ge}$ ) oder leicht positiv geladen sind ( $\text{E} = \text{Sn}, \text{Pb}$ ). Innerhalb der Elemente der Gruppe 14 nehmen die Absolutwerte der negativen Partialladungen, bedingt durch geringere Elektronegativitäten, ab.

Vergleicht man stattdessen die Auswirkungen der unterschiedlichen Donor-Atome auf die

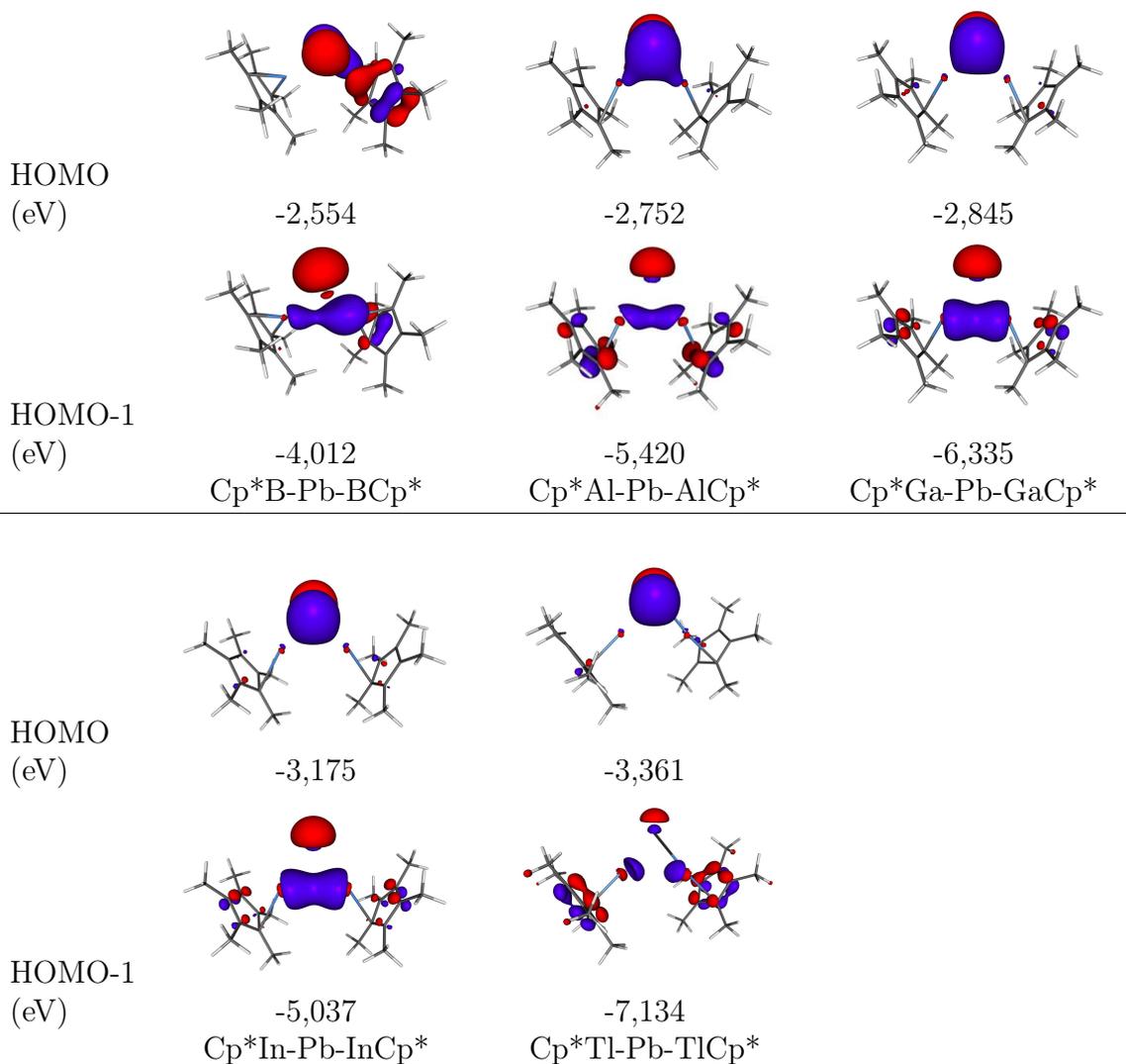


Abbildung 5.60: Grenzorbitale HOMO und HOMO-1 der Bleidiylide  $\text{Cp}^*\text{E-Pb-ECp}^*$  ( $\text{E} = \text{B} - \text{Tl}$ ). Die Orbitalenergien (BP86/SVP) sind in eV angegeben. Für die Moleküle  $\text{Cp}^*\text{Al-Pb-AlCp}^*$  und  $\text{Cp}^*\text{In-Pb-GaCp}^*$  sind anstelle der Orbitale HOMO-1 die Orbitale HOMO-2 abgebildet. Für die Moleküle  $\text{Cp}^*\text{Ga-Pb-GaCp}^*$  und  $\text{Cp}^*\text{Tl-Pb-TlCp}^*$  sind anstelle der Orbitale HOMO-1 die Orbitale HOMO-6 abgebildet.

Partiellladungen, so ist im Fall der Carbone ein Anstieg von  $E' = \text{B}$  zu  $E' = \text{Al}$  und ein anschließender Abfall der Absolutwerte der Partiellladungen hin zu  $E' = \text{Bi}$  festzustellen. Dieser Trend ist mit der Ausnahme der Indium-Verbindungen auch für die schwereren Tetrelone zu verzeichnen.

Anhand der Bindungsanalysen zeigt sich bei Berücksichtigung der zuvor diskutierten Strukturen, dass es sich auch bei dem schwereren Analoga der Carbodiylide  $\text{Cp}^*\text{E}'\text{-E-E}'\text{Cp}^*$  um donorstabilisierte Tetrel(0)-Atome handelt, die sich jedoch in ihren Eigenschaften von

Tabelle 5.37: Ergebnisse der NPA-Analysen der Carbodiylyde  $\text{Cp}^*\text{E-C-ECp}^*$  ( $\text{E} = \text{B} - \text{Tl}$ ) auf BP86/TZVPP//BP86/SVP-Niveau. Die Partialladungen der donorstabilisierten C-Atome  $q_C$  und der daran gebundenen Donoratome  $q_D$  sind in  $e$  angegeben.

Molekül	$q_C$	$q_D$
$\text{Cp}^*\text{B-Si-BCp}^*$	-0,00	0,05 / 0,20
$\text{Cp}^*\text{Al-Si-AlCp}^*$	-0,79	0,96
$\text{Cp}^*\text{Ga-Si-GaCp}^*$	-0,53	0,76
$\text{Cp}^*\text{In-Si-InCp}^*$	-0,61	0,80 / 0,81
$\text{Cp}^*\text{Tl-Si-TlCp}^*$	-0,55	0,70 / 0,71
$\text{Cp}^*\text{B-Ge-BCp}^*$	-0,02	0,07 / 0,24
$\text{Cp}^*\text{Al-Ge-AlCp}^*$	-0,73	0,93
$\text{Cp}^*\text{Ga-Ge-GaCp}^*$	-0,47	0,73
$\text{Cp}^*\text{In-Ge-InCp}^*$	-0,49	0,77
$\text{Cp}^*\text{Tl-Ge-TlCp}^*$	-0,45	0,66
$\text{Cp}^*\text{B-Sn-BCp}^*$	0,13	-0,01 / 0,19
$\text{Cp}^*\text{Al-Sn-AlCp}^*$	-0,47	0,81
$\text{Cp}^*\text{Ga-Sn-GaCp}^*$	-0,24	0,63
$\text{Cp}^*\text{In-Sn-InCp}^*$	-0,33	0,71
$\text{Cp}^*\text{Tl-Sn-TlCp}^*$	-0,29	0,60 / 0,61
$\text{Cp}^*\text{B-Pb-BCp}^*$	0,13	0,00 / 0,20
$\text{Cp}^*\text{Al-Pb-AlCp}^*$	-0,44	0,80
$\text{Cp}^*\text{Ga-Pb-GaCp}^*$	-0,22	0,62
$\text{Cp}^*\text{In-Pb-InCp}^*$	-0,28	0,70
$\text{Cp}^*\text{Tl-Pb-TlCp}^*$	-0,23	0,60

den Carbonen unterscheiden.

### Einfach und zweifach protonierte Tetreldiylyde $\text{Cp}^*\text{E}'\text{-E-E}^*\text{Cp}^*$ ( $\text{E} = \text{Si} - \text{Pb}$ , $\text{E}' = \text{B} - \text{Tl}$ )

Um neben den strukturellen Parametern und den Ergebnissen der Bindungsanalysen auch die Reaktivität der Tetreldiylyde als Vier-Elektronen-Donoren zu untersuchen, können im einfachsten Fall die ersten und zweiten Protonenaffinitäten berechnet werden. Diese Enthalpien sind in der Tabelle 5.38 gezeigt.

Die ersten Protonenaffinitäten der Tetreldiylyde sind mit über 250 kcal/mol sehr hoch. Damit können alle Moleküle nach der Definition von Raczynska<sup>[261,262]</sup> als Superbasen ( $-\Delta H_R > 240$  kcal/mol) bezeichnet werden. Mit Ausnahme der Carbodiylyds  $\text{Cp}^*\text{B-C-BCp}^*$  nimmt die erste Protonenaffinität der  $\text{Cp}^*\text{E}'\text{-E-E}^*\text{Cp}^*$ -Moleküle innerhalb der Gruppe der Tetrele von  $\text{E} = \text{C}$  zu  $\text{E} = \text{Pb}$  ab. Damit zeigt sich der gleiche Trend, der zuvor

Tabelle 5.38: Erste und zweite Protonenaffinitäten ( $\Delta H_R$ ) der Carbodiylide CpE-E-ECp (E = B - Tl). Alle Energien sind in kcal/mol angegeben.

Molekül	M + H <sup>+</sup> → M-H <sup>+</sup>			M-H <sup>+</sup> + H <sup>+</sup> → M-(H <sup>+</sup> ) <sub>2</sub>		
	BP86	MP2	SCS-MP2	BP86	MP2	SCS-MP2
Cp*B-Si-B-Cp*	289,1	291,3	297,3	206,2	202,8	208,1
Cp*Al-Si-AlCp*	273,1	263,8	269,3	175,0	169,3	175,1
Cp*Ga-Si-GaCp*	272,4	267,0	272,2	170,8	170,4	174,8
Cp*In-Si-InCp*	267,9	264,2	268,7	164,4	160,6	164,9
Cp*Tl-Si-TlCp*	265,5	268,4	270,7	164,6	145,1	153,1
Cp*B-Ge-BCp*	286,6	288,8	294,6	198,9	196,0	200,8
Cp*Al-Ge-AlCp*	270,0	260,5	265,9	166,9	162,7	167,9
Cp*Ga-Ge-GaCp*	269,6	263,4	268,6	160,3	162,8	166,3
Cp*In-Ge-InCp*	264,1	258,4	262,9	154,2	149,9	153,6
Cp*Tl-Ge-TlCp*	266,0	274,3	277,3			
Cp*B-Sn-BCp*	285,8	285,5	292,0	189,0	184,9	189,3
Cp*Al-Sn-AlCp*	266,4	254,4	260,9	159,9	153,8	159,2
Cp*Ga-Sn-GaCp*	266,3	258,0	264,0	151,5	151,9	155,5
Cp*In-Sn-InCp*	261,3	253,4	258,6	145,5	137,4	141,0
Cp*Tl-Sn-TlCp*	262,9	271,2	272,8			
Cp*B-Pb-BCp*	285,2	282,6	289,5	172,3	165,2	168,8
Cp*Al-Pb-AlCp*	265,1	252,1	258,9	145,1	134,7	139,1
Cp*Ga-Pb-GaCp*	265,0	255,7	261,8	134,3	129,6	132,3
Cp*In-Pb-InCp*	259,6	250,5	255,9	131,2	114,6	115,9
Cp*Tl-Pb-TlCp*	262,3	270,1	272,1	(140,1)	(117,0)	(121,7)

bei den Tetrel-disulfanen und den Tetrel-disulfiminen beschrieben wurde.

Die Variation der Tetrel-Atome liefert für die Carbone eine Zunahme der ersten Protonenaffinität von E' = B über E' = Al zu E' = Ga und anschließend eine Abnahme der ersten Protonenaffinität über E' = In zu E' = Tl. Für alle schwereren Tetrelone gilt jedoch ein anderer Trend: B > Al < Ga > In < Tl.

Wichtiger als die ersten Protonenaffinitäten sind für die Tetrelone jedoch die zweiten Protonenaffinitäten, da diese die Existenz und chemische Verfügbarkeit des zweiten Elektronenpaares belegen. Mit Werten zwischen 208,1 kcal/mol für Cp\*B-Si-BCp\*-Molekül und 115,9 kcal/mol für Cp\*In-Pb-InCp\* sind auch die zweiten Protonenaffinitäten sehr hoch und klassifizieren diese Moleküle als Tetrelone. Dabei muss jedoch beachtet werden, dass keine zweifach protonierten Cp\*Tl-E-TlCp\*-Moleküle für E = Ge und Sn existieren. Auch die entsprechende Blei-Verbindung weist, wie aus der Abbildung 5.64 ersichtlich wird, eine deutlich von den anderen Molekülen verschiedene Struktur auf, da mit 2,734 Å ein recht kurzer Abstand zu einem der C-Atome der Cp\*-Ringe vorliegt. Da die Methyl-

gruppe an diesem C-Atom außerdem aus der Ringebene abgewinkelt ist, legt dies eine bindende Wechselwirkung zwischen dem Pb-Atom und dem C-Atom des Rings nahe. Die berechnete zweite Protonenaffinität von 121,7 kcal/mol ist demnach nicht mit den anderen zweiten Protonenaffinitäten vergleichbar.

Eine weitere Ausnahme bezüglich der Struktur des Moleküls bildet das einfach protonierte Germylon  $\text{Cp}^*\text{Tl-Ge-TlCp}^*$ , das vergleichbar mit dem zweifach protonierten  $\text{Cp}^*\text{Tl-Pb-TlCp}^*$ -Molekül ist, da auch hier eine E-C-Bindung zu einem der C-Atome des einen  $\text{Cp}^*$ -Rings vorliegt.

Da die Strukturen der einfach und zweifach protonierten Spezies, wie am vorherigen Beispiel gezeigt, von Interesse sind, sind alle berechneten Strukturen dieser Moleküle in den Abbildungen 5.61 bis 5.64 gezeigt.

Wie auch bei allen anderen bisher untersuchten Silylonen, Germylonen, Stannylonen und Plumbylonen wird das erste Proton nicht in der Ebene des Tetrel-Atoms und den beiden Donor-Atomen gebunden. Stattdessen steht die E-H-Bindung nahezu senkrecht auf dieser Ebene. Das zweite Proton führt jedoch wie auch bei den Carbonen zu einer näherungsweise tetraedrischen Umgebung des Tetrel-Atoms.

Der  $E'-E-E'$ -Winkel nimmt bei der sukzessiven Protonierung zu. Dies unterscheidet die schwereren Tetrelone von den Carbonen, die einen differenzierten Trend für die unterschiedlichen Donor-Liganden zeigen. Die erste Protonierung führt auch bei den Carbonen mit Ausnahme des Moleküls  $\text{Cp}^*\text{B-C-BCp}^*$  zu einer Vergrößerung des E-C-E-Winkels, die zweite Protonierung führt jedoch nur für die Carbodiylyde  $\text{Cp}^*\text{E-C-ECp}^*$  mit  $E = \text{Ga}$ ,  $\text{In}$  und  $\text{Tl}$  zu einer Vergrößerung des E-C-E-Winkels. Für die beiden anderen Carbone nimmt dieser Winkel bei der zweiten Protonierung ab.

Für die Carbone war mit der Addition zweier Protonen eine Tendenz hin zur  $\eta^5$ -Koordination der  $\text{Cp}^*$ -Liganden zumindest für die leichteren Triele zu beobachten gewesen. Da die Tendenz zur  $\eta^5$ -Koordination in den schwereren Tetrelonen sowieso stärker ausgeprägt ist, können für die Moleküle  $\text{Cp}^*\text{E}'-E-E'\text{Cp}^*$  mit  $E' = \text{Al}$  oder  $\text{Ga}$  keine nennenswerten Änderungen festgestellt werden. Lediglich die entsprechenden Bor-Verbindungen zeigen den Übergang zur  $\eta^5$ -Koordination durch die Protonierung. Dies ist auch für die Indium-Verbindungen mit  $E = \text{Si}$  und  $E = \text{Ge}$  zu beobachten; das entsprechende Stannylon und das Plumbylon zeigen diesen Effekt ebensowenig wie alle Thallium-Verbindungen. Diese Trends lassen sich wie auch schon bei den Carbodiylyden  $\text{Cp}^*\text{E-C-ECp}^*$  anhand der Zunahme der  $s$ - $p$ -Separation innerhalb einer Gruppe erklären.

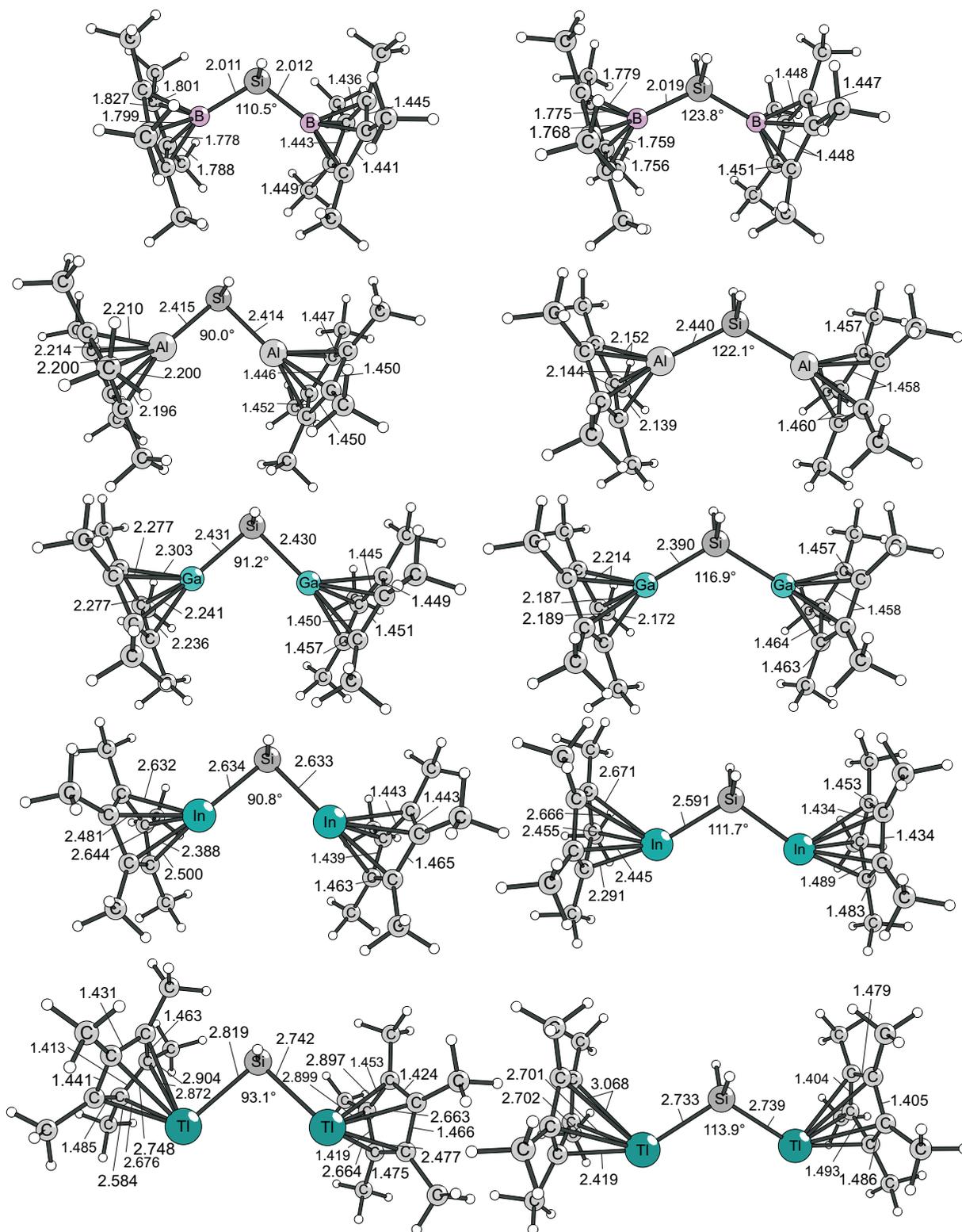


Abbildung 5.61: Strukturen der einfach (links) und zweifach protonierten Siliziumdiylide (rechts). Ausgewählte Bindungslängen sind in Å angegeben, Winkel sind jeweils in ° angegeben.

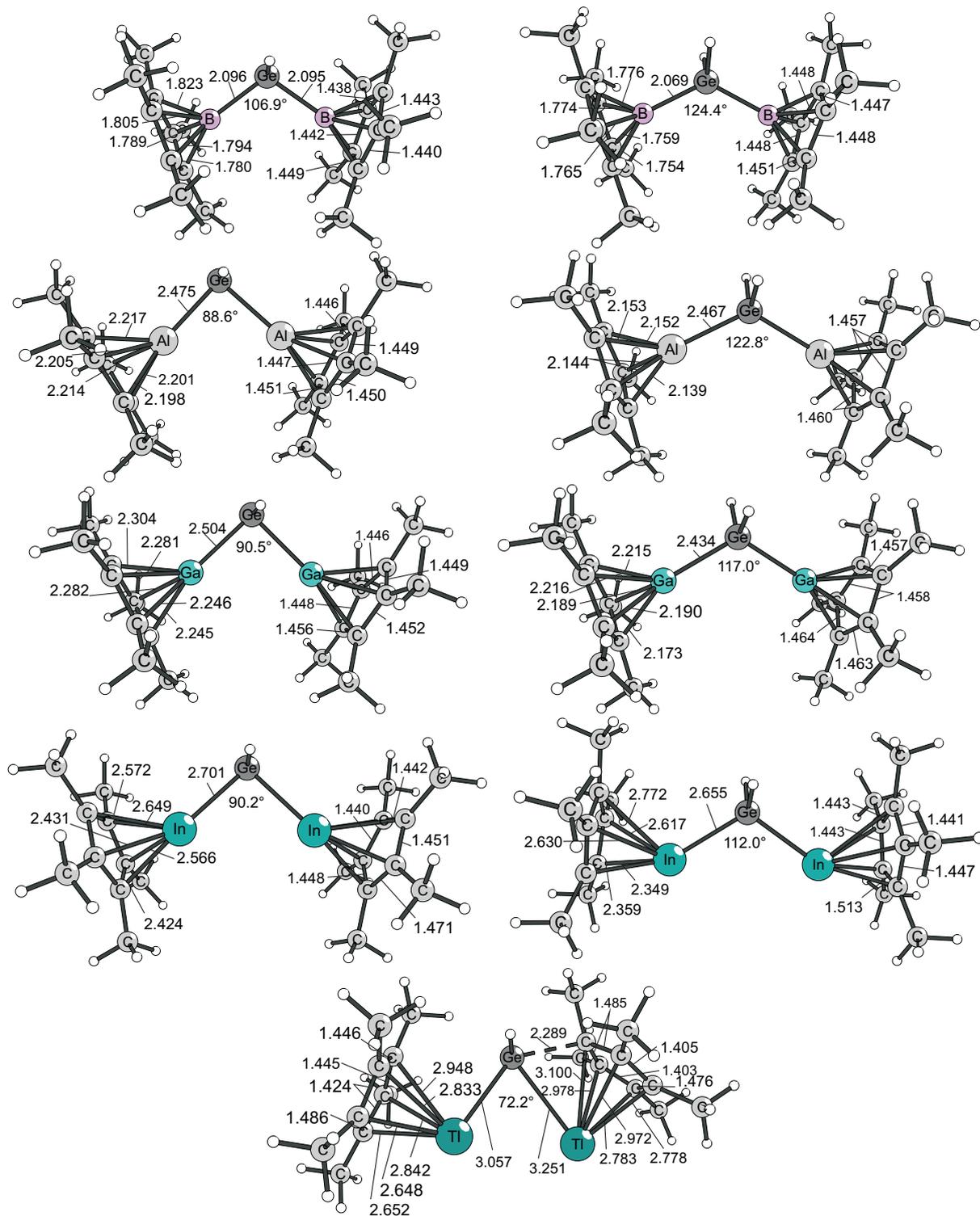


Abbildung 5.62: Strukturen der einfach (links) und zweifach protonierten Germaniumdylide (rechts). Ausgewählte Bindungslängen sind in Å angegeben, Winkel sind jeweils in ° angegeben.

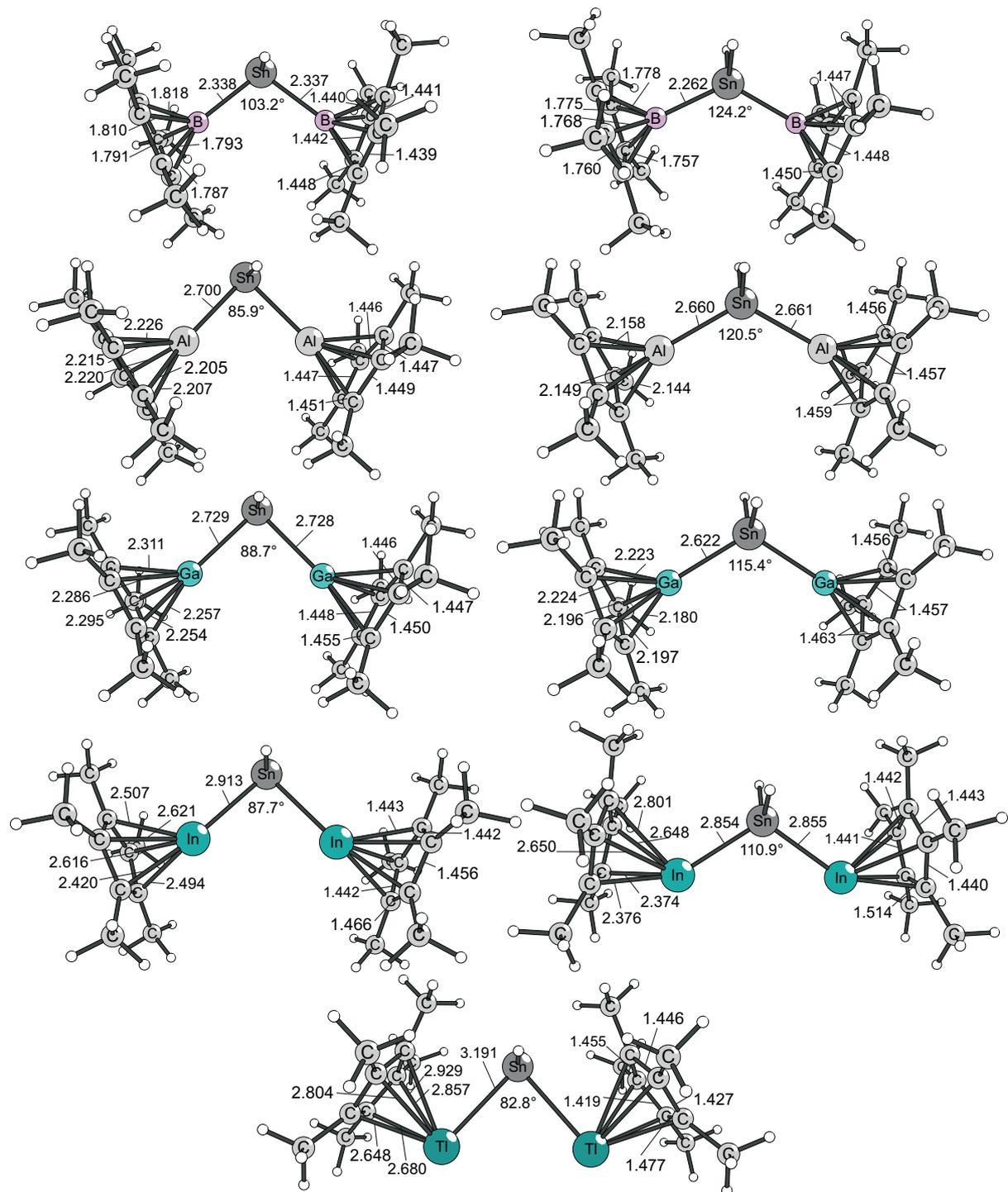


Abbildung 5.63: Strukturen der einfach (links) und zweifach protonierten Zinndiylide (rechts). Ausgewählte Bindungslängen sind in Å angegeben, Winkel sind jeweils in ° angegeben.

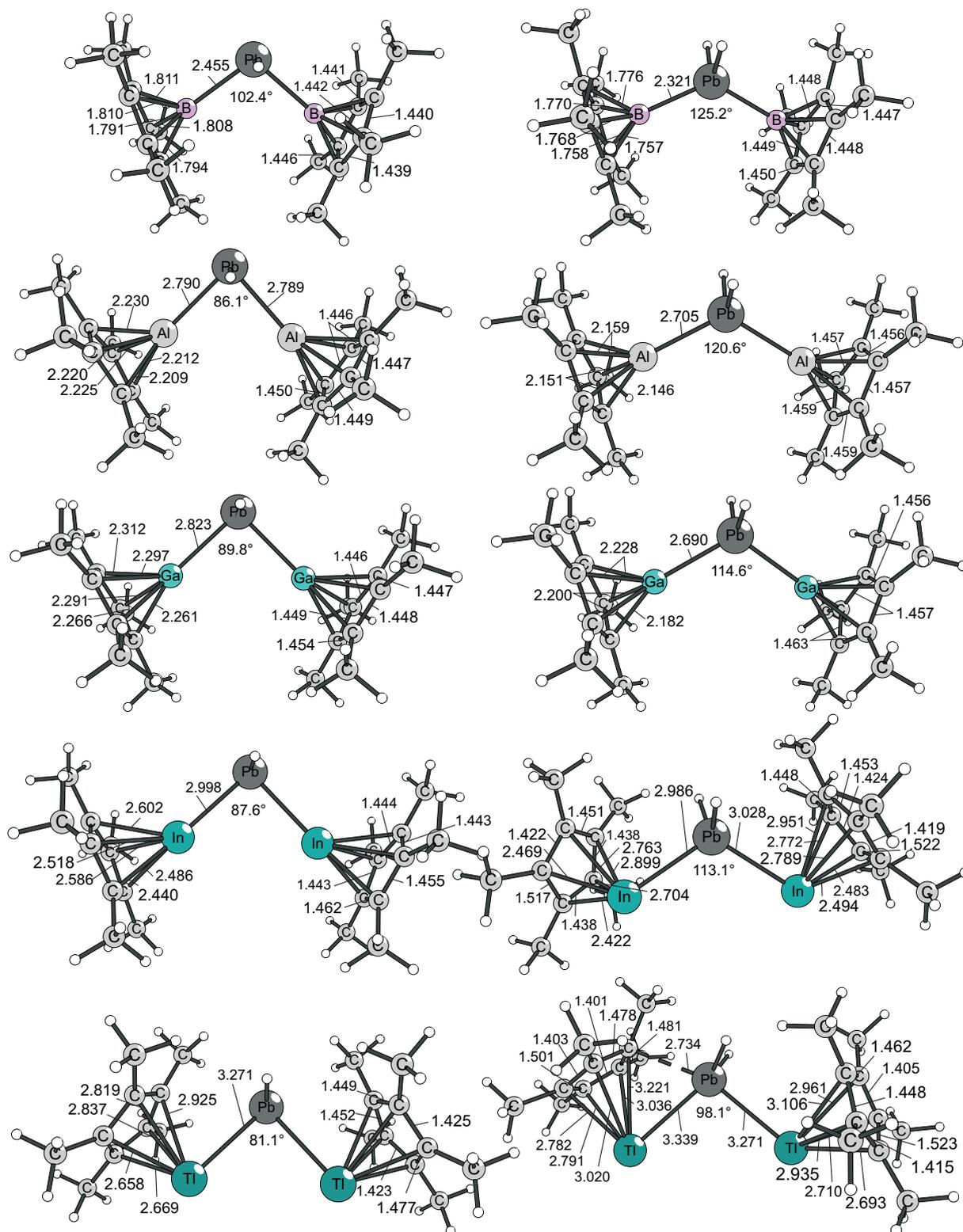


Abbildung 5.64: Strukturen der einfach (links) und zweifach protonierten Bleidiylide (rechts). Ausgewählte Bindungslängen sind in Å angegeben, Winkel sind jeweils in ° angegeben.

## 5.4 Analoga der divalenten E(0)-Verbindungen

### 5.4.1 Komplexe der E<sup>+</sup>-Kationen der Gruppe 15

Wird das zentrale Kohlenstoff-Atom der Kohlenstoff(0)-Verbindungen durch ein Monokation der Gruppe 15 (E = N<sup>+</sup> - Bi<sup>+</sup>) ersetzt, so gelangt man zu den isolobalen E(I)-Komplexen, die sich von den Kohlenstoff(0)-Verbindungen und deren höheren Homologen durch die einfach positive Gesamtladung unterscheiden.

Für den Vergleich mit den Kohlenstoff(0)-Verbindungen wurden folgende Liganden ausgewählt: PMe<sub>3</sub>, NHC und C(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>:

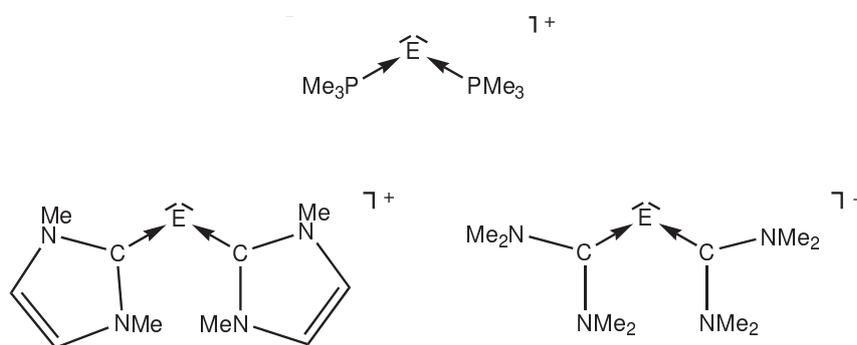


Abbildung 5.65: Lewis-Strukturen der E<sup>+</sup>-Komplexe L→E<sup>+</sup> ←L (E = N - Bi)

### Strukturen und Energien

In den Abbildungen 5.66 bis 5.70 sind die auf BP86/SVP-berechneten Strukturen der L→E<sup>+</sup> ←L-Moleküle gezeigt.

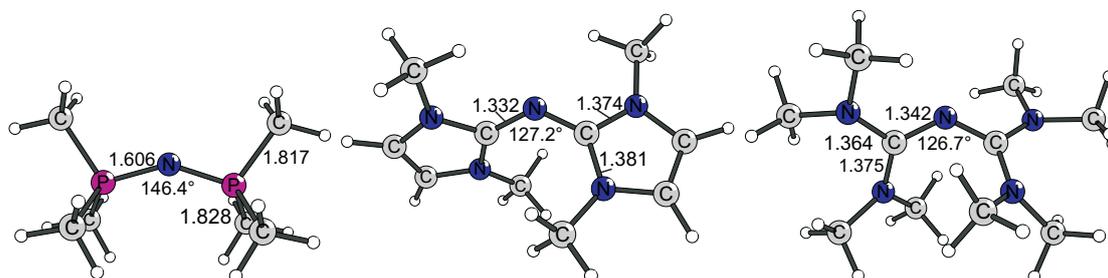


Abbildung 5.66: Strukturen der N<sup>+</sup>-Komplexe L→N<sup>+</sup> ←L mit ausgewählten Strukturparametern: interatomare Abstände in Å, Winkel in °.

Die Strukturen der donorstabilisierten Pentel-Kationen können gut mit den Strukturen der entsprechenden Carbonen verglichen werden. Die N<sup>+</sup>-Analoge der Carbonen sind alle gewinkelt. Dabei ist der P-N-P-Winkel des Me<sub>3</sub>P-N<sup>+</sup>-PMe<sub>3</sub> etwas größer als der

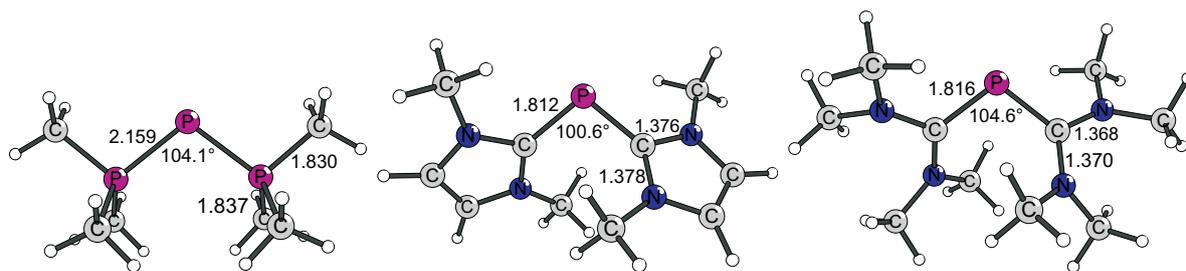


Abbildung 5.67: Strukturen der  $P^+$ -Komplexe  $L \rightarrow P^+ \leftarrow L$  mit ausgewählten Strukturparametern: interatomare Abstände in Å, Winkel in  $^\circ$ .

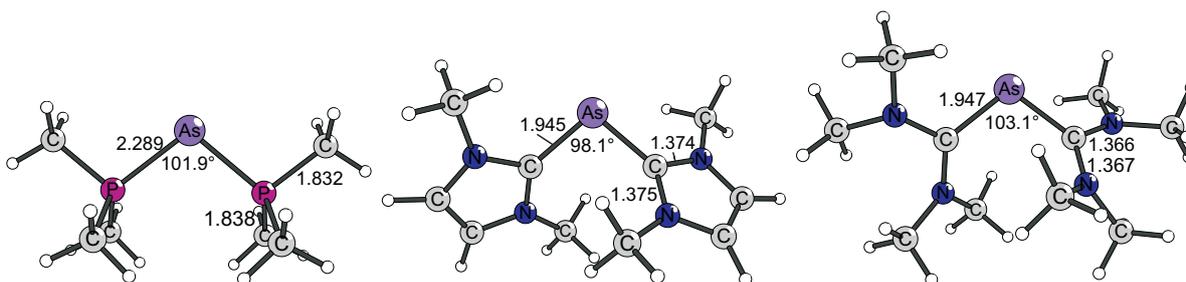


Abbildung 5.68: Strukturen der  $As^+$ -Komplexe  $L \rightarrow As^+ \leftarrow L$  mit ausgewählten Strukturparametern: interatomare Abstände in Å, Winkel in  $^\circ$ .

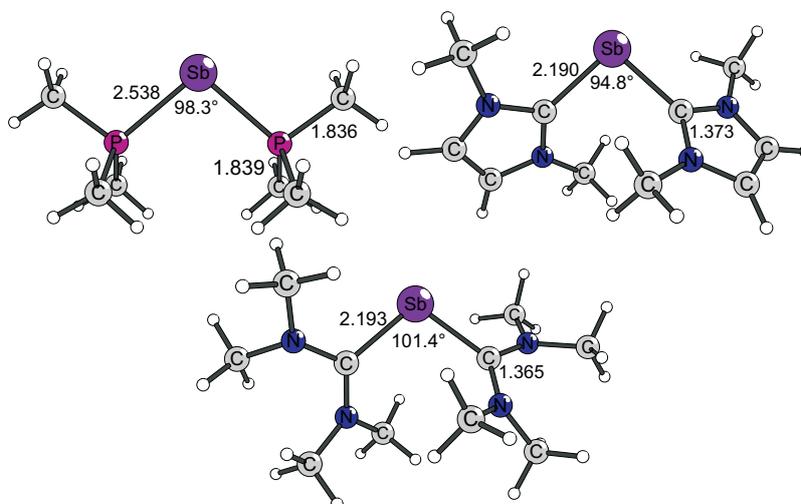


Abbildung 5.69: Strukturen der  $Sb^+$ -Komplexe  $L \rightarrow Sb^+ \leftarrow L$  mit ausgewählten Strukturparametern: interatomare Abstände in Å, Winkel in  $^\circ$ .

P-C-P-Winkel des analogen Carbodiphosphorans. Hingegen führen die beiden Carbone zu kleineren C-N-C-Winkeln verglichen mit den C-C-C-Winkeln. Gleichzeitig sind die P-C-Bindungslängen zu den am Phosphor gebundenen Methylgruppen und die C-N-Bindungslängen in den Carben-Liganden für die  $N^+$ -Analoge kürzer als für die Carbone. Da die Verlängerung dieser Bindung im Vergleich zu den freien Liganden auf die hyperkonjugative Stabilisierung der freien Elektronenpaare zurückgeführt wird, könnte man

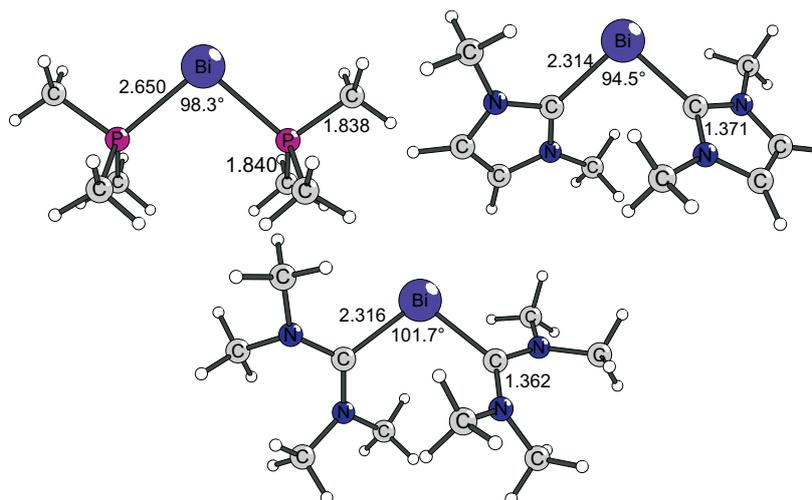


Abbildung 5.70: Strukturen der  $\text{Bi}^+$ -Komplexe  $\text{L} \rightarrow \text{Bi}^+ \leftarrow \text{L}$  mit ausgewählten Strukturparametern: interatomare Abstände in Å, Winkel in °.

aufgrund der Strukturen der  $\text{N}^+$ -Analoge auf eine geringere Bedeutung dieser Hyperkonjugation schließen. Gestützt wird diese Annahme von der Nichtlinearität des  $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{-N}^+\text{-C}(\text{NMe}_2)_2$ -Moleküls.

Die D-E-D-Winkel nehmen, sofern mit D die Donor-Atome der Liganden bezeichnet werden, von  $\text{E} = \text{N}$  zu  $\text{E} = \text{Sb}$  und  $\text{E} = \text{Bi}$  ab. Damit zeigt sich für die Kationen der Gruppe 15 der gleiche Trend wie für die Gruppe-14-Atome. Allein von den Strukturen ausgehend und deren starker Ähnlichkeit zu den Carbonen lässt sich auch für diese Moleküle das Bindungsmodell des donorstabilisierten Gruppe-15-Element-Kations annehmen. Die Dissoziationsenergien dieser Verbindungen in ein  $\text{E}^+$ -Ion ( $\text{E} = \text{N} - \text{Bi}$ ) im  $^3\text{P}$ -Grundzustand und die beiden Liganden L in ihre Singulett-Grundzustände sind in der Tabelle 5.39 gezeigt.

Da es sich bei den gezeigten Dissoziationen um spinverbotene Dissoziationen handelt, müssten zur Beurteilung der spinerlaubten Dissoziationen die in der Tabelle 5.40 gezeigten  $^1\text{D} \leftarrow ^3\text{P}$ -Anregungsenergien mit berücksichtigt werden.

Die Dissoziationsenergien zeigen, dass es sich in allen Fällen um eine deutliche Stabilisierung der Kationen der Gruppe 15 durch zwei  $\sigma$ -Donor-Liganden handelt. Innerhalb der Gruppe-15-Ionen nehmen die Dissoziationsenergien von  $\text{L-N}^+\text{-L}$  zu  $\text{L-Bi}^+\text{-L}$  ab unabhängig davon ob die  $^1\text{D} \leftarrow ^3\text{P}$ -Anregungsenergien mit berücksichtigt werden oder nicht. Allen  $\text{E}^+$ -Ionen ist gemeinsam, dass die Phosphan-Liganden zu geringeren Dissoziationsenergien führen als die beiden Carbene. Im Gegensatz zu den schwereren Atomionen wird das offenkettige Carben stärker gebunden als das NHC.

Verglichen mit dem untersuchten Carbodiphosphan, dem Carbodicarben und dem Tetraaminoallen, zeigt sich für die Elementionen der Gruppe 15 ebenso, dass die beiden

Tabelle 5.39: Dissoziationsenergien ( $D_e$ ) und freie Reaktionsenthalpien ( $\Delta G$ ) der donorstabilisierten Pentel(I)-Ionen:  $R_3N-C-NR_3 \rightarrow C(^3P) + 2 NR_3$  für Einzelpunktrechnungen auf unterschiedlichen theoretischen Niveaus: BP86/TZVPP, MP2/TZVPP und SCS-MP2/TZVPP. Die Geometrien wurden auf BP86/SVP-Niveau optimiert. Alle Energien sind in kcal/mol angegeben.

Molekül	BP86		MP2		SCS-MP2	
	$D_e$	$\Delta G$	$D_e$	$\Delta G$	$D_e$	$\Delta G$
Me <sub>3</sub> P-N <sup>+</sup> -PMe <sub>3</sub>	359,8	333,0	362,6	335,8	352,4	325,6
NHC-N <sup>+</sup> -NHC	392,9	364,5	390,6	362,2	379,4	351,0
(Me <sub>2</sub> N) <sub>2</sub> C-N <sup>+</sup> -C(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	409,4	378,5	416,5	385,6	403,6	372,7
Me <sub>3</sub> P-P <sup>+</sup> -PMe <sub>3</sub>	195,7	171,0	200,2	175,5	191,8	167,0
NHC-P <sup>+</sup> -NHC	238,0	211,5	246,7	220,2	236,4	209,9
(Me <sub>2</sub> N) <sub>2</sub> C-P <sup>+</sup> -C(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	246,8	218,5	258,7	230,4	247,2	218,9
Me <sub>3</sub> P-As <sup>+</sup> -PMe <sub>3</sub>	170,3	146,5	177,3	153,4	168,1	144,3
NHC-As <sup>+</sup> -NHC	208,5	184,4	219,6	195,5	208,5	184,4
(Me <sub>2</sub> N) <sub>2</sub> C-As <sup>+</sup> -C(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	217,4	192,0	230,0	204,6	217,4	192,0
Me <sub>3</sub> P-Sb <sup>+</sup> -PMe <sub>3</sub>	131,7	109,5	138,2	116,0	129,8	107,6
NHC-Sb <sup>+</sup> -NHC	167,6	145,4	179,1	156,9	168,8	146,6
(Me <sub>2</sub> N) <sub>2</sub> C-Sb <sup>+</sup> -C(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	173,6	150,1	184,9	161,4	173,2	149,7
Me <sub>3</sub> P-Bi <sup>+</sup> -PMe <sub>3</sub>	116,7	95,0	121,5	99,8	112,8	91,1
NHC-Bi <sup>+</sup> -NHC	149,5	128,2	158,6	137,4	148,3	127,1
(Me <sub>2</sub> N) <sub>2</sub> C-Bi <sup>+</sup> -C(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	154,8	132,0	163,5	140,7	151,7	128,9

Carbene stärker gebunden werden als die Phosphane.

### Bindungsanalyse

Zur Analyse der Bindungssituation der untersuchten Verbindungen werden die kanonischen KS-Orbitale, die in den Abbildungen 5.71 bis 5.73 gezeigt sind, herangezogen.

Wie für die donorstabilisierten Pentel-Ionen erwartet, können die Orbitale HOMO und HOMO-1 mit wenigen Ausnahmen als freie  $\sigma$ - und  $\pi$ -Elektronenpaare interpretiert werden. Ausnahmen bilden dabei das Molekül (Me<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>C-N<sup>+</sup>-C(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, für das die Orbitale HOMO-1 und HOMO-2 herangezogen werden müssen, und das Molekül NHC-Bi<sup>+</sup>-NHC für das das HOMO-3 anstelle des HOMO-1 ein freies Elektronenpaar am Bi-Atom repräsentiert. Das HOMO bzw. das energetisch höherliegende Orbital der beiden gezeigten Orbitale stellt dabei immer das freie  $\pi$ -Elektronenpaar dar. Eine Ausnahme bildet dabei das carbenstabilisierte Stickstoff(I)-Ion, da in diesem Fall die beiden Orbitale nicht eindeutig als  $\sigma$ - und  $\pi$ -Orbital zu identifizieren sind, da es sich um  $sp^3$ -artige freie Elektronenpaare handelt.

Tabelle 5.40:  $^1D \leftarrow ^3P$ -Anregungsenergien der Pentel(I)-Ionen auf [4,4]-CASPT2/cc-PV5Z-Niveau. Der aktive Raum entspricht den Valenzorbitalen der Atome. Alle Energien sind in kcal/mol angegeben.

Ion	Anregungsenergie $\Delta E_{^1D \leftarrow ^3P}$
N <sup>+</sup>	43,2
P <sup>+</sup>	24,5
As <sup>+</sup>	23,1
Sb <sup>+</sup>	19,6
Bi <sup>+</sup>	18,9

Wie auch bei den Carbonen ist auch für diese Moleküle eine stärkere Delokalisierung der freien Elektronenpaare für die Moleküle mit Carben-Liganden zu verzeichnen als für die Moleküle mit Phosphan-Liganden.

Eine weitere Analogie zeigt sich im Vergleich mit den Tetrelonen. Wie auch dort nimmt für das HOMO-1 die Eindeutigkeit, dieses Orbital als freies  $\sigma$ -Elektronenpaar zu bezeichnen, ab. Bedingt durch die größere  $s - p$ -Separation bei den schwereren Elementen nimmt der  $s$ -AO-Anteil des E-Atoms an dem Orbital, das das freie  $\sigma$ -Elektronenpaar repräsentiert, ab. Damit sinkt der Anteil der Atomorbitale des E-Atoms zu diesem Molekülorbital und die Bedeutung der Elektronendichte, die auf das restliche Molekül verteilt ist, nimmt zu. Zusammenfassend gesagt liefern die Kohn-Sham-Orbitale jedoch das für Carbene und deren Analoga typische Bild des Vorhandenseins zweier freier Elektronenpaare am E(I)-Atom.

In Ergänzung zur Betrachtung der Kohn-Sham-Orbitale können auch die Ergebnisse der natürlichen Bindungsorbital-Analyse, die in der Tabelle 5.41 zusammengestellt sind, zum Vergleich mit diesen Verbindungen mit den Carbonen herangezogen werden.

Bedingt durch die einfach positive Gesamtladung des Moleküls haben die E-Atome im Gegensatz zu den Vergleichscarbonen im Allgemeinen keine betragsmäßig großen, negativen Partialladungen. Lediglich die N-Atome der L-N<sup>+</sup>-L-Moleküle sind mit 1,39  $e$  ([N(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>), -0,58  $e$  ([N(NHC)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>) und -0,57  $e$  ([N{C(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>]<sup>+</sup>) signifikant negativ geladen. Weitere Ausnahmen bilden die von PMe<sub>3</sub>-Liganden stabilisierten As<sup>+</sup>- und Sb<sup>+</sup>-Ionen, die im Fall von As<sup>+</sup> mit -0,22  $e$  und im Fall von Sb<sup>+</sup> mit -0,03  $e$  deutlich bzw. sehr schwach negativ geladen sind.

Noch relevanter für die Beurteilung der Bindungssituation sind aber die Lewis-Strukturen, die aus den NBO-Analysen resultieren. Mit Ausnahme von fünf Molekülen liefert die NBO-Analyse standardmäßig zwei freie Elektronenpaare am Pentel-Atom. Da es sich bei diesen Molekülen um [N(NHC)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, [As(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, [As{C(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, [Sb(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> und

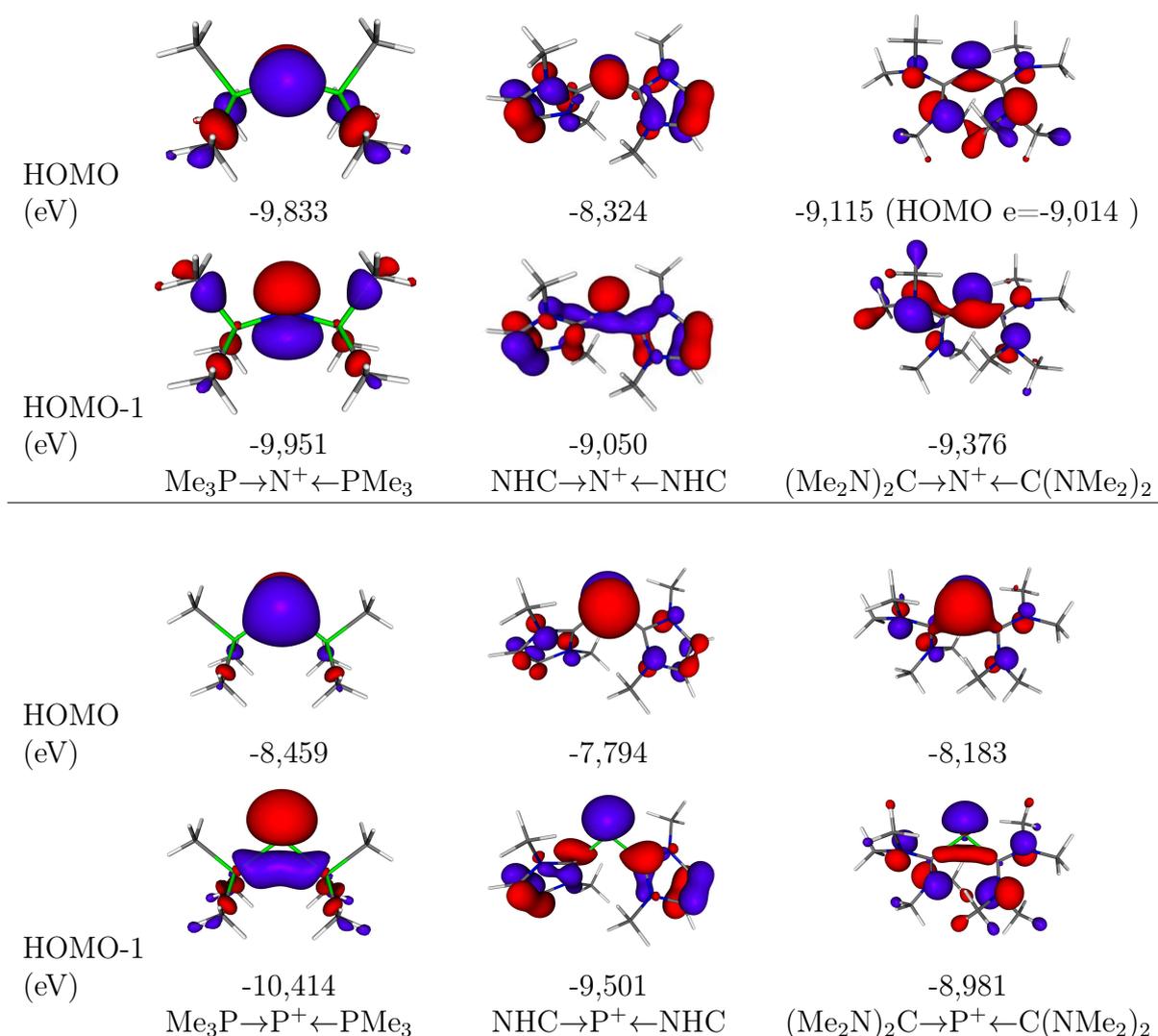


Abbildung 5.71: Grenzorbitale HOMO und HOMO-1 der Stickstoff(I) und der Phosphor(I)-Komplexe: Für  $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{C}\rightarrow\text{N}^+\leftarrow\text{C}(\text{NMe}_2)_2$  sind das HOMO-1 (oben) und das HOMO-2 (unten) gezeigt. Die Orbitalenergien (BP86/SVP) sind in eV angegeben. Für das Molekül  $\text{Me}_2\text{N})_2\text{C}\rightarrow\text{N}^+\leftarrow\text{C}(\text{NMe}_2)_2$  sind anstelle von HOMO und HOMO-1 die Orbitale HOMO-1 und HOMO-2 abgebildet.

$[\text{Bi}(\text{PMe}_3)_2]^+$  handelt, kann kein Trend für dieses Verhalten festgestellt werden. Außerdem sind die erzwungenen Lewis-Strukturen mit zwei freien Elektronenpaaren nur für das  $[\text{N}(\text{NHC})_2]^+$ ,  $[\text{As}(\text{PMe}_3)_2]^+$ -Ion mit einer höheren, wenngleich auch nur geringfügig höheren Restelektronendichte verbunden. Da die Restelektronendichte ein Maß für die Güte und damit für die Relevanz der Lewis-Struktur darstellt, können die untersuchten Moleküle aufgrund der Ergebnisse der NBO-Analysen als donorstabilisierte Pentel-Kationen bezeichnet werden.

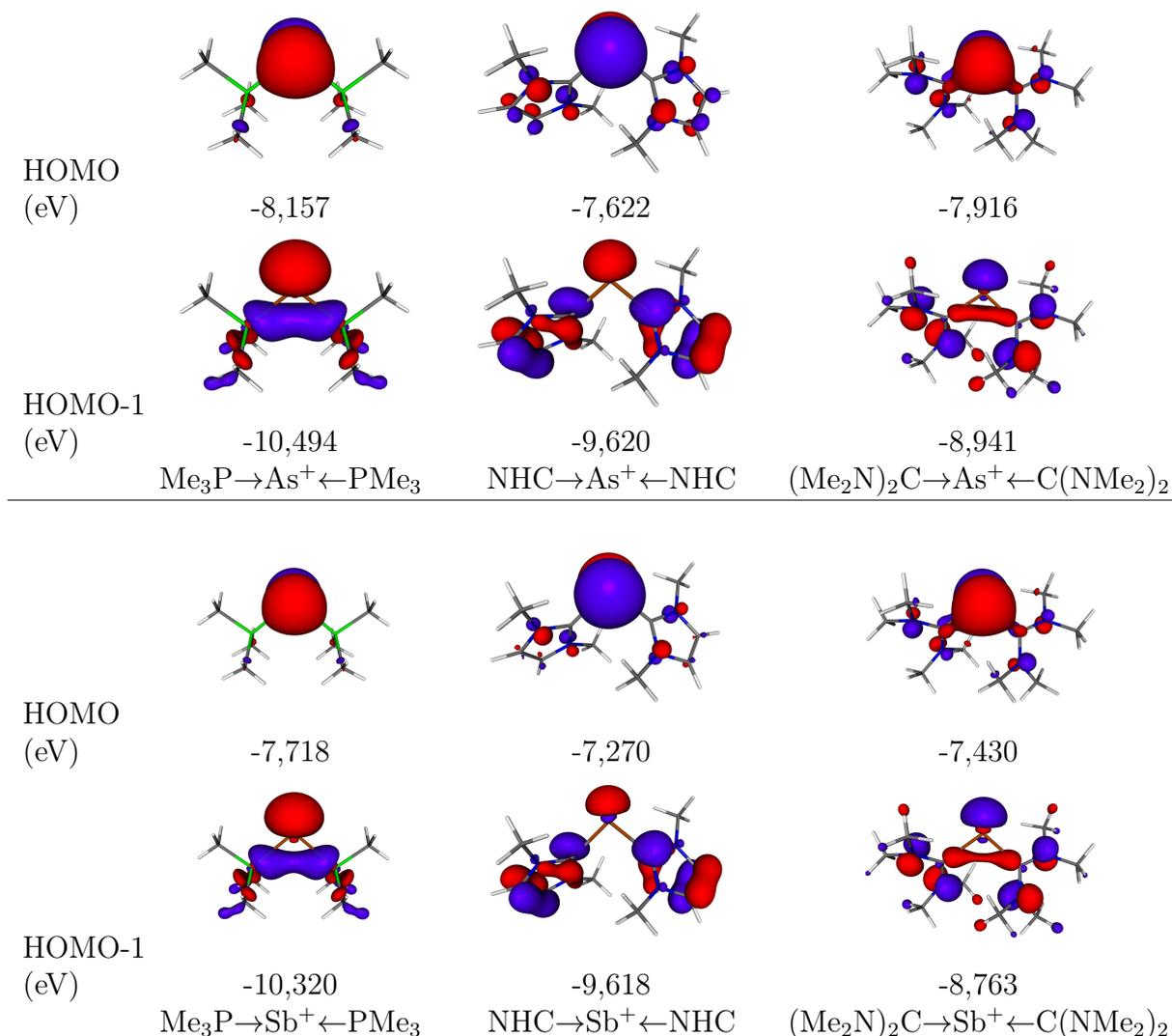


Abbildung 5.72: Grenzorbitale HOMO und HOMO-1 der Arsen(I)- und Antimon(I)-Komplexe: Die Orbitalenergien (BP86/SVP) sind in eV angegeben.

Zudem liefert die NBO-Analyse auch die Besetzungszahlen der freien Elektronenpaare sowie deren prozentualen *s*-AO-Anteil. Die geringste Besetzungszahl liefert das von zwei NHC-Liganden stabilisierte  $\text{N}^+$ -Ion mit 1,69 *e*. Da diese Besetzungszahl nahe Zwei liegt, ist auch die zugehörige Lewis-Struktur sinnvoll. Prinzipiell nehmen die Besetzungszahlen für die schwereren Pentel-Ionen auf bis zu 1,98 *e* zu. Ebenso nehmen auch die prozentualen *s*-Anteile an diesen Orbitalen für die schwereren Pentel-Verbindungen zu.

Auch die freien  $\pi$ -Elektronenpaare sind mit mehr als 1,33 Elektronen besetzt. Dieser kleinste Wert wird bei  $[\text{P}\{\text{C}(\text{NMe}_2)_2\}_2]^+$  gefunden. Die größte Besetzungszahl weist das Molekül  $[\text{P}(\text{NHC})_2]^+$  mit 1,92 *e* auf. Mit Ausnahme des  $[\text{P}\{\text{C}(\text{NMe}_2)_2\}_2]^+$ -Moleküls sind die Besetzungszahlen der Pentel(I)diphosphorane immer am größten und die der Pentel(I)dicarbene am geringsten.

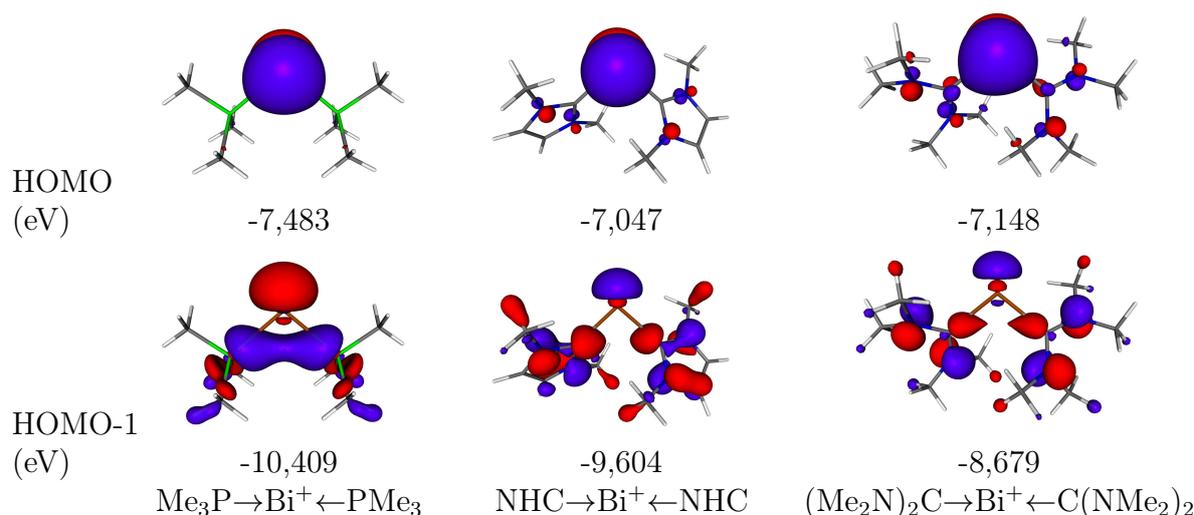


Abbildung 5.73: Grenzorbitale HOMO und HOMO-1 der Bismut(I)-Komplexe: Die Orbitalenergien (BP86/SVP) sind in eV angegeben.

Von den Besetzungszahlen ausgehend kann das Bild der donorstabilisierten Pentel-Atome verifiziert werden.

### Einfach und zweifach protonierte Komplexe der Pentel(I)-Kationen

Da die Bindungsanalyse den E(I)-Charakter der untersuchten Moleküle beweisen konnte, stellt sich an dieser Stelle die Frage nach den Folgen dieser Elektronendichteverteilung im Bezug auf die Reaktivität gegenüber Protonen. Die Strukturen der einfach und zweifach protonierten Moleküle sind in den Abbildungen 5.74 bis 5.78 gezeigt.

Ebenso wie bei den Tetrelonen besteht ein signifikanter Unterschied zwischen den N(I)-Komplexen und den schwereren Analoga, da die Carbone und die N(I)-Komplexe das erste Proton in der D-E-D-Ebene binden, das erste Proton aber bei den schwereren Analoga mit dem freien  $\pi$ -Elektronenpaar in Wechselwirkung tritt und nahezu senkrecht zu dieser Ebene gebunden wird.

Für die N(I)-Komplexe nimmt der D-N-D-Winkel bei der sukzessiven Protonierung mit Ausnahme der ersten Protonierung des Dicarbens jeweils etwas ab. Gleichzeitig nehmen die N-D-Bindungslängen zu, da die  $\pi$ -Bindungsanteile abnehmen.

Demgegenüber nimmt der D-P-D-Winkel der P(I)-, As(I), Sb(I)- und Bi(I)-Ionen durch die Bindung der Protonen zu. Die P-D-Abstände nehmen auch für diese Moleküle zu; Ausnahmen davon sind jedoch die Moleküle  $[\text{E}(\text{NHC})_2]^+$ , deren R-C-Bindungen im zweifach protonierten Molekül kürzer sind als im einfach protonierten Molekül.

Das unterschiedliche Verhalten des D-E-D-Winkels bei der ersten Protonierung steht im Zusammenhang mit der Positionierung des Protons in der D-E-D-Ebene bzw. senkrecht

Tabelle 5.41: Ergebnisse der NBO-Analysen der Pentel(I)-Komplexe auf BP86/TZVPP//BP86/SVP-Niveau. Die Partialladungen der donorstabilisierten E-Atome  $q_E$  und der daran gebundenen Donoratome  $q_D$  sind in e angegeben.

Molekül	$q_E$	$q_D$	EP $_{\sigma}$		EP $_{\pi}$ bes. <sup>[a]</sup>	Restdichte <sup>[b]</sup>		Lewis Std.
			bes. <sup>[a]</sup>	s <sup>[d]</sup>		CHOOSE <sup>[c]</sup>	Std.	
[N(PMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	-1,39	1,77	1,79	18,5%	1,76		1,1%	
[N(NHC) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	-0,58	0,52	1,69	4,8%	1,52	3,0%	2,4%	
[N{C(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> } <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	-0,57	0,59	1,80	29,1%	1,44		1,9%	
[P(PMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	0,33	1,17	1,92	77,3%	1,70		0,9%	
[P(NHC) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	0,22	0,09	1,92	70,4%	1,92	,	2,3%	
[P{C(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> } <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	0,29	0,17	1,93	68,6%	1,33		1,8%	
[As(PMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	-0,22	1,12	1,95	84,4%	1,72	0,8%	1,0%	
[As(NHC) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	0,23	0,11	1,94	79,0%	1,49		2,0%	
[As{C(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> } <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	0,31	0,19	1,95	77,1%	1,37	1,6%	1,6%	
[Sb(PMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	-0,03	1,03	1,97	90,0%	1,75	0,6%	0,8%	
[Sb(NHC) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	0,30	0,10	1,97	86,1%	1,60		1,7%	
[Sb{C(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> } <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	0,38	0,18	1,97	84,5%	1,44		1,5%	
[Bi(PMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	0,03	1,01	1,98	94,3%	1,78	0,5%	0,6%	
[Bi(NHC) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	0,29	0,12	1,98	92,1%	1,63		1,4%	
[Bi{C(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> } <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	0,36	0,21	1,98	90,9%	1,50		1,2%	

<sup>a</sup> Besetzungszahl des natürlichen Bindungsorbitals, das eines der freien Elektronenpaare am betrachteten Kohlenstoff-Atom repräsentiert

<sup>b</sup> Anteil der Elektronendichte in antibindenden NBOs.

<sup>c</sup> Restdichte, die sich bei der Forcierung einer Lewis-Struktur mit zwei freien Elektronenpaaren am betrachteten Kohlenstoff-Atom ergibt

<sup>d</sup> Anteil von s-Atomorbitalen am jeweiligen NBO

<sup>e</sup> Kürzel der unter Verwendung von Standardkriterien berechneten Lewis-Struktur: Cummulen-Struktur , Struktur mit einem freien Elektronenpaar, einer Einfach- und einer Doppelbindung am C(0)-Atom , Struktur mit einer 3-Zentren-Bindung am betrachteten Kohlenstoff-Atom , Struktur mit einer Einfach- und einer Dreifach-Bindung am betrachteten Kohlenstoff-Atom und Struktur mit zwei freien Elektronenpaaren am C(0)-Atom

dazu. Wird das Proton in der D-E-D-Ebene gebunden, wird aus einem freien Elektronenpaar am E-Atom eine E-H-Bindung, die weniger Raum beansprucht und zu einer Aufweitung des D-E-D-Winkels führt. Wird das Proton jedoch über das freie  $\pi$ -Elektronenpaar gebunden, so kommt es zu einer Verringerung des D-E-D-Winkels.

Neben den Strukturen der protonierten Ionen sind vor allem die damit verbundenen Enthalpieänderungen von Bedeutung, die in der Tabelle 5.42 zusammengefasst sind.

Die ersten Protonenaffinitäten sind mit 135,0 kcal/mol für Me<sub>3</sub>P-N<sup>+</sup>-PMe<sub>3</sub> bis 161,9 kcal/mol für NHC-P<sup>+</sup>-NHC für einfach positiv geladene Ionen recht hoch, wenn

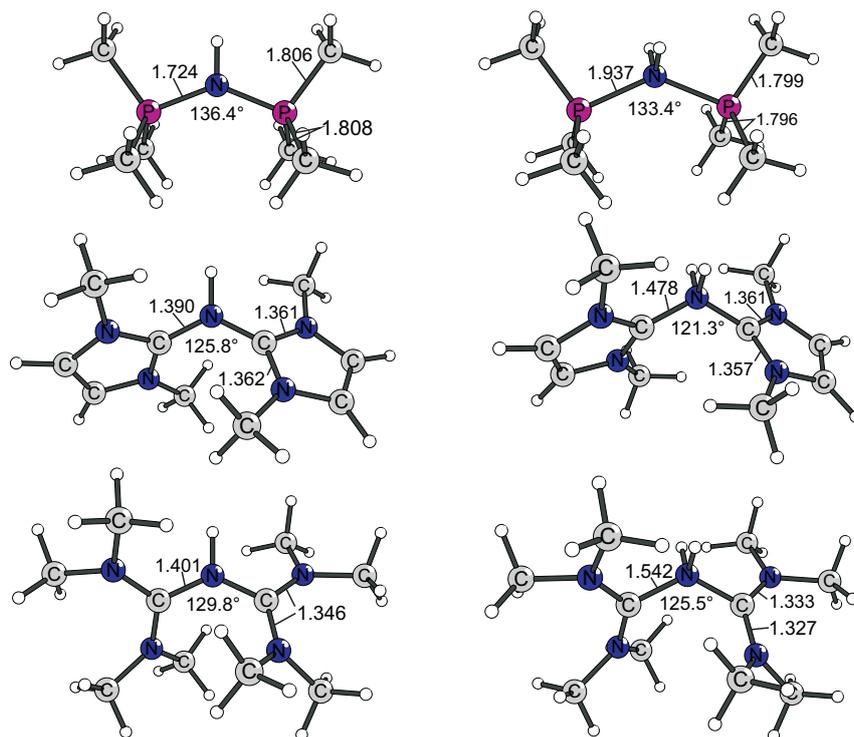


Abbildung 5.74: Strukturen der einfach (links) und zweifach protonierten (rechts) donorstabilisierten  $N^+$ -Ionen. Ausgewählte Bindungslängen sind in Å angegeben, Winkel sind jeweils in ° angegeben.

auch tendenziell etwas kleiner als die zweiten Protonenaffinitäten der Carbone  $Me_3P-C-PMe_3$ ,  $NHC-C-NHC$  und  $(Me_2N)_2C-C-C(NMe_2)_2$ . Mit Ausnahme der N(I)-Verbindungen führen NHC-Liganden immer zu den größten ersten Protonenaffinitäten für ein gegebenes Element E. Die erste Protonenaffinität des  $(Me_2N)_2C-N^+-C(NMe_2)_2$ -Moleküls ist etwas größer als diejenige des Moleküls mit NHC-Liganden.

Die Unterschiede zwischen den ersten Protonenaffinitäten der unterschiedlichen Pentel-Verbindungen sind kaum festzustellen. Der Einfluss der unterschiedlichen Liganden ist also von viel größerer Bedeutung. Die geringe Abhängigkeit vom Pentel-Ion ist also vergleichbar mit den Tetrelonen.

Die Existenz eines zweiten Elektronenpaares am C(0)-Atom führt bei den Carbonen zu den charakteristisch hohen zweiten Protonenaffinitäten. Diese fallen jedoch für die donorstabilisierten Pentel-Ionen viel geringer aus. Dies liegt vor allem daran, dass es sich bei den zweifach protonierten Molekülen um Ionen mit einer dreifach positiven Ladung handelt. Sowohl die leichten N(I)-Analoga als auch die schwersten Analoga, die Bi(I)-Verbindungen weisen die kleinsten zweiten Protonenaffinitäten auf, die für  $Me_3P-Bi^+-PMe_3$  und  $NHC-Bi^+-NHC$  sogar negativ sind. Diese Gründe für die geringen zweiten Protonenaffinitäten sind jedoch grundlegend verschieden. So sind die unprotonierten und einfach protonierten

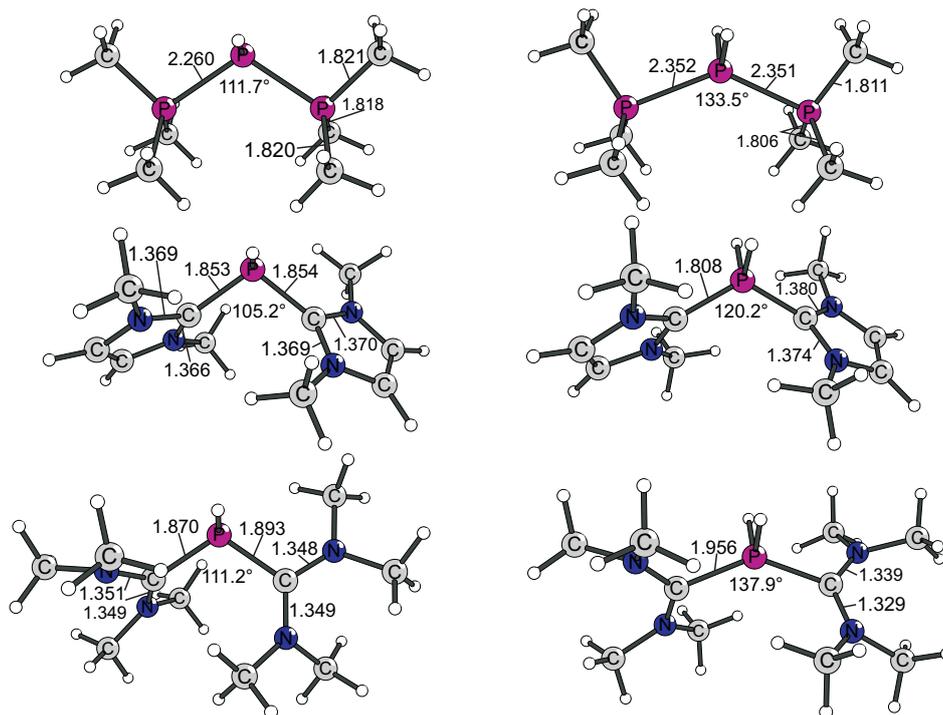


Abbildung 5.75: Strukturen der einfach (links) und zweifach protonierten (rechts) donorstabilisierten  $P^+$ -Ionen. Ausgewählte Bindungslängen sind in Å angegeben, Winkel sind jeweils in  $^\circ$  angegeben.

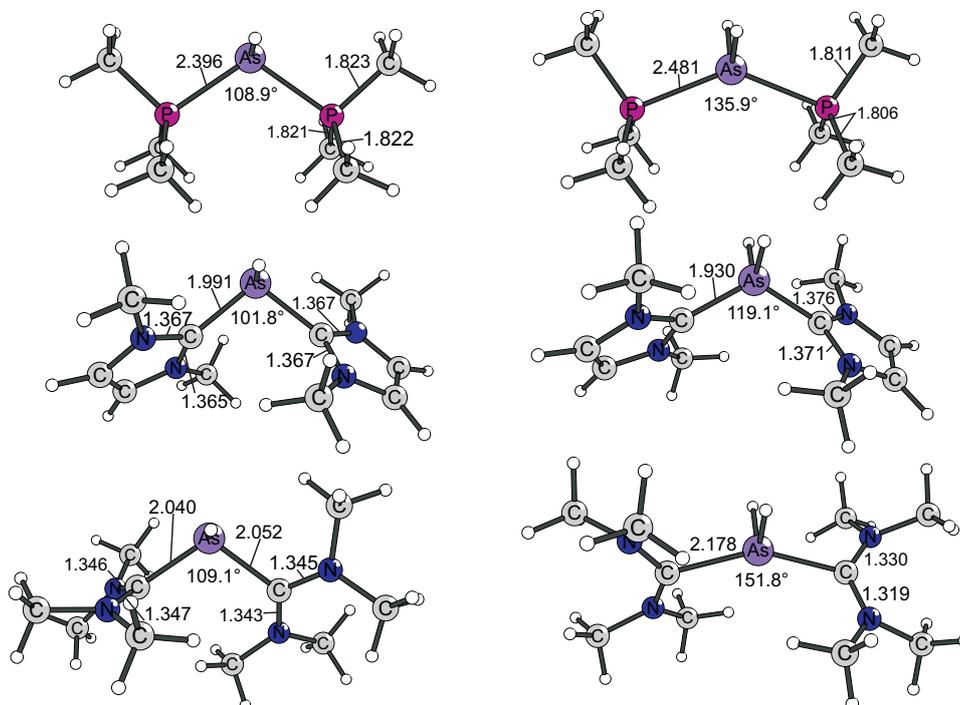


Abbildung 5.76: Strukturen der einfach (links) und zweifach protonierten (rechts), donorstabilisierten  $As^+$ -Ionen. Ausgewählte Bindungslängen sind in Å angegeben, Winkel sind jeweils in  $^\circ$  angegeben.

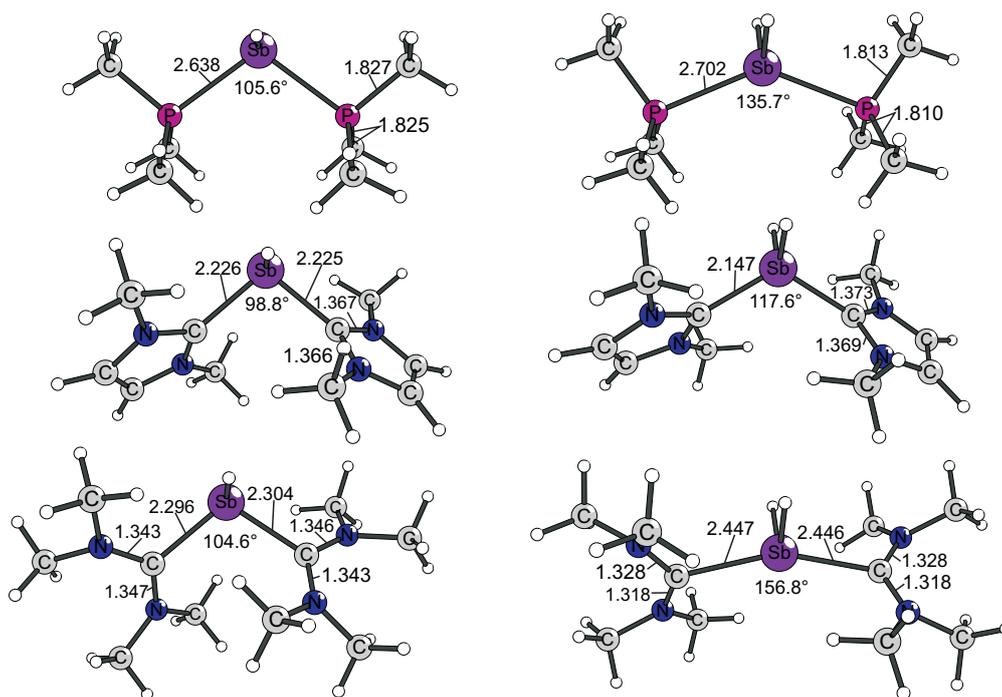


Abbildung 5.77: Strukturen der einfach (links) und zweifach protonierten (rechts), donorstabilisierten  $\text{Sb}^+$ -Ionen. Ausgewählte Bindungslängen sind in Å angegeben, Winkel sind jeweils in ° angegeben.

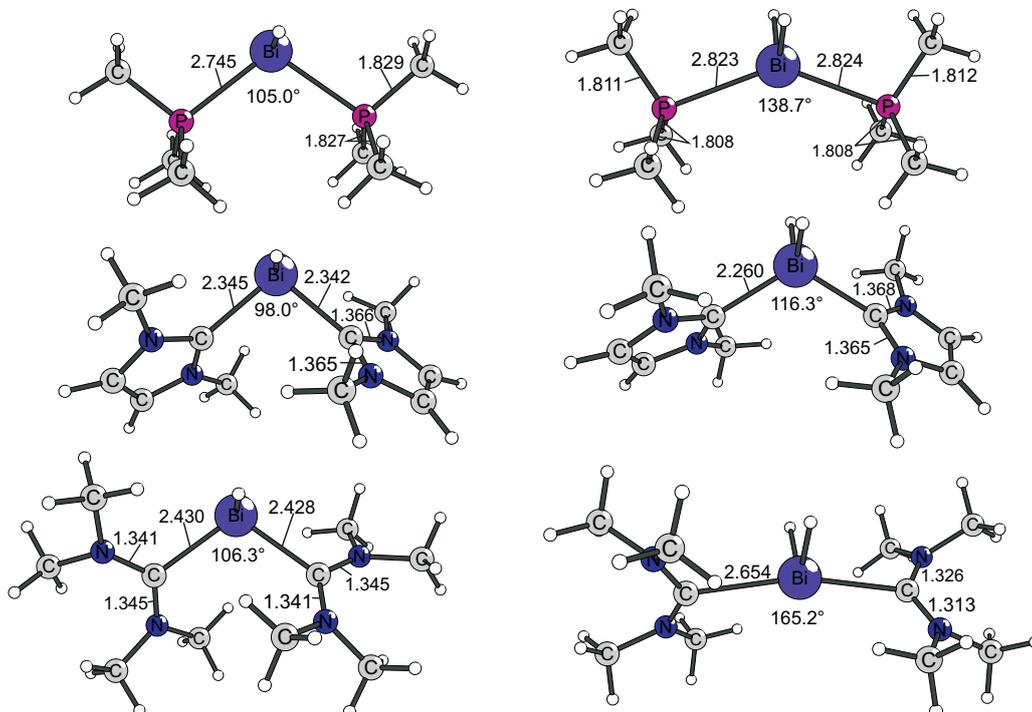


Abbildung 5.78: Strukturen der einfach (links) und zweifach protonierten (rechts), donorstabilisierten  $\text{Bi}^+$ -Ionen. Ausgewählte Bindungslängen sind in Å angegeben, Winkel sind jeweils in ° angegeben.

Tabelle 5.42: Erste und zweite Protonenaffinitäten ( $\Delta H_R$ ) der Pentel(I)-Komplexe  $L \rightarrow E^+ \leftarrow L$  aus Einzelpunktrechnungen auf unterschiedlichen theoretischen Niveaus: BP86/TZVPP, MP2/TZVPP und SCS-MP2/TZVPP. Die Geometrien wurden auf BP86/SVP-Niveau optimiert. Alle Energien sind in kcal/mol angegeben.

Molekül	M + H <sup>+</sup> → M-H <sup>+</sup>			M-H <sup>+</sup> + H <sup>+</sup> → M-(H <sup>+</sup> ) <sub>2</sub>		
	BP86	MP2	SCS-MP2	BP86	MP2	SCS-MP2
Me <sub>3</sub> P-N <sup>+</sup> -PMe <sub>3</sub>	135,8	133,0	135,0	8,9	0,6	2,2
NHC-N <sup>+</sup> -NHC	146,2	149,4	151,2	9,5	8,6	9,7
(Me <sub>2</sub> N) <sub>2</sub> C-N <sup>+</sup> -C(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	154,4	152,9	155,7	13,2	8,4	10,3
Me <sub>3</sub> P-P <sup>+</sup> -PMe <sub>3</sub>	144,1	138,7	142,4	23,0	15,7	18,2
NHC-P <sup>+</sup> -NHC	156,8	158,2	161,9	34,0	33,2	34,8
(Me <sub>2</sub> N) <sub>2</sub> C-P <sup>+</sup> -C(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	152,1	149,2	153,9	40,9	32,8	35,1
Me <sub>3</sub> P-As <sup>+</sup> -PMe <sub>3</sub>	147,8	137,9	141,7	19,7	12,1	14,2
NHC-As <sup>+</sup> -NHC	155,7	156,3	160,1	23,4	23,7	25,0
(Me <sub>2</sub> N) <sub>2</sub> C-As <sup>+</sup> -C(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	152,2	148,3	153,4	40,3	27,5	28,8
Me <sub>3</sub> P-Sb <sup>+</sup> -PMe <sub>3</sub>	150,8	139,3	143,4	17,1	7,8	10,0
NHC-Sb <sup>+</sup> -NHC	158,7	157,3	161,4	18,3	17,1	18,7
(Me <sub>2</sub> N) <sub>2</sub> C-Sb <sup>+</sup> -C(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	157,4	152,6	158,2	40,6	25,7	26,4
Me <sub>3</sub> P-Bi <sup>+</sup> -PMe <sub>3</sub>	151,3	139,0	143,0	7,0	-7,8	-6,3
NHC-Bi <sup>+</sup> -NHC	158,6	156,2	160,1	0,4	-5,5	-4,3
(Me <sub>2</sub> N) <sub>2</sub> C-Bi <sup>+</sup> -C(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	159,2	153,8	159,1	34,9	18,9	18,5

N(I)-Verbindungen deshalb so stabil, da die freien  $\pi$ -Elektronenpaare gut hyperkonjugativ stabilisiert werden und so eine nennenswerte Stabilisierung durch die  $\pi$ -Wechselwirkungen zustande kommt. Die geringen zweiten Protonenaffinitäten der Bi(I)-Komplexe beruhen jedoch auf der recht großen  $s$ - $p$ -Separation der Bi-AO-Orbitale und der somit schlechteren Verfügbarkeit der freien  $\sigma$ -Elektronenpaare, die sich schon an der starken energetischen Absenkung der Orbitale HOMO-1 (Me<sub>3</sub>P-Bi<sup>+</sup>-PMe<sub>3</sub> und (Me<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>C-Bi<sup>+</sup>-C(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>) und HOMO-3 (NHC-Bi<sup>+</sup>-NHC) zeigte.

**BH<sub>3</sub>-Komplexe**

Da es sich bei diesen Molekülen um Kationen handelt, sind die Protonenaffinitäten deutlich geringer als diejenigen der Carbone, da dreifach bzw. vierfach positiv geladene Moleküle entstehen. Alternativ zu den Protonenaffinitäten können auch die Affinitäten zu einer Lewis-Säure wie BH<sub>3</sub> als Kriterium für die Existenz und Verfügbarkeit zweier freier Elektronenpaare herangezogen werden. Daher sind die Dissoziationsenergien der Mono- und Di-Addukte für die Dissoziation eines BH<sub>3</sub>-Moleküls in den Tabellen 5.43 und 5.44 gezeigt.

Tabelle 5.43: Dissoziationsenergien ( $D_e$ ) und freie Reaktionsenthalpien ( $\Delta G$ ) der BH<sub>3</sub>-Komplexe der Pentel(I)-Komplexe  $L \rightarrow E^+ \leftarrow L$ :  $M-BH_3 \rightarrow M + BH_3$  für Einzelpunktrechnungen auf unterschiedlichen theoretischen Niveaus: BP86/TZVPP, MP2/TZVPP und SCS-MP2/TZVPP. Die Geometrien wurden auf BP86/SVP-Niveau optimiert. Alle Energien sind in kcal/mol angegeben.

Molekül	BP86		MP2		SCS-MP2	
	$D_e$	$\Delta G$	$D_e$	$\Delta G$	$D_e$	$\Delta G$
Me <sub>3</sub> P-N <sup>+</sup> -PMe <sub>3</sub>	15,8	0,2	20,8	5,2	16,3	0,7
NHC-N <sup>+</sup> -NHC	16,8	1,2	24,9	9,3	20,3	4,8
(Me <sub>2</sub> N) <sub>2</sub> C-N <sup>+</sup> -C(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	18,2	2,0	23,7	7,5	18,9	2,7
Me <sub>3</sub> P-P <sup>+</sup> -PMe <sub>3</sub>	25,2	11,8	25,0	11,7	20,9	7,6
NHC-P <sup>+</sup> -NHC	24,2	10,6	26,6	13,0	22,9	9,3
(Me <sub>2</sub> N) <sub>2</sub> C-P <sup>+</sup> -C(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	20,0	6,6	20,2	6,8	16,4	2,9
Me <sub>3</sub> P-As <sup>+</sup> -PMe <sub>3</sub>	26,5	15,8	23,5	12,8	19,6	8,9
NHC-As <sup>+</sup> -NHC	22,9	10,1	25,9	13,1	22,5	9,7
(Me <sub>2</sub> N) <sub>2</sub> C-As <sup>+</sup> -C(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	14,9	-0,7	21,4	5,8	18,2	2,6
Me <sub>3</sub> P-Sb <sup>+</sup> -PMe <sub>3</sub>	26,0	16,2	21,7	11,8	18,0	8,1
NHC-Sb <sup>+</sup> -NHC	23,3	10,9	24,3	11,8	21,1	8,6
(Me <sub>2</sub> N) <sub>2</sub> C-Sb <sup>+</sup> -C(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	16,0	0,9	21,5	6,3	18,8	3,7
Me <sub>3</sub> P-Bi <sup>+</sup> -PMe <sub>3</sub>	24,9	15,3	20,5	10,9	16,8	7,2
NHC-Bi <sup>+</sup> -NHC	22,5	10,0	22,9	10,4	19,7	7,2
(Me <sub>2</sub> N) <sub>2</sub> C-Bi <sup>+</sup> -C(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	15,9	1,0	21,2	6,3	18,6	3,7

Das erste Molekül der Lewis-Säure BH<sub>3</sub> weist Dissoziationsenergien zwischen 16,3 kcal/mol (Me<sub>3</sub>P-N<sup>+</sup>-PMe<sub>3</sub>) und 22,9 kcal/mol (NHC-P<sup>+</sup>-NHC) auf. Dabei liefern die Moleküle mit NHC-Liganden immer etwas größere BH<sub>3</sub>-Affinitäten für ein bestimmtes Pentel-Ion. Die Abhängigkeit der BH<sub>3</sub>-Affinität vom Pentel(I)-Ion ist wie auch bei den ersten Protonenaffinitäten eher gering.

Auch die zweiten BH<sub>3</sub>-Affinitäten weisen starke Parallelen mit den zweiten Protonenaffinitäten auf. So sind auch die zweiten BH<sub>3</sub>-Affinitäten der N(I)- und der Bi(I)-Komplexe

Tabelle 5.44: Dissoziationsenergien ( $D_e$ ) und freie Reaktionsenthalpien ( $\Delta G$ ) der Di-BH<sub>3</sub>-Komplexe der Pentel(I)-Komplexe  $L \rightarrow E^+ \leftarrow L$ :  $M-(BH_3)_2 \rightarrow M-BH_3 + BH_3$  für Einzelpunktrechnungen auf unterschiedlichen theoretischen Niveaus: BP86/TZVPP, MP2/TZVPP und SCS-MP2/TZVPP. Die Geometrien wurden auf BP86/SVP-Niveau optimiert. Alle Energien sind in kcal/mol angegeben.

Molekül	BP86		MP2		SCS-MP2	
	$D_e$	$\Delta G$	$D_e$	$\Delta G$	$D_e$	$\Delta G$
Me <sub>3</sub> P-N <sup>+</sup> -PMe <sub>3</sub>	7,5	-8,7	14,7	-1,5	9,6	-6,7
NHC-N <sup>+</sup> -NHC	1,0	-15,5	12,1	-4,5	7,1	-9,4
(Me <sub>2</sub> N) <sub>2</sub> C-N <sup>+</sup> -C(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	-13,4	-27,3	-4,5	-18,5	-9,0	-22,9
Me <sub>3</sub> P-P <sup>+</sup> -PMe <sub>3</sub>	26,1	12,9	25,6	12,4	21,2	8,0
NHC-P <sup>+</sup> -NHC	27,1	12,5	30,2	15,6	25,5	11,0
(Me <sub>2</sub> N) <sub>v</sub> C-P <sup>+</sup> -C(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	21,4	6,1	25,7	10,3	21,7	6,4
Me <sub>3</sub> P-As <sup>+</sup> -PMe <sub>3</sub>	20,7	8,4	21,3	9,0	17,1	4,9
NHC-As <sup>+</sup> -NHC	19,7	3,9	26,2	10,4	21,7	5,9
(Me <sub>2</sub> N) <sub>2</sub> C-As <sup>+</sup> -C(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	19,3	5,1	23,4	9,2	19,4	5,2
Me <sub>3</sub> P-Sb <sup>+</sup> -PMe <sub>3</sub>	17,8	6,6	17,3	6,0	13,5	2,3
NHC-Sb <sup>+</sup> -NHC	17,4	2,3	22,1	7,0	17,9	2,9
(Me <sub>2</sub> N) <sub>2</sub> C-Sb <sup>+</sup> -C(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	18,4	5,3	20,4	7,3	16,7	3,6
Me <sub>3</sub> P-Bi <sup>+</sup> -PMe <sub>3</sub>	15,3	4,2	14,4	3,4	11,0	0,0
NHC-Bi <sup>+</sup> -NHC	14,0	-0,7	17,9	3,1	14,1	-0,6
(Me <sub>2</sub> N) <sub>2</sub> C-Bi <sup>+</sup> -C(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	15,5	2,8	16,7	4,0	13,3	0,6

deutlich geringer als für die anderen Pentel(I)-Komplexe, da auch die BH<sub>3</sub>-Addukt-Stabilitäten gleichermaßen wie die Protonenaffinitäten beeinflusst werden.

Die Mono- und Di-Addukte mit BH<sub>3</sub> weisen die in den Abbildungen 5.79 bis 5.81 gezeigten Strukturen auf.

Ebenso wie das erste Proton wird auch das erste BH<sub>3</sub>-Molekül von den N(I)-Komplexen in der D-N-D-Ebene gebunden. Bei allen schwereren Analoga ist die E-B-Bindung nicht mehr in der D-E-D-Ebene, sondern steht nahezu senkrecht zu dieser.

Die Addition von BH<sub>3</sub>-Molekülen führt für die N(I)-Komplexe für das erste BH<sub>3</sub>-Molekül zu einer Winkelaufweitung und für das zweite BH<sub>3</sub>-Molekül zu einer Verringerung der D-N-D-Winkel, die jeweils von den unterschiedlichen sterischen Ansprüchen und den Effekten der Hyperkonjugation bedingt werden. Die längeren E-D-Bindungen und die geringeren  $\pi$ -Wechselwirkungen in den schwereren Analoga führen nur zu sehr geringen Änderungen des D-E-D-Winkels und unterschiedlichen Trends.

Bedingt durch die Abnahme der negativen Hyperkonjugation nehmen die E-D-Bindungslängen aller Moleküle durch die Bildungen der Mono- und Di-BH<sub>3</sub>-Komplexe zu. Gleich-

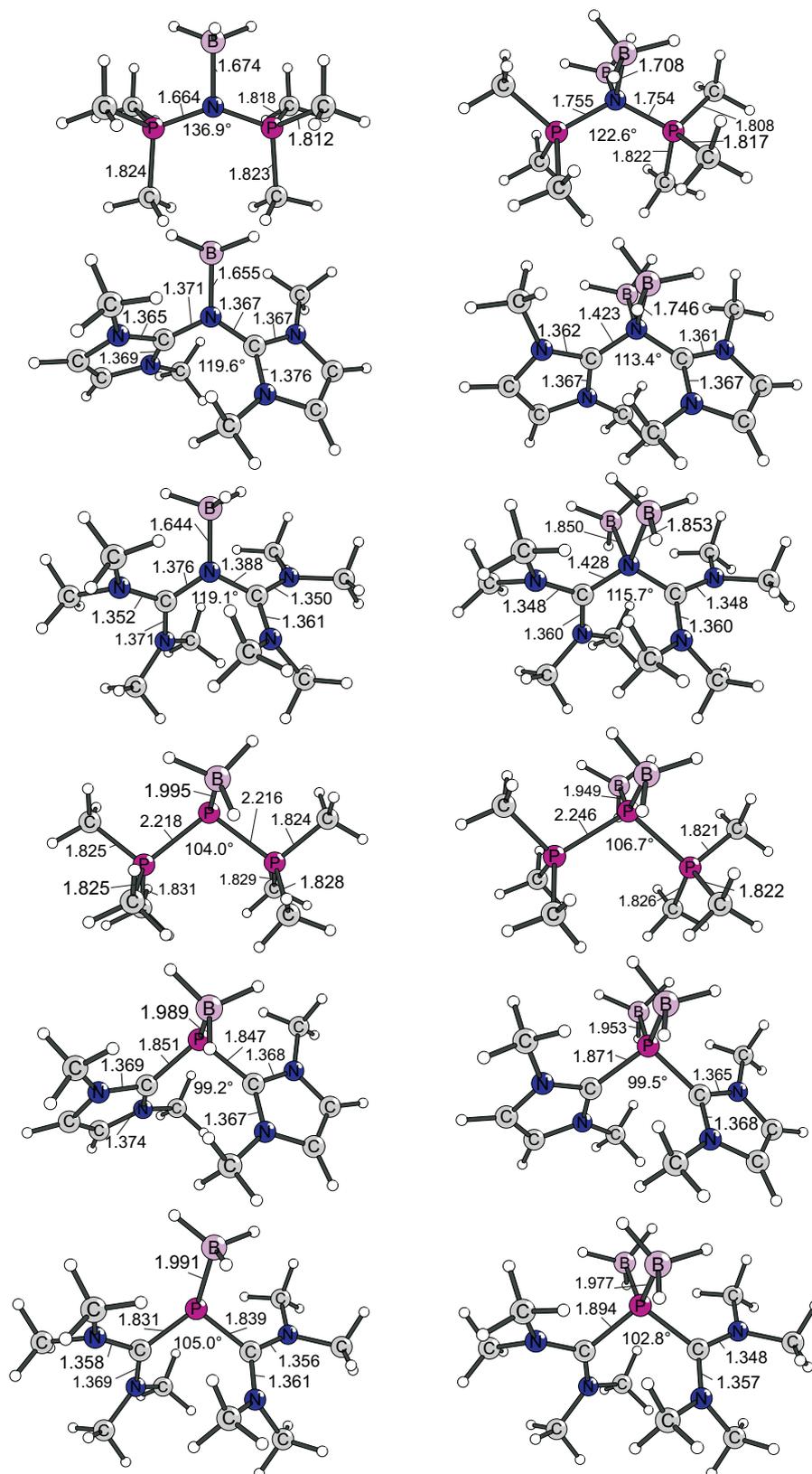


Abbildung 5.79: Strukturen der Mono- (links) und Di-BH<sub>3</sub>-Addukte(rechts) der N<sup>+</sup>-Komplexe (oben) und der P<sup>+</sup>-Komplexe (unten). Ausgewählte Bindungslängen sind in Å angegeben, Winkel sind jeweils in ° angegeben.

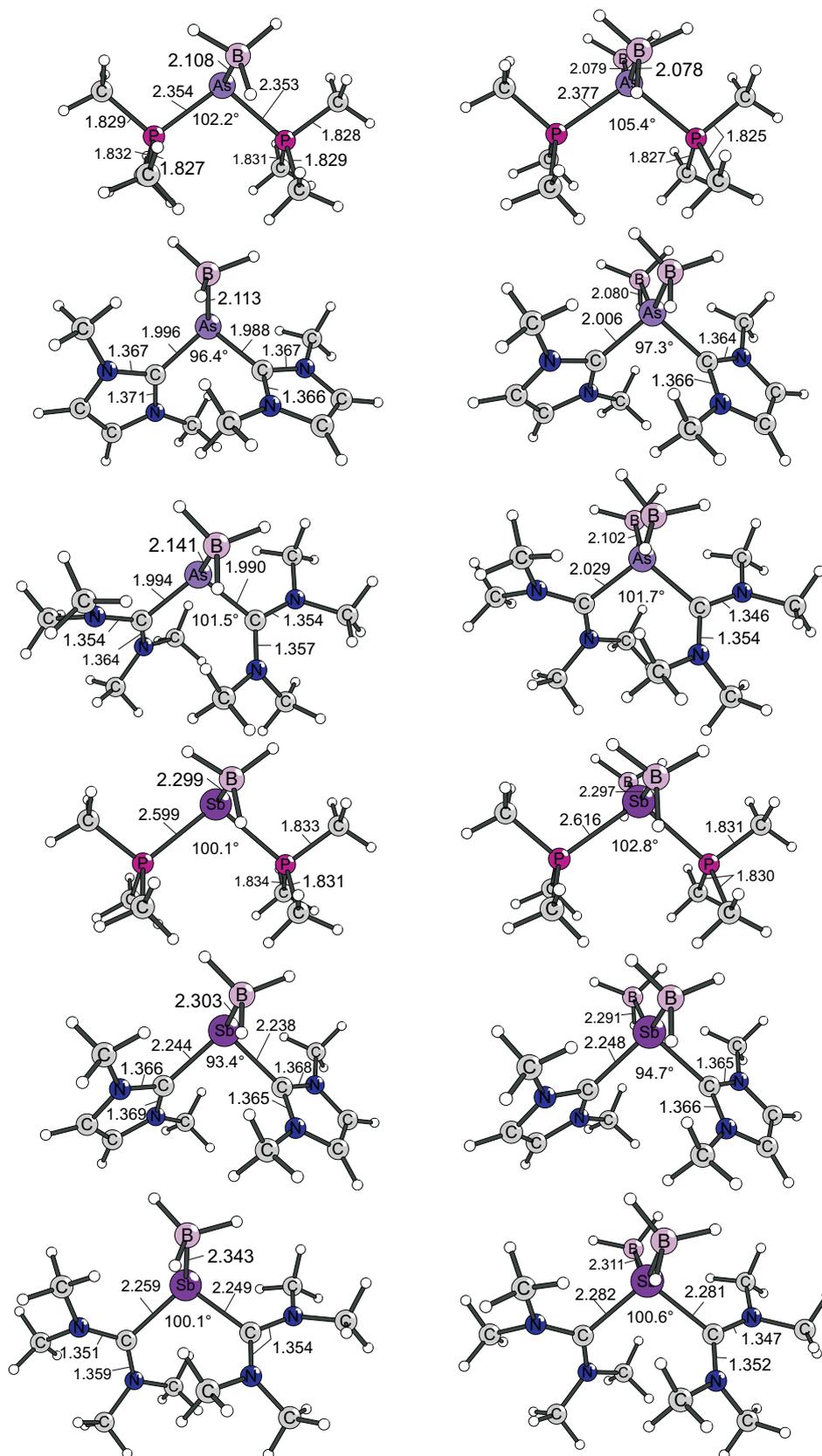


Abbildung 5.80: Strukturen der Mono- (links) und Di-BH<sub>3</sub>-Addukte (rechts) der As<sup>+</sup>-Komplexe (oben) und der Sb<sup>+</sup>-Komplexe (unten). Ausgewählte Bindungslängen sind in Å angegeben, Winkel sind jeweils in ° angegeben.

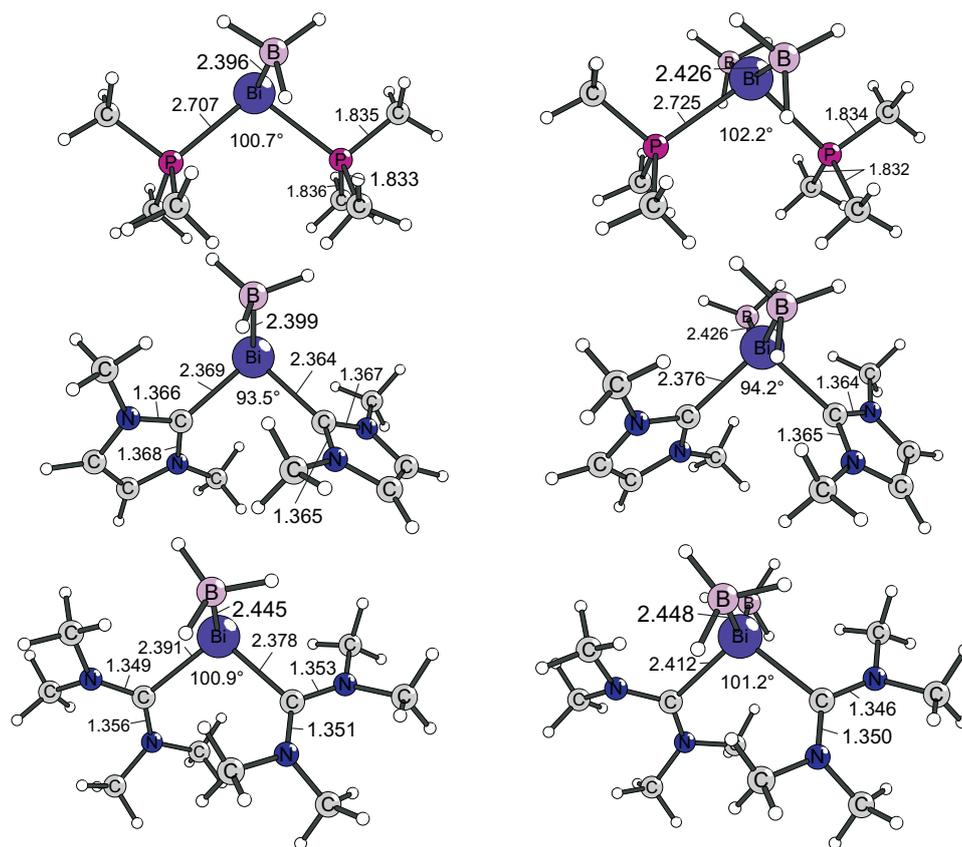


Abbildung 5.81: Strukturen der einfach (links) und zweifach protonierten (rechts) BH<sub>3</sub>-Addukte der Bi<sup>+</sup>-Komplexe. Ausgewählte Bindungslängen sind in Å angegeben, Winkel sind jeweils in ° angegeben.

zeitig werden die anderen Bindungen zwischen den Donor-Atomen und den daran gebundenen Atomen geringfügig kürzer.

Damit belegen auch die strukturellen Änderungen durch die Komplexbildung, die im Einklang mit den Trends der BH<sub>3</sub>-Komplexe der Carbone stehen, den E(I)-Charakter dieser Moleküle.

**AuCl-Komplexe**

Alternativ zu den Komplexen mit der Lewis-Säure  $\text{BH}_3$  können auch die ersten und zweiten Affinitäten zur Lewis-Säure AuCl als Kriterium für die Existenz zweier freier Elektronenpaare herangezogen werden. Die entsprechenden Dissoziationsenergien sind in den Tabellen 5.45 und 5.46 gezeigt.

Tabelle 5.45: Dissoziationsenergien ( $D_e$ ) und freie Reaktionsenthalpien ( $\Delta G$ ) der AuCl-Komplexe der Pentel(I)-Komplexe  $\text{L} \rightarrow \text{E}^+ \leftarrow \text{L}$ :  $\text{M-AuCl} \rightarrow \text{M} + \text{AuCl}$  für Einzelpunktrechnungen auf unterschiedlichen theoretischen Niveaus: BP86/TZVPP, MP2/TZVPP und SCS-MP2/TZVPP. Die Geometrien wurden auf BP86/SVP-Niveau optimiert. Alle Energien sind in kcal/mol angegeben.

Molekül	BP86		MP2		SCS-MP2	
	$D_e$	$\Delta G$	$D_e$	$\Delta G$	$D_e$	$\Delta G$
$\text{Me}_3\text{P-N}^+\text{-PMe}_3$	26,5	14,4	43,2	31,0	36,2	24,0
$\text{NHC-N}^+\text{-NHC}$	28,0	16,3	47,9	36,3	41,1	29,4
$(\text{Me}_2\text{N})_2\text{C-N}^+\text{-C}(\text{NMe}_2)_2$	29,7	16,8	48,2	35,4	41,3	28,5
$\text{Me}_3\text{P-P}^+\text{-PMe}_3$	50,6	39,1	65,4	53,9	57,5	46,0
$\text{NHC-P}^+\text{-NHC}$	49,4	38,0	67,8	56,4	60,0	48,6
$(\text{Me}_2\text{N})_2\text{C-P}^+\text{-C}(\text{NMe}_2)_2$	45,1	33,5	61,3	49,7	53,8	42,2
$\text{Me}_3\text{P-As}^+\text{-PMe}_3$	52,1	42,4	63,6	54,0	56,2	46,5
$\text{NHC-As}^+\text{-NHC}$	46,4	33,4	67,2	54,2	59,9	47,0
$(\text{Me}_2\text{N})_2\text{C-As}^+\text{-C}(\text{NMe}_2)_2$	40,2	26,3	61,7	47,8	54,8	41,0
$\text{Me}_3\text{P-Sb}^+\text{-PMe}_3$	54,2	44,7	63,7	54,2	56,6	47,1
$\text{NHC-Sb}^+\text{-NHC}$	49,6	36,7	67,8	54,9	60,9	48,0
$(\text{Me}_2\text{N})_2\text{C-Sb}^+\text{-C}(\text{NMe}_2)_2$	44,0	30,2	63,7	49,9	57,4	43,7
$\text{Me}_3\text{P-Bi}^+\text{-PMe}_3$	53,0	43,6	61,4	52,0	54,4	45,0
$\text{NHC-Bi}^+\text{-NHC}$	48,6	35,4	65,1	51,9	58,3	45,2
$(\text{Me}_2\text{N})_2\text{C-Bi}^+\text{-C}(\text{NMe}_2)_2$	43,9	30,3	62,4	48,8	56,4	42,8

Verglichen mit den  $\text{BH}_3$ -Komplexen werden ein oder zwei AuCl-Moleküle deutlich stärker gebunden. So sind alle Mono- und Di-Addukte mit AuCl thermodynamisch stabil. Die Tatsache, stabilere Komplexe mit AuCl als mit  $\text{BH}_3$  zu bilden, haben die kationischen Carbon-Analoga gemeinsam mit den Carbodiphosphoranen und Carbodicarbenen. Die unterschiedlichen Dissoziationsenergien der  $\text{BH}_3$ - und AuCl-Komplexe zeigen den Einfluss, den die Lewis-Säure auf die als Kriterium verwendete Dissoziationsenergie des Di-Addukts hat. Wenn auch die Di- $\text{BH}_3$ -Addukte der donorstabilisierten  $\text{E}^+$ -Kationen der Elemente der Gruppe 15 nicht in allen Fällen bezüglich der Dissoziation der  $\text{BH}_3$ -Moleküle stabil sind und so die Fähigkeit dieser Moleküle als zweifache Lewis-Basen in Frage gestellt werden könnte, so zeigen doch die Mono- und Di-AuCl-Addukte deutlich, dass es sich

Tabelle 5.46: Dissoziationsenergien ( $D_e$ ) und freie Reaktionsenthalpien ( $\Delta G$ ) der Di-AuCl-Komplexe der Pentel(I)-Komplexe  $L \rightarrow E^+ \leftarrow L$ :  $M-AuCl_2 \rightarrow M-AuCl + AuCl$  für Einzelpunktrechnungen auf unterschiedlichen theoretischen Niveaus: BP86/TZVPP, MP2/TZVPP und SCS-MP2/TZVPP. Die Geometrien wurden auf BP86/SVP-Niveau optimiert. Alle Energien sind in kcal/mol angegeben.

Molekül	BP86		MP2		SCS-MP2	
	$D_e$	$\Delta G$	$D_e$	$\Delta G$	$D_e$	$\Delta G$
Me <sub>3</sub> P-N <sup>+</sup> -PMe <sub>3</sub>	19,3	7,7	38,1	26,5	30,2	18,6
NHC-N <sup>+</sup> -NHC	17,4	5,7	37,9	26,1	29,9	18,1
(Me <sub>2</sub> N) <sub>2</sub> C-N <sup>+</sup> -C(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	13,8	3,8	31,4	21,5	23,4	13,5
Me <sub>3</sub> P-P <sup>+</sup> -PMe <sub>3</sub>	47,0	35,4	63,0	51,4	54,6	42,9
NHC-P <sup>+</sup> -NHC	47,7	35,5	68,0	55,8	59,3	47,1
(Me <sub>2</sub> N) <sub>2</sub> C-P <sup>+</sup> -C(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	43,2	30,9	63,8	51,5	55,3	43,1
Me <sub>3</sub> P-As <sup>+</sup> -PMe <sub>3</sub>	40,4	29,3	55,6	44,4	48,2	37,1
NHC-As <sup>+</sup> -NHC	41,7	29,9	60,8	49,0	52,9	41,1
(Me <sub>2</sub> N) <sub>2</sub> C-As <sup>+</sup> -C(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	39,8	28,1	58,1	46,4	50,6	38,9
Me <sub>3</sub> P-Sb <sup>+</sup> -PMe <sub>3</sub>	38,1	27,9	50,3	40,1	43,8	33,5
NHC-Sb <sup>+</sup> -NHC	41,0	29,4	57,0	45,4	49,7	38,1
(Me <sub>2</sub> N) <sub>2</sub> C-Sb <sup>+</sup> -C(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	39,7	28,5	54,8	43,6	48,1	36,9
Me <sub>3</sub> P-Bi <sup>+</sup> -PMe <sub>3</sub>	31,5	21,8	40,7	31,0	35,0	25,2
NHC-Bi <sup>+</sup> -NHC	34,0	22,9	46,8	35,6	40,1	28,9
(Me <sub>2</sub> N) <sub>2</sub> C-Bi <sup>+</sup> -C(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	33,3	22,3	45,0	34,0	38,9	27,9

auch bei diesen Kationen um Carbon-Analoga handelt.

Eine Gemeinsamkeit der AuCl-Komplexe mit den BH<sub>3</sub>-Addukten besteht in der Tendenz der schwereren Homologen mit E = P - Bi stabilere AuCl-Addukte zu bilden als die N<sup>+</sup>-Komplexe. Innerhalb der Reihe E = P, As, Sb, Bi ist jedoch eine Abnahme der Dissoziationsenergien des ersten und des zweiten AuCl-Moleküls zu verzeichnen. Die Begründung dafür liegt in der Tatsache, dass die freien Elektronenpaare der donorstabilisierten N<sup>+</sup>-Ionen etwas durch  $\pi$ -Rückbindung stabilisiert werden, dies aber für die schwereren Ionen weniger zutrifft und daher ein stabilisierender Beitrag zur Energie des Molekülions fehlt. Die Abnahme der Bindungsdissoziationsenergien innerhalb der Gruppe der vier schwereren Elemente resultiert aus der schlechteren Verfügbarkeit des freien  $\sigma$ -Elektronenpaares, da dieser Effekt hauptsächlich für die Dissoziation der Di-Addukte zu bemerken ist. Eine weitere Gemeinsamkeit liegt in den geringen Unterschieden, die sich aufgrund der unterschiedlichen Liganden zeigen.

Da auch die Strukturen der Mono- und Di-AuCl-Addukte der untersuchten Moleküle von Interesse sind, sind diese in den Abbildungen 5.82 bis 5.86 gezeigt.

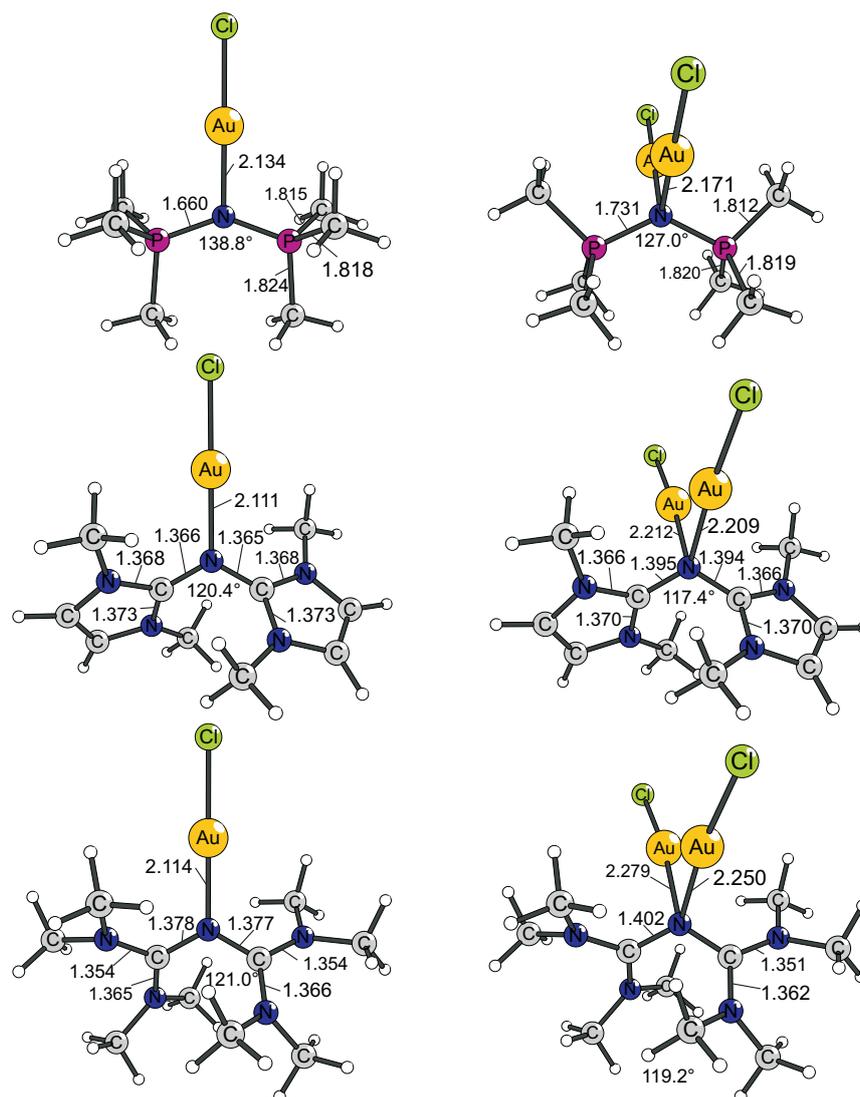


Abbildung 5.82: Strukturen der Mono- (links) und Di-AuCl-Addukte (rechts) der donorstabilisierten N(I)-Ionen. Ausgewählte Bindungslängen sind in Å angegeben, Winkel sind jeweils in ° angegeben.

Ebenso wie das erste  $\text{BH}_3$ -Molekül wird auch das erste AuCl-Molekül von den donorstabilisierten  $\text{N}^+$ -Ionen in der D-N-D-Ebene gebunden, wohingegen die AuCl-Komplexe der schwereren Homologen das AuCl-Molekül über das freie  $\pi$ -Elektronenpaar binden.

Dies führt bei den L- $\text{N}^+$ -L-Molekülen zu einer Abnahme des D-N-D-Winkels, da statt des freien Elektronenpaares nun eine N-Au-Bindung in der D-N-D-Ebene vorhanden ist. Da die AuCl-Moleküle der schwereren Homologen nahezu senkrecht zu dieser Ebene gebunden werden, wirkt sich die Adduktbildung nicht nennenswert auf den D-E-D-Winkel aus.

Mit der Funktion der Kationen als einfache und zweifache Lewis-Basen nehmen die E-D-Bindungslängen mit zwei Ausnahmen zu. Diese Ausnahmen bestehen in geringfügigen Verkürzungen der As-P-Bindung des  $\text{Me}_3\text{P-As}^+\text{-PMe}_3$ -Moleküls und der Bi-C-Bindung

des NHC-Bi<sup>+</sup>-NHC-Moleküls bei der Addition des zweiten AuCl-Moleküls. Zu begründen ist die generelle Zunahme der Bindungslänge mit der Verringerung der negativen Hyperkonjugation, die jedoch nur gering ausgeprägt ist und so bei den beiden Ausnahmefällen nicht die strukturellen Änderungen bestimmt.

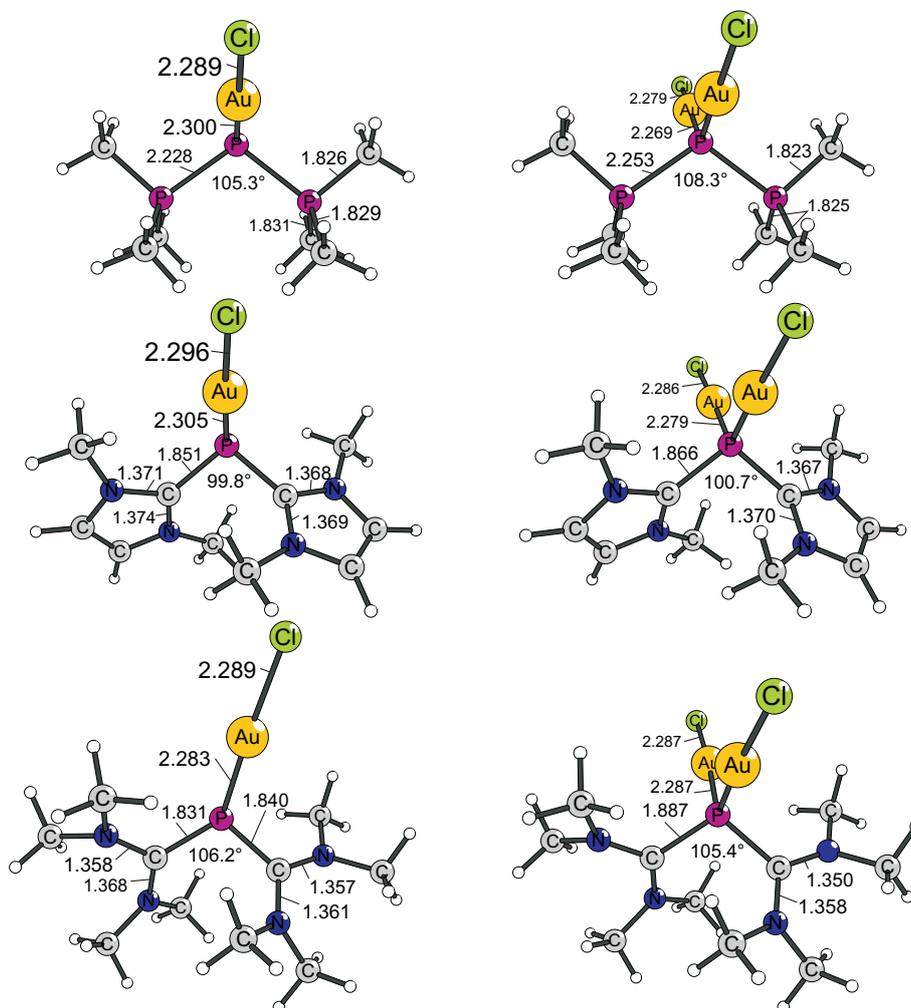


Abbildung 5.83: Strukturen der Mono- (links) und Di-AuCl-Addukte (rechts) der donorstabilisierten P(I)-Ionen. Ausgewählte Bindungslängen sind in Å angegeben, Winkel sind jeweils in ° angegeben.

Die Addition eines zweiten AuCl-Moleküls führt in allen Fällen zu einer annähernd tetraedrischen Umgebung der E-Atome. Auffallend ist jedoch, dass der Au-E-Au-Winkel von E = N zu E = P abnimmt, für die schwereren Homologen aber stetig zunimmt. Alle Au-E-Au-Winkel sind in der Tabelle 5.47 gezeigt.

Die Zunahme der Au-E-Au-Winkel von E = N bis E = Bi begründet sich zum Einen in der Zunahme der E-D-Bindungslängen und dem damit verbundenen größeren Abstand der  $\sigma$ -Donorliganden vom E(I)-Ion, der eine größere Raumeinnahme der AuCl-Moleküle erlaubt. Zum Anderen führt die Zunahme der  $s - p$ -Separation der AOs der E-Atome zu einer

Tabelle 5.47: Au-E-Au-Winkel der Di-AuCl-Addukte der donorstabilisierten E<sup>+</sup>-Ionen der Gruppe-15-Elemente. Die Geometrien wurden auf BP86/SVP-Niveau optimiert.

E <sup>+</sup>	PMe <sub>3</sub>	NHC	C(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>
N <sup>+</sup>	103,7°	83,0°	76,9°
P <sup>+</sup>	132,6°	123,2°	118,6°
As <sup>+</sup>	141,1°	132,2°	129,2°
Sb <sup>+</sup>	154,9°	142,1°	142,0°
Bi <sup>+</sup>	165,2°	151,2°	151,4°

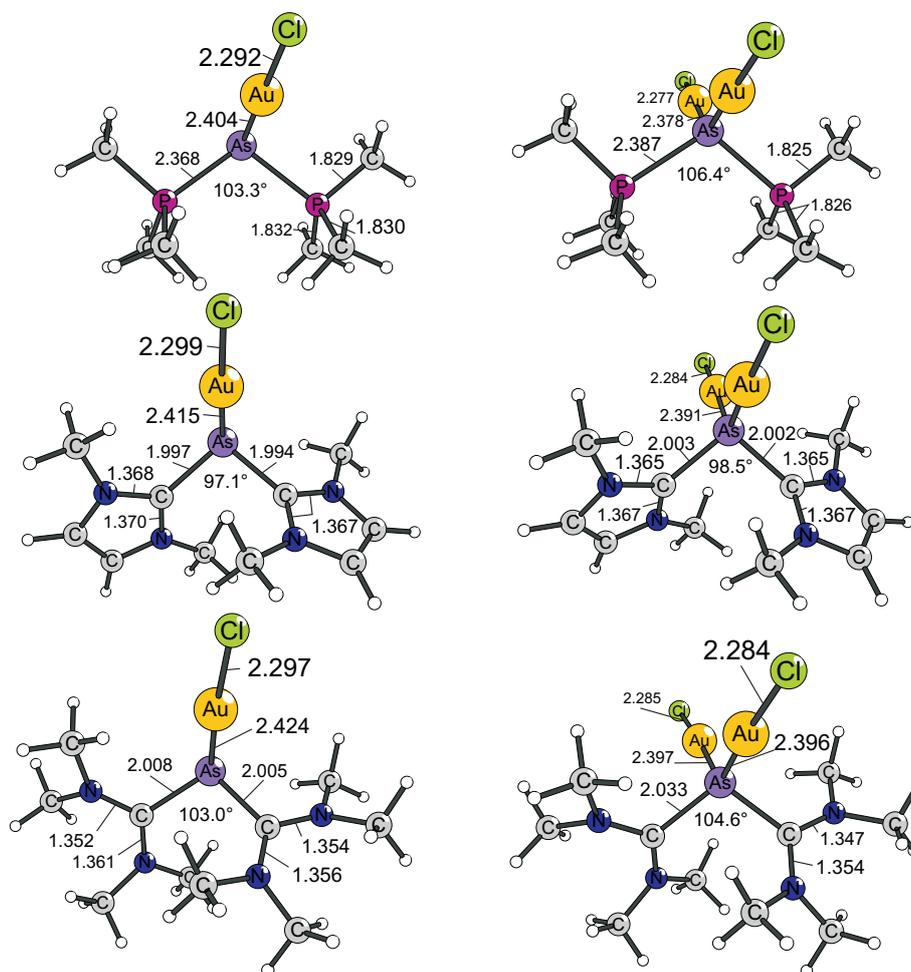


Abbildung 5.84: Strukturen der Mono- (links) und Di-AuCl-Addukte (rechts) der donorstabilisierten As(I)-Ionen. Ausgewählte Bindungslängen sind in Å angegeben, Winkel sind jeweils in ° angegeben.

Abnahme der Verfügbarkeit des  $\sigma$ -Elektronenpaares und somit zu einer Kompensation des Mangels an einer Bindung des AuCl-Moleküls an dieses Elektronenpaar durch das freie  $\pi$ -Elektronenpaar.

Die Abnahme des Au-E-Au-Winkels von L = PMe<sub>3</sub> über L = NHC zu L = C(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> ist mit dem unterschiedlichen sterischen Anspruch der Liganden zu begründen.

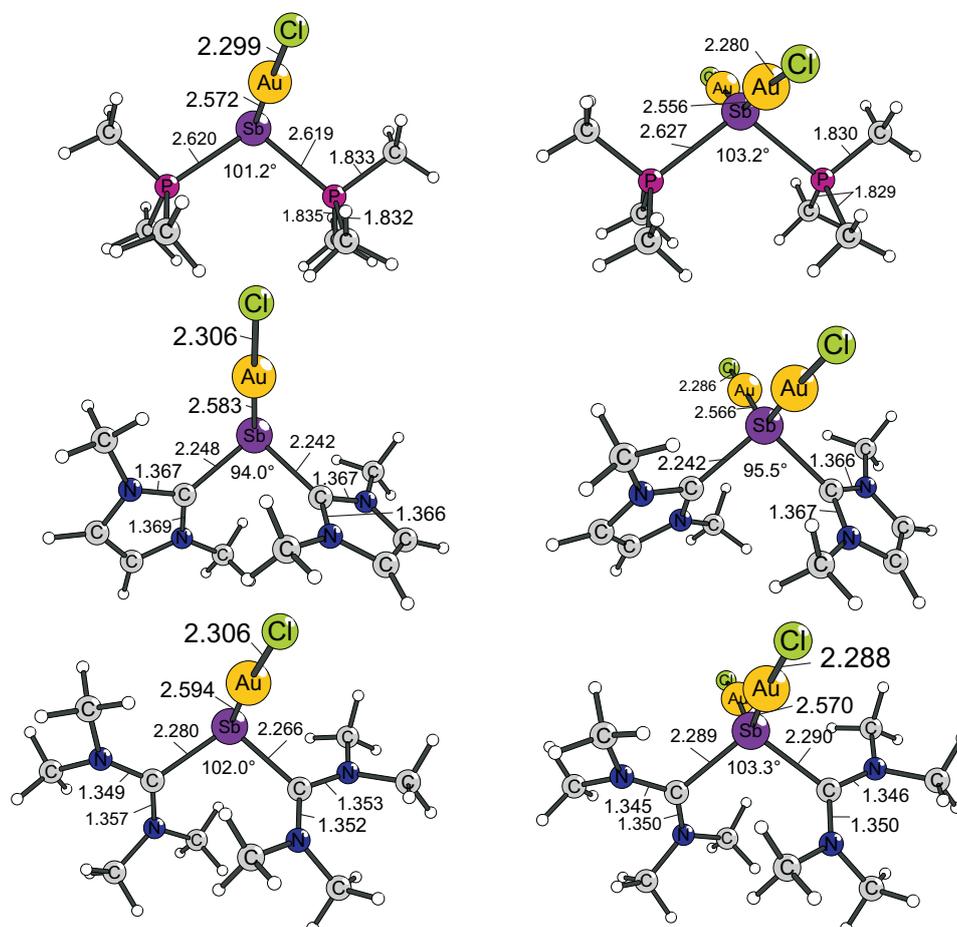


Abbildung 5.85: Strukturen der Mono- (links) und Di-AuCl-Addukte (rechts) der donorstabilisierten Sb(I)-Ionen. Ausgewählte Bindungslängen sind in Å angegeben, Winkel sind jeweils in ° angegeben.

Die AuCl-Komplexe, deren Au-E-Bindungen durch die Addition des zweiten AuCl-Moleküls nicht nennenswert länger werden, zeigen zusammen mit den zuvor beschriebenen strukturellen Details und den diskutierten Bindungsdissoziationsenergien, dass es sich bei den untersuchten Molekülen um Carbon-Analoga handelt.

Die positive Ladung dieser Moleküle führt jedoch, verglichen mit den Tetrelonen zu einer Verringerung ihrer Reaktivität als zweifache Lewis-Basen. Da schon die Lewis-Säure BH<sub>3</sub> nur schwach oder gar nicht gebunden wird, können diese Kationen in vielen Fällen als nicht-kordinierende Kationen eingesetzt werden. Dies sollte jedoch nicht darüber hinwegtäuschen, dass es sich bei diesen Molekülen um Carbon-Analoga handelt, wie anhand der Bindungsanalysen und den AuCl-Komplexen verifiziert werden konnte.

Die Einführung einer positiven Gesamtladung zeigt somit deutlich, dass die Vier-Elek-

tronen-Donorstärke der Carbone und ihrer Analoga sich über einen sehr großen Bereich erstreckt und die Stärke einer Donor-Akzeptor-Bindung zu einer Lewis-Säure genauso von der Lewis-Säure wie von der Lewis-Base bestimmt wird.

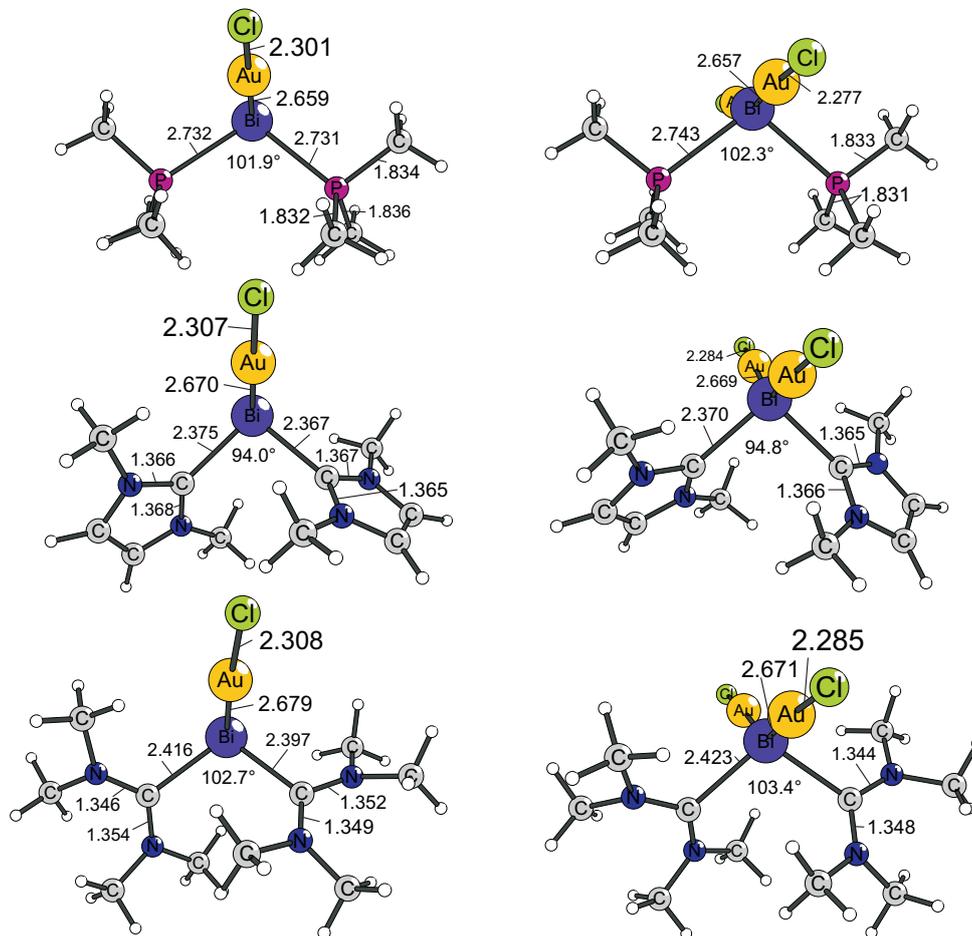


Abbildung 5.86: Strukturen der Mono- (links) und Di-AuCl-Addukte (rechts) der donor-stabilisierten Bi(I)-Ionen. Ausgewählte Bindungslängen sind in Å angegeben, Winkel sind jeweils in ° angegeben.

### 5.4.2 Donorstabilisierte Nitrene und deren schwerere Analoga

Neben den kationischen Komplexen der E(I)-Kationen der Gruppe-15-Elemente können auch die entsprechenden, ungeladenen Moleküle  $R-E\leftarrow L$ , bei denen das Atom E kovalent an eine Gruppe R gebunden ist und zudem durch einen  $\sigma$ -Donor-Liganden L stabilisiert ist, untersucht werden. Dabei können sowohl der kovalent gebundene Rest R als auch die Donor-Liganden variiert werden. Die aus dieser Variation resultierenden Moleküle sind in der Abbildung 5.87 gezeigt.

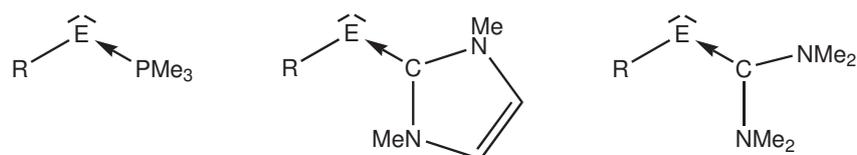


Abbildung 5.87: Lewis-Strukturen der R-E-Komplexe  $R-E^+ \leftarrow L$  ( $E = N - Bi$ ),  $R = H, Me, Ph$

#### Strukturen und Energien

In den Abbildungen 5.88 bis 5.92 sind die auf BP86/SVP-berechneten Strukturen der  $R-E\leftarrow L$  für  $R = H$  gezeigt.

Die Variation des kovalent gebundenen Rests R führt zu einer Aufweitung des R-E-D-Winkels, da der sterische Anspruch der kovalent gebundenen Gruppe von  $R = H$  über  $R = Me$  zu  $R = Ph$  zunimmt. Tendenziell unterscheiden sich die wasserstoff- und methylsubstituierten Moleküle stärker voneinander als die methyl- und phenylsubstituierten Moleküle, so dass der P-C-P-Winkel von Me-P-NHC mit  $103,4^\circ$  sogar etwas kleiner ist als der entsprechende Winkel im Ph-P-NHC mit  $102,4^\circ$ . Gleiches gilt für die analogen As-Verbindungen Me-As-NHC und Ph-As-NHC sowie die  $PMe_3$ - und  $C(NMe_2)_2$ -stabilisierten Me-Sb- und Ph-Sb-Fragmente. Schließlich ist ein kleinerer Winkel der phenylsubstituierten Verbindung auch für alle R-Bi-L-Moleküle zu verzeichnen. Der sterische Anspruch des Phenyl-Substituenten ist dabei abhängig von der Verdrehung des Sechs-Rings zur R-E-D-Ebene und eine stärkere Verdrehung ermöglicht durch den geringeren sterischen Anspruch einen kleineren R-E-D-Winkel.

Ein weiterer Aspekt, der für diese Moleküle von Bedeutung ist, ist die E-D-Bindungslänge und deren Beeinflussung vom kovalent gebundenen Fragment R. Für die donorstabilisierten Nitrene und alle von einem  $C(NMe_2)_2$ -Liganden stabilisierten Fragmente nimmt der E-D-Abstand von  $R = H$  zu  $R = Me$  ab, aber für  $R = Ph$  wieder zu. Bei den verbleibenden Molekülen ist die E-D-Bindung für  $R = H$  am kürzesten und  $R = Ph$  am längsten. Damit zeigt sich eine leichte Abhängigkeit dieses strukturellen Parameters sowohl von

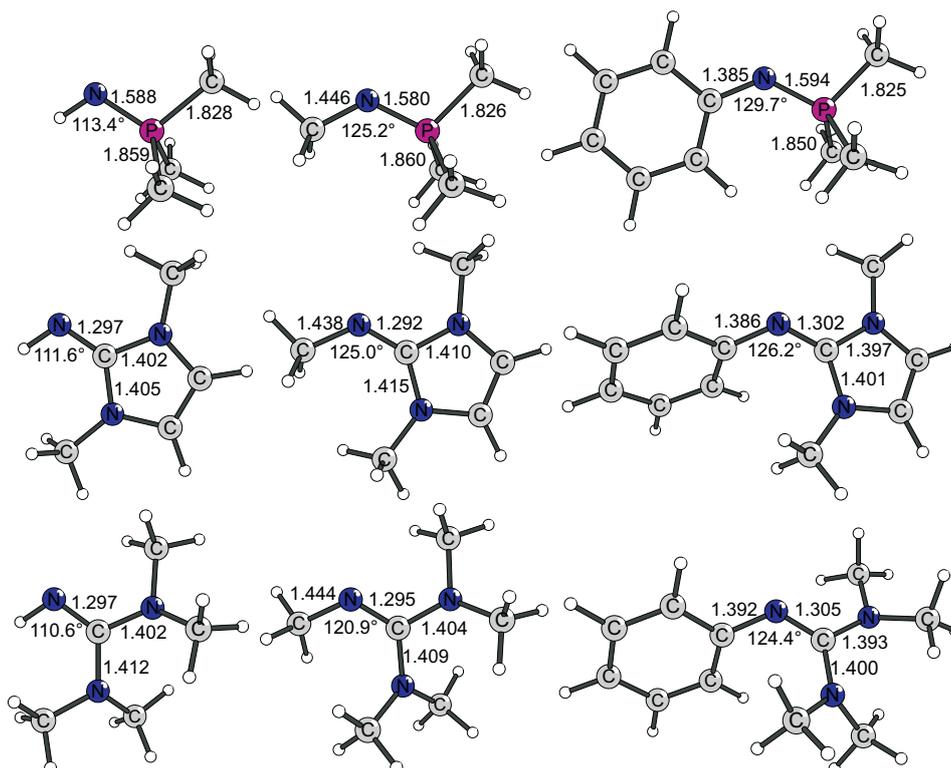


Abbildung 5.88: Strukturen der R-N-Komplexe R-N←L mit ausgewählten Strukturparametern: interatomare Abstände in Å, Winkel in °.

R-E-Fragment als auch vom Liganden L.

Desweiteren kann die E-D-Bindung auch mit den im vorherigen Abschnitt behandelten kationischen Komplexen verglichen werden. Ohne Ausnahme sind die E-D-Bindungen der R-E-L-Moleküle immer kürzer als die der entsprechenden L-E<sup>+</sup>-L-Kationen.

Schließlich wird der R-E-D-Winkel auch vom Pentel-Atom E beeinflusst. Ebenso wie bei den Tetrelonen zeigt sich für diese Moleküle eine Abnahme des R-E-D-Winkels mit zunehmender Ordnungszahl des Atoms E, der auf die gleichen Ursachen zurückzuführen ist.

Da die Strukturen der Moleküle mit dem vermuteten Bindungsmotiv der Donorstabilisierung zwar im Einklang stehen, aber keinerlei Beweise dafür liefern können, ist es interessant zu hinterfragen, wie stark die Donor-Liganden gebunden werden. Dazu sind die Dissoziationsenergien der Moleküle in ein E-R-Fragment und den Liganden L in der Tabelle 5.48 gezeigt. Die Abbildung 5.93 zeigt die Trends der Dissoziationsenergien für R = Ph.

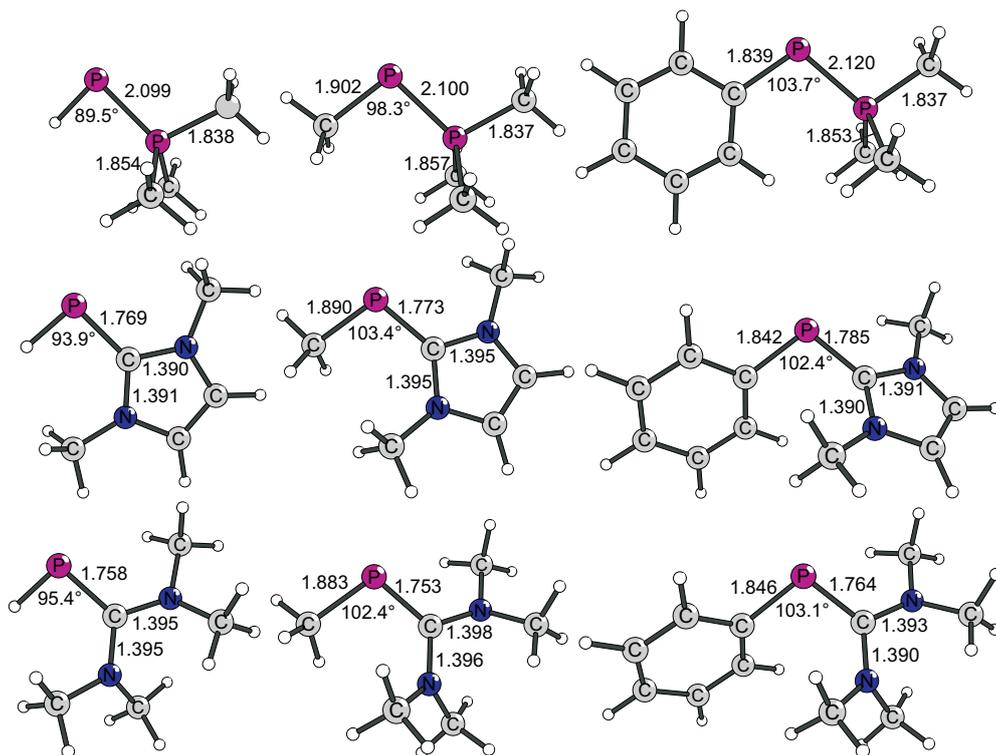


Abbildung 5.89: Strukturen der R-P-Komplexe R-P←L mit ausgewählten Strukturparametern: interatomare Abstände in Å, Winkel in °.

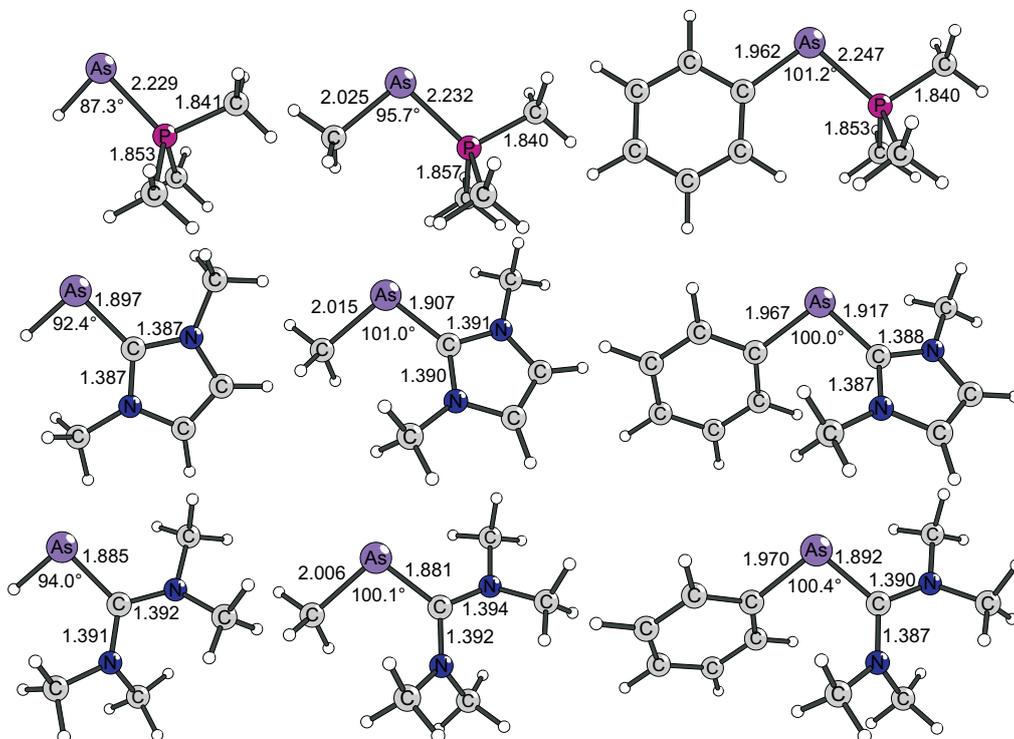


Abbildung 5.90: Strukturen der R-As-Komplexe R-As←L mit ausgewählten Strukturparametern: interatomare Abstände in Å, Winkel in °.

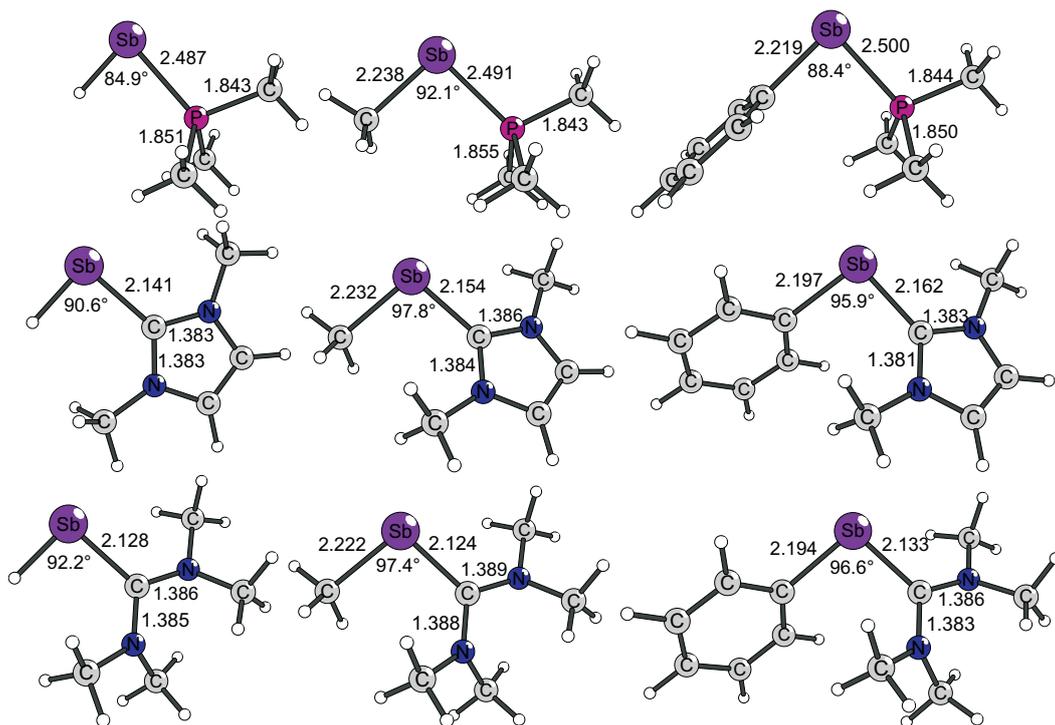


Abbildung 5.91: Strukturen der R-Sb-Komplexe R-Sb←L mit ausgewählten Strukturparametern: interatomare Abstände in Å, Winkel in °.

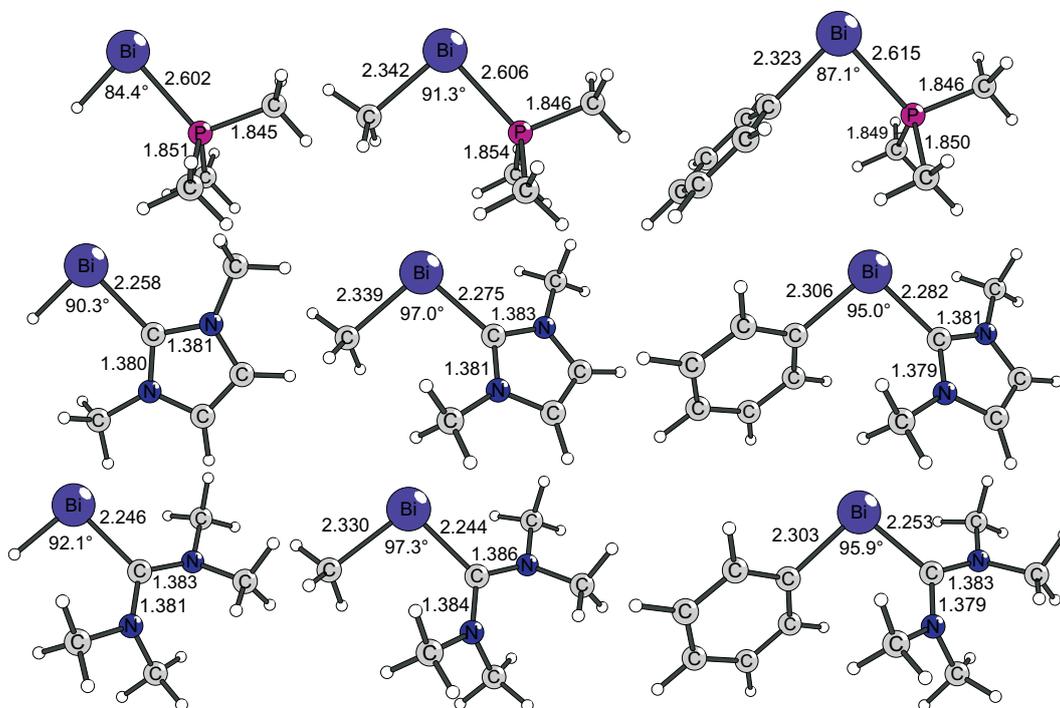


Abbildung 5.92: Strukturen der R-Bi-Komplexe R-Bi←L mit ausgewählten Strukturparametern: interatomare Abstände in Å, Winkel in °.

Tabelle 5.48: Dissoziationsenergien  $R-E\leftarrow L \rightarrow R-E + L$  für Einzelpunktrechnungen auf unterschiedlichen theoretischen Niveaus: BP86/TZVPP, MP2/TZVPP und SCS-MP2/TZVPP. Die Geometrien wurden auf BP86/SVP-Niveau optimiert. Alle Energien sind in kcal/mol angegeben.

Molekül	BP86		MP2		SCS-MP2	
	$D_e$	$\Delta G$	$D_e$	$\Delta G$	$D_e$	$\Delta G$
H-N-C(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	121,3	105,4	129,4	113,4	125,1	109,2
Me-N-C(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	145,1	127,8	116,1	98,7	111,2	93,9
Ph-N-C(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	141,0	123,4	143,7	126,1	135,4	117,8
H-N-NHC	109,4	95,0	110,6	96,2	107,2	92,8
Me-N-NHC	131,9	115,7	95,7	79,5	92,0	75,8
Ph-N-NHC	129,8	113,3	125,5	109,0	118,2	101,7
H-N-PMe <sub>3</sub>	87,1	73,3	93,0	79,2	88,9	75,1
Me-N-PMe <sub>3</sub>	111,1	95,6	79,3	63,8	75,2	59,7
Ph-N-PMe <sub>3</sub>	109,6	93,8	108,7	92,9	101,5	85,7
H-N-PPh <sub>3</sub>	84,1	69,7	90,1	75,7	86,1	71,7
Me-N-PPh <sub>3</sub>	108,6	92,4	78,0	61,9	73,7	57,5
Ph-N-PPh <sub>3</sub>	105,3	88,8	107,6	91,1	99,9	83,4
H-P-C(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	73,1	59,2	79,5	65,6	75,5	61,6
Me-P-C(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	96,9	81,6	75,0	59,6	70,3	54,9
Ph-P-C(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	98,2	82,4	104,1	88,3	96,7	80,9
H-P-NHC	66,2	53,2	68,4	55,4	65,4	52,4
Me-P-NHC	86,9	72,0	60,3	45,4	56,8	41,9
Ph-P-NHC	90,0	74,7	91,2	75,9	84,7	69,4
H-P-PMe <sub>3</sub>	46,0	33,6	49,2	36,7	46,4	34,0
Me-P-PMe <sub>3</sub>	68,7	54,7	42,8	28,7	39,8	25,8
Ph-P-PMe <sub>3</sub>	69,7	55,5	69,9	55,7	64,4	50,2
H-P-PPh <sub>3</sub>	42,4	29,8	47,8	35,3	44,5	31,9
Me-P-PPh <sub>3</sub>	66,2	51,5	43,3	28,6	39,2	24,5
Ph-P-PPh <sub>3</sub>	66,4	51,6	72,4	57,6	65,6	50,8
H-As-C(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	61,3	49,0	67,0	54,7	61,9	49,6
Me-As-C(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	85,6	72,0	63,2	49,5	57,6	44,0
Ph-As-C(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	88,0	73,9	92,6	78,5	84,6	70,6
H-As-NHC	54,8	43,1	57,3	45,6	53,5	41,8
Me-As-NHC	76,6	63,3	50,3	37,0	46,1	32,8

*Fortsetzung auf der nächsten Seite*

*Fortsetzung der Dissoziationsenergien  $R-E\leftarrow L \rightarrow R-E + L$*

Molekül	BP86		MP2		SCS-MP2	
	$D_e$	$\Delta G$	$D_e$	$\Delta G$	$D_e$	$\Delta G$
Ph-As-NHC	80,5	66,6	81,5	67,6	74,6	60,8
H-As-PMe <sub>3</sub>	38,2	27,2	40,2	29,1	36,9	25,9
Me-As-PMe <sub>3</sub>	61,9	49,8	34,9	22,8	31,5	19,4
Ph-As-PMe <sub>3</sub>	63,7	51,9	62,2	50,4	56,5	44,7
H-As-PPh <sub>3</sub>	36,9	25,8	39,9	28,8	35,9	24,8
Me-As-PPh <sub>3</sub>	61,5	48,5	36,3	23,4	31,7	18,7
Ph-As-PPh <sub>3</sub>	62,8	49,8	65,7	52,7	58,7	45,6
H-Sb-C(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	45,9	34,3	50,6	39,0	45,5	33,9
Me-Sb-C(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	68,8	55,9	47,8	34,9	42,2	29,3
Ph-Sb-C(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	72,0	58,5	76,8	63,4	69,3	55,9
H-Sb-NHC	41,5	30,6	44,7	33,8	40,9	30,0
Me-Sb-NHC	62,8	50,1	39,6	27,0	35,6	22,9
Ph-Sb-NHC	65,1	50,8	70,2	56,0	64,0	49,8
H-Sb-PMe <sub>3</sub>	26,8	16,4	28,7	18,3	25,7	15,2
Me-Sb-PMe <sub>3</sub>	49,6	38,1	25,1	13,6	22,0	10,5
Ph-Sb-PMe <sub>3</sub>	53,4	41,1	55,2	42,9	50,1	37,8
H-Sb-PPh <sub>3</sub>	25,4	15,0	28,9	18,5	25,0	14,5
Me-Sb-PPh <sub>3</sub>	48,7	36,6	26,5	14,4	22,1	10,0
Ph-Sb-PPh <sub>3</sub>	51,5	38,9	57,0	44,4	50,5	37,9
H-Bi-C(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	38,1	26,8	40,6	29,4	35,3	24,1
Me-Bi-C(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	60,7	48,2	38,1	25,6	32,5	20,0
Ph-Bi-C(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	35,5	22,5	67,7	54,7	60,3	47,3
H-Bi-NHC	34,2	23,9	36,0	25,7	32,0	21,7
Me-Bi-NHC	55,7	43,5	32,0	19,9	27,9	15,7
Ph-Bi-NHC	31,4	18,5	62,6	49,7	56,5	43,7
H-Bi-PMe <sub>3</sub>	21,4	11,3	22,1	12,1	18,9	8,9
Me-Bi-PMe <sub>3</sub>	44,2	33,1	19,5	8,4	16,3	5,2
Ph-Bi-PMe <sub>3</sub>	19,7	7,7	50,1	38,0	45,1	33,0
H-Bi-PPh <sub>3</sub>	20,4	10,2	23,1	12,9	18,9	8,7
Me-Bi-PPh <sub>3</sub>	43,5	31,9	21,3	9,6	16,7	5,1
Ph-Bi-PPh <sub>3</sub>	18,3	6,2	51,9	39,9	45,6	33,5

Bei den Dissoziationsenergien können die Abhängigkeit vom Pentel-Atom E, vom kovalent gebundenen Rest R und von verwendeten Liganden L untersucht werden. Ebenso wie bei

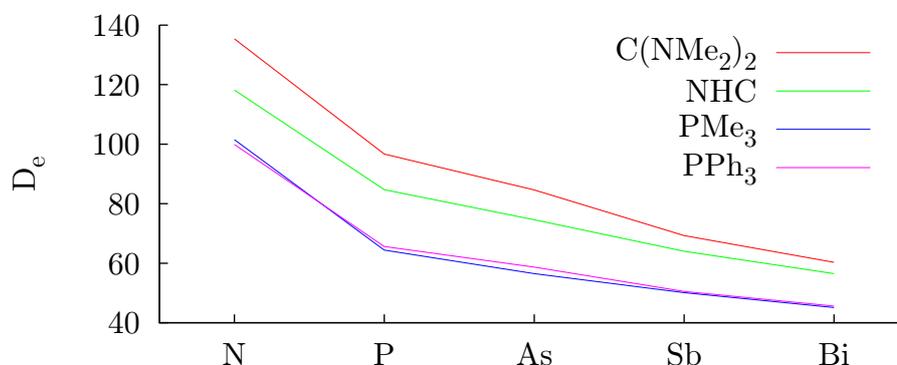


Abbildung 5.93: Dissoziationsenergien  $D_e$  für die Reaktion  $Ph-E←L \rightarrow Ph-E + L$  auf SCS-MP2/TZVPP//BP86/SVP-Niveau. Alle Energien sind in kcal/mol angegeben.

den Tetrelenen weisen auch die Analoga der 15. Gruppe eine Abnahme der Dissoziationsenergien mit Zunahme der Ordnungszahl des E-Atoms auf.

Von den unterschiedlichen, kovalent gebundenen Resten R führen die Phenyl-Gruppen zu den größten und die Methyl-Substituenten zu den kleinsten Dissoziationsenergien.

Wie schon für die Carbodiphosphorane und die Carbodicarbene gilt auch bei diesen Molekülen, dass die Carben-Liganden zu höheren Dissoziationsenergien führen als die Phosphoran-Liganden.

### Bindungsanalyse

Um die Bindungssituation in diesen Molekülen zu untersuchen und mit der in den zuvor untersuchten Molekülen vergleichen zu können, werden die beiden höchsten besetzten Kohn-Sham-Orbitale in den Abbildungen 5.94 bis 5.96 gezeigt.

In allen Fällen können das HOMO als freies  $\pi$ - und das HOMO-1 als freies  $\sigma$ -Elektronenpaar interpretiert werden. Dabei ist die Delokalisation im HOMO-1 der Moleküle mit Diaminocarben-Liganden am größten. Die Unterschiede zwischen den unterschiedlichen Elementen E sind eher gering ausgeprägt; eine Abnahme der Koeffizienten am E-Atom mit steigender Ordnungszahl dieses Atoms ist jedoch wie schon zuvor bei den Tetrelenen zu beobachten. Auf eine Abbildung der Orbitale der Moleküle mit kovalent gebundenen

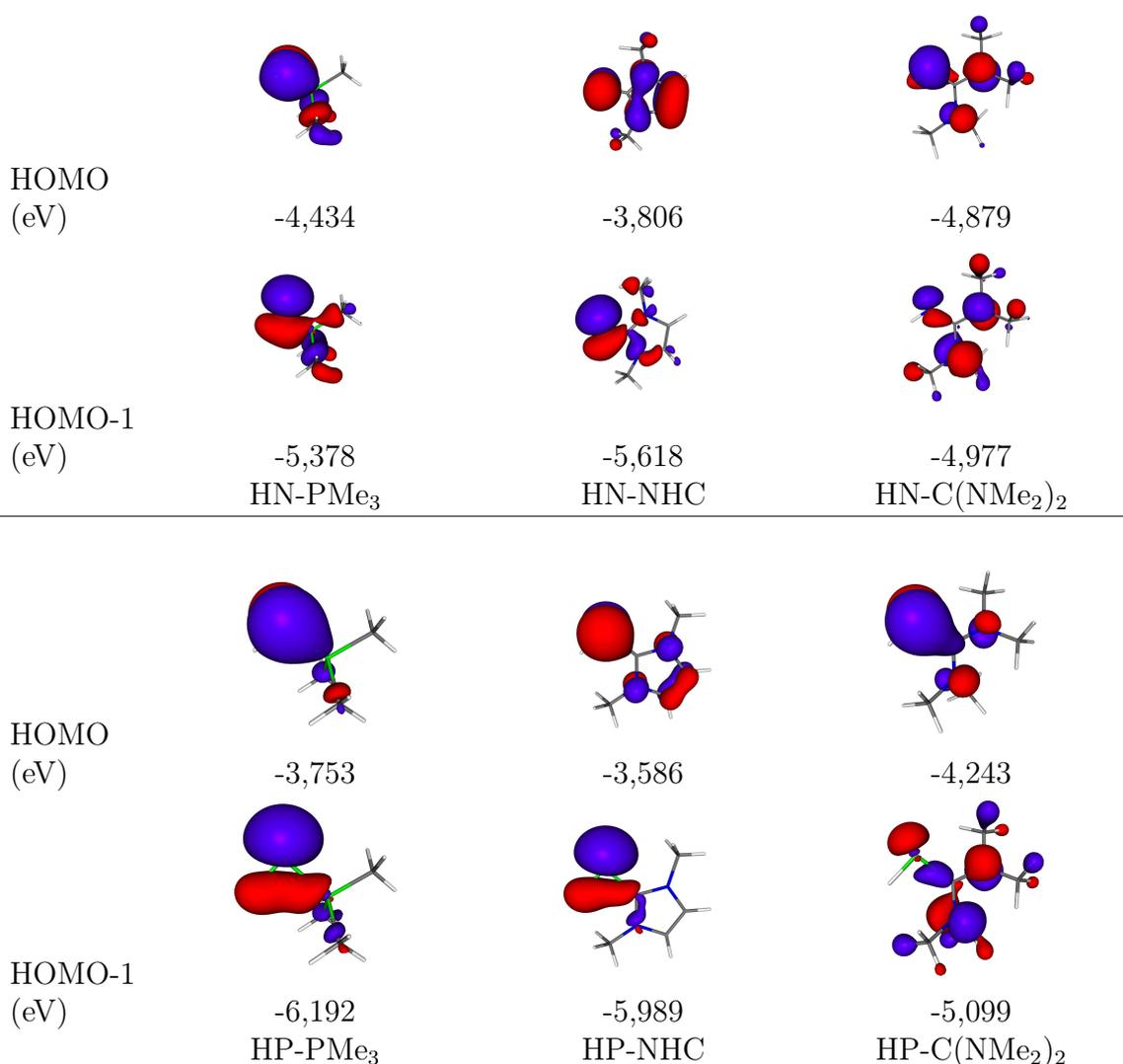


Abbildung 5.94: Grenzorbitale HOMO und HOMO-1 der donorstabilisierten Nitrene (oben) und Phosphinidene (unten). Die Orbitalenergien (BP86/SVP) sind in eV angegeben.

Methyl- und Phenyl-Resten kann verzichtet werden, da sich diese Orbitale qualitativ nicht von den gezeigten Orbitalen unterscheiden.

Die kanonischen Kohn-Sham-Orbitale weisen demnach auf eine enge Verwandtschaft der untersuchten Moleküle zu den Carbonen hin.

Ergänzend können auch die Ergebnisse der NBO-Analysen, die in der Tabelle 5.49 für ausgewählte Moleküle gezeigt sind, zur Beurteilung der Bindungssituation herangezogen werden.

Obwohl die NBO-Analyse nur für zwei Moleküle (HP-PMe<sub>3</sub> und H-Bi-PMe<sub>3</sub>) unter Standardbedingungen Lewis-Strukturen mit zwei freien Elektronenpaaren liefert, können auch

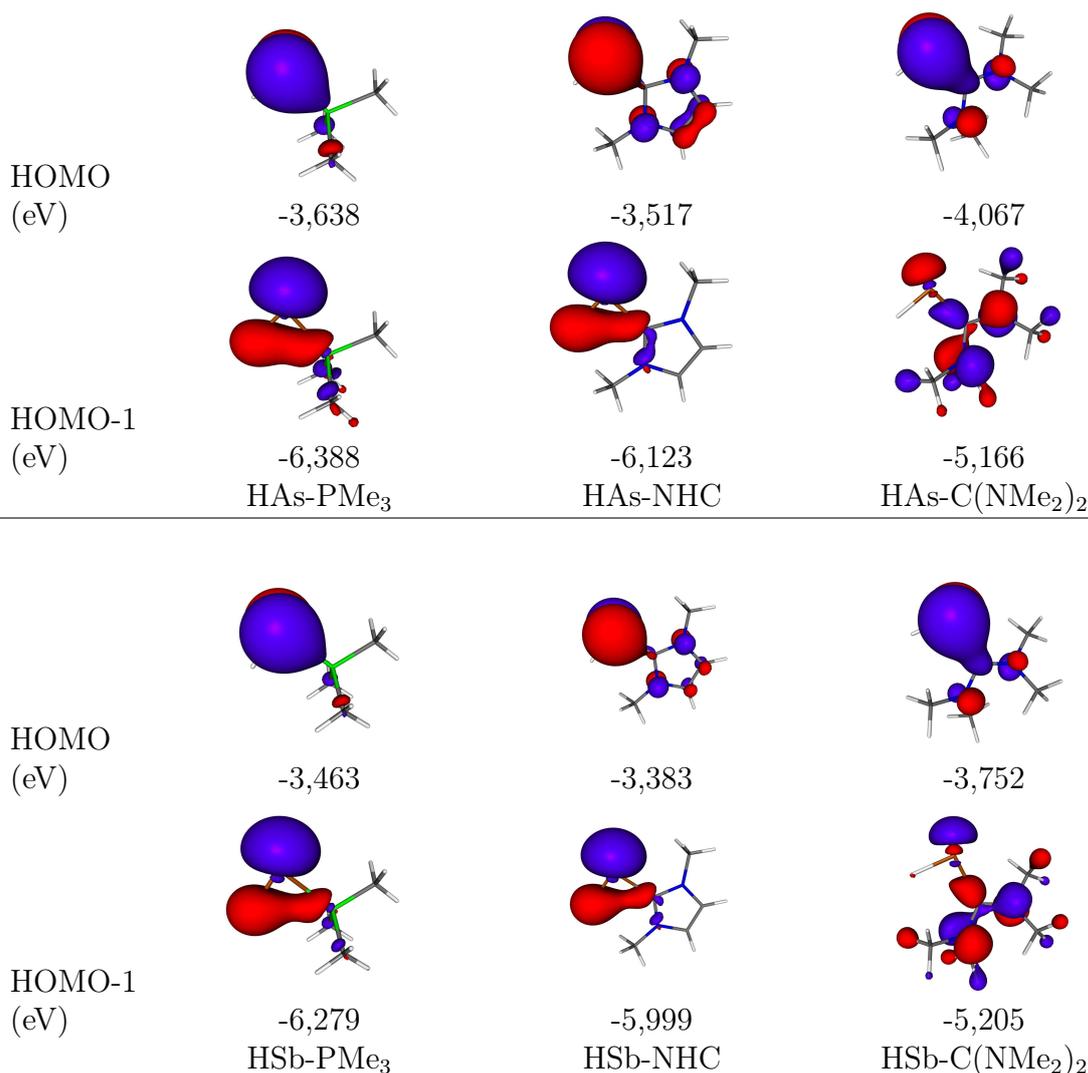


Abbildung 5.95: Grenzorbitale HOMO und HOMO-1 der donorstabilisierten Arsenidene (oben) und Antimonidene (unten). Die Orbitalenergien (BP86/SVP) sind in eV angegeben.

die anderen Moleküle als Hydrido-Pentel(I)-Komplexe aufgefasst werden, da die mit dem CHOOSE-Schlüsselwort erzwungenen Lewis-Strukturen mit zwei freien Elektronen am E-Atom nur geringfügig höhere Restdichten liefern, als die ohne diese Restriktion berechneten Lewis-Strukturen. Lediglich NHC-Liganden führen relativ gesehen zu größeren Unterschieden in den Restdichten als die beiden anderen Liganden.

Die atomaren Partialladungen der Gruppe-15-Atome nehmen bedingt durch die geringer werdenden Elektronegativitäten innerhalb der Gruppe von oben nach unten ab.

Die unterschiedlichen Donor-Liganden führen im Fall der Phosphan-Liganden zu stärker negativen Ladungen als die beiden Carben-Liganden, deren Einfluss auf die Partialladung des Pentel-Atoms nahezu gleich ist.

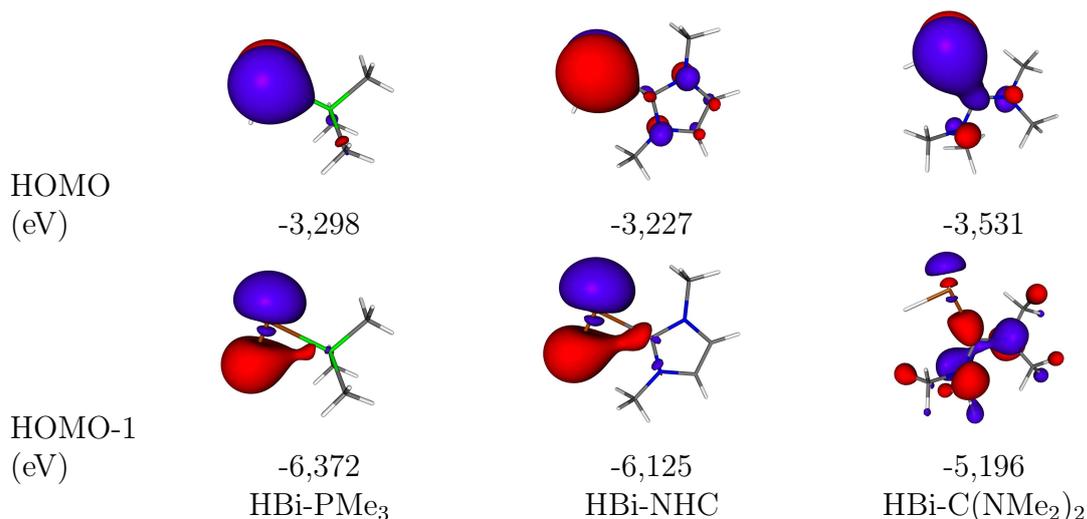


Abbildung 5.96: Grenzorbitale HOMO und HOMO-1 der donorstabilisierten Bismutinidene. Die Orbitalenergien (BP86/SVP) sind in eV angegeben.

Schließlich liefern auch die Besetzungszahlen der freien Elektronenpaare Aufschluss über die Güte der zugehörigen Lewis-Struktur. Mit Ausnahme des HN-NHC-Moleküls und des HN-PMe<sub>3</sub>-Moleküls sind die freien  $\sigma$ -Elektronenpaare mit über 1,9  $e$  besetzt und der  $s$ -Anteil dieser Orbitale nimmt erwartungsgemäß für die schwereren Homologen zu.

Die Besetzungszahlen der freien  $\pi$ -Elektronenpaare sind für die Moleküle mit NHC-Liganden immer deutlich geringer als für die Moleküle mit den beiden anderen  $\sigma$ -Donor-Liganden. Dies erklärt auch die höheren Restdichten, die mit diesen erzwungenen Lewis-Strukturen verbunden sind.

Zu bemerken ist außerdem, dass die NHC-Liganden nicht zu eindeutig als  $\sigma$  und  $\pi$  zu bezeichnen freien Elektronenpaaren führen, sondern beide Orbitale über einen  $s$ -Anteil verfügen. Interessanterweise tritt dieser Effekt für die Moleküle mit dem offenkettigen Carben-Liganden und für das Carbodicarben nicht auf.

Wenngleich auch einige Abweichungen im Bezug auf die Besetzungszahlen der freien Elektronenpaare in den NBO-Analysen sichtbar werden, so zeigen die KS-Orbitale und die NBO-Analysen jedoch deutlich, dass es sich auch bei diesen Molekülen um Carbon-Analoga handelt.

Tabelle 5.49: Ergebnisse der NBO-Analysen der Hydrido-Pentel(I)-Komplexe auf BP86/TZVPP//BP86/SVP-Niveau. Die Partialladungen der donorstabilisierten E-Atome  $q_E$  und der daran gebundenen Donoratome  $q_D$  sind in  $e$  angegeben.

Molekül	$q_E$	$q_D$	EP $_{\sigma}$		EP $_{\pi}$		Restdichte <sup>[b]</sup>		Lewis Std.
			bes. <sup>[a]</sup>	$s$ <sup>[d]</sup>	bes. <sup>[a]</sup>	CHOOSE <sup>[c]</sup>	Std.		
HN-PMe <sub>3</sub>	-1,26	1,69	1,69	2,7%	1,73		1,6%	1,5%	
HN-NHC	-0,79	0,49	1,11	35,8%	1,75 (11,1% $s$ )		4,9%	2,0%	
HN-C(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	-0,73	0,52	1,92	41,3%	1,37		2,2%	1,4%	
HP-PMe <sub>3</sub>	-0,45	1,14	1,95	74,6%	1,72		1,34	1,0%	
HP-NHC	-0,09	0,05	1,96	69,8%	0,67 (15,2% $s$ )		6,3%	1,9%	
HP-C(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	0,02	0,07	1,96	68,2%			2,0%	1,4%	
HAs-PMe <sub>3</sub>	-0,37	1,09	1,96	80,7%	1,74		0,8%	0,9%	
HAs-NHC	-0,07	0,07	1,98	76,5%	0,64 (11,3% $s$ )		5,0%	1,53%	
HAs-C(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	0,04	0,09	1,97	75,0%	1,37		1,6%	1,1%	
HSb-PMe <sub>3</sub>	-0,23	1,01	1,98	85,5%	0,61		2,2%	0,7%	
HSb-NHC	0,00	0,07	1,98	82,2%	0,56 (7,7% $s$ )		4,6%	1,3%	
HSb-C(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	0,11	0,10	1,98	81,0%	1,44		1,2%	0,99%	
HBi-PMe <sub>3</sub>	-0,19	1,00	1,98	90,4%	1,81			0,39%	
HBi-NHC	-0,00	0,10	1,99	88,4%	0,55 (4,6% $s$ )		3,2%	0,39%	
HBi-C(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	0,10	0,14	1,98	87,4%	1,49		0,9%	0,8%	

<sup>a</sup> Besetzungszahl des natürlichen Bindungsorbitals, das eines der freien Elektronenpaare am betrachteten Kohlenstoff-Atom repräsentiert

<sup>b</sup> Anteil der Elektronendichte in antibindenden NBOs.

<sup>c</sup> Restdichte, die sich bei der Forcierung einer Lewis-Struktur mit zwei freien Elektronenpaaren am betrachteten Kohlenstoff-Atom ergibt

<sup>d</sup> Anteil von  $s$ -Atomorbitalen am jeweiligen NBO

<sup>e</sup> Kürzel der unter Verwendung von Standardkriterien berechneten Lewis-Struktur: Struktur mit einem freien Elektronenpaar und einer Doppelbindung am E(I)-Atom und Struktur mit zwei freien Elektronenpaaren am E(I)-Atom

**Einfach und zweifach protonierte R-E←L-Moleküle**

Da die ersten und in besonderem Maße die zweiten Protonenaffinitäten ein gutes Kriterium für Carbene und deren Analoga sind, sind die berechneten Werte in der Tabelle 5.50 gezeigt.

Tabelle 5.50: Erste und zweite Protonenaffinitäten ( $\Delta H_R$ )  $R-E\leftarrow L + H^+ \rightarrow R-E(-H^+)\leftarrow L$  aus Einzelpunktrechnungen auf unterschiedlichen theoretischen Niveaus: BP86/TZVPP, MP2/TZVPP und SCS-MP2/TZVPP. Die Geometrien wurden auf BP86/SVP-Niveau optimiert. Alle Energien sind in kcal/mol angegeben.

Molekül	M + H <sup>+</sup> → M-H <sup>+</sup>			M-H <sup>+</sup> + H <sup>+</sup> → M-(H <sup>+</sup> ) <sub>2</sub>		
	BP86	MP2	SCS-MP2	BP86	MP2	SCS-MP2
H-N-PMe <sub>3</sub>	247,9	247,9	250,3	93,3	89,6	91,3
Me-N-PMe <sub>3</sub>	251,3	252,2	254,6	102,8	100,0	102,0
Ph-N-PMe <sub>3</sub>	243,8	244,4	247,1	112,3	108,8	110,8
H-N-PPh <sub>3</sub>	255,4	254,7	257,6	129,6	124,1	126,2
Me-N-PPh <sub>3</sub>	257,7	258,1	261,0	135,1	130,7	132,9
Ph-N-PPh <sub>3</sub>	251,9	252,4	255,3	138,4	133,8	135,9
H-N-NHC	246,7	248,1	250,1	92,4	94,1	95,1
Me-N-NHC	249,9	252,6	254,7	105,5	107,8	109,3
Ph-N-NHC	245,4	247,9	250,3	110,9	111,6	113,7
H-N-C(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	248,0	245,9	248,0	93,4	91,8	93,8
Me-N-C(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	251,6	250,3	252,6	102,9	102,5	104,9
Ph-N-C(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	247,6	246,3	249,0	108,1	106,6	109,2
H-P-PMe <sub>3</sub>	239,8	238,7	242,2	90,1	89,3	91,8
Me-P-PMe <sub>3</sub>	248,6	247,5	251,0	107,8	106,1	108,4
Ph-P-PMe <sub>3</sub>	249,4	249,0	252,8	118,8	114,3	117,2
H-P-PPh <sub>3</sub>	248,1	246,1	250,3	123,2	119,6	122,4
Me-P-PPh <sub>3</sub>	254,8	253,3	257,6	136,2	132,5	135,2
Ph-P-PPh <sub>3</sub>	254,4	252,9	257,3	142,4	136,6	139,9
H-P-NHC	242,6	246,2	249,4	98,9	101,0	102,8
Me-P-NHC	253,4	256,5	260,0	116,8	118,1	119,8
Ph-P-NHC	250,3	252,3	256,7	127,5	126,6	128,7
H-P-C(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	237,8	236,7	241,0	101,4	101,6	104,0
Me-P-C(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	242,5	240,8	245,3	120,9	120,3	122,5
Ph-P-C(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	243,9	241,6	246,6	127,6	124,8	127,6

*Fortsetzung auf der nächsten Seite*

Molekül	$M + H^+ \rightarrow M-H^+$			$M-H^+ + H^+ \rightarrow M-(H^+)_2$		
	BP86	MP2	SCS-MP2	BP86	MP2	SCS-MP2
H-As-PMe <sub>3</sub>	238,7	236,4	239,9	85,7	84,8	86,9
Me-As-PMe <sub>3</sub>	246,4	244,4	247,9	100,7	99,2	101,3
Ph-As-PMe <sub>3</sub>	247,6	246,2	250,0	110,5	106,0	108,7
H-As-PPh <sub>3</sub>	246,3	243,3	247,5	118,2	113,3	115,8
Me-As-PPh <sub>3</sub>	252,4	250,2	254,5	128,5	124,4	127,0
Ph-As-PPh <sub>3</sub>	247,3	249,4	253,8	134,3	127,9	130,9
H-As-NHC	241,7	243,8	247,3	91,3	94,3	95,8
Me-As-NHC	251,0	253,5	257,2	106,8	108,8	110,3
Ph-As-NHC	248,2	249,7	254,2	116,9	116,2	118,2
H-As-C(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	237,2	235,7	240,3	96,9	96,6	98,7
Me-As-C(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	241,8	239,8	244,7	112,9	112,6	114,6
Ph-As-C(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	242,4	240,0	245,3	120,1	116,9	119,4
H-Sb-PMe <sub>3</sub>	237,7	233,8	237,7	82,8	79,9	82,4
Me-Sb-PMe <sub>3</sub>	245,0	241,4	245,2	96,1	92,5	95,0
Ph-Sb-PMe <sub>3</sub>	245,2	240,5	244,5	105,5	98,3	101,3
H-Sb-PPh <sub>3</sub>	245,1	240,7	245,1	113,7	106,4	109,1
Me-Sb-PPh <sub>3</sub>	251,3	247,7	252,2	122,5	115,5	118,3
Ph-Sb-PPh <sub>3</sub>	246,1	245,6	250,1	128,1	118,7	122,0
H-Sb-NHC	240,9	241,2	245,4	88,3	89,3	91,2
Me-Sb-NHC	249,7	250,2	254,5	101,7	101,6	103,7
Ph-Sb-NHC	250,4	247,6	252,2	111,2	108,3	110,8
H-Sb-C(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	238,3	236,0	241,4	94,6	91,8	94,1
Me-Sb-C(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	243,6	241,1	246,8	108,1	104,9	107,3
Ph-Sb-C(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	243,6	240,5	246,3	116,3	110,2	112,9
H-Bi-PMe <sub>3</sub>	237,3	232,6	236,5	70,3	62,4	64,4
Me-Bi-PMe <sub>3</sub>	244,0	239,4	243,3	83,7	75,0	77,4
Ph-Bi-PMe <sub>3</sub>	244,1	238,6	242,4	93,9	80,7	83,3
H-Bi-PPh <sub>3</sub>	244,0	238,8	243,2	103,5	89,9	92,1
Me-Bi-PPh <sub>3</sub>	250,0	245,7	250,0	111,5	98,1	100,7
Ph-Bi-PPh <sub>3</sub>	244,4	243,5	247,8	117,2	101,4	104,1
H-Bi-NHC	240,7	240,0	244,3	73,1	69,4	71,0
Me-Bi-NHC	248,7	247,9	252,1	87,0	82,3	84,4
Ph-Bi-NHC	247,4	245,5	250,0	97,4	89,0	91,2
H-Bi-C(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	238,8	236,4	241,8	82,5	73,8	75,6

*Fortsetzung auf der nächsten Seite*

Molekül	M + H <sup>+</sup> → M-H <sup>+</sup>			M-H <sup>+</sup> + H <sup>+</sup> → M-(H <sup>+</sup> ) <sub>2</sub>		
	BP86	MP2	SCS-MP2	BP86	MP2	SCS-MP2
Me-Bi-C(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	244,3	241,8	247,4	95,5	86,2	88,4
Ph-Bi-C(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	244,0	240,8	246,5	104,8	92,6	94,8

Die Trends der Protonenaffinitäten sind in den Abbildungen 5.97 und 5.98 für R = Ph gezeigt.

Insgesamt gesehen variieren die ersten Protonenaffinitäten zwischen 236,5 kcal/mol für H-Bi-PMe<sub>3</sub> und 261,0 kcal/mol für Me-N-PPh<sub>3</sub>. Die zweiten Protonenaffinitäten liegen in einem viel größeren Bereich zwischen 64,4 kcal/mol für H-Bi-PMe<sub>3</sub> und 139,9 kcal/mol für Ph-P-PPh<sub>3</sub>.

Bei den ersten und zweiten Protonenaffinitäten können sowohl die Einflüsse, die der kovalent gebundene Rest als auch die Einflüsse, die das Pentel-Atom und der  $\sigma$ -Donor-Ligand auf die Basizität haben, untersucht werden.

Da die ersten Protonenaffinitäten sich nur um maximal 24,5 kcal/mol unterscheiden, sind nur Tendenzen zwischen den unterschiedlichen Einflüssen der variierten Molekülteile zu erkennen. Keiner dieser Trends ist jedoch ohne Ausnahme.

Im Allgemeinen kann man jedoch von einer Abnahme der ersten Protonenaffinitäten innerhalb der Gruppe der Pentel-Atome von oben nach unten sprechen. Damit zeigt sich ein ähnliches Verhalten wie bei den Tetrelonen und Pentel(I)-Komplexen, deren erste Protonenaffinitäten auch leicht mit steigender Ordnungszahl des E-Atoms abnehmen.

Auch führt ein kovalent gebundenes Wasserstoff-Atom eher zu geringeren ersten Protonenaffinitäten, während eine Methyl-Gruppe eher zu höheren Protonenaffinitäten führt. Die etwas geringeren Protonenaffinitäten der wasserstoff-substituierten Moleküle liegt an der geringeren Molekülgröße, da so die positive Ladung auf weniger Atome delokalisiert wird. Hinzu kommt der induktive Effekt der Methyl-Gruppe, der sich schwach auf die Protonenaffinität auswirkt.

Schließlich hat auch der Donor-Ligand eine Auswirkung auf die erste Protonenaffinität. Triphenylphosphan und NHC-Liganden erwirken mehrheitlich größere erste Protonenaffinitäten als PMe<sub>3</sub>- und Diamino-Carben-Liganden. Dies liegt zum Einen an der Molekülgröße als auch zum Anderen für die beiden Carben-Liganden an der unterschiedlichen Stabilisierung der freien Elektronenpaare durch  $\pi$ -Rückbindung.

Da die ersten Protonenaffinitäten nur geringfügig voneinander abweichen und zudem nicht das Kriterium für das Vorhandensein zweier freier Elektronenpaare sind, ist es von größerem Interesse die zweiten Protonenaffinitäten zu betrachten.

Da sich die Werte über einen viel größeren Bereich von 75,5 kcal/mol erstrecken, sind die

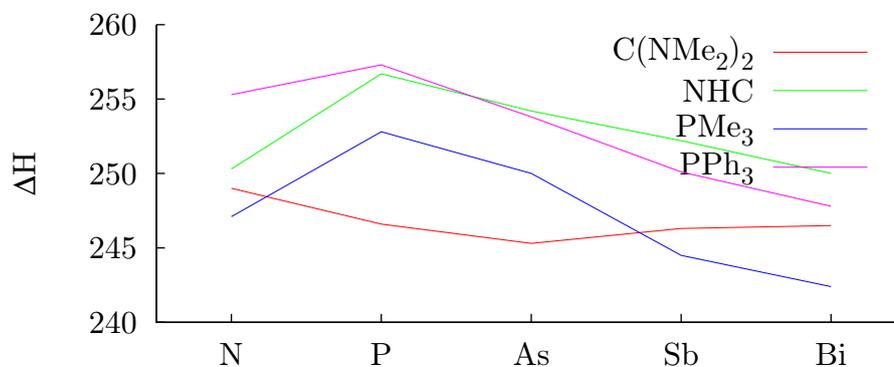


Abbildung 5.97: Erste Protonenaffinitäten  $\Delta H_R$  der  $Ph-E\leftarrow L$ -Moleküle auf SCS-MP2/TZVPP//BP86/SVP-Niveau. Alle Energien sind in kcal/mol angegeben.

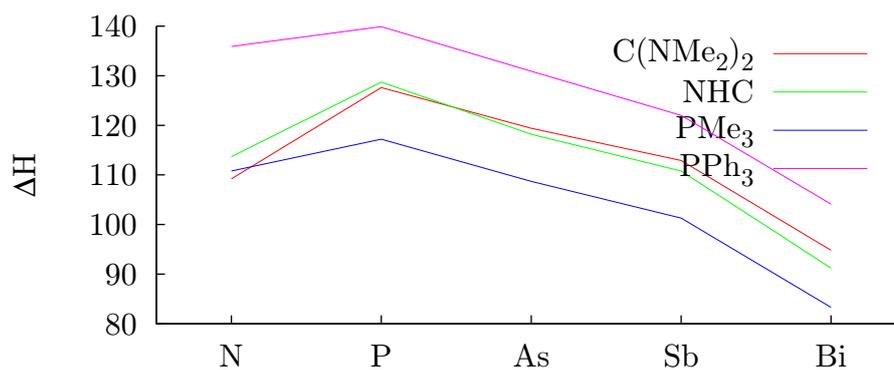


Abbildung 5.98: Zweite Protonenaffinitäten  $\Delta H_R$  der  $Ph-E\leftarrow L$ -Moleküle auf SCS-MP2/TZVPP//BP86/SVP-Niveau. Alle Energien sind in kcal/mol angegeben.

Trends, die die Variation einzelner Molekülteile mit sich bringen, viel stärker ausgeprägt. Innerhalb der Gruppe der Pentel-Atome nimmt die zweite Protonenaffinität von N zu P zu und dann für die schwereren Homologen wieder ab. Um dies erklären zu können, spielen mehrere Faktoren eine Rolle. Einen Unterschied zwischen den Nitren- und Phosphiniden-Komplexen stellen die Strukturen der protonierten Moleküle dar, die in den Abbildungen 5.99 und 5.100 gezeigt sind.

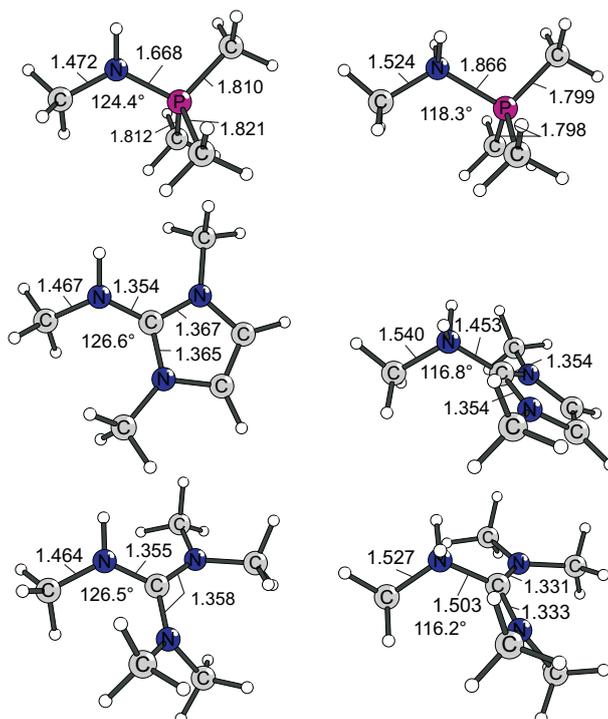


Abbildung 5.99: Strukturen der protonierten R-N-Komplexe  $R-N \leftarrow L$  mit ausgewählten Strukturparametern: interatomare Abstände in Å, Winkel in °.

Im Gegensatz zu den R-N-L-Molekülen wird das erste Proton der schwereren Homologen nicht in der R-E-D-Ebene, sondern nahezu senkrecht dazu gebunden, wie auch aus den Abbildungen 5.101 bis 5.103 ersichtlich ist. Daher ist für die zweite Protonierung der R-N-L-Moleküle das freie  $\pi$ -Elektronenpaar von Bedeutung, für die schwereren Homologen ist jedoch das freie  $\sigma$ -Elektronenpaar wichtig. Da das freie  $\pi$ -Elektronenpaar noch durch  $\pi$ -Rückbindungsanteile stabilisiert werden kann, nehmen die zweiten Protonenaffinitäten von E = N zu E = P zu. Die Abnahme der zweiten Protonenaffinitäten für die schwereren Homologen kann mit der steigenden  $s - p$ -Separation und der damit schlechteren Verfügbarkeit des freien  $\sigma$ -Elektronenpaares erklärt werden. Damit verhalten sich diese Moleküle analog zu den zuvor untersuchten.

Schließlich spielt auch der  $\sigma$ -Donor-Ligand eine nicht zu vernachlässigende Rolle für die zweiten Protonenaffinitäten. Dabei zeigt sich, dass der Triphenylphosphan-Ligand zu den

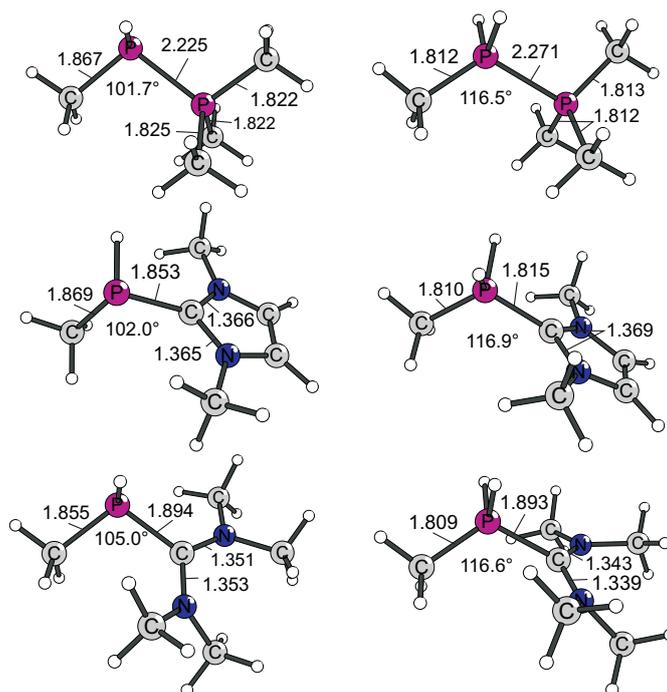


Abbildung 5.100: Strukturen der protonierten R-P-Komplexe  $R-P\leftarrow L$  mit ausgewählten Strukturparametern: interatomare Abstände in Å, Winkel in  $^{\circ}$ .

höchsten Protonenaffinitäten führt. Dies liegt zum Einen an der Größe des Liganden, die eine Delokalisation der zweifach positiven Ladung auf möglichst viele Atome ermöglicht; zum Anderen ist dieser Ligand auch nur ein sehr schwacher  $\pi$ -Akzeptor, die freien Elektronenpaare werden kaum stabilisiert und führen demnach zu den hohen Basizitäten.

Da die Strukturen der protonierten Moleküle sich als hilfreich für die Interpretation der Protonenaffinitäten erwiesen haben, werden diese im Folgenden untersucht.

Wie schon erwähnt binden die Moleküle mit  $E = N$  das erste Proton in der R-E-D-Ebene. Damit unterscheiden sie sich wie auch die Carbone von ihren höheren Homologen, die das erste Proton über das freie  $\pi$ -Elektronenpaar binden. Ein Grund dafür ist die stärkere energetische Absenkung des freien  $\sigma$ -Elektronenpaares im Vergleich zum HOMO, das das freie  $\pi$ -Elektronenpaar repräsentiert.

Dies hat auch eine Auswirkung auf die Änderung der R-E-D-Bindungswinkel. Diese ändern sich bei allen Molekülen im ersten Protonierungsschritt kaum. Für  $E = N$  nehmen diese Winkel im zweiten Protonierungsschritt ab, für die schwereren Homologen nimmt der Winkel jedoch zu. Eine Erklärung hierfür ist die unterschiedliche Positionierung des ersten Protons. Wird dieses in der Ebene gebunden, bleibt der C-N-D-Winkel von ca  $125^{\circ}$  erhalten, da der Unterschied zwischen einem freien Elektronenpaar und einer N-H-Bindung in der Ebene sich nicht merklich auf den Winkel auswirkt. Bei den schwereren

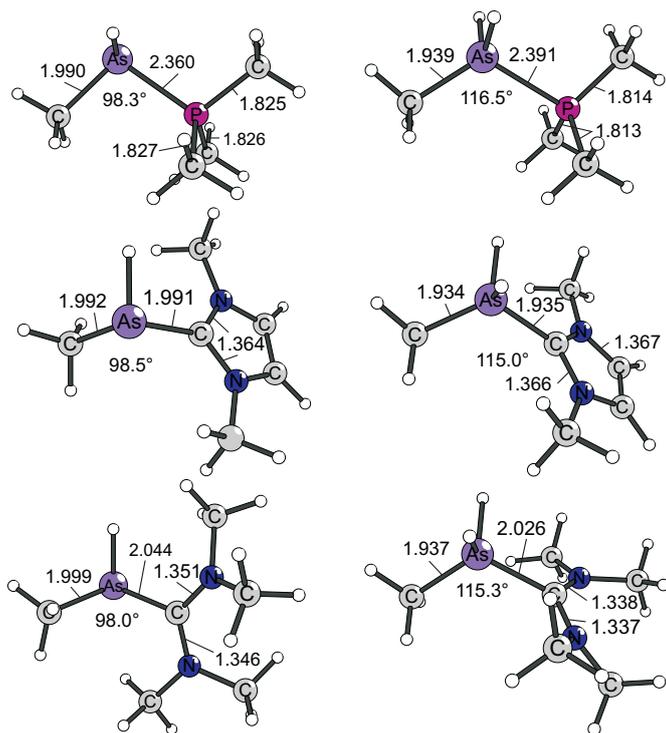


Abbildung 5.101: Strukturen der protonierten R-As-Komplexe R-As←L mit ausgewählten Strukturparametern: interatomare Abstände in Å, Winkel in °.

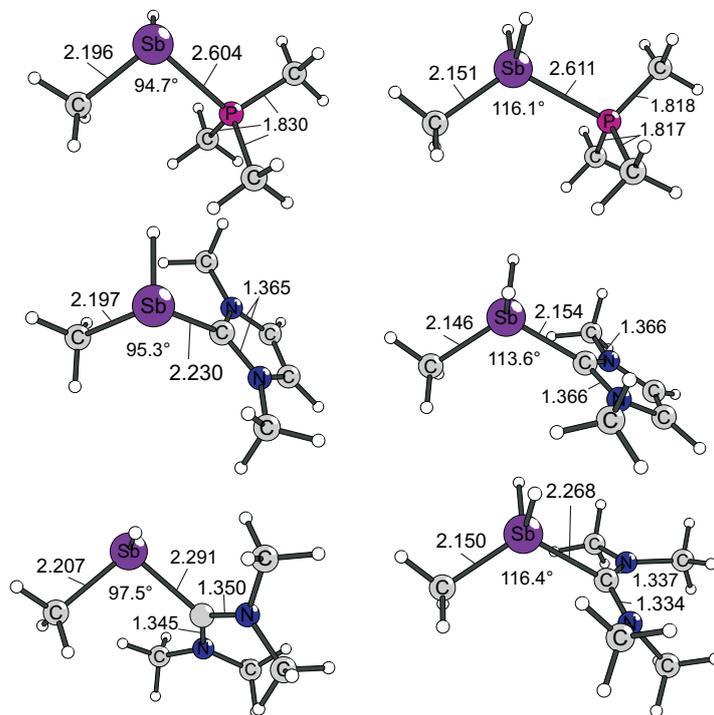


Abbildung 5.102: Strukturen der protonierten R-Sb-Komplexe R-Sb←L mit ausgewählten Strukturparametern: interatomare Abstände in Å, Winkel in °.

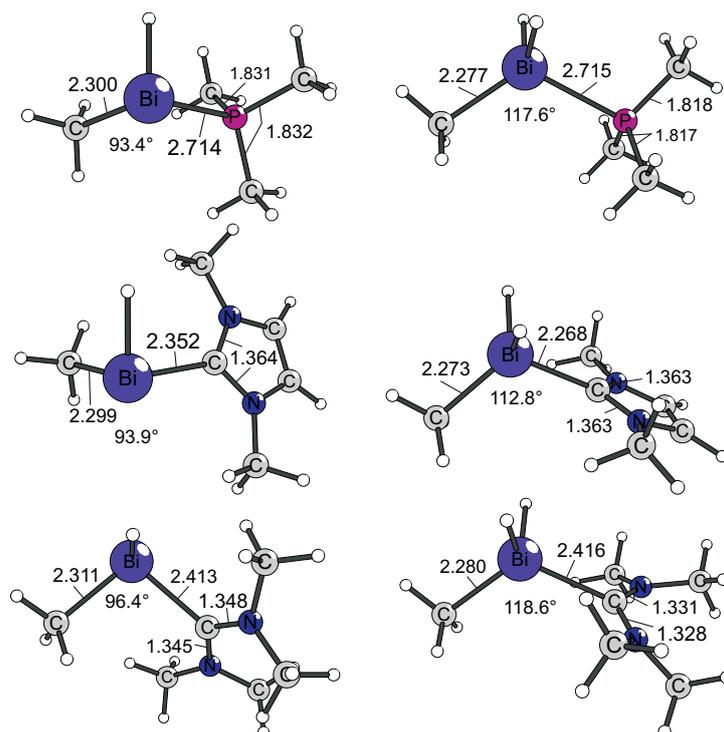


Abbildung 5.103: Strukturen der protonierten R-Bi-Komplexe R-Bi←L mit ausgewählten Strukturparametern: interatomare Abstände in Å, Winkel in °.

Homologen ändert sich der Winkel ebenfalls nicht, da in dieser Ebene direkt keine Veränderung stattfindet. Anders sieht dies bei der Bildung der diprotonierten Moleküle aus. Da das Stickstoff-Atom nun über vier Bindungspartner verfügt, nimmt der C-N-D-Winkel ab um zu einer nahezu tetraedrischen Umgebung des N-Atoms zu führen. Bei den schwereren Homologen ist die Ausgangssituation jedoch eine andere. Hier nimmt der Winkel von ca. 100° auf ca. 115° zu, um von der nahezu senkrechten Anordnung von kovalentem Rest und Ligand, die sich aus der Orientierung der beiden *p*-Atomorbitale ergibt, zu einer verzerrt tetraedrischen Umgebung der E-Atome zu gelangen.

Analog zu den zuvor untersuchten Molekülen nehmen die E-N-Bindungslängen durch die Protonierung zu, da die bindungsverkürzenden Effekte der negativen Hyperkonjugation durch die Protonierung abnehmen. Dieser Effekt zeigt sich auch bei den C-N-Bindungen zum kovalent gebundenen Rest R. Daraus wird indirekt ersichtlich, dass zwar eine Stabilisierung durch  $\pi$ -Rückdonierung in einem gewissen Maß stattfindet, es sich aber eindeutig um Moleküle mit zwei freien Elektronenpaaren am N-Atom handelt.

Die schwereren Homologen zeigen in diesem Fall ein differenziertes Bild. Für E = P und E = As wird die E-D-Bindung erst länger und dann kürzer, die E-R-Bindungen werden durch die sukzessive Protonierung in beiden Fällen kürzer. Die Verkürzung der

E-R-Bindungen haben diese Moleküle mit den Antimon- und Bismut-Verbindungen gemeinsam. Die E-D-Bindungslängen dieser Verbindungen werden jedoch mit Ausnahme des Me-Sb-C(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-Moleküls in beiden Protonierungsschritten kürzer. Die Dehnung der Bindung resultiert aus den bei den R-N-L-Molekülen dargelegten Gründen. Eine Verkürzung der Bindung in geringem Maße zeigt, dass der Effekt der Elongation von einem anderen Effekt überkompensiert wird, da die  $\pi$ -Rückdonierung für die schwereren Homologen abnimmt. Eine kürzere Bindung kann durch die Tatsache erklärt werden, dass der Ligand L ein [Me-P(H)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>-Fragment bzw. ein [Me-As(H)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>-Fragment stabilisiert und die positive Ladung zu einer kürzeren Bindung führt. Dieser Effekt ist aber für die beiden schwersten Homologen wieder so gering, dass er nicht mehr zu Tage tritt.

### Addukte mit der Lewis-Säure BH<sub>3</sub>

Die ersten und zweiten BH<sub>3</sub>-Affinitäten sind in den Tabellen 5.51 und 5.52 gezeigt. Für R = Ph sind diese Werte auch in den Abbildungen 5.104 und 5.105 für die unterschiedlichen Liganden L gezeigt.

Tabelle 5.51: Dissoziationsenergien ( $D_e$ ) und freie Reaktionsenthalpien ( $\Delta G$ ) der BH<sub>3</sub>-Komplexe der RE←L-Moleküle (E = N - Bi): M-BH<sub>3</sub> → M + BH<sub>3</sub> für Einzelpunktrechnungen auf unterschiedlichen theoretischen Niveaus: BP86/TZVPP, MP2/TZVPP und SCS-MP2/TZVPP. Die Geometrien wurden auf BP86/SVP-Niveau optimiert. Alle Energien sind in kcal/mol angegeben.

Molekül	BP86		MP2		SCS-MP2	
	$D_e$	$\Delta G$	$D_e$	$\Delta G$	$D_e$	$\Delta G$
H-N-PMe <sub>3</sub>	37,5	22,8	39,6	24,9	36,3	21,6
Me-N-PMe <sub>3</sub>	39,9	24,6	44,1	28,8	40,3	25,0
Ph-N-PMe <sub>3</sub>	32,0	17,1	37,7	22,8	33,8	18,9
H-N-PPh <sub>3</sub>	35,3	20,9	38,6	24,2	35,3	20,9
Me-N-PPh <sub>3</sub>	36,5	21,2	42,6	27,2	38,5	23,2
Ph-N-PPh <sub>3</sub>	28,6	13,6	37,2	22,2	32,8	17,8
H-N-NHC	36,8	21,9	38,0	23,1	34,6	19,7
Me-N-NHC	37,2	21,1	42,2	26,2	38,1	22,1
Ph-N-NHC	32,5	16,9	39,7	24,2	35,2	19,6
H-N-C(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	37,6	22,5	37,1	22,0	33,4	18,4
Me-N-C(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	39,7	23,8	42,5	26,5	38,3	22,4
Ph-N-C(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	33,4	17,7	38,1	22,4	33,6	17,9

*Fortsetzung auf der nächsten Seite*

Molekül	BP86		MP2		SCS-MP2	
	$D_e$	$\Delta G$	$D_e$	$\Delta G$	$D_e$	$\Delta G$
H-P-PMe <sub>3</sub>	34,6	21,3	33,9	20,6	30,4	17,0
Me-P-PMe <sub>3</sub>	39,1	25,6	39,7	26,2	35,9	22,4
Ph-P-PMe <sub>3</sub>	38,6	24,6	41,6	27,6	37,6	23,7
H-P-PPh <sub>3</sub>	32,2	18,6	31,5	17,9	28,2	14,7
Me-P-PPh <sub>3</sub>	34,5	21,4	34,9	21,8	31,4	18,3
Ph-P-PPh <sub>3</sub>	33,5	19,2	37,4	23,1	33,3	19,0
H-P-NHC	31,3	17,9	32,0	18,6	28,5	15,1
Me-P-NHC	35,8	21,7	37,4	23,3	33,4	19,3
Ph-P-NHC	34,1	20,5	37,6	23,9	34,1	20,5
H-P-C(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	26,5	12,6	23,7	9,8	20,1	6,2
Me-P-C(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	30,0	16,1	27,4	13,6	23,5	9,6
Me-P-C(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	27,9	14,5	26,6	13,1	22,6	9,2
H-As-PMe <sub>3</sub>	32,6	19,8	32,9	20,1	29,4	16,6
Me-As-PMe <sub>3</sub>	36,5	23,5	37,9	24,8	34,1	21,1
Ph-As-PMe <sub>3</sub>	34,5	18,9	40,8	25,3	37,0	21,4
H-As-PPh <sub>3</sub>	26,9	12,6	31,1	16,9	27,8	13,6
Me-As-PPh <sub>3</sub>	32,0	19,4	33,1	20,5	29,8	17,2
Ph-As-PPh <sub>3</sub>	32,2	18,2	36,5	22,6	32,6	18,6
H-As-NHC	29,6	16,3	31,3	18,1	28,0	14,7
Me-As-NHC	33,6	20,6	36,7	23,6	33,2	20,1
Ph-As-NHC	30,1	15,8	36,8	22,5	33,5	19,2
H-As-C(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	24,6	11,5	23,6	10,5	20,7	7,7
Me-As-C(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	24,8	9,6	26,5	11,4	23,3	8,2
Ph-As-C(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	22,3	7,3	25,7	10,7	22,7	7,7
H-Sb-PMe <sub>3</sub>	30,2	17,9	29,7	17,4	26,3	13,9
Me-Sb-PMe <sub>3</sub>	33,5	21,1	33,8	21,4	30,1	17,7
Ph-Sb-PMe <sub>3</sub>	30,7	16,7	34,0	20,0	30,2	16,1
H-Sb-PPh <sub>3</sub>	25,2	11,6	28,6	14,9	25,4	11,8
Me-Sb-PPh <sub>3</sub>	30,4	18,6	30,2	18,4	27,1	15,4
Ph-Sb-PPh <sub>3</sub>	30,3	17,8	30,2	17,7	26,8	14,4
H-Sb-NHC	28,1	15,1	28,9	15,8	25,9	12,8
Me-Sb-NHC	32,0	19,5	34,0	21,5	30,9	18,4
Ph-Sb-NHC	30,5	17,7	33,1	20,3	30,0	17,2
H-Sb-C(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	24,5	11,5	23,7	10,7	21,4	8,3

*Fortsetzung auf der nächsten Seite*

Molekül	BP86		MP2		SCS-MP2	
	$D_e$	$\Delta G$	$D_e$	$\Delta G$	$D_e$	$\Delta G$
Me-Sb-C(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	24,5	10,0	26,7	12,1	24,3	9,7
Me-Sb-C(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	22,8	8,4	26,5	12,1	24,1	9,7
H-Bi-PMe <sub>3</sub>	28,7	16,4	28,2	15,9	24,7	12,4
Me-Bi-PMe <sub>3</sub>	31,5	19,2	31,6	19,3	28,0	15,7
Ph-Bi-PMe <sub>3</sub>	28,8	15,0	31,9	18,1	28,1	14,3
H-Bi-PPh <sub>3</sub>	23,6	10,4	26,9	13,7	23,8	10,6
Me-Bi-PPh <sub>3</sub>	28,8	16,3	28,8	16,3	25,8	13,3
Ph-Bi-PPh <sub>3</sub>	28,7	16,4	28,6	16,2	25,3	12,9
H-Bi-NHC	26,9	13,9	27,5	14,5	24,6	11,6
Me-Bi-NHC	30,5	18,2	32,2	19,9	29,1	16,8
Ph-Bi-NHC	27,3	13,5	32,0	18,2	28,9	15,1
H-Bi-C(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	23,8	11,1	23,5	10,8	21,3	8,7
Me-Bi-C(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	23,8	9,4	26,8	12,5	24,6	10,2
Me-Bi-C(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	22,5	8,0	26,9	12,3	24,5	10,0

Die ersten BH<sub>3</sub>-Affinitäten liegen zwischen 20,1 kcal/mol für H-P-C(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> und 40,3 kcal/mol. Damit liegen diese Werte im Bereich der Carbodicarbene und Carbodiphosphorane bzw. liegen noch darüber.

Die Abhängigkeit der BH<sub>3</sub>-Affinitäten vom Pentel-Atom zeigt die größten Affinitäten für E = N und eine Abnahme der Affinitäten für die schwereren Homologen. Dieses Bild zeigte sich schon zuvor für andere Moleküle, da die Moleküle der E-Atome der ersten Achterperiode das erste Proton in der D-E-D-Ebene binden.

Die unterschiedlichen Liganden beeinflussen die BH<sub>3</sub>-Affinitäten dahingehend, dass PPh<sub>3</sub>-Liganden zu den größten und C(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-Liganden zu den kleinsten BH<sub>3</sub>-Affinitäten führen, da die freien Elektronenpaare der Moleküle zwar in allen Fällen schwach aber doch unterschiedlich stark stabilisiert werden.

Abgesehen von diesen Unterschieden liefern aber die ersten BH<sub>3</sub>-Affinitäten und ersten Protonenaffinitäten ein vergleichbares Bild.

Ein wichtigeres Kriterium für die Untersuchung dieser Moleküle sind jedoch die zweiten BH<sub>3</sub>-Affinitäten, die in der Tabelle 5.52 gezeigt sind.

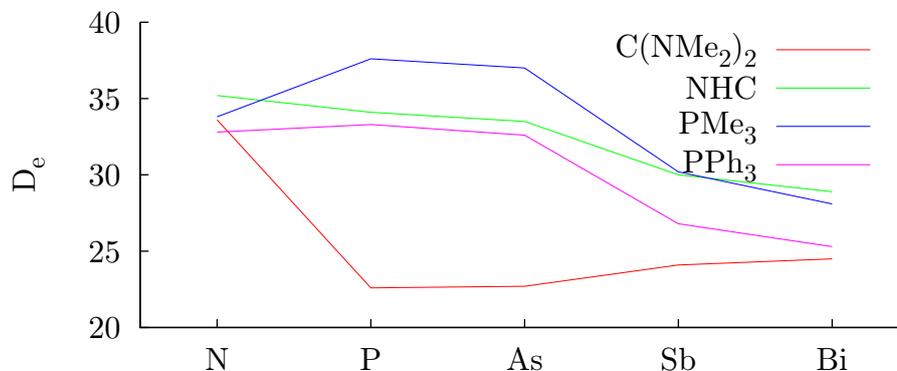


Abbildung 5.104: Dissoziationsenergien ( $D_e$ ) der  $BH_3$ -Komplexe der  $RE\leftarrow L$ -Moleküle ( $E = N - Bi$ ):  $M-BH_3 \rightarrow M + BH_3$  auf SCS-MP2/TZVPP//BP86/SVP-Niveau. Alle Energien sind in kcal/mol angegeben.

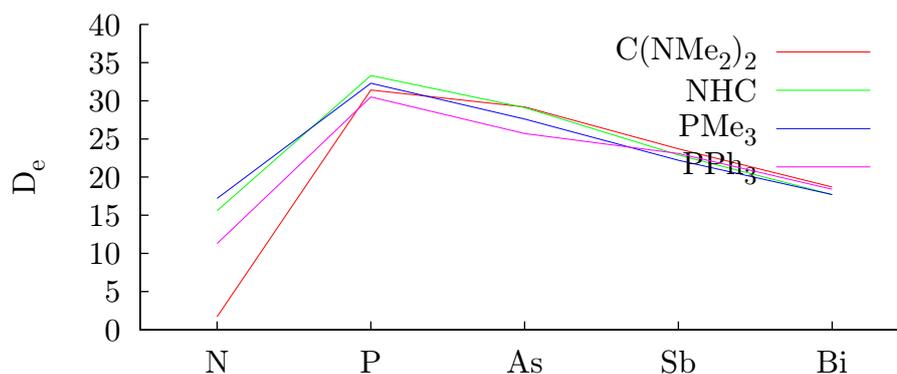


Abbildung 5.105: Dissoziationsenergien ( $D_e$ ) der Di- $BH_3$ -Komplexe der  $RE\leftarrow L$ -Moleküle ( $E = N - Bi$ ):  $M-(BH_3)_2 \rightarrow M-BH_3 + BH_3$  auf SCS-MP2/TZVPP//BP86/SVP-Niveau. Alle Energien sind in kcal/mol angegeben.

Tabelle 5.52: Dissoziationsenergien ( $D_e$ ) und freie Reaktionsenthalpien ( $\Delta G$ ) der  $\text{BH}_3$ -Komplexe der R-E←L-Moleküle:  $\text{M}(\text{BH}_3)_2 \rightarrow \text{M}-\text{BH}_3 + \text{BH}_3$  für Einzelpunktrechnungen auf unterschiedlichen theoretischen Niveaus: BP86/TZVPP, MP2/TZVPP und SCS-MP2/TZVPP. Die Geometrien wurden auf BP86/SVP-Niveau optimiert. Alle Energien sind in kcal/mol angegeben.

Molekül	BP86		MP2		SCS-MP2	
	$D_e$	$\Delta G$	$D_e$	$\Delta G$	$D_e$	$\Delta G$
H-N-PMe <sub>3</sub>	26,2	10,2	30,4	14,4	26,5	10,5
Me-N-PMe <sub>3</sub>	26,1	9,4	33,6	16,9	29,1	12,4
Ph-N-PMe <sub>3</sub>	13,5	-2,7	21,9	5,7	17,2	0,9
H-N-PPh <sub>3</sub>	19,0	3,1	24,6	8,7	20,3	4,4
Me-N-PPh <sub>3</sub>	15,2	-1,4	22,9	6,3	17,9	1,2
Ph-N-PPh <sub>3</sub>	7,6	-8,7	17,1	0,8	11,3	-5,0
H-N-NHC	20,5	4,6	28,5	12,6	24,4	8,4
Me-N-NHC	14,6	-1,7	23,8	7,5	19,4	3,1
Ph-N-NHC	9,2	-7,1	20,0	3,7	15,6	-0,7
H-N-C(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	12,7	-2,8	18,2	2,7	14,5	-1,0
Me-N-C(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	0,5	-15,5	7,3	-8,8	3,2	-12,9
Ph-N-C(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	-2,1	-18,3	6,1	-10,1	1,7	-14,5
H-P-PMe <sub>3</sub>	33,2	19,9	32,5	19,2	28,6	15,3
Me-P-PMe <sub>3</sub>	37,5	24,2	37,9	24,5	33,7	20,3
Ph-P-PMe <sub>3</sub>	35,8	22,2	36,4	22,9	32,3	18,7
H-P-PPh <sub>3</sub>	31,1	17,5	30,8	17,2	26,7	13,2
Me-P-PPh <sub>3</sub>	35,6	21,6	37,2	23,1	32,8	18,7
Ph-P-PPh <sub>3</sub>	33,9	20,4	34,8	21,3	30,5	17,1
H-P-NHC	34,3	19,9	35,7	21,2	31,6	17,2
Me-P-NHC	37,8	23,6	40,6	26,3	36,4	22,2
Ph-P-NHC	34,9	20,4	37,5	23,0	33,3	18,8
H-P-C(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	32,1	18,0	33,6	19,5	30,5	16,4
Me-P-C(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	31,8	17,0	34,5	19,7	31,1	16,3
Ph-P-C(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	30,9	15,7	34,6	19,5	31,4	16,2
H-As-PMe <sub>3</sub>	27,4	14,9	28,2	15,7	24,4	11,9
Me-As-PMe <sub>3</sub>	30,7	18,0	32,3	19,6	28,3	15,6
Ph-As-PMe <sub>3</sub>	29,4	16,3	31,6	18,4	27,6	14,4

*Fortsetzung auf der nächsten Seite*

Molekül	BP86		MP2		SCS-MP2	
	$D_e$	$\Delta G$	$D_e$	$\Delta G$	$D_e$	$\Delta G$
H-As-PPh <sub>3</sub>	29,3	17,7	26,3	14,8	22,5	10,9
Me-As-PPh <sub>3</sub>	29,8	16,9	32,4	19,5	28,3	15,3
Ph-As-PPh <sub>3</sub>	28,4	15,9	29,7	17,1	25,7	13,2
H-As-NHC	28,8	15,3	31,4	17,9	27,5	14,0
Me-As-NHC	31,9	18,6	34,9	21,7	30,8	17,6
Ph-As-NHC	29,6	15,9	33,2	19,6	29,1	15,5
H-As-C(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	27,9	14,1	30,4	16,6	27,0	13,2
Me-As-C(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	28,9	15,1	32,8	18,9	29,3	15,4
Ph-As-C(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	28,5	14,6	32,8	18,9	29,2	15,3
H-Sb-PMe <sub>3</sub>	23,6	11,8	23,3	11,4	19,8	7,9
Me-Sb-PMe <sub>3</sub>	25,9	14,0	26,1	14,2	22,5	10,6
Ph-Sb-PMe <sub>3</sub>	25,2	12,9	25,9	13,5	22,2	9,8
H-Sb-PPh <sub>3</sub>	26,5	16,3	22,3	12,1	18,7	8,6
Me-Sb-PPh <sub>3</sub>	26,0	13,7	27,1	14,7	23,2	10,8
Ph-Sb-PPh <sub>3</sub>	25,6	13,2	27,1	14,8	23,1	10,8
H-Sb-NHC	24,0	13,0	24,3	13,3	20,8	9,8
Me-Sb-NHC	27,6	15,0	28,6	16,0	24,8	12,2
Ph-Sb-NHC	25,5	12,9	26,5	13,9	22,9	10,3
H-Sb-C(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	24,2	11,8	24,9	12,6	21,6	9,3
Me-Sb-C(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	25,8	12,8	27,5	14,5	24,1	11,1
Ph-Sb-C(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	25,6	12,4	27,2	14,0	23,7	10,6
H-Bi-PMe <sub>3</sub>	19,9	8,6	18,9	7,6	15,7	4,4
Me-Bi-PMe <sub>3</sub>	21,7	10,4	21,1	9,7	17,7	6,4
Ph-Bi-PMe <sub>3</sub>	21,2	9,2	21,2	9,2	17,7	5,7
H-Bi-PPh <sub>3</sub>	23,0	12,5	18,3	7,8	15,0	4,5
Me-Bi-PPh <sub>3</sub>	21,6	11,3	21,5	11,2	18,0	7,7
Ph-Bi-PPh <sub>3</sub>	21,4	9,1	22,1	9,8	18,4	6,1
H-Bi-NHC	20,2	9,3	19,5	8,6	16,4	5,5
Me-Bi-NHC	23,1	11,1	22,9	11,0	19,4	7,4
Ph-Bi-NHC	21,3	9,2	21,0	9,0	17,7	5,6
H-Bi-C(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	20,3	8,1	20,2	8,0	17,1	4,9
Me-Bi-C(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	21,7	9,1	22,1	9,5	18,9	6,4
Ph-Bi-C(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	21,4	9,0	21,9	9,5	18,7	6,2

Die Dissoziationsenergien der Di-BH<sub>3</sub>-Addukte schwanken zwischen 1,7 kcal/mol für Ph-

N-C(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> und 36,4 kcal/mol für Me-P-NHC. Dies führt dazu, dass die freien Reaktionsenthalpien von fünf Dissoziationen negativ sind und die Komplexe demnach thermodynamisch nicht stabil sind. Schon anhand dieser Werte wird ersichtlich, dass zwischen den Basizitäten bezüglich Protonen und bezüglich BH<sub>3</sub>-Molekülen signifikante Unterschiede bestehen.

Die BH<sub>3</sub>-Komplexe der Nitren-Komplexe gehören im Vergleich zu schwereren Homologen eher zu den schwächer gebundenen Komplexen. Im Gegensatz dazu sind die Protonenaffinitäten dieser Moleküle im Vergleich zu den schwereren Homologen aber relativ groß. Innerhalb der Gruppe von E = P bis E = Bi zeigt sich jedoch ebenso wie bei den Protonenaffinitäten eine Abnahme der Affinitäten zu einem BH<sub>3</sub>-Molekül. Neben dem Unterschied, dass es sich im Fall der Protonen um ein positiv geladenes Molekül handelt und dieser Tatsache die größeren Dissoziationsenergien zu verdanken sind, handelt es sich bei dem BH<sub>3</sub>-Molekül zwar um eine relativ kleine Lewis-Säure, doch auch schon BH<sub>3</sub> verfügt über einen gewissen sterischen Anspruch, der zu Unterschieden zwischen den zweiten Protonen- und den zweiten BH<sub>3</sub>-Affinitäten führt. Außerdem muss bei BH<sub>3</sub> die Präparationsenergie beachtet werden, die notwendig ist um das Molekül aus seiner Minimumsgeometrie in die Struktur, die das Fragment im Komplex einnimmt, zu überführen.

Die geringeren Affinitäten der Stickstoff-Verbindungen sind wegen des sterischen Anspruchs des BH<sub>3</sub>-Moleküls auch auf die relativ kurzen N-D- und N-R-Bindungen zurückzuführen, da so die übrigen Molekülteile näher an den beiden freien Elektronenpaaren liegen.

Der sterische Anspruch ist auch ein Grund für die geringeren Affinitäten für die Moleküle mit PPh<sub>3</sub>-Liganden.

Um die BH<sub>3</sub>-Affinitäten mit den dazugehörigen Strukturen der Addukte in Bezug setzen zu können, sind die Strukturen dieser Moleküle in den Abbildungen 5.106 bis 5.110 gezeigt. Ebenso wie das erste Proton wird das erste Molekül der Lewis-Säure BH<sub>3</sub> nur von den R-N-L-Molekülen in der R-E-D-Ebene gebunden; alle schwereren Homologen binden das erste BH<sub>3</sub>-Molekül über das freie  $\pi$ -Elektronenpaar.

Interessant sind auch die Auswirkungen der Elektronenpaardonierung auf die Bindungslängen. So wird der E-D-Abstand in allen Fällen durch die Addition eines BH<sub>3</sub>-Moleküls bzw. eines weiteren BH<sub>3</sub>-Moleküls länger, da die Bindungsverkürzung durch negative Hyperkonjugation abnimmt.

Bei der R-E-Bindungslänge zeigen sich jedoch Unterschiede zwischen den R-N-L-Molekülen und den schwereren Homologen, da die R-E-Bindung für E = N durch die Adduktbildung länger wird, für E = P, As, Sb und Bi werden diese Bindungen jedoch kürzer - ein Effekt, der schon für einen Teil der protonierten Moleküle zu beobachten war.

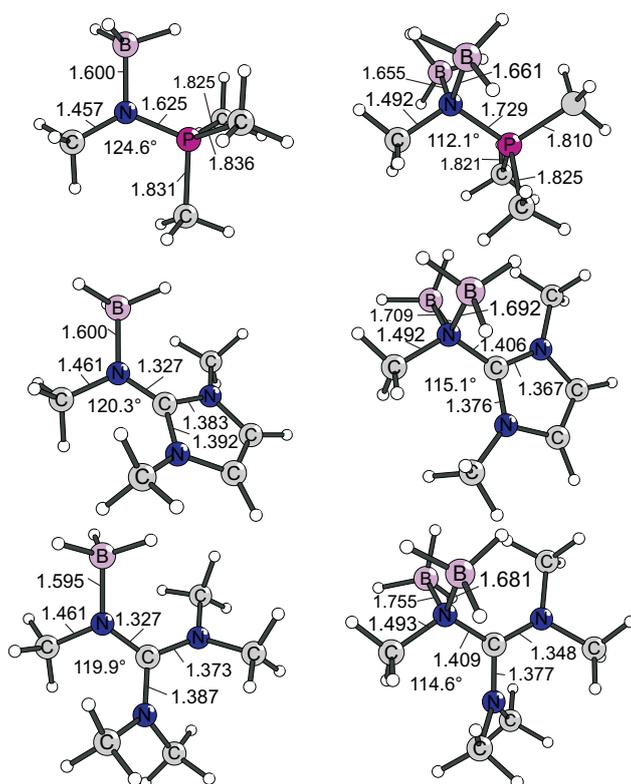


Abbildung 5.106: Strukturen der Mono- (links) und Di-BH<sub>3</sub>-Addukte (rechts) der R-N-Komplexe R-N←L mit ausgewählten Strukturparametern: interatomare Abstände in Å, Winkel in °.

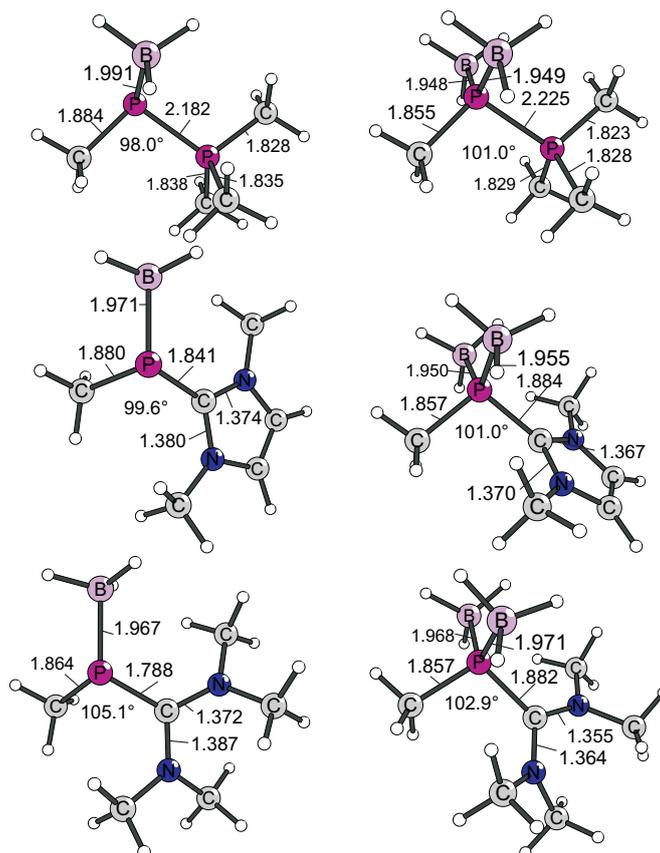


Abbildung 5.107: Strukturen der der Mono- (links) und Di-BH<sub>3</sub>-Addukte (rechts) der R-P-Komplexe R-P←L mit ausgewählten Strukturparametern: interatomare Abstände in Å, Winkel in °.

Die zweiten BH<sub>3</sub>-Affinitäten der R-N-L-Moleküle sind vergleichsweise klein, da das zweite BH<sub>3</sub>-Molekül zu einer Dehnung der N-B-Bindung führt und außerdem die beiden BH<sub>3</sub>-Moleküle mit unterschiedlich langen N-B-Bindungen gebunden werden. Da dies für die schwereren Homologen nicht der Fall ist, liefern diese Unterschiede und die Strukturen den Grund für die relativ kleinen zweiten BH<sub>3</sub>-Affinitäten der leichtesten Homologen. Bedingt werden diese Strukturen durch den sterischen Anspruch der BH<sub>3</sub>-Moleküle, da in diesen Molekülen die kürzesten E-D- und E-R-Bindungen vorliegen und so die restlichen Molekülteile die beiden freien Elektronenpaare sterisch am meisten abschirmen. Im Einklang damit steht auch ein weiterer Unterschied zwischen den N-Verbindungen und den schwereren Homologen. Die BH<sub>3</sub>-Adduktbildungen führen nur bei den N-Verbindungen zu einer Streckung der R-E-Bindung, bei allen schwereren Homologen verkürzt sich diese Bindung, wie es auch bei den protonierten Molekülen der Fall ist. Da auch die unterschiedlichen Ausmaße der negativen Hyperkonjugation eine Rolle spielen stehen diese Änderungen der Bindungslänge zwar im Einklang mit der obigen Argumentation, sind aber nicht ausschließlich darauf zurückzuführen.

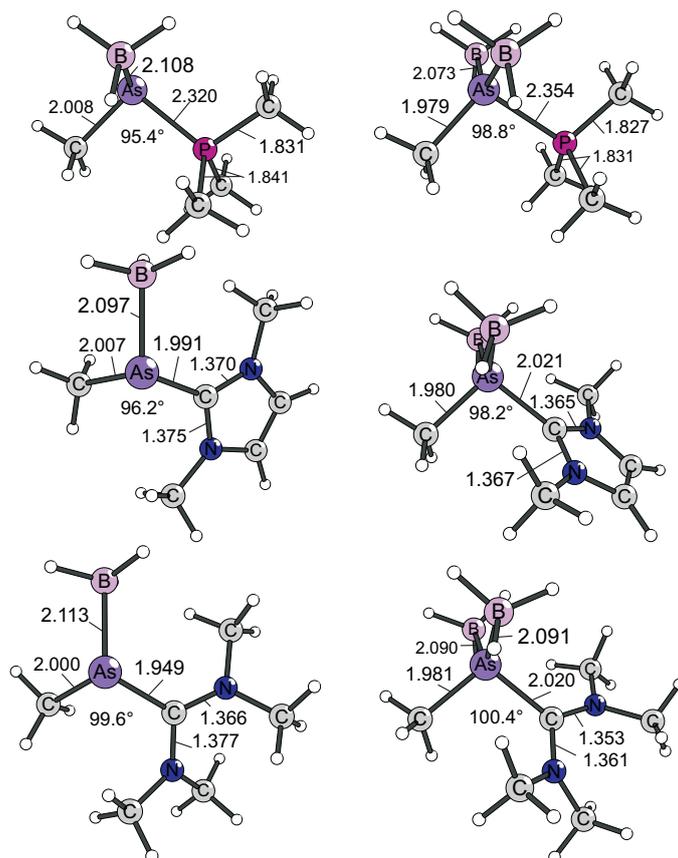


Abbildung 5.108: Strukturen der der Mono- (links) und Di-BH<sub>3</sub>-Addukte (rechts) der R-As-Komplexe R-As←L mit ausgewählten Strukturparametern: interatomare Abstände in Å, Winkel in °.

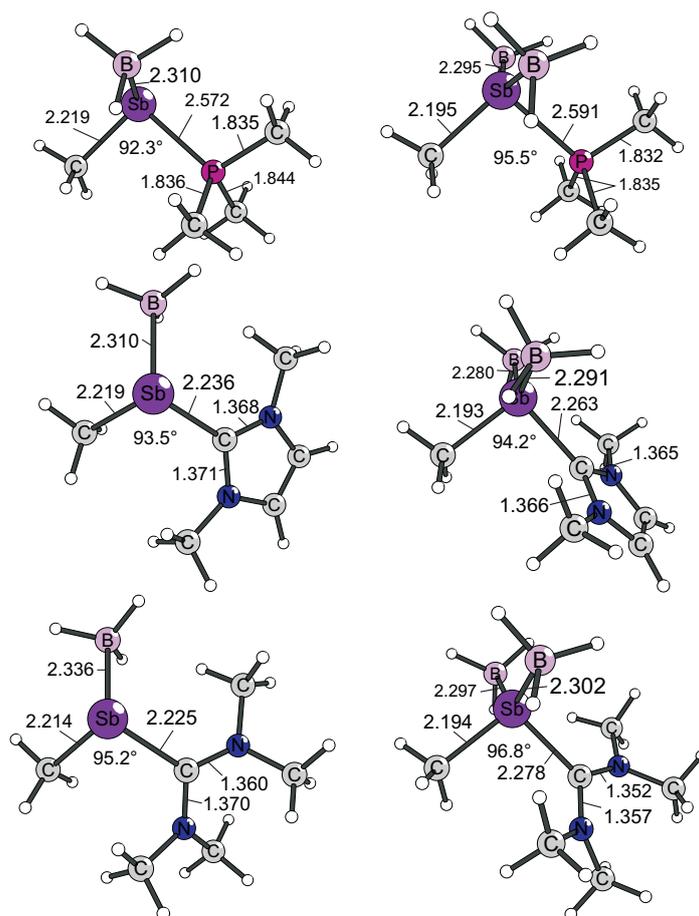


Abbildung 5.109: Strukturen der Mono- (links) und Di-BH<sub>3</sub>-Addukte (rechts) der R-Sb-Komplexe R-Sb←L mit ausgewählten Strukturparametern: interatomare Abstände in Å, Winkel in °.

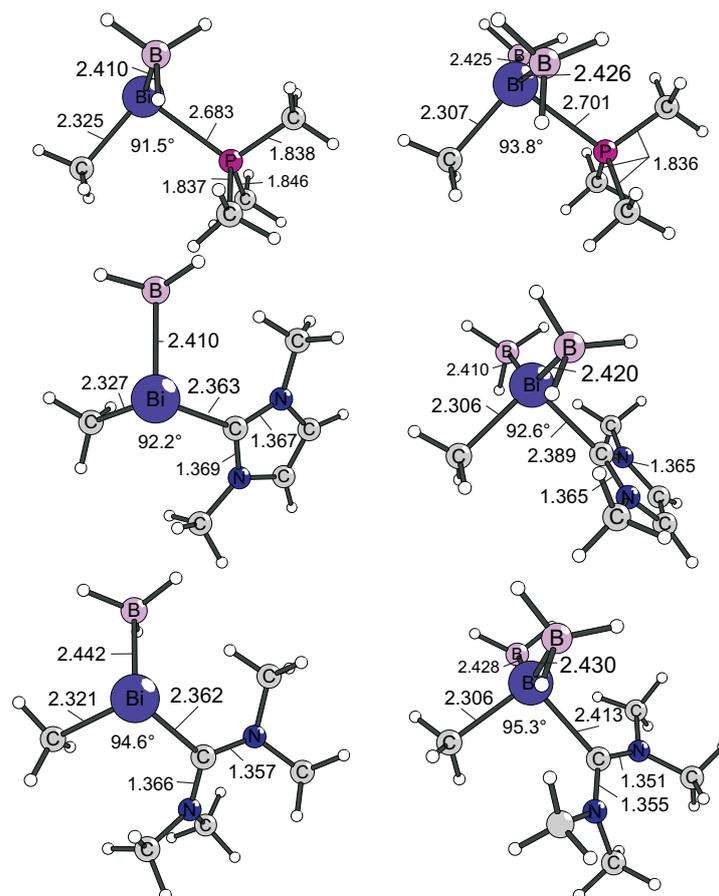


Abbildung 5.110: Strukturen der Mono- (links) und Di-BH<sub>3</sub>-Addukte (rechts) der R-Bi-Komplexe R-Bi←L mit ausgewählten Strukturparametern: interatomare Abstände in Å, Winkel in °.

**Mono- und Di-Addukte mit der Lewis-Säure AuCl**

Um die doppelte Lewis-Basizität auch an einer Lewis-Säure eines Übergangsmetalls zu verifizieren wurde die Lewis-Säure AuCl ausgewählt. Die Dissoziationsenergien der Mono- und die Addukte mit AuCl sind in den Tabellen 5.53 und 5.54 zusammengefasst. Die Trends sind für R = Ph in den Abbildungen 5.111 und 5.112 gezeigt.

Tabelle 5.53: Dissoziationsenergien ( $D_e$ ) und freie Reaktionsenthalpien ( $\Delta G$ ) der AuCl-Komplexe der RE→L-Moleküle: M-AuCl → M + AuCl für Einzelpunkt-rechnungen auf unterschiedlichen theoretischen Niveaus: BP86/TZVPP, MP2/TZVPP und SCS-MP2/TZVPP. Die Geometrien wurden auf BP86/SVP-Niveau optimiert. Alle Energien sind in kcal/mol angegeben.

Molekül	BP86		MP2		SCS-MP2	
	$D_e$	$\Delta G$	$D_e$	$\Delta G$	$D_e$	$\Delta G$
H-N-PMe <sub>3</sub>	54,1	41,6	67,8	55,3	62,5	50,0
Me-N-PMe <sub>3</sub>	53,9	41,1	70,2	57,3	64,2	51,4
Ph-N-PMe <sub>3</sub>	47,2	34,8	65,5	53,1	59,5	47,0
H-N-PPh <sub>3</sub>	52,4	40,2	69,1	56,8	63,3	51,0
Me-N-PPh <sub>3</sub>	51,2	38,3	71,3	58,4	64,7	51,8
Ph-N-PPh <sub>3</sub>	44,7	32,1	68,3	55,7	61,2	48,6
H-N-NHC	52,6	40,0	66,5	53,9	61,1	48,5
Me-N-NHC	50,6	37,6	67,8	54,8	61,7	48,7
Ph-N-NHC	47,4	34,5	66,9	54,1	60,3	47,5
H-N-C(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	53,8	42,3	63,8	52,3	58,3	46,8
Me-N-C(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	52,3	39,0	67,4	54,1	61,3	47,9
Ph-N-C(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	48,0	35,0	65,9	52,9	59,4	46,4
H-P-PMe <sub>3</sub>	67,1	55,0	80,8	68,8	74,0	61,9
Me-P-PMe <sub>3</sub>	70,4	58,2	85,7	73,5	78,4	66,2
Ph-P-PMe <sub>3</sub>	69,9	57,3	88,6	75,9	81,1	68,4
H-P-PPh <sub>3</sub>	65,2	53,4	81,6	69,8	74,4	62,6
Me-P-PPh <sub>3</sub>	67,7	55,6	85,7	73,5	78,2	66,1
Ph-P-PPh <sub>3</sub>	65,6	53,4	86,0	73,9	78,2	66,1
H-P-NHC	64,4	52,2	79,3	67,1	72,6	60,4
Me-P-NHC	66,6	54,4	83,1	71,0	75,6	63,5
Ph-P-NHC	65,7	53,5	84,7	72,6	77,7	65,5
H-P-C(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	62,2	51,2	73,2	62,2	66,8	55,8
Me-P-C(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	62,3	50,0	75,9	63,6	69,1	56,7

*Fortsetzung auf der nächsten Seite*

Molekül	BP86		MP2		SCS-MP2	
	$D_e$	$\Delta G$	$D_e$	$\Delta G$	$D_e$	$\Delta G$
Ph-P-C(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	61,3	48,9	77,1	64,7	70,2	57,8
H-As-PMe <sub>3</sub>	65,4	53,5	79,5	67,6	72,9	61,1
Me-As-PMe <sub>3</sub>	68,6	56,5	83,9	71,8	77,1	65,0
Ph-As-PMe <sub>3</sub>	66,6	52,3	87,6	73,2	80,5	66,1
H-As-PPh <sub>3</sub>	63,2	51,8	80,0	68,6	73,2	61,8
Me-As-PPh <sub>3</sub>	65,6	54,1	83,4	71,9	76,5	64,9
Ph-As-PPh <sub>3</sub>	65,0	52,8	85,9	73,7	78,3	66,2
H-As-NHC	62,7	50,8	78,6	66,7	72,3	60,4
Me-As-NHC	63,8	50,7	82,5	69,4	75,8	62,7
Ph-As-NHC	62,6	49,6	83,8	70,8	77,3	64,4
H-As-C(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	59,0	46,9	73,6	61,5	67,7	55,6
Me-As-C(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	58,8	45,2	75,9	62,2	69,8	56,1
Ph-As-C(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	57,3	43,7	76,7	63,1	70,6	57,0
H-Sb-PMe <sub>3</sub>	65,4	53,7	77,9	66,2	71,6	59,9
Me-Sb-PMe <sub>3</sub>	68,6	56,8	82,1	70,4	75,5	63,8
Ph-Sb-PMe <sub>3</sub>	65,7	52,6	82,9	69,7	76,0	62,8
H-Sb-PPh <sub>3</sub>	63,9	52,4	78,4	66,9	72,0	60,5
Me-Sb-PPh <sub>3</sub>	66,7	55,7	83,3	72,4	76,7	65,7
Ph-Sb-PPh <sub>3</sub>	65,9	54,4	82,2	70,7	75,5	64,0
H-Sb-NHC	63,3	51,5	77,3	65,5	71,4	59,6
Me-Sb-NHC	65,4	52,7	82,3	69,5	76,2	63,4
Ph-Sb-NHC	65,0	53,2	81,0	69,3	75,0	63,3
H-Sb-C(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	60,1	48,2	74,1	62,2	68,8	56,9
Me-Sb-C(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	60,4	46,9	76,6	63,2	71,3	57,8
Ph-Sb-C(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	59,2	45,8	76,9	63,5	71,6	58,2
H-Bi-PMe <sub>3</sub>	63,7	52,1	75,2	63,6	69,1	57,5
Me-Bi-PMe <sub>3</sub>	66,7	55,1	79,1	67,4	72,6	61,0
Ph-Bi-PMe <sub>3</sub>	63,8	50,9	79,6	66,7	72,9	60,0
H-Bi-PPh <sub>3</sub>	62,0	50,9	75,1	64,0	69,0	57,9
Me-Bi-PPh <sub>3</sub>	64,8	53,9	80,2	69,2	73,7	62,8
Ph-Bi-PPh <sub>3</sub>	64,1	52,5	79,3	67,8	72,7	61,2
H-Bi-NHC	62,0	50,1	74,8	63,0	69,2	57,3
Me-Bi-NHC	64,1	51,4	79,6	66,9	73,7	61,0
Ph-Bi-NHC	62,2	49,5	79,2	66,5	73,2	60,5

*Fortsetzung auf der nächsten Seite*

Molekül	BP86		MP2		SCS-MP2	
	$D_e$	$\Delta G$	$D_e$	$\Delta G$	$D_e$	$\Delta G$
H-Bi-C(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	59,2	47,4	73,0	61,2	67,9	56,2
Me-Bi-C(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	59,6	46,2	75,4	62,0	70,4	57,0
Ph-Bi-C(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	58,4	45,2	75,6	62,4	70,5	57,3

Tabelle 5.54: Dissoziationsenergien ( $D_e$ ) und freie Reaktionsenthalpien ( $\Delta G$ ) der AuCl-Komplexe der R-E←L-Moleküle: M-(AuCl)<sub>2</sub> → M-AuCl + AuCl für Einzelpunktrechnungen auf unterschiedlichen theoretischen Niveaus: BP86/TZVPP, MP2/TZVPP und SCS-MP2/TZVPP. Die Geometrien wurden auf BP86/SVP-Niveau optimiert. Alle Energien sind in kcal/mol angegeben.

Molekül	BP86		MP2		SCS-MP2	
	$D_e$	$\Delta G$	$D_e$	$\Delta G$	$D_e$	$\Delta G$
H-N-PMe <sub>3</sub>	39,5	27,2	55,0	42,7	49,0	36,7
Me-N-PMe <sub>3</sub>	39,1	26,6	57,5	45,0	50,7	38,2
Ph-N-PMe <sub>3</sub>	32,3	20,2	52,7	40,6	45,3	33,2
H-N-PPh <sub>3</sub>	38,1	26,0	57,5	45,4	50,7	38,6
Me-N-PPh <sub>3</sub>	36,3	23,6	58,5	45,8	50,7	38,0
Ph-N-PPh <sub>3</sub>	31,8	19,7	56,3	44,3	47,9	35,8
H-N-NHC	35,7	23,5	51,9	39,7	45,6	33,4
Me-N-NHC	32,7	20,3	51,5	39,1	43,9	31,5
Ph-N-NHC	29,5	17,7	50,6	38,8	43,3	31,5
H-N-C(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	29,0	16,3	45,6	32,9	39,2	26,5
Me-N-C(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	26,5	15,1	42,5	31,0	35,2	23,8
Ph-N-C(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	25,8	14,3	44,3	32,8	37,0	25,4
H-P-PMe <sub>3</sub>	57,2	45,3	72,3	60,3	64,9	53,0
Me-P-PMe <sub>3</sub>	61,4	49,2	78,3	66,1	70,5	58,3
Ph-P-PMe <sub>3</sub>	60,8	48,8	78,6	66,6	70,7	58,7
H-P-PPh <sub>3</sub>	57,7	45,6	75,2	63,1	67,6	55,5
Me-P-PPh <sub>3</sub>	60,8	48,8	80,8	68,7	72,7	60,6
Ph-P-PPh <sub>3</sub>	60,9	48,6	81,9	69,6	73,5	61,2
H-P-NHC	58,5	46,2	75,6	63,3	68,1	55,8
Me-P-NHC	62,6	50,3	82,2	69,8	74,4	62,1
Ph-P-NHC	58,8	46,8	77,6	65,6	69,6	57,6
H-P-C(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	54,1	40,6	72,2	58,8	65,1	51,6

*Fortsetzung auf der nächsten Seite*

Molekül	BP86		MP2		SCS-MP2	
	$D_e$	$\Delta G$	$D_e$	$\Delta G$	$D_e$	$\Delta G$
Me-P-C(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	55,9	43,5	74,0	61,5	66,4	53,9
Ph-P-C(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	54,3	42,0	73,8	61,5	65,9	53,7
H-As-PMe <sub>3</sub>	50,4	38,8	65,7	54,1	59,1	47,6
Me-As-PMe <sub>3</sub>	54,2	42,5	71,0	59,3	64,1	52,3
Ph-As-PMe <sub>3</sub>	54,0	42,2	71,5	59,7	64,4	52,7
H-As-PPh <sub>3</sub>	51,3	39,4	68,7	56,8	61,9	50,0
Me-As-PPh <sub>3</sub>	54,4	42,7	73,9	62,1	66,6	54,8
Ph-As-PPh <sub>3</sub>	54,2	42,4	73,0	61,2	65,8	54,0
H-As-NHC	51,7	39,8	68,6	56,7	62,1	50,1
Me-As-NHC	56,5	44,5	75,3	63,3	68,1	56,2
Ph-As-NHC	53,8	41,9	72,4	60,5	65,4	53,4
H-As-C(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	50,1	38,4	65,7	54,0	59,5	47,8
Me-As-C(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	51,4	39,5	68,9	57,0	62,3	50,3
Ph-As-C(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	50,7	38,8	68,8	56,9	61,9	50,0
H-Sb-PMe <sub>3</sub>	47,9	36,9	60,8	49,7	54,9	43,8
Me-Sb-PMe <sub>3</sub>	51,2	40,0	65,3	54,0	59,1	47,8
Ph-Sb-PMe <sub>3</sub>	51,2	40,0	65,7	54,5	59,4	48,1
H-Sb-PPh <sub>3</sub>	49,1	37,6	64,4	52,9	58,2	46,7
Me-Sb-PPh <sub>3</sub>	51,8	40,1	67,8	56,1	61,3	49,6
Ph-Sb-PPh <sub>3</sub>	52,0	40,5	68,7	57,2	61,9	50,4
H-Sb-NHC	49,0	38,4	63,2	52,6	57,3	46,7
Me-Sb-NHC	53,8	42,2	69,7	58,1	63,1	51,5
Ph-Sb-NHC	52,7	41,4	68,4	57,0	62,0	50,6
H-Sb-C(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	48,7	37,3	61,8	50,4	56,2	44,7
Me-Sb-C(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	51,1	39,5	66,0	54,4	59,9	48,3
Ph-Sb-C(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	50,8	39,2	66,3	54,7	60,1	48,5
H-Bi-PMe <sub>3</sub>	40,8	30,2	50,8	40,2	45,5	34,9
Me-Bi-PMe <sub>3</sub>	43,6	32,8	54,4	43,6	48,8	38,0
Ph-Bi-PMe <sub>3</sub>	43,6	32,8	55,1	44,3	49,4	38,6
H-Bi-PPh <sub>3</sub>	42,0	30,4	54,5	42,9	48,8	37,2
Me-Bi-PPh <sub>3</sub>	44,2	33,2	56,5	45,5	50,8	39,7
Ph-Bi-PPh <sub>3</sub>	44,4	33,2	58,0	46,7	51,8	40,6
H-Bi-NHC	41,6	30,9	52,6	41,9	47,4	36,8
Me-Bi-NHC	45,8	34,5	58,2	46,9	52,3	41,0

*Fortsetzung auf der nächsten Seite*

Molekül	BP86		MP2		SCS-MP2	
	$D_e$	$\Delta G$	$D_e$	$\Delta G$	$D_e$	$\Delta G$
Ph-Bi-NHC	44,5	33,7	56,7	45,9	51,2	40,4
H-Bi-C(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	41,7	30,4	51,5	40,1	46,4	35,1
Me-Bi-C(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	43,9	32,7	55,5	44,4	50,0	38,9
Ph-Bi-C(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	43,9	32,8	56,0	44,9	50,4	39,3

Die Bindungsdissoziationsenergien eines gebundenen AuCl-Moleküls liegen zwischen 58,3 kcal/mol für H-N-C(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> und 81,1 kcal/mol für Ph-P-PMe<sub>3</sub>. Damit sind diese Energien bei einigen Molekülen etwas kleiner als die der Carbodiphosphorane und Carbodicarbene; die Komplexstabilitäten reichen jedoch zumindest für einen Teil der Moleküle an die Stabilitäten der Komplexe mit Carbodiphosphoranen und Carbodicarbenen heran. Es handelt sich jedoch um stärkere Lewis-Basen verglichen mit dem Kohlensuboxid und -sulfid. Wie schon bei den BH<sub>3</sub>-Affinitäten sind die R-N-L-Moleküle die schwächsten Lewis-Basen und die Lewis-Basizität nimmt von E = P zu den schwereren Homologen leicht ab, da ebenso, wie zuvor erläutert, die unterschiedlichen  $\pi$ -Rückbindungsanteile und die chemische Verfügbarkeit der freien Elektronenpaare eine Rolle spielen.

Wie schon zuvor beeinflussen die Donor-Liganden die Lewis-Basizitäten mehr als die kovalent gebundenen Reste. Die Phosphan-Liganden führen dabei tendenziell zu den größeren ersten AuCl-Affinitäten.

Wichtiger für die Beurteilung der untersuchten Moleküle als potentielle Vier-Elektronen-Donoren sind aber die Affinitäten zu einem zweiten Molekül der Lewis-Säure AuCl. Diese bewegen sich im Bereich zwischen 35,2 kcal/mol für Me-N-C(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> und 74,4 kcal/mol für Me-P-NHC und werden ebenso wie die BH<sub>3</sub>-Affinitäten sowohl von den sterischen Ansprüchen der einzelnen Molekülteile als auch von der Stärke der  $\sigma$ -Donierung und  $\pi$ -Rückdonierung ab. Damit zeigen die Moleküle bezüglich der Lewis-Säure AuCl ein analoges Verhalten zu den Addukten mit BH<sub>3</sub>.

Schließlich sind auch die Strukturen der AuCl-Addukte, die in den Abbildungen 5.113 bis 5.117 gezeigt sind, von Interesse, um das Bild dieser Molekülklasse zu vervollständigen.

Da die Au-E-Bindungslängen der Di-Addukte identisch oder zumindest nahezu gleich sind und zudem verglichen mit den Au-E-Bindungen der Mono-Addukte eher kürzer als länger sind, kann vor allem vor dem Hintergrund der ähnlichen ersten und zweiten AuCl-Affinitäten davon ausgegangen werden, dass es sich bei allen Molekülen um Vier-Elektronen-Donoren handelt, wie es anhand der Bindungsanalysen, der Protonen- und BH<sub>3</sub>-Affinitäten zu erwarten war.

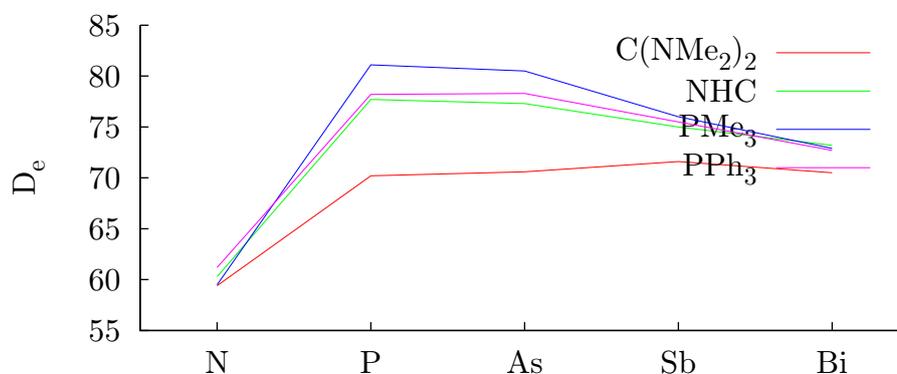


Abbildung 5.111: Dissoziationsenergien ( $D_e$ ) der AuCl-Komplexe der RE←L-Moleküle (E = N - Bi):  $M\text{-AuCl} \rightarrow M + \text{AuCl}$  auf SCS-MP2/TZVPP//BP86/SVP-Niveau. Alle Energien sind in kcal/mol angegeben.

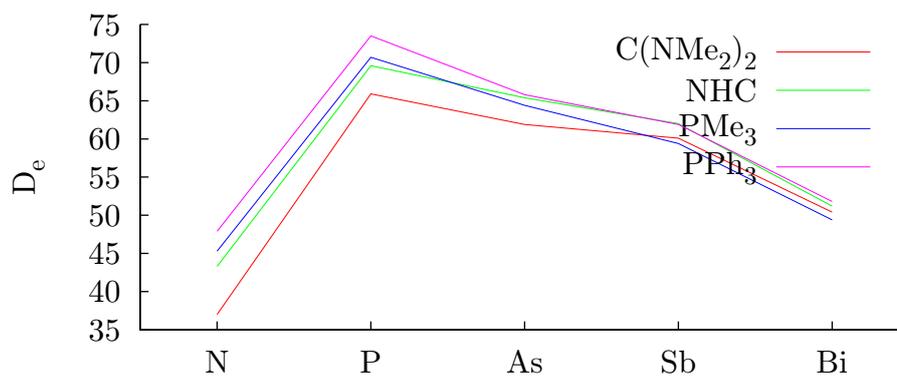


Abbildung 5.112: Dissoziationsenergien ( $D_e$ ) der Di-AuCl-Komplexe der RE←L-Moleküle (E = N - Bi):  $M\text{-(AuCl)}_2 \rightarrow M\text{-AuCl} + \text{AuCl}$  auf SCS-MP2/TZVPP//BP86/SVP-Niveau. Alle Energien sind in kcal/mol angegeben.

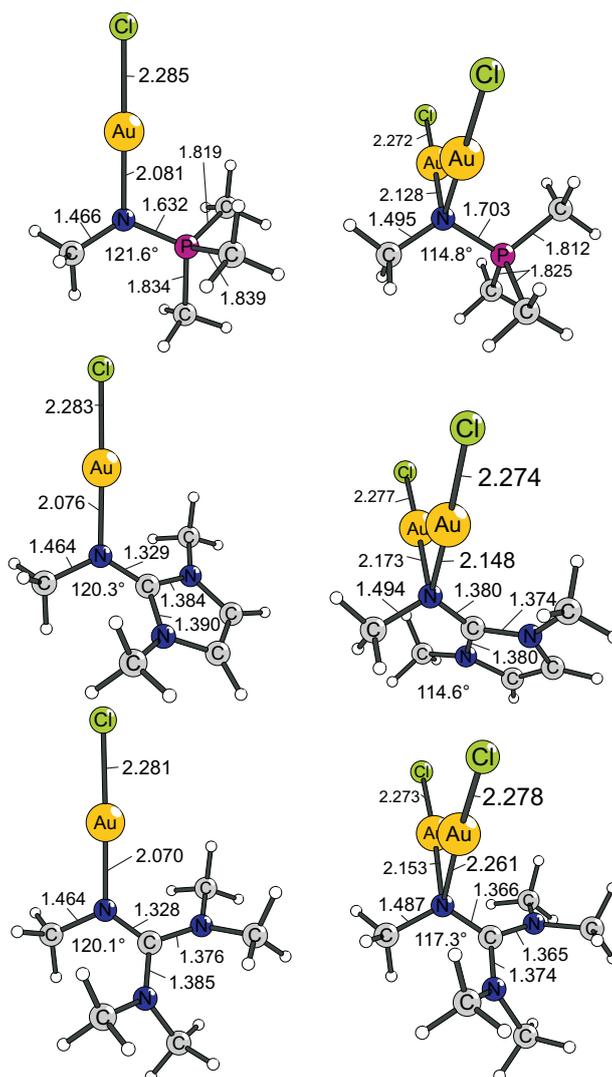


Abbildung 5.113: Strukturen der AuCl-Komplexe der R-N-Komplexe  $R-N \leftarrow L$  mit ausgewählten Strukturparametern: interatomare Abstände in Å, Winkel in  $^{\circ}$ .

Die Diskussion der AuCl-Addukte dieser Moleküle belegt zum Einen die Gemeinsamkeiten mit den zuvor untersuchten Molekülen, kann aber zum Anderen daher kurz gefasst werden, da kaum nennenswerte Unterschiede zu den anderen AuCl-Addukten und zu den  $H^+$ - und  $BH_3$ -Addukten dieser Moleküle auftreten.

So wird das erste AuCl-Molekül nur bei den leichten Homologen mit  $E = N$  in der R-E-D-Ebene gebunden, bei den schwereren Homologen steht die E-Au-Bindung nahezu senkrecht auf dieser Ebene. Die Di-AuCl-Addukte weisen erneut verzerrt tetraedrisch umgebene E-Atome auf. Die Strukturen der AuCl-Addukte sind damit analog zu denen der  $BH_3$ -Addukte und zu den AuCl- und  $BH_3$ -Addukten der Tetrelone und deren kationischen Analoga der Gruppe 15.

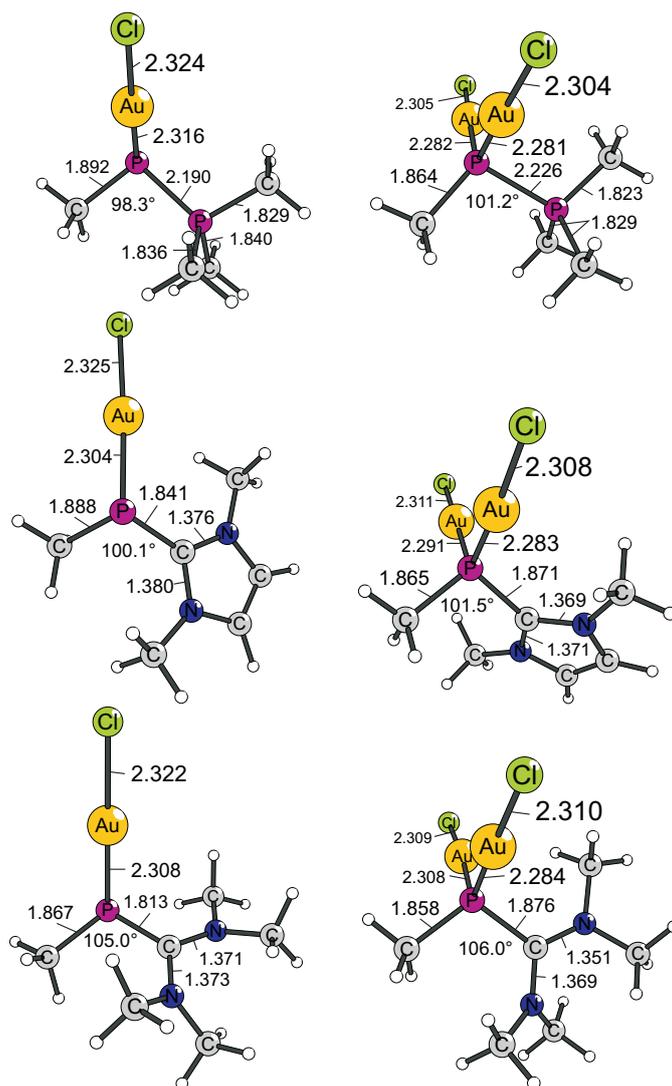


Abbildung 5.114: Strukturen der AuCl-Komplexe der R-P-Komplexe R-P←L mit ausgewählten Strukturparametern: interatomare Abstände in Å, Winkel in °.

Die Zunahme der Au-E-Au-Winkel von E = N zu E Bi sind auf die stärkere Absenkung der *s*-Orbitale der schwereren Homologen und der damit geringeren Beteiligung an der E-Au-Bindung zu erklären.

Zusammenfassend ausgedrückt stellen die R-E-L-Moleküle Analoga der Tetralone dar, da beide Molekülklassen Vier-Elektronen-Donoren sind. Verglichen mit den kationischen L-E<sup>+</sup>-L-Molekülen weisen die kovalent gebundenen und von einem Liganden stabilisierten Atome der Elemente der Gruppe 15 jedoch größere Basizitäten auf.

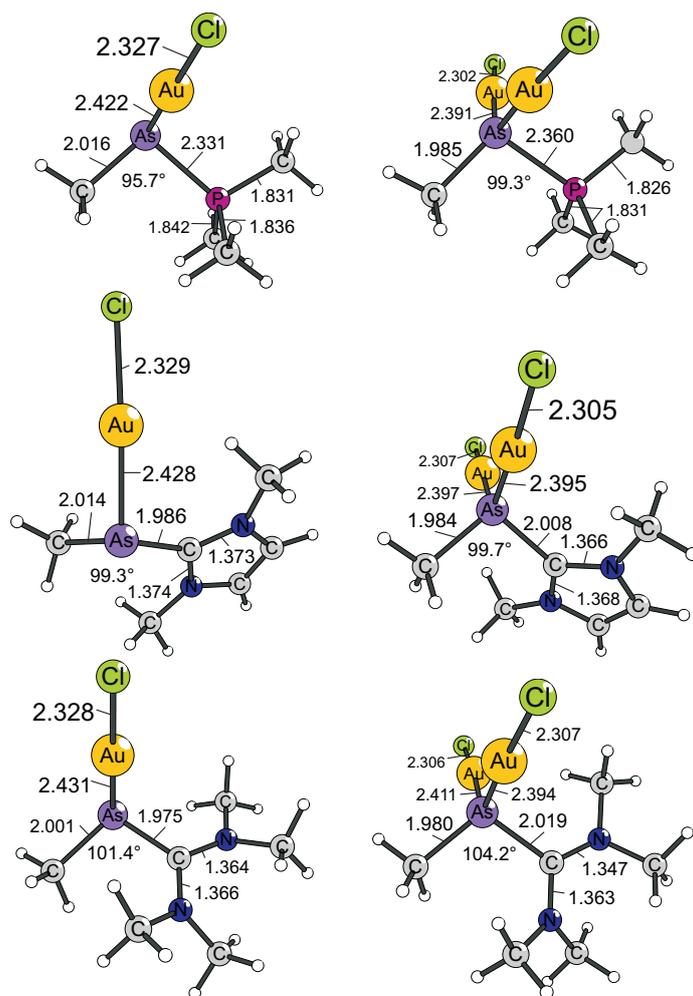


Abbildung 5.115: Strukturen der AuCl-Komplexe der R-As-Komplexe R-As←L mit ausgewählten Strukturparametern: interatomare Abstände in Å, Winkel in °.

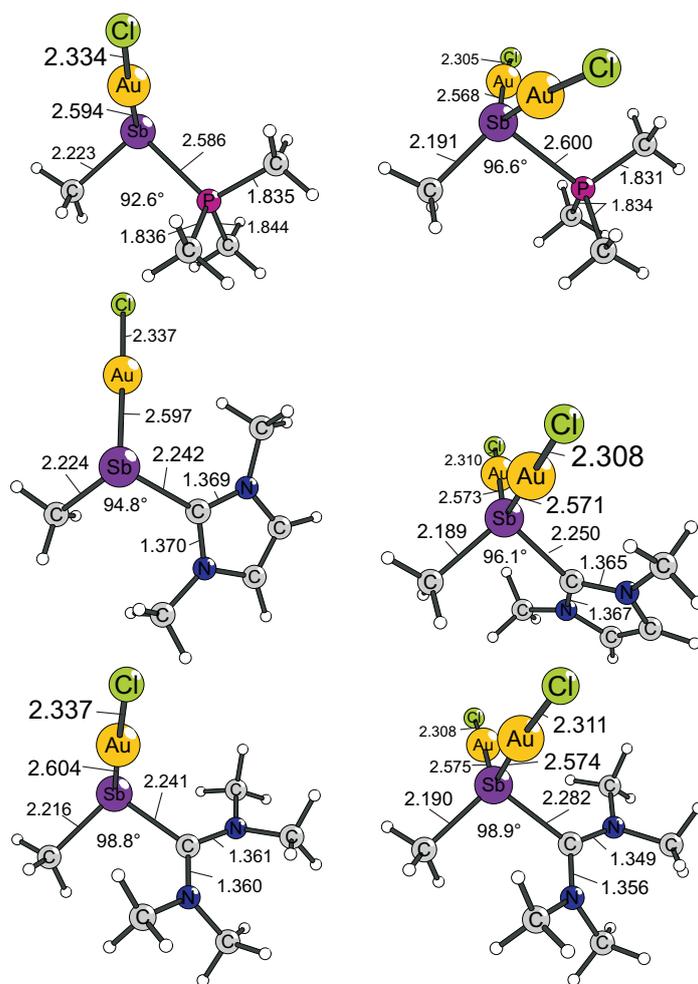


Abbildung 5.116: Strukturen der AuCl-Komplexe der R-Sb-Komplexe  $R-Sb \leftarrow L$  mit ausgewählten Strukturparametern: interatomare Abstände in Å, Winkel in °.

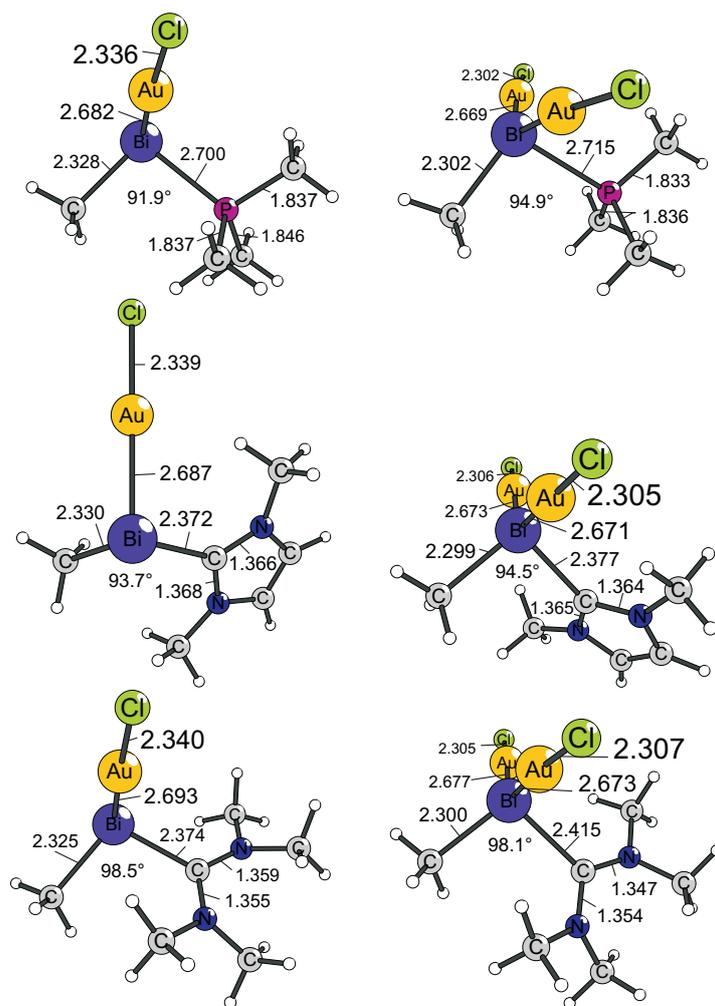


Abbildung 5.117: Strukturen der AuCl-Komplexe der R-Bi-Komplexe R-Bi←L mit ausgewählten Strukturparametern: interatomare Abstände in Å, Winkel in °.

## 5.5 Übergangsmetallkomplexe mit Carbenen und Carbonen

Für die bindungsanalytischen Untersuchungen an den NHC- und CDP-Komplexen der Übergangsmetalle der Gruppen 10 und 11 wurden aus Symmetriegründen nicht die experimentell verwendeten<sup>[171]</sup> Ph-3P-C-PPh<sub>3</sub>-Liganden sondern H<sub>3</sub>P-C-PH<sub>3</sub> als Liganden verwendet. Um einen Vergleich mit den NHC-Komplexen zu ermöglichen, wurden auch für diese Komplexe Energiedekompositionsanalysen angefertigt. Hier sei jedoch für eine genauere Diskussion dieser Komplexe auf die entsprechende Arbeit<sup>[171]</sup> verwiesen.

### Strukturen und relative Energien

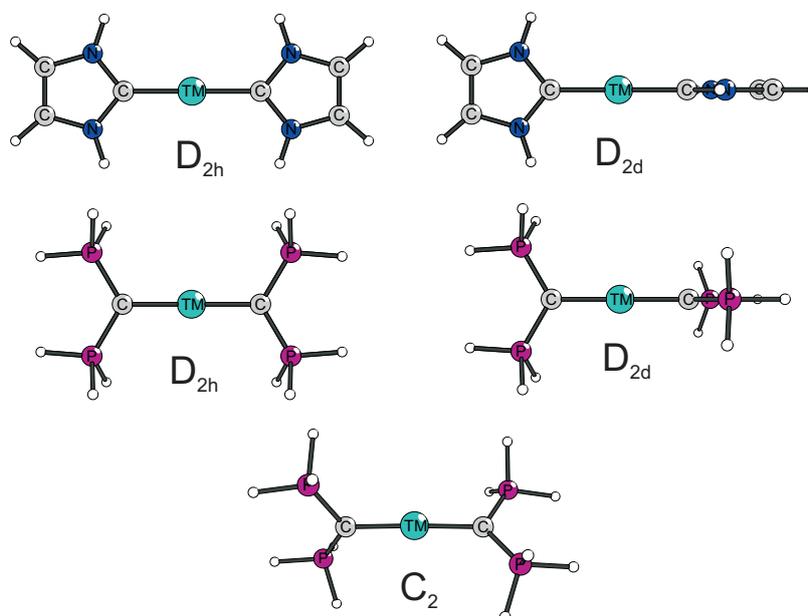


Abbildung 5.118: Schematische Darstellung der Strukturen der NHC-M-NHC- und CDP-M-CDP-Komplexe mit Zuordnung der Punktgruppe der jeweiligen Struktur

In der Tabelle 5.55 sind die auf BP86/TZVPP-Niveau berechneten Geometriedaten zusammengefasst. Der Vergleich mit den experimentell bestimmten Geometrien der synthetisierten Moleküle zeigt eine sehr gute Übereinstimmung der TM-C- und der C-P-Bindungslängen. Die Abweichungen der E-C-E-Winkel sind auf die Substitution der Phenyl-Gruppen durch H-Atome zurückzuführen. Eine Untersuchung der Auswirkungen der Substitution am P-Atom der Carbodiphosphorane ist in der Arbeit von Ralf Tonner<sup>[2]</sup> zu finden.

Tabelle 5.55: Geometrien (Abstände in Å, Winkel in °), Dissoziationsenergien  $D_e$  und relative Energien  $\Delta E$  (in kcal/mol) der CDP-M-CDP und NHC-C-NHC-Komplexe auf BP86/TZVPP-Niveau. Die Dissoziationsenergie bezieht sich jeweils auf die Reaktion  $L-M-L \rightarrow 2 L + M^q$ . Dabei liegt das M-Ion im  $d^{10}$ -Zustand vor. In Klammern ist die Anzahl der imaginären Moden angegeben.

Molekül		$d(C-M)$	$d(C-E)$	$\alpha(E-C-E)$	$D_e$	$\Delta E$
NHC-Cu <sup>+</sup> -NHC	$D_{2h}$	1,909	1,363	102,6	183,1	0,6 (1)
	$D_{2d}$	1,908	1,363	102,6	183,7	0,0 (0)
NHC-Ag <sup>+</sup> -NHC	$D_{2h}$	2,077	1,360	102,8	157,7	0,4 (1)
	$D_{2d}$	2,077	1,360	102,8	158,2	0,0 (0)
NHC-Au <sup>+</sup> -NHC	$D_{2h}$	2,03	1,359	103,2	216,9	0,4 (1)
	$D_{2d}$	2,031	1,359	103,3	217,3	0,0 (0)
NHC-Zn <sup>2+</sup> -NHC	$D_{2h}$	1,948	1,359	104,0	363,1	1,0 (1)
	$D_{2d}$	1,945	1,359	104,0	364,1	0,0 (0)
NHC-Cd <sup>2+</sup> -NHC	$D_{2h}$	2,121	1,358	104,1	320,5	0,7 (1)
	$D_{2d}$	2,119	1,358	104,1	321,2	0,0 (0)
NHC-Hg <sup>2+</sup> -NHC	$D_{2h}$	2,084	1,355	104,6	378,7	0,8 (1)
	$D_{2d}$	2,083	1,355	104,7	379,5	0,0 (0)
CDP-Cu <sup>+</sup> -CDP	$D_{2h}$	1,919	1,685	119,4	170,9	1,5 (3)
	$D_{2d}$	1,913	1,686	120,3	172,3	0,1 (2)
	$C_2$	1,913	1,688	120,0	172,4	0,0 (0)
CDP-Ag <sup>+</sup> -CDP	$D_{2h}$	2,102	1,682	119,7	145,5	1,1 (3)
	$D_{2d}$	2,096	1,682	120,4	146,6	0,0 (3)
	$C_2$	2,097	1,684	120,2	146,6	0,0 (0)
CDP-Au <sup>+</sup> -CDP	$D_{2h}$	2,066	1,687	120,4	199,7	1,7 (2)
	$D_{2d}$	2,061	1,688	121,4	201,4	0,0 (0)
CDP-Zn <sup>2+</sup> -CDP	$D_{2h}$	1,932	1,718	117,1	374,1	3,0 (3)
	$D_{2d}$	1,924	1,720	117,6	376,1	0,9 (2)
	$C_2$	1,919	1,724	117,6	377,0	0,0 (0)
CDP-Cd <sup>2+</sup> -CDP	$D_{2h}$	2,115	1,713	117,6	328,9	1,9 (3)
	$D_{2d}$	2,108	1,715	118,0	330,3	0,5 (2)
	$C_2$	2,105	1,718	117,4	330,8	0,0 (0)
CDP-Hg <sup>2+</sup> -CDP	$D_{2h}$	2,098	1,715	118,5	386,1	2,1 (3)
	$D_{2d}$	2,090	1,717	118,9	387,9	0,2 (2)
	$C_2$	2,088	1,720	118,5	388,2	0,0 (0)

Sowohl für die NHC- als auch für die Carbodiphosphoran-Liganden besteht eine nahezu freie Drehbarkeit der Liganden um die C-TM-C-Achse, da die einzelnen Konformere sich energetisch um maximal 3,0 kcal/mol unterscheiden, wie aus der Tabelle 5.55 zu entnehmen ist. Die  $D_{2d}$ -symmetrischen Strukturen sind für alle NHC-TM-NHC-Moleküle Minima, während die  $D_{2h}$ -symmetrischen stationären Punkte Übergangszustände darstellen, deren imaginäre Moden kleiner  $33 \text{ cm}^{-1}$  sind. Für die Carbodiphosphoran-Komplexe sind die Minima alle  $C_2$ -symmetrisch mit Ausnahme des Au<sup>+</sup>-Komplexes, dessen  $D_{2d}$ -

symmetrischer stationärer Punkt ein Minimum ist. Die Abweichungen der  $C_2$ - von den  $D_{2d}$ -symmetrischen stationären Punkten sind jedoch sehr gering, wie aus der Tabelle 5.55 zu entnehmen ist.

### Bindungsanalyse

Sowohl die NHC- als auch die CDP-Komplexe der Gruppe-12-Di-Kationen sind fast doppelt so stabil wie die jeweiligen Komplexe mit  $Cu^+$ ,  $Ag^+$  und  $Au^+$ . Innerhalb einer Gruppe sind die Komplexe der 3. Übergangsmetallperiode ausnahmslos am stabilsten, wohingegen die  $Ag^+$ - und  $Cd^{2+}$ -Ionen die schwächsten Bindungen zu den Liganden ausbilden. Die Diskussion der Bindungssituation soll im Folgenden anhand der  $D_{2h}$ -symmetrischen Komplexe erfolgen, da sich die unterschiedlichen Rotamere geometrisch und energetisch nur unwesentlich unterscheiden und eine Differenzierung von  $\sigma$ - und  $\pi$ -Wechselwirkungen im Rahmen der Energiedekompositionanalyse (EDA) lediglich für die  $D_{2h}$ -symmetrischen Isomere möglich ist.

Für die EDAs wurden die Komplexe jeweils in folgende Fragmente zerlegt: Ein Fragment ist dabei immer das TM-Kation mit  $d^{10}$ -Konfiguration. Das andere Fragment besteht für die NHC-Komplexe aus den beiden NHC-Liganden und für die CDP-Komplexe aus den beiden CDP-Liganden. Die schematische Aufspaltung der einzelnen Beiträge zur Orbitalwechselwirkung in den Anteilen der irreduziblen Darstellungen ist in der Abbildung 5.119 gezeigt.

Die intrinsischen Wechselwirkungsenergien der Komplexe der Metallionen der Gruppe 12 sind ausnahmslos größer als die entsprechenden  $\Delta E_{\text{int}}$ -Werte der Komplexe der Gruppe 11, da alle attraktiven Wechselwirkungen, die zu  $\Delta E_{\text{int}}$  beitragen, für die zweifach positiv geladenen größer sind und die Pauli-Repulsion kleiner ist. Hauptsächlich sind die stärkeren intrinsischen Wechselwirkungsenergien auf die Beiträge der Orbital-Wechselwirkungen zurückzuführen, deren Anteil von ca. 35% auf ca. 47% für die CDP-Komplexe und von ca. 30% auf ca. 40% bei den NHC-Komplexen ansteigt. Dabei liefern die Beiträge der  $\sigma$ -Donierung ( $a_g$  und  $b_{1u}$ ) absolut gesehen die größten Beiträge, relativ zu den anderen Wechselwirkungen nimmt der Anteil von  $\Delta E_{a_g}$  jedoch sogar ab.

Innerhalb einer Gruppe sind die Trends für die NHC- und die CDP-Komplexe sehr ähnlich. Die Dissoziationsenergien weisen einen V-förmigen Verlauf auf, dahingehend, dass die  $Ag^+$ - und die  $Cd^{2+}$ -Ionen die schwächsten Komplexe bilden. Auf Grund der sehr geringen Beeinflussung der Dissoziationsenergien von den Präparationsenergien, geben die intrinsischen Wechselwirkungsenergien den gleichen Trend, definitionsgemäß jedoch mit umgekehrtem Vorzeichen wieder. Dieser V-förmige Trend kehrt bei der Betrachtung der Orbitalwechselwirkung und dort bei allen relevanten Anteilen der irreduziblen Darstellungen wieder. Bei der Pauli-Abstoßung ist erst von der 2. zur 3. Übergangsmetallperiode

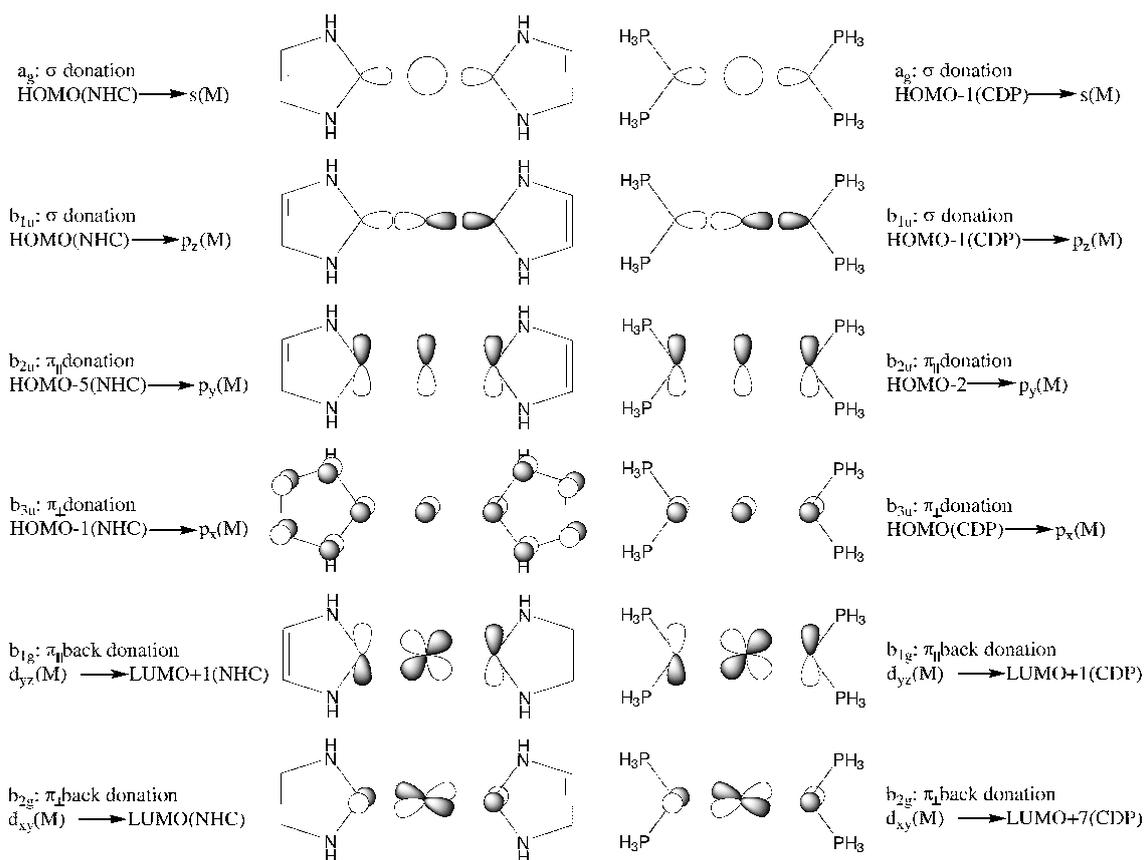


Abbildung 5.119: Schematische Darstellung der Beiträge der irreduziblen Darstellungen zur Orbitalwechselwirkung

ein Anstieg zu verzeichnen. Ebenso ist dort eine Abnahme der elektrostatischen Wechselwirkungen zu erkennen.

Neben diesen Gemeinsamkeiten zwischen den Komplexen mit NHC- und mit CDP-Liganden sind jedoch einige grundsätzliche Unterschiede zwischen NHC- und CDP-Liganden zu verzeichnen. Beide Liganden sind gute  $\sigma$ -Donoren. Bei den NHCs besteht jedoch die Möglichkeit der  $\pi$ -Rückdonierung, wohingegen CDPs potentielle 4-Elektronen-Donoren darstellen.

Die Präparationsenergien, also die Relaxation der Liganden, spielen auf Grund ihrer geringen Größe im Vergleich zu den intrinsischen Wechselwirkungsbeiträgen nur eine sehr untergeordnete Rolle. Die intrinsischen Wechselwirkungen zwischen Zentralion und Liganden sind für die Komplexe der Gruppe 11 Metalle mit NHC-Liganden stärker als die jeweiligen CDP-Komplexe. Hingegen werden von den Ionen der 12. Gruppe CDP-Liganden stärker gebunden als NHC-Liganden. Die Energiedekompositionsanalyse erlaubt es, die intrinsische Wechselwirkungsenergie der Fragmente in einen Beitrag der elektrostatischen Wechselwirkung, einen Beitrag der Pauli-Repulsion und einen Beitrag der Orbital-Wechselwirkungen aufzuspalten.

Tabelle 5.56: Energiedekompositionsanalyse der NHC-C-NHC-Komplexe auf BP86/TZ2P-Niveau. Alle Energien sind in kcal/mol angegeben.

	Cu <sup>+</sup>	Ag <sup>+</sup>	Au <sup>+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	Hg <sup>2+</sup>
$\Delta E_{\text{int}}$	-199,87	-161,39	-223,5	-382,42	-325,4	-385,58
$\Delta E_{\text{Pauli}}$	209,61	228,8	349,31	172,67	193,49	282,18
$\Delta E_{\text{elstat.}}$	-279,75	-276,23	-388,56	-324,74	-317,88	-399,29
	68,3%	70,8%	67,8%	58,5%	61,3%	59,8%
$\Delta E_{\text{Orb,}}$	-129,73	-113,96	-184,26	-230,35	-201,02	-268,47
	31,7%	29,2%	32,2%	41,5%	38,7%	40,2%
$\Delta E(a_g)$ $\sigma(+)$ -Donierung	-70,3	-67,4	-122,3	-99,54	-95	-151,35
	54,2%	59,1%	66,4%	43,2%	47,3%	56,4%
$\Delta E(b_{1u})$ $\sigma(-)$ -Donierung	-19,93	-15,85	-19,95	-49,05	-38,36	-41,64
	15,4%	13,9%	10,8%	21,3%	19,1%	15,5%
$\Delta E(b_{2u})$ $\pi_{\parallel}$ -Donierung	-3,08	-2,64	-3,53	-9,24	-7,7	-8,8
	2,4%	2,3%	1,9%	4,0%	3,8%	3,3%
$\Delta E(b_{3u})$ $\pi_{\perp}$ -Donierung	-10,13	-8,26	-10,96	-33,57	-26,57	-29,93
	7,8%	7,3%	6,0%	14,6%	13,2%	11,2%
$\Delta E(a_u)$ $\delta$ -Bindung	-0,84	-0,82	-0,88	-2,9	-2,67	-2,8
	0,7%	0,7%	0,5%	1,3%	1,3%	1,0%
$\Delta E(b_{1g})$ $\pi_{\parallel}$ -Rückdonierung	-8,26	-6,63	-9,33	-9,87	-8,55	-10,18
	6,4%	5,8%	5,1%	4,3%	4,3%	3,8%
$\Delta E(b_{2g})$ $\pi_{\perp}$ -Rückdonierung	-16,22	-11	-15,58	-22,67	-18,9	-20,11
	12,5%	9,7%	8,5%	9,8%	9,4%	7,5%
$\Delta E(b_{3g})$ $\delta$ -Bindung	-0,97	-1,37	-1,74	-3,51	-3,28	-3,67
	0,8%	1,2%	0,9%	1,5%	1,6%	1,4%
$\Delta E_{\text{Präp,}}$	8,78	6,92	7,97	11,34	9,39	10,59
$\Delta E = -D_e$	191,09	154,47	215,53	371,08	316,01	374,99

Die Tatsache, dass die intrinsischen Wechselwirkungen zwischen der Cu<sup>+</sup>, Ag<sup>+</sup> und Au<sup>+</sup>-Ionen und den CDP-Liganden kleiner ist als mit den NHC-Liganden, liegt in den kleineren elektrostatischen Wechselwirkung begründet. Für die Ionen Zn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> und Hg<sup>2+</sup> sind die Bindungen zu den CDP-Liganden jedoch stärker als zu den NHC-Liganden, da die Bildung der CDP-Komplexe mit einer geringeren Pauli-Repulsion und zudem einer größeren Orbital-Wechselwirkung verbunden sind. Es ist also nicht so, dass die unterschiedlichen intrinsischen Wechselwirkungsenergien auf unterschiedlichen Trends beruhen, lediglich deren Größenordnungen ändern sich und damit entsteht das unterschiedliche Verhalten gegenüber den Liganden mit Hinblick auf die intrinsischen Wechselwirkungsenergien. Dabei sind vor allem die Unterschiede in Differenzen zwischen den  $\Delta E_{\text{Orb.}}$ -Werten zu nennen. Die Zunahme dieser Wechselwirkungen von den NHC- zu den CDP-Komplexen ist für die Komplexe der Gruppe 12 deutlich größer als für die anderen Komplexe.

Die Unterschiede zwischen NHCs- und CDPs als Liganden bestehen, wie schon erwähnt,

Tabelle 5.57: Energiedekompositionsanalyse der CDP-C-CDP-Komplexe auf BP86/TZ2P-Niveau. Alle Energien sind in kcal/mol angegeben.

	Cu <sup>+</sup>	Ag <sup>+</sup>	Au <sup>+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	Hg <sup>2+</sup>
$\Delta E_{\text{int}}$	-191,95	-153,91	-211,98	-406,38	-345,47	-405,33
$\Delta E_{\text{Pauli}}$	183,83	192,27	288,51	163,05	178,85	248,51
$\Delta E_{\text{elstat.}}$	-235,23	-227,77	-315,84	-288,65	-283,43	-346,79
	62,6%	65,8%	63,1%	50,7%	54,1%	53,0%
$\Delta E_{\text{Orb,}}$	-140,55	-118,41	-184,65	-280,78	-240,89	-307,04
	37,4%	34,2%	36,9%	49,3%	45,9%	47,0%
$\Delta E(a_g)$ $\sigma(+)$ -Donierung	-79,49	-71,09	-124,58	-125,9	-117,73	-175,92
	56,6%	60,0%	67,5%	44,8%	48,9%	57,3%
$\Delta E(b_{1u})$ $\sigma(-)$ -Donierung	-27,48	-21,23	-26,1	-70,77	-54,97	-58,62
	19,6%	17,9%	14,1%	25,2%	22,8%	19,1%
$\Delta E(b_{2u})$ $\pi_{\parallel}$	-4,74	-3,94	-5,01	-14,87	-12,1	-13,26
	3,4%	3,3%	2,7%	5,3%	5,0%	4,3%
$\Delta E(b_{3u})$ $\pi_{\perp}$ -Donierung	-9,72	-7,71	-9,92	-32,82	-25,7	-27,69
	6,9%	6,5%	5,4%	11,7%	10,7%	9,0%
$\Delta E(a_u)$ $\delta$ -Bindung	-0,48	-0,43	-0,46	-1,75	-1,55	-1,58
	0,3%	0,4%	0,3%	0,6%	0,6%	0,5%
$\Delta E(b_{1g})$ $\pi_{\parallel}$ -Rückdonierung	-8,68	-6,44	-8,62	-12,6	-10,72	-11,48
	6,2%	5,4%	4,7%	4,5%	4,5%	3,7%
$\Delta E(b_{2g})$ $\pi_{\perp}$ -Rückdonierung	-8,89	-6,39	-8,3	-19,62	-15,92	-15,95
	6,3%	5,4%	4,5%	7,0%	6,6%	5,2%
$\Delta E(b_{3g})$ $\delta$ -Bindung	-1,07	-1,18	-1,66	-2,46	-2,21	-2,54
	0,8%	1,0%	0,9%	0,9%	0,9%	0,8%
$\Delta E_{\text{Präp,}}$	13,2	11,02	13,1	22,71	19,99	21,87
$\Delta E = -D_e$	178,75	142,89	198,88	383,67	325,48	383,46

vor allem im Hinblick auf ihre  $\pi$ -Akzeptor bzw.  $\pi$ -Donor-Eigenschaften. Eine Aufspaltung der Wechselwirkungen in den unterschiedlichen, irreduziblen Darstellungen zeigt die Anteile der unterschiedlichen Wechselwirkungen in den Komplexen, wie in der Abbildung 5.119 gezeigt. Die  $\sigma$ -Donierung in das leere  $s$ - und das entsprechende leere  $p$ -Orbital erfolgt in den irreduziblen Darstellungen  $a_g$  und  $b_{1u}$ . Vergleicht man diese Werte, so stellt man fest, dass es sich hierbei jeweils um die beiden größten Beiträge zur gesamten Orbital-Wechselwirkung handelt, wobei die  $\sigma$ -Donierung der CDP-Liganden stärker ist.

Neben der  $\sigma$ -Donierung spielen noch die  $\pi$ -in-plane ( $b_{2u}$ ) und die  $\pi$ -out-of-plane-Donierung ( $b_{3u}$ ) in die beiden anderen leeren  $p$ -Orbitale besonders für die Gruppe-12-Komplexe eine Rolle. Die  $\pi$ -in-plane-Donierung in den CDP-Komplexen ist geringfügig stärker als in den NHC-Komplexen, liefert jedoch absolut gesehen nur einen kleinen Beitrag zur Stabilität der Komplexe. Die Beiträge der  $\pi$ -out-of-plane-Donierung unterscheiden sich kaum für die unterschiedlichen Liganden; die Wechselwirkungsenergien der NHC-Komplexe sind

nur marginal größer. Die Wechselwirkungen mit  $b_{1g}$ -Symmetrie geben den Anteil der  $\pi$ -in-plane-Rückdonierung an, deren Bedeutung zwischen den beiden zuvor beschriebenen liegt. Eine genauere Betrachtung der Orbitale dieser irreduziblen Darstellung zeigt, dass es sich hier fast ausschließlich um Orbitalrelaxationen handelt, die nur sehr geringfügig aus einer möglichen  $\pi$ -in-plane-Rückdonierung resultieren.

Für den Vergleich von CDPs und NHCs als Liganden sind aber die Wechselwirkungen  $\Delta E_{b_{3u}}$  von besonderer Bedeutung, da diese die Beiträge der  $\pi$ -Donierung enthalten. Die  $\pi$ -Rückdonierung in den NHC-Komplexen hat einen Anteil zwischen 7,5% und 12,5%. Eine  $\pi$ -Rückdonierung in den CDP-Komplexen müsste  $b_{2g}$ -symmetrisch sein. Betragsmäßig sind diese Beiträge für die CDP-Komplexe zum Einen kleiner und zum Anderen würde die Rückdonierung in das LUMO+7 erfolgen, das auf Grund seiner energetischen Lage kaum eine Wechselwirkung mit dem  $d$ -Orbital des Zentralions eingehen kann.

Für die CDP-Komplexe ist die  $\pi$ -Donierung ( $b_{3u}$ -Symmetrie) von viel größerer Bedeutung, da sie eine mögliche  $\pi$ -Donierung der CDP-Liganden in ein leeres  $p$ -Orbital des Zentralions enthält. Diese Wechselwirkung ist sogar bei den NHC-Komplexen etwas größer. Dies ist insofern zu begründen, dass die  $\pi$ -Donierung zum einen für die  $d^{10}$ -Ionen keine so ausgeprägte Rolle spielt und zum anderen muss bedacht werden, dass auch die NHC-Liganden über  $\pi$ -Elektronendichte verfügen (HOMO-1).

Die verbleibenden Beiträge zur Orbital-Wechselwirkung  $b_{3g}$  und  $a_u$  sind auf Grund ihrer geringen Größe vernachlässigbar.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die  $\sigma$ -Donoreigenschaften der Liganden in beiden Fällen im Vordergrund stehen. Da es sich bei beiden Liganden um gute  $\sigma$ -Donoren handelt, hängt es von dem komplexierten Ion ab, welcher Komplex der stabilere ist. Eine detailliertere Bindungsanalyse zeigt, dass zwischen den beiden Liganden jedoch Unterschiede im Bezug auf  $\pi$ -Bindungen zwischen Metallion und Ligand bestehen. Die NHC-Liganden zeichnen sich als  $\pi$ -Akzeptoren aus, während die CDPs  $\pi$ -Donoren darstellen, wenn auch die  $\pi$ -Donierung für die Komplexe mit  $d^{10}$ -Ionen nur eine sehr untergeordnete Rolle spielt.



## 6 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde die Möglichkeit der Ausweitung des Bindungsmodells der Carbone als donorstabilisierte, divalente Kohlenstoff(0)-Verbindungen auf andere Moleküle als Carbodiphosphorane und Carbodicarbene untersucht. Eine Abgrenzung dieser Molekülklasse von den Carbenen und Allenen erfolgte exemplarisch.

Da es sich bei den Carbodiphosphoranen und Carbodicarbenen um Moleküle der Form  $L \rightarrow C \leftarrow L$  handelt, deren Fragmente L die  $\sigma$ -Donor-Liganden  $PR_3$  und NHC sind, liegt es nahe, nach anderen möglichen Liganden zur Stabilisierung der Kohlenstoff-Atome zu suchen. Dazu wurden, da auch das Kohlenstoffsuboxid sich als verstecktes Carbon erwiesen hatte<sup>[2]</sup>, CS und  $N_2$  als Liganden untersucht. Im Gegensatz zum Kohlenstoffsuboxid und Kohlenstoffdisulfid, die linear sind, ist das Bisdiazomethan gewinkelt. Verglichen mit dem Kohlenstoffsuboxid weisen Didiazomethan und Kohlenstoffdisulfid höhere zweite Protonenaffinitäten und vergleichbare Affinitäten zu den Lewis-Säuren  $BH_3$  und AuCl auf, so dass sie als Carbone bezeichnet werden sollten, auch wenn das Kohlenstoffdisulfid aufgrund seiner Struktur und seiner elektronischen Struktur besser als verstecktes Carbon zu bezeichnen ist.

Desweiteren konnten auch die Carbodiamine als Carbone eingestuft werden, da sie hohe zweite Protonenaffinitäten aufweisen und zwei  $BH_3$ - oder zwei AuCl-Moleküle sogar noch stärker binden als die Carbodiphosphorane, wenngleich auch deren Stabilität bezüglich des Zerfalls in zwei Amine und ein Kohlenstoff-Atom deutlich geringer ist im Vergleich zu den Carbodiphosphoranen. Außerdem wurde die [1,2]-Umlagerung des Carbodiamins  $H_3N-C-NH_3$  zum Methandiamin und die entsprechende Umlagerung des Carbodiphosphorans zum Bisphosphinomethylen untersucht, die sowohl kinetisch als auch thermodynamisch die experimentelle Existenz der Carbodiphosphorane und die Nichtexistenz der Carbodiamine beispielhaft erklärt.

Außerdem konnte anhand von bindungsanalytischen Untersuchungen und der Berechnung von Protonenaffinitäten belegt werden, dass Kohlenstoff-Atome auch durch zwei Sulfane, zwei Sulfinone oder ein Sulfan und ein Phosphan stabilisiert werden können.

Schließlich stellen auch die Carbodiylyde  $CpE-C-ECp$ ,  $Cp^*E-C-ECp^*$  und  $(H_3P)_3E-C-E(PH_3)_3$  mit  $E = B - Bi$  Carbone dar, wie die Bindungsanalysen und Protonenaffinitäten beweisen. Bei den entsprechenden Bor-Verbindungen sollte jedoch aufgrund der Linearität

der B-C-B-Einheit die Bezeichnung als verstecktes Carbon bevorzugt werden. Schließlich sollte bei den Molekülen  $(\text{H}_3\text{P})_3\text{E}-\text{C}-\text{E}(\text{PH}_3)_3$  die mögliche Dissoziation von  $\text{PH}_3$ -Gruppen berücksichtigt werden, da für  $\text{E} = \text{B}$  nur für das zweifach protonierte Molekül ein stationärer Punkt aufgefunden werden konnte.

Neben den Carbonen können auch die schwereren Tetrel-Atome E von zwei  $\sigma$ -Donor-Liganden stabilisiert werden, wie zuvor anhand der Tetreldiphosphorane<sup>[26]</sup> und der Tetreldicarbene<sup>[27,28]</sup> gezeigt werden konnte. Basierend auf den Kohn-Sham-Orbitalen, den NBO-Analysen und den ersten und zweiten Protonenaffinitäten konnte das Bindungsmodell der Tetrellone  $\text{L} \rightarrow \text{E} \leftarrow \text{L}$  für die Tetreldisulfane und die Tetreldisulfimine sowie die Tetreldiylide  $\text{Cp}^*\text{E}'-\text{E}-\text{E}'\text{Cp}^*$  mit  $\text{E}' = \text{B} - \text{Bi}$  verifiziert werden.

Schließlich wurden auch die Analoga der Gruppe-15-Elemente untersucht. Dabei können zum Einen die  $\text{E}^+$ -Kationen der Elemente  $\text{E} = \text{N} - \text{Bi}$  von zwei  $\sigma$ -Donor-Liganden stabilisiert werden und zum Anderen kann ein Rest R wie zum Beispiel H, Me oder Ph kovalent an ein Atom der Gruppe 15 gebunden werden und dieses Fragment von einem  $\sigma$ -Donor-Liganden stabilisiert werden.

Dabei führt die erste Möglichkeit zu kationischen E(I)-Komplexen, die anhand der Bindungsanalysen als Carbon-Analoga klassifiziert werden konnten. Bedingt durch die positive Ladung dieser Moleküle sind diese Moleküle jedoch deutlich weniger starke zweifache Brønsted-Basen und die Lewis-Base auf die die Lewis-Basizität Bezug nimmt, bestimmt stark die Stabilität der so entstandenen Di-Addukte. Somit zeigt sich an diesen Molekülen, dass eine Analogie in deren Bindungssituation zwar zu Gemeinsamkeiten zwischen unterschiedlichen Molekülen führt, deren Reaktivitäten sich aber über einen großen Bereich erstrecken können.

Um schließlich auch neutral geladene Moleküle mit zwei freien Elektronenpaaren an Pentel-Atomen untersuchen zu können, wurden die Moleküle  $\text{RE} \leftarrow \text{L}$  untersucht, deren E-Atome ( $\text{E} = \text{N} - \text{Bi}$ ) kovalent an einen Rest R gebunden sind und zudem durch einen  $\sigma$ -Donor-Liganden L stabilisiert wird.

Bedingt durch die positive Ladung der donorstabilisierten  $\text{E}^+$ -Atome sind diese Moleküle deutlich schwächere Brønsted-Basen als die Carbone. Die positive Ladung wirkt sich auf die  $\text{BH}_3$ -Addukte aus, die deutlich weniger stabil sind als die der Carbone. Lediglich die  $\text{AuCl}$ -Addukte zeigen deutlich die Eigenschaft dieser Moleküle aufgrund der beiden freien Elektronenpaare als Vier-Elektronen-Donoren wirken zu können.

Wird stattdessen das Atom des Gruppe-15-Elements kovalent an einen Rest R gebunden und von einem  $\sigma$ -Donor-Liganden stabilisiert, so nehmen die Basizitäten verglichen mit den kationischen Analoga der Gruppe 15 zu. Der Einfluss der kovalent gebundenen

---

Gruppen ist dabei hauptsächlich auf deren unterschiedlichen sterischen Anspruch zurückzuführen.

Insgesamt betrachtet zeigen die Moleküle viele Gemeinsamkeiten aber auch eine große Bandbreite an Reaktivitäten. So handelt es sich bei manchen Molekülen wie dem Kohlen-sulfid und dem Carbodiylid  $\text{Cp}^*\text{B-C-BCp}^*$ , die eine lineare Struktur haben, um „versteckte“ Carbone, die sich jedoch als gute doppelte Basen auszeichnen. Andere Moleküle wie die donorstabilisierten Kationen der Gruppe 15 sind sehr viel schwächere zweifache Brønsted-Basen, zeichnen sich aber durch ihre elektronische Struktur und ihre Affinität zu zwei  $\text{AuCl}$ -Molekülen als Carbon-Analoga aus.

Im Allgemeinen werden die Reaktivitäten durch das Element E, die Donor- und Akzeptor-Fähigkeiten der Liganden und die sterischen Ansprüche von Liganden und kovalenten Gruppen sowie die Ladung der Moleküle beeinflusst.

Die unterschiedlichen, donorstabilisierten Atome und Atomionen zeigen, dass sich eine analoge Bindungssituation trotzdem zu relativ großen Unterschieden in den Eigenschaften dieser Moleküle äußern kann. Gleichzeitig zeigte sich, dass eine Einordnung von Molekülen in ein bestimmtes Bindungsmodell einerseits sehr sinnvoll ist, da so Reaktivitäten verständlich werden, aber andererseits die Chemie nicht mit einem Bild in Schwarz und Weiß zu zeichnen ist.



## 7 Ausblick

Nachdem in dieser Arbeit das Konzept der Beschreibung der Bindungssituation der Carbodiphosphorane als donor-stabilisierte Kohlenstoff(0)-Verbindungen auf eine Vielzahl anderer Moleküle ausgedehnt werden konnte, stellt sich die Frage nach weiteren Möglichkeiten der Stabilisierung von Atomen und deren Ionen durch  $\sigma$ -Donor-Liganden.

Zum einen könnten weitere Liganden zum Einsatz kommen, die zu speziellen Eigenschaften der Carbone führen könnten. Dabei sind die schon bekannten Carbone zu erwähnen, die pinzettenartige Liganden darstellen.<sup>[263]</sup> Außer diesen speziellen Carbonen könnten auch die Analoga der Carbodiphosphorane  $R_3E' \rightarrow C \leftarrow E'R_3$  mit den Elementen  $E'$  der Gruppe 15 (As - Bi) und der Carbodisulfane  $R_2E' \rightarrow C \leftarrow E'R_2$  mit den Elementen  $E'$  der Gruppe 16 (O - Te) Gegenstand weiterer Untersuchungen sein. Hinzu kämen weitere Liganden, die sich durch andere Substituenten am Donor-Atom von den bisher untersuchten Liganden unterscheiden würden.

Zum Anderen besteht die Möglichkeit der Variation des donorstabilisierten Atoms. Neben den Atomen der Gruppe-14-Elemente konnte gezeigt werden, dass auch die Atome der Pentele durch Donor-Liganden stabilisiert werden können. Daher stellt sich Frage nach der Erweiterbarkeit auf die Ionen der Chalkogene, die nach Tuononen<sup>[154]</sup> möglich ist.

Durch die große Variationsbreite an möglichen Liganden und Zentral-Atomen und -Ionen und den daraus erwachsenden Kombinationsmöglichkeiten bestünde prinzipiell die Möglichkeit noch eine Vielzahl an Carbonen und deren Analoga zu untersuchen. Sinnvoll kann die Suche nach weiteren Analoga jedoch nur sein, wenn diese z.B. von besonderer Bedeutung in experimenteller Hinsicht sind und/oder sich durch spezielle Eigenschaften auszeichnen.

Die schier endlosen Möglichkeiten Carbone oder deren Analoga zu bilden, führen unweigerlich zu der Frage nach den Grenzen dieses Konzepts, die in dieser Arbeit schon durch den Vergleich mit dem kleinsten Allen und dem NHC als Vertreter der Klasse der Carbene aufgezeigt wurden. Vor allem für die Grenzlinie zu den Carbenen kann man davon ausgehen, dass eine hohe  $\pi$ -Elektronendichte einem Carben Eigenschaften verleiht, die denen der Carbone nahe kommen. Auch das Tetraaminoallen, das als „verstecktes“ Carbon bezeichnet wird, zeigt, dass die Grenze zu den Cumulenen und Heterocumulenen nicht

ganz scharf gezogen werden kann.

Eine genauere Grenzziehung wäre daher zwar interessant aber recht schwierig.

Die besonderen Eigenschaften der Carbene und deren Analoga führen dazu, dass diese Moleküle potentielle Vier-Elektronen-Donoren in Übergangsmetall-Komplexen darstellen. Das Potential von Liganden, die als doppelte-Zwei-Elektronen- und auch als Vier-Elektronen-Donoren reagieren können, wurde zwar schon von Ralf Tonner im Bezug auf die Grubbs-Katalysatoren untersucht,<sup>[264]</sup> eine Ausdehnung der Untersuchung der Ligandeneigenschaften der Carbene und deren Analoga wäre jedoch möglich.

Neben den zuvor genannten möglichen Untersuchungen an Carbenen und deren Analoga sollte jedoch noch eine mögliche Reaktion dieser Moleküle näher beleuchtet werden. Prinzipiell besteht für diese Moleküle die Möglichkeit der [1,2]-Umlagerung, wie sie am Beispiel von  $C(PH_3)_2$  und  $C(NH_3)_2$  gezeigt wurde.

Ausführlichere Untersuchungen zur Thermodynamik und Kinetik dieser Prozesse wären von Interesse, da diese Untersuchungen auf andere Carbene oder Analoga ausgedehnt werden könnten und das Verständnis um diese Moleküle erweitern würden.

# Literaturverzeichnis

- [1] A. J. ARDUENGO, R. L. HARLOW UND M. KLINE, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361.
- [2] R. TONNER, *Zweiwertige Kohlenstoff(0)-Verbindungen: Quatenchemische Studien zur Bindungssituation und Reaktivität von Carbodiphosphoranen und Analoga*, Dissertation, Philipps-Universität Marburg **2007**.
- [3] S. KLEIN, *Zweiwertige Kohlenstoff(0)-Verbindungen: Quantenchemische Untersuchungen an Carbodicarbenen und deren Analoga*, Diplomarbeit, Philipps-Universität Marburg **2008**.
- [4] F. RAMIREZ, N. B. DESAI, B. HANSEN UND N. MCKELVIE, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 3539.
- [5] C. N. MATTHEWS UND G. H. BIRUM, *Acc. Chem. Res.* **1969**, *2*, 373.
- [6] A. T. VINCENT UND P. J. WHEATLEY, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 617.
- [7] W. C. KASKA, D. K. MITCHELL UND R. F. REICHELDERFER, *J. Organomet. Chem.* **1973**, *47*, 391.
- [8] H. SCHMIDBAUR, *Nach. Chem. Tech. Lab.* **1979**, *27*.
- [9] H. J. BESTMANN, *Pure Appl. Chem.* **1980**, *52*, 771.
- [10] D. G. GILHEANY, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 1339.
- [11] K. KUBO, N. D. JONES, M. J. FERGUSON, R. McDONALD UND R. G. CAVELL, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 5314.
- [12] W. PETZ, C. KUTSCHERA, M. HEITBAUM, G. FRENKING, R. TONNER UND B. NEUMÜLLER, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 1263.
- [13] R. TONNER, F. OXLER, B. NEUMÜLLER, W. PETZ UND G. FRENKING, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 8206; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 8038.

- [14] R. TONNER, F. ÖXLER, B. NEUMÜLLER, W. PETZ UND G. FRENKING, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 5357; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5263.
- [15] M. M. DESHMUKH, S. R. GADRE, R. TONNER UND G. FRENKING, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 2298.
- [16] R. TONNER UND G. FRENKING, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 3260.
- [17] R. TONNER, G. HEYDENRYCH UND G. FRENKING, *Chem. Phys. Chem.* **2008**, *9*, 1474.
- [18] R. TONNER UND G. FRENKING, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 3273.
- [19] R. TONNER UND G. FRENKING, *Organomet.* **2009**, *28*, 3901.
- [20] W. PETZ, F. ÖXLER, B. NEUMÜLLER, R. TONNER UND G. FRENKING, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, *2009*, 4507.
- [21] G. FRENKING UND R. TONNER, *Pure Appl. Chem.* **2009**, *81*, 597.
- [22] S. KLEIN, R. TONNER UND G. FRENKING, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 10160.
- [23] S. KLEIN UND G. FRENKING, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 7260; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 7106.
- [24] W. PETZ UND G. FRENKING, *Carbodiphosphoranes and Related Ligands*, Springer Berlin Heidelberg, **2010**, Ausgabe 30, 49–92.
- [25] C. A. DYKER, V. LAVALLO, B. DONNADIEU UND G. BERTRAND, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3250; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3206.
- [26] N. TAKAGI, R. TONNER UND G. FRENKING, *Chem. Eur. J.* **2011**, *eingereicht*.
- [27] N. TAKAGI, T. SHIMIZU UND G. FRENKING, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 3448.
- [28] N. TAKAGI, T. SHIMIZU UND G. FRENKING, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 8593.
- [29] *Römpp Online*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart.
- [30] NOBELPRIZE.ORG, „*The Nobel Prize in Physics 2010*“, **2010**.
- [31] A. KRAPP UND G. FRENKING, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16646.
- [32] K. ÖFELE, *J. Organomet. Chem.* **1968**, *12*, P42.
- [33] K. ÖFELE, *Angew. Chem.* **1968**, *80*, 1032; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1968**, *7*, 950.

- [34] H.-W. WANZLICK UND H.-J. SCHÖNHERR, *Angew. Chem.* **1968**, *80*, 154; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1968**, *7*, 141.
- [35] D. BOURISSOU, O. GUERRET, F. P. GABBAÏ UND G. BERTRAND, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 39.
- [36] K. CAVELL, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 671.
- [37] R. CRABTREE, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 5451.
- [38] V. DRAGUTAN, I. DRAGUTAN, L. DELAUDE UND A. DEMONCEAU, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 765.
- [39] F. E. HAHN, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 1374; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1348.
- [40] N. HERMANN, S. DAHMEN, C. BOLM UND S. BRÄSE, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 3844; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3692.
- [41] N. KUHN UND A. ALSHEIKH, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 829.
- [42] A. SCHMIDPETER, S. LOCHSCHMIDT UND W. S. SHELDRIK, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 214; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1985**, *24*, 226.
- [43] P. VON RAGUÉ SCHLEYER, *Tetrahedron* **1983**, *39*, 1141.
- [44] J. SUNDERMEYER, K. WEBER, K. PETERS UND H. G. VON SCHNERING, *Organomet.* **1994**, *13*, 2560.
- [45] P. J. CARROLL UND D. D. TITUS, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 824.
- [46] C. GLIDEWELL, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *159*, 23.
- [47] A. F. CUTHBERTSON, C. GLIDEWELL UND D. C. LILES, *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* **1982**, *87*, 273.
- [48] G. E. HARDY, J. I. ZINK, W. C. KASKA UND J. C. BALDWIN, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 8001.
- [49] W. C. KASKA, *persönliche Mitteilung an G. Frenking* **2007**.
- [50] E. A. V. EBSWORTH, T. E. FRASER, D. W. H. RANKIN, O. GASSER UND H. SCHMIDBAUR, *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 3508.

- [51] A. T. VINCENT UND P. J. WHEATLEY, *J. Chem. Soc.: Chem. Commun.* **1971**, 582a.
- [52] H. SCHMIDBAUR, G. HASSELBERGER, U. DESCHLER, U. SCHUBERT, C. KAPPENSTEIN UND A. FRANK, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 437; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1979**, *18*, 408.
- [53] U. SCHUBERT, C. KAPPENSTEIN, B. MILEWSKI-MAHRLA UND H. SCHMIDBAUR, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 3070.
- [54] I. SHEVCHENKO, R. MIKOLENKO, E. LORK UND G.-V. RÖSCHENTHALER, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, *2001*, 2377.
- [55] R. APPEL, U. BAUMEISTER UND F. KNOCH, *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 2275.
- [56] E. FLUCK, B. NEUMÜLLER, R. BRAUN, G. HECKMANN, A. SIMON UND H. BORRMANN, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1988**, *567*, 23.
- [57] H. SCHMIDBAUR, T. COSTA, B. MILEWSKI-MAHRLA UND U. SCHUBERT, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 557; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1980**, *19*, 555.
- [58] S. MARROT, T. KATO, H. GORNITZKA UND A. BACEIREDO, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 2660; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2598.
- [59] W. PETZ, C. KUTSCHERA, S. TSCHAN, F. WELLER UND B. NEUMÜLLER, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 1235.
- [60] W. PETZ, F. WELLER, J. UDDIN UND G. FRENKING, *Organomet.* **1999**, *18*, 619.
- [61] C. ZYBILL UND G. MUELLER, *Organomet.* **1987**, *6*, 2489.
- [62] W. P. JENSEN, H. GEHRKE, D. R. JONES, I.-H. SUH UND R. A. JACOBSON, *Z. Kristallogr.* **1996**, *211*, 829.
- [63] J. WALKER, *Polyhedron* **1989**, *8*, 1293.
- [64] G. RECK, *persönliche Mitteilung an CCDC (CCDC615841)* **2006**.
- [65] J. VICENTE, A. R. SINGHAL UND P. G. JONES, *Organomet.* **2002**, *21*, 5887.
- [66] M. ALCARAZO, C. GOMEZ, S. HOLLE UND R. GODDARD, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 5924; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 5788.
- [67] M. ALCARAZO, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 1839.

- [68] S. BRAVERMANN, M. CHERKINSKY UND M. L. BIRSA, *Science of Synthesis (Houben-Weyl)*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **2005**.
- [69] R. W. SAALFRANK, *Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl)*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **1993**, 19 Auflage.
- [70] H. J. BESTMANN UND R. ZIMMERMANN, *Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl)*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **1982**.
- [71] S. MARROT, T. KATO, F. P. COSSÍO, H. GORNITZKA UND A. BACEIREDO, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 7607; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7447.
- [72] T. A. MASTRYUKOVA, I. M. ALADZHEVA, I. V. LEONT'eva, P. V. PETROVSKI, E. I. FEDIN UND M. I. KABACHNIK, *Pure Appl. Chem.* **1980**, *52*, 945.
- [73] H. SCHMIDBAUR, *Angew. Chem.* **2006**, *95*, 980; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *22*, 907.
- [74] W. KASKA, *Coord. Chem. Rev.* **1983**, *48*, 1.
- [75] W. C. KASKA, K. A. O. STARZEWSKI UND D. A. DIXON, *Ylides and Imines of Phosphorus*, Wiley-Interscience, New York, **1993**.
- [76] B. ALMARZOQI, A. GEORGE UND N. ISAACS, *Tetrahedron* **1986**, *42*, 601.
- [77] N. MENSCHUTKIN, *Z. Physikal. Chem.* **1890**, *6*, 41.
- [78] W. GRAHN, *Liebigs Ann. Chem.* **1981**, *1981*, 107.
- [79] R. TONNER UND G. FRENKING, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 8850; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8695.
- [80] H. G. VIEHE, Z. JANOUSEK, R. G. UND UND D. LACH, *Angew. Chem.* **1973**, *85*, 581; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1973**, *12*, 566.
- [81] E. OESER, *Chem. Ber.* **1974**, *107*, 627.
- [82] R. GOMPPER, *Tetrahedron Lett.* **1978**, *19*, 3897.
- [83] M. J. TAYLOR, P. W. J. SURMAN UND G. R. CLARK, *J. Chem. Soc.: Chem. Commun.* **1994**, 2517.
- [84] A. FÜRSTNER, M. ALCARAZO, R. GODDARD UND C. W. LEHMANN, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3254; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3210.

- [85] I. FERNÁNDEZ, C. A. DYKER, A. DEHOPE, B. DONNADIEU, G. FRENKING UND G. BERTRAND, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 11875.
- [86] G. FRENKING UND R. TONNER, *Int. Rev.: Comput. Mol. Science* **2011**.
- [87] O. DIELS UND B. WOLF, *Ber. deu. chem. Gesell.* **1906**, *39*, 689.
- [88] W. KIRMSE, *Carbene, Carbenoide und Carbenanaloge*, Verlag Chemie, **1969**.
- [89] C. E. M. STRAUSS, S. H. KABLE, G. K. CHAWLA, P. L. HOUSTON UND I. R. BURAK, *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 1837.
- [90] T. KAPPE, *Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl)*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart; New York, **1993**, vol. e 15/ Auflage.
- [91] A. PAKONDYLIS UND A. MAVRIDIS, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 6549.
- [92] A. ELLERN, T. DREWS UND K. SEPPELT, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 73.
- [93] T. MASIELLO, A. J. VOORHEES, M. J. ABEL UND J. W. NIBLER, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 3139.
- [94] J. KOPUT, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *320*, 237.
- [95] W. H. SMITH, *J. Chem. Phys.* **1966**, *45*, 1778.
- [96] A. O. DIALLO, *Can. J. Chem.* **1968**, *46*, 2641.
- [97] J. BATES UND W. SMITH, *Spectrochim. Acta* **1966**, *27A*, 409.
- [98] T. R. DYKE, *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 3993.
- [99] J. BATES, *Chemical Physics Letters* **1972**, *14*, 362.
- [100] F. HOLLAND, M. WINNEWISSER, C. JARMAN, H. KROTO UND K. YAMADA, *J. Mol. Spectr.* **1988**, *130*, 344.
- [101] F. HOLLAND UND M. WINNEWISSER, *J. Mol. Spectr.* **1991**, *147*, 496.
- [102] Y. XIE UND H. F. I. SCHAEFER, *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* **1999**, *460*, 117.
- [103] T. FUJII, T. IKEDA, T. MIKAMI, T. SUZUKI UND T. YOSHIMURA, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2688; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2576.

- [104] J. WEISS, D. STETZKAMP, B. NUBER, R. A. FISCHER, C. BOEHME UND G. FRENKING, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 95; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 70.
- [105] A. H. COWLEY, V. LOMELÍ UND A. VOIGT, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6401.
- [106] J. SU, X.-W. LI, R. C. CRITTENDON, C. F. CAMPANA UND G. H. ROBINSON, *Organomet.* **1997**, *16*, 4511.
- [107] G. J. IRVINE, M. J. G. LESLEY, T. B. MARDER, N. C. NORMAN, C. R. RICE, E. G. ROBINS, W. R. ROPER, G. R. WHITTELL UND L. J. WRIGHT, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 2685.
- [108] H. BRAUNSCHWEIG, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1882; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1786.
- [109] R. A. FISCHER, M. M. SCHULTE, J. WEISS, L. ZSOLNAI, A. JACOBI, G. HUTTNER, G. FRENKING, C. BOEHME UND S. F. VYBOISHCHIKOV, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1237.
- [110] W. UHL, M. POHLMANN UND R. WARTCHOW, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1007; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 961.
- [111] H. BRAUNSCHWEIG, C. KOLLANN UND U. ENGLERT, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3355; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 3179.
- [112] P. JUTZI, B. NEUMANN, G. REUMANN UND H.-G. STAMMLER, *Organomet.* **1998**, *17*, 1305.
- [113] S. T. HAUBRICH UND P. P. POWER, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 2202.
- [114] Q. YU, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *584*, 94.
- [115] B. WRACKMEYER, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 817; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 771.
- [116] R. A. FISCHER UND J. WEISS, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3002; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2830.
- [117] W. UHL, M. BENTER, S. MELLE, W. SAAK, G. FRENKING UND J. UDDIN, *Organomet.* **1999**, *18*, 3778.
- [118] D. WEISS, T. STEINKE, M. WINTER, R. A. FISCHER, N. FRÖHLICH, J. UDDIN UND G. FRENKING, *Organomet.* **2000**, *19*, 4583.

- [119] T. CADENBACH, T. BOLLERMANN, C. GEMEL, I. FERNANDEZ, M. VON HOPFFGARTEN, G. FRENKING UND R. A. FISCHER, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 9290; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 9150.
- [120] R. J. WEHMSCHULTE, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 4816; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 4708.
- [121] R. BERTANI, M. CASARIN UND L. PANDOLFO, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *236*, 15.
- [122] H. LINDENBERGER, R. BIRK, O. ORAMA, G. HUTTNER UND H. BERKE, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1988**, *43*.
- [123] C. MATTHEWS, *Tetrahedron Lett.* **1966**, *7*, 5707.
- [124] H. J. BESTMANN, *Angew. Chem.* **1977**, *89*, 361; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1977**, *16*, 349.
- [125] J. M. SOTIROPOULOS, A. BACEIREDO UND G. BERTRAND, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 4711.
- [126] J. GOSSELCK, H. SCHENK UND H. AHLBRECHT, *Angew. Chem.* **1967**, *79*, 242; *textitAngew. Chem. Int. Ed.* **1967**, *6*, 249.
- [127] S. ISHIDA, T. IWAMOTO, C. KABUTO UND M. KIRA, *Nature* **2003**, *421*, 725.
- [128] T. IWAMOTO, H. MASUDA, C. KABUTO UND M. KIRA, *Organomet.* **2005**, *24*, 197.
- [129] N. WIBERG, H.-W. LERNER, S.-K. VASISHT, S. WAGNER, K. KARAGHIOSOFF, H. NÖTH UND W. PONIKWAR, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, *1999*, 1211.
- [130] P. BELANZONI, G. GIORGI, G. F. CEROFOLINI UND A. SGAMELLOTTI, *Theor. Chem. Acc.* **2006**, *115*, 448.
- [131] R. APPEL UND A. HAUSS, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1961**, *311*, 290.
- [132] L. F. DAHL, L. B. HANDY UND J. K. RUFF, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 7327.
- [133] G. R. LEWIS UND I. DANCE, *J. Chem. So., Dalton Trans.* **2000**, 299.
- [134] T. GRÖB, F. WELLER UND K. DEHNICKE, *Z. Naturforsch. B* **1998**, *53*, 552.
- [135] S. R. ERNST, *Acta Crystall. B* **1977**, *33*, 237.

- [136] M. HARIHARAN, S. S. RAJAN UND R. SRINIVASAN, *Acta Crystall. C* **1989**, *45*, 911.
- [137] P. V. BHARATAM, D. S. PATEL UND P. IQBAL, *J. Med. Chem.* **2005**, *48*, 7615.
- [138] S. SUNDRIYAL, S. KHANNA, R. SAHA UND P. V. BHARATAM, *J. Phys. Org. Chem.* **2008**, *21*, 30.
- [139] D. S. PATEL UND P. V. BHARATAM, *Chem. Commun.* **2009**, 1064.
- [140] A. SCHMIDPETER, S. LOCHSCHMIDT, K. KARAGHIOSOFF UND W. S. SHELDRIK, *J. Chem. Soc.: Chem. Commun.* **1985**, 1447.
- [141] S. F. GAMPER UND H. SCHMIDBAUR, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 601.
- [142] B. D. ELLIS UND C. L. B. MACDONALD, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 5981.
- [143] W. CLEGG, M. R. J. ELSEGOOD, V. GRAHAM, N. C. NORMAN UND N. L. PICKETT, *J. Chem. Soc.: Dalton Trans.* **1993**, 997.
- [144] W. CLEGG, M. R. J. ELSEGOOD, V. GRAHAM, N. C. NORMAN, N. L. PICKETT UND K. TAVAKKOLI, *J. Chem. Soc.: Dalton Trans.* **1994**, 1743.
- [145] W. CLEGG, M. R. J. ELSEGOOD, N. C. NORMAN UND N. L. PICKETT, *J. Chem. Soc.: Dalton Trans.* **1994**, 1753.
- [146] G. R. WILLEY, L. T. DALY UND M. G. B. DREW, *J. Chem. Soc.: Dalton Trans.* **1996**, 1063.
- [147] N. WIBERG, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie / Holleman-Wiberg*, de Gruyter, Berlin, **1995**, 102 Auflage.
- [148] K. DEHNICKE UND F. WELLER, *Coord. Chem. Rev.* **1997**, *158*, 103.
- [149] H. BRUNS, M. PATIL, J. CARRERAS, A. VÁZQUEZ, W. THIEL, R. GODDARD UND M. ALCARAZO, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 3762; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 3680.
- [150] A. J. ARDUENGO, J. C. CALABRESE, A. H. COWLEY, H. V. R. DIAS, J. R. GOERLICH, W. J. MARSHALL UND B. RIEGEL, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 2151.
- [151] A. B. BURG UND W. MAHLER, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 2388.
- [152] A. B. BURG, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1971**, *33*, 1575.

- [153] D. V. PARTYKA, M. P. WASHINGTON, J. B. UPDEGRAFF, R. A. WOLOSZYNEK UND J. D. PROTASIEWICZ, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 7599; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7489.
- [154] J. L. DUTTON, H. M. TUONONEN UND P. J. RAGOGNA, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 4473; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 4409.
- [155] E. WEBER, W. SEICHTER, B. HESS, G. WILL UND H.-J. DASTING, *J. Phys. Org. Chem.* **1995**, *8*, 94.
- [156] R. P. JOHNSON, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1111.
- [157] L. PERRIN, E. CLOT, O. EISENSTEIN, J. LOCH UND R. H. CRABTREE, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 5806.
- [158] J. F. BRITTEN, C. J. L. LOCK UND Z. WANG, *Acta Crystall. C* **1992**, *48*, 1600.
- [159] G. J. KRUGER, P. J. OLIVIER, L. LINDEQUE UND H. G. RAUBENHEIMER, *Acta Crystall. C Crystal* **1995**, *51*, 1814.
- [160] A. J. ARDUENGO, H. V. R. DIAS, J. C. CALABRESE UND F. DAVIDSON, *Organomet.* **1993**, *12*, 3405.
- [161] A. M. CLARK, A. G. OLIVER, C. E. F. RICKARD, L. J. WRIGHT UND W. R. ROPER, *Acta Crystall. C* **2000**, *56*, 26.
- [162] K.-M. LEE, J. C. CHEN UND I. J. LIN, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *617-618*, 364.
- [163] S. V. FOKIN, G. V. ROMANENKO, M. BAUMGARTEN UND V. I. OVCHARENKO, *J. Struct. Chem.* **2003**, *44*, 864.
- [164] M. V. BAKER, D. H. BROWN, R. A. HAQUE, P. V. SIMPSON, B. W. SKELTON, A. H. WHITE UND C. C. WILLIAMS, *Organomet.* **2009**, *28*, 3793.
- [165] A. RIT, T. PAPE, A. HEPP UND F. E. HAHN, *Organomet.* **2011**, *30*, 334.
- [166] V. J. CATALANO, M. A. MALWITZ UND A. O. ETOGO, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 5714.
- [167] Q.-X. LIU, L.-N. YIN, X.-M. WU, J.-C. FENG, J.-H. GUO UND H.-B. SONG, *Polyhedron* **2008**, *27*, 87.
- [168] S.-C. CHEN, H.-H. HSUEH, C.-H. CHEN, C. S. LEE, F.-C. LIU, I. J. LIN, G.-H. LEE UND S.-M. PENG, *Inorg. Chim. Acta* **2009**, *362*, 3343.

- 
- [169] X. WAN, F. XU, Z. ZHANG UND H. SONG, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2011**, *637*, 34.
- [170] W. PETZ, F. ÖXLER UND B. NEUMÜLLER, *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 4094.
- [171] W. PETZ, B. NEUMÜLLER, S. KLEIN UND G. FRENKING, *Organomet.* **2011**, *30*, 3330.
- [172] D. NEMCSOK, K. WICHMANN UND G. FRENKING, *Organomet.* **2004**, *23*, 3640.
- [173] W. KUTZELNIGG, *Einführung in die theoretische Chemie*, VCH, Weinheim, **2002**.
- [174] A. SZABO UND N. S. OSTLUND, *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, Dover Publ. Inc., **1989**, 1. Auflage.
- [175] F. JENSEN, *Introduction to Computational Chemistry*, Wiley, **2007**, 2. Auflage.
- [176] C. J. CRAMER, *Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models*, Wiley & Sons, **2006**.
- [177] I. N. LEVINE, *Quantum Chemistry*, Prentice Hall, **1999**, 5. Auflage.
- [178] M. PLANCK, *Ann. Phys.* **1901**, *309*, 553.
- [179] L. DE BROGLIE, *Ann. Phys.* **1925**, *10*.
- [180] E. SCHRÖDINGER, *Ann. Phys.* **1926**, *384*, 361.
- [181] E. SCHRÖDINGER, *Ann. Phys.* **1926**, *384*, 489.
- [182] E. SCHRÖDINGER, *Ann. Phys.* **1926**, *385*, 437.
- [183] E. SCHRÖDINGER, *Ann. Phys.* **1926**, *386*, 109.
- [184] M. BORN, *Z. Phys. A* **1926**, *37*, 863.
- [185] M. BORN, *Z. Phys. A* **1927**, *40*, 167.
- [186] M. BORN UND R. OPPENHEIMER, *Ann. Phys.* **1927**, *389*, 457.
- [187] D. R. HARTREE, *Math. Proc. Camb. Philosoph. Soc.* **2008**, *24*, 89.
- [188] J. SLATER, *Phys. Rev.* **1929**, *34*, 1293.
- [189] V. FOCK, *Z. Phys. A* **1930**, *61*, 126.
- [190] T. KOOPMANS, *Physica* **1934**, *1*, 104.

- [191] C. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.* **1951**, *23*, 69.
- [192] G. G. Hall, *Proc. Royal Soc. London. A* **1951**, *205*, 541.
- [193] J. A. Pople und R. K. Nesbet, *J. Chem. Phys.* **1954**, *22*, 571.
- [194] A. Schäfer, H. Horn und R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571.
- [195] F. Weigend und R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297.
- [196] J. C. Phillips, *Phys. Rev.* **1958**, *112*, 685.
- [197] J. C. Phillips und L. Kleinman, *Phys. Rev.* **1959**, *116*, 287.
- [198] L. Kleinman und J. C. Phillips, *Phys. Rev.* **1960**, *118*, 1153.
- [199] P.-O. Löwdin, *Adv. Chem. Phys.* **1959**, *2*, 207.
- [200] C. Møller und M. S. Plesset, *Phys. Rev.* **1934**, *46*, 618.
- [201] S. Grimme, *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 9095.
- [202] F. Weigend und M. Häser, *Theor. Chem. Acc.* **1997**, *97*, 331.
- [203] F. Weigend, M. Häser, H. Patzelt und R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *294*, 143.
- [204] T. V. Voorhis und M. Head-Gordon, *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 8873.
- [205] G. D. P. III und R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* **1982**, *76*, 1910.
- [206] K. Raghavachari, G. W. Trucks, J. A. Pople und M. Head-Gordon, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *157*, 479.
- [207] P. Hohenberg und W. Kohn, *Phys. Rev.* **1964**, *136*, B864.
- [208] W. Kohn und L. J. Sham, *Phys. Rev.* **1965**, *140*, A1133.
- [209] W. Koch und M. C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, Wiley-VCH, **2000**.
- [210] S. Vosko, L. Wilk und M. Nusair, *Can. J. Phys.* **1980**, *58*, 1200.
- [211] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098.
- [212] J. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822.

- [213] C. LEE, W. YANG UND R. G. PARR, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785.
- [214] J. P. PERDEW, K. BURKE UND M. ERNZERHOF, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865.
- [215] P. J. STEPHENS, F. J. DEVLIN, C. F. CHABALOWSKI UND M. J. FRISCH, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 11623.
- [216] O. SALOMON, M. REIHER UND B. A. HESS, *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 4729.
- [217] S. GRIMME, *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 034108.
- [218] S. GRIMME, *J. Comput. Chem.* **2004**, *25*, 1463.
- [219] S. GRIMME, *J. Comput. Chem.* **2006**, *27*, 1787.
- [220] S. GRIMME, J. ANTONY, S. EHRLICH UND H. KRIEG, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104.
- [221] L. GOERIGK UND S. GRIMME, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 6670.
- [222] A. EINSTEIN, *Ann. Phys.* **1905**, *322*, 891.
- [223] P. A. M. DIRAC, *Proc. Royal Soc. London A* **1928**, *117*, 610.
- [224] B. SWIRLES, *Proc. Royal Soc. London A* **1935**, *152*, 625.
- [225] B. SWIRLES, *Proc. Royal Soc. London A* **1936**, *157*, 680.
- [226] E. VAN LENTHE, E. J. BAERENDS UND J. G. SNIJDERS, *J. Chem. Phys.* **1994**, *101*, 9783.
- [227] E. VAN LENTHE, A. EHLERS UND E.-J. BAERENDS, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 8943.
- [228] R. FLETCHER UND C. M. REEVES, *Comput. J.* **1964**, *7*, 149.
- [229] R. S. MULLIKEN, *J. Chem. Phys.* **1962**, *36*, 3428.
- [230] P.-O. LÖWDIN, *Adv. Quant. Chem.* **1970**, *5*, 185.
- [231] B. ROUSSEAU, *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* **2001**, *538*, 235.
- [232] N. MEDVEDEV, *J. Computat. Phys.* **1986**, *67*, 223.
- [233] R. F. W. BADER, *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, University of Oxford Press, Oxford, **1990**.

- [234] J. P. FOSTER UND F. WEINHOLD, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7211.
- [235] A. E. REED UND F. WEINHOLD, *J. Chem. Phys.* **1983**, *78*, 4066.
- [236] A. E. REED UND F. WEINHOLD, *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 1736.
- [237] A. E. REED, R. B. WEINSTOCK UND F. WEINHOLD, *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 735.
- [238] A. E. REED, L. A. CURTISS UND F. WEINHOLD, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899.
- [239] P.-O. LÖWDIN, *Adv. Phys.* **1956**, *5*, 1.
- [240] K. MOROKUMA, *J. Chem. Phys.* **1971**, *55*, 1236.
- [241] T. ZIEGLER UND A. RAUK, *Theor. Chim. Acta* **1977**, *46*, 1.
- [242] M. J. FRISCH, G. W. TRUCKS, H. B. SCHLEGEL, G. E. SCUSERIA, M. A. ROBB, J. R. CHEESEMAN, J. A. MONTGOMERY, T. VREVEN, K. N. KUDIN, J. C. BURANT, J. M. MILLAM, S. S. IYENGAR, J. TOMASI, V. BARONE, B. MENNUCCI, M. COSSI, G. SCALMANI, N. REGA, G. A. PETERSSON, H. NAKATSUJI, M. HADA, M. EHARA, K. TOYOTA, R. FUKUDA, J. HASEGAWA, M. ISHIDA, T. NAKAJIMA, Y. HONDA, O. KITAO, H. NAKAI, M. KLENE, X. LI, J. E. KNOX, H. P. HRATCHIAN, J. B. CROSS, V. BAKKEN, C. ADAMO, J. JARAMILLO, R. GOMPERTS, R. E. STRATMANN, O. YAZYEV, A. J. AUSTIN, R. CAMMI, C. POMELLI, J. W. OCHTERSKI, P. Y. AYALA, K. MOROKUMA, G. A. VOTH, P. SALVADOR, J. J. DANNENBERG, V. G. ZAKRZEWSKI, S. DAPPRICH, A. D. DANIELS, M. C. STRAIN, O. FARKAS, D. K. MALICK, A. D. RABUCK, K. RAGHAVACHARI, J. B. FORESMAN, J. V. ORTIZ, Q. CUI, A. G. BABOUL, S. CLIFFORD, J. CIOSLOWSKI, B. B. STEFANOV, G. LIU, A. LIASHENKO, P. PISKORZ, I. KOMAROMI, R. L. MARTIN, D. J. FOX, T. KEITH, M. A. AL-LAHAM, C. Y. PENG, A. NANAYAKKARA, M. CHALLACOMBE, P. M. W. GILL, B. JOHNSON, W. CHEN, M. W. WONG, C. GONZALEZ UND J. A. POPLE, *Gaussian 03, Revision D.01*.
- [243] C. PENG, P. Y. AYALA, H. B. SCHLEGEL UND M. J. FRISCH, *J. Comput. Chem.* **1996**, *17*, 49.
- [244] R. AHLRICHS, M. BÄR, M. HÄSER, H. HORN UND C. KÖLMEL, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *162*, 165.
- [245] M. HÄSER UND R. AHLRICHS, *J. Comput. Chem.* **1989**, *10*, 104.
- [246] O. TREUTLER UND R. AHLRICHS, *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 346.

- [247] K. EICKORN, F. WEIGEND, O. TREUTLER UND R. AHLRICHS, *Theor. Chem. Acc.* **1997**, *97*, 119.
- [248] C. LOSCHEN UND K. WICHMANN, *Gau\_External* **2004**.
- [249] D. ANDRAE, U. HÄUSS ERMANN, M. DOLG, H. STOLL UND H. PREUSS, *Theor. Chem. Acc.* **1990**, *77*, 123.
- [250] F. WEIGEND, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 1057.
- [251] P. DEGLMANN, K. MAY, F. FURCHE UND R. AHLRICHS, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *384*, 103.
- [252] G. TE VELDE, F. M. BICKELHAUPT, E. J. BAERENDS, C. FONSECA GUERRA, S. J. A. VAN GISBERGEN, J. G. SNIJDERS UND T. ZIEGLER, *J. Comput. Chem.* **2001**, *22*, 931.
- [253] E. VAN LENTHE UND E. J. BAERENDS, *J. Comput. Chem.* **2003**, *24*.
- [254] M. BERNDT, K. BRANDENBURG UND H. PUTZ, *DIAMOND. Version 3.0. Crystal Impact GbR, Bonn, Germany. <http://www.crystalimpact.com/diamond>* **2004**.
- [255] U. VARETTO, *Molekel 5.4.0.8* **2009**.
- [256] H.-J. WERNER, P. J. KNOWLES, R. LINDH, F. R. MANBY, M. {SCHÜTZ}, P. CELANI, T. KORONA, G. RAUHUT, R. D. AMOS, A. BERNHARDSSON, A. BERNING, D. L. COOPER, M. J. O. DEEGAN, A. J. DOBBYN, F. ECKERT, C. HAMPEL, G. H. A. W. LLOYD, S. J. {MCNICHOLAS}, W. MEYER, M. E. MURA, A. NICKLASS, P. PALMIERI, R. PITZER, U. SCHUMANN, H. STOLL, A. J. STONE, R. TARRONI UND T. THORSTEINSSON, *MOLPRO, version 2006, a package of ab initio programs* **2006**.
- [257] D. E. WOON UND T. H. DUNNING, *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 2975.
- [258] K. P. HUBER UND G. HERZBERG, *Molecular Spectra and Molecular Structure IV. Constants of Diatomic Molecules*, Van Nostrand-Reinhold, **1979**.
- [259] M. ALCARAZO, C. W. LEHMANN, A. ANOOP, W. THIEL UND A. FÜRSTNER, *Nature Chem.* **2009**, *1*, 295.
- [260] P. JERABEK, *Bindungstheoretische Untersuchungen der Systeme des Typs YE-X-EY mit X = C-Pb, E = B-Tl und Y = H, F, Cl. Neue divalente Element(0)-Verbindungen*, Diplomarbeit, Philipps-Universität Marburg **2010**.

- [261] M. DECOUZON, J.-F. GAL, P.-C. MARIA UND E. D. RACZYŃSKA, *Rapid Commun. Mass Spectr.* **1993**, 7, 599.
- [262] E. D. RACZYNSKA, M. DECOUZON, J.-F. GAL, P.-C. MARIA, K. WOZNIAK, R. KURG UND S. N. CARINS, *Trends Org. Chem.* **1998**, 7, 95.
- [263] S. STALLINGER, C. REITSAMER, W. SCHUH, H. KOPACKA, K. WURST UND P. PERINGER, *Chem. Commun.* **2007**, 510.
- [264] R. TONNER UND G. FRENKING, *Chem. Commun.* **2008**, 1584.



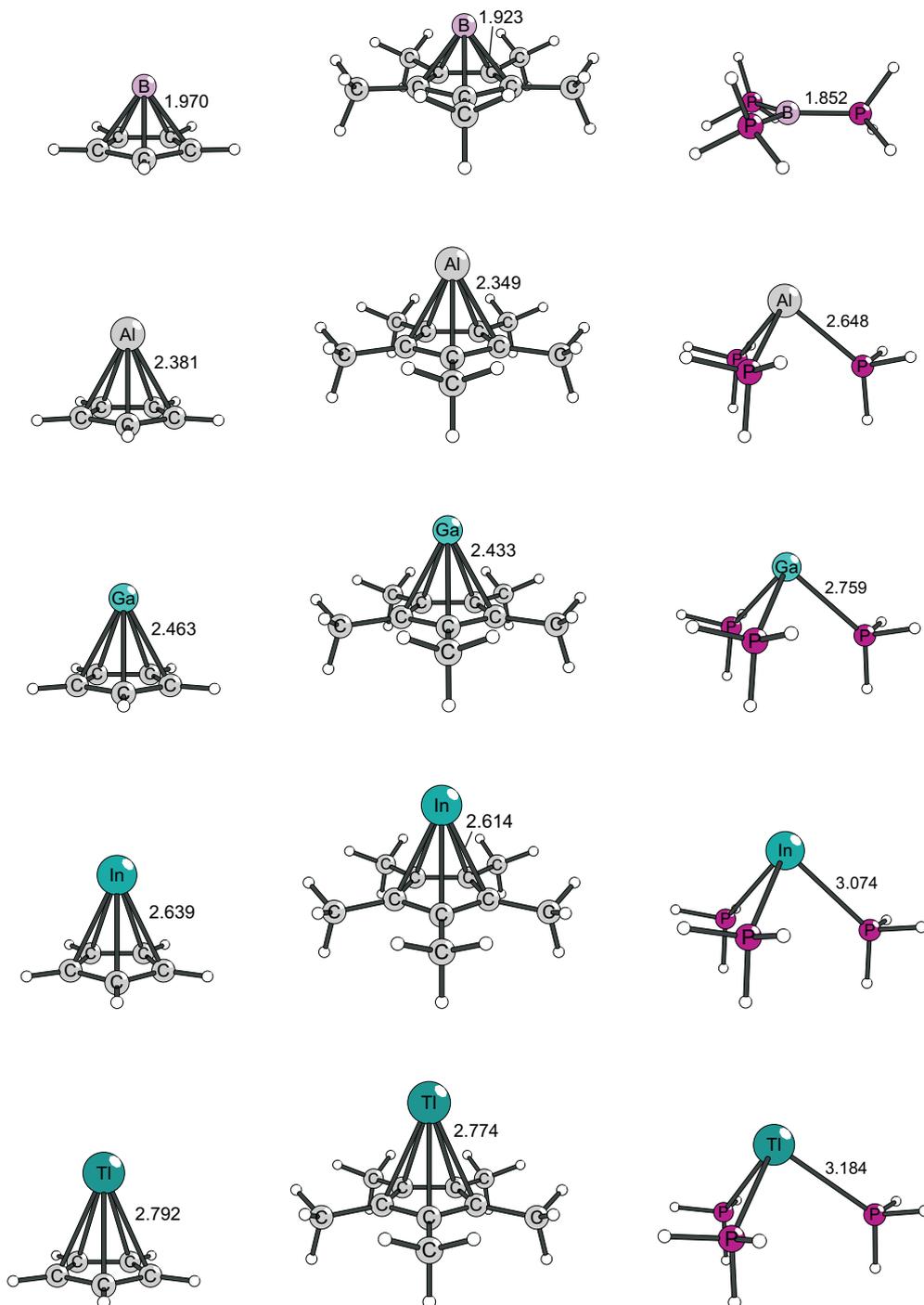


Abbildung 2: Strukturen der freien Liganden - Teil II: BCp, BCp\*, B(PH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, AlCp, AlCp\*, Al(PH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, GaCp, GaCp\*, Ga(PH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, InCp, InCp\*, In(PH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, TlCp, TlCp\*, Tl(PH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (zeilenweise von links nach rechts). Ausgewählte Bindungslängen sind in Å angegeben, Winkel sind jeweils in ° angegeben.

## Anhang B

### Strukturen der freien Lewis-Säuren

### $\text{BH}_3$ und $\text{AuCl}$



Abbildung 3: Strukturen der Lewis-Säuren:  $\text{BH}_3$  (links) und  $\text{AuCl}$  (rechts). Bindungslängen sind in Å angegeben.



# Anhang C

## Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Bedeutung
$\sphericalangle(X-Y-Z)$	Winkel, den die Atome X, Y, und Z einschließen
Å	Ångström, Längeneinheit $1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$
$\Delta E$	Energiedifferenz ( $\Delta E = -D_e$ )
$\Delta E_e$	Relativenergie
$\Delta E_{\text{elstat}}$	elektrostatische Wechselwirkungsenergie
$\Delta E_{\text{int}}$	intrinsische Wechselwirkungsenergie
$\Delta E_{\text{Orb}}$	Energiegewinn auf Grund von Orbitalrelaxation
$\Delta E_{\text{Pauli}}$	Pauli-Repulsion
$\Delta E_{\text{Präp}}$	Präparationsenergie
$\Delta G_{\text{R}}$	Freie Reaktionsenthalpie ( $p = 1 \text{ atm}$ , $T = 298.15 \text{ K}$ )
$\Delta H_{\text{R}}$	Reaktionsenthalpie ( $p = 1 \text{ atm}$ , $T = 298.15 \text{ K}$ )
$\nabla^2 \rho(\mathbf{r})$	Laplace-Verteilung der Elektronendichte
$\rho(\mathbf{r})$	Elektronendichte
atm	Atmosphäre, Einheit des Drucks $1 \text{ atm} = 1.01325 \text{ bar}$
a.u.	atomare Einheit ( <i>atomic unit</i> )
AIM	Atome in Molekülen ( <i>atoms in molecules</i> )
CI	Konfigurationswechselwirkungen ( <i>configuration interaction</i> )
CCSD	Coupled-Cluster-Methode unter Berücksichtigung der Einfach- und Zweifachanregungen
CCSD(T)	CCSD mit störungstheoretischer Abschätzung der Dreifachanregungen
CDC	<u>C</u> arbo <u>d</u> i <u>c</u> arben
CDP	<u>C</u> arbo <u>d</u> i <u>p</u> hosphoran
CEP	Wellenzahl der totalsymmetrischen CO-Streck-Schwingung eines Ni(CO) <sub>3</sub> -Komplexes ( <i>computed electronic parameters</i> )

Fortsetzung auf der nächsten Seite

Abkürzung	Bedeutung
D	Donoratom des das E(0)-Atom stabilierenden Liganden
$D_e$	Dissoziationsenergie
$D_o$	Dissoziationsenergie, die um die Nullpunktschwingungsenergien korrigiert ist
$D_o^{298}$	Dissoziationsenergie, die um die Nullpunktschwingungsenergien korrigiert ist und die thermodynamischen Korrekturterme beinhaltet ( $\Delta G_R$ der Dissoziationsreaktion)
DFT	<u>D</u> ichtefunktional <u>t</u> heorie
E	durch einen oder mehrere $\sigma$ -Donor-Liganden stabilisiertes Atom
$e$	Elementarladung
ECP	Effektives Kernpotential ( <i>effective core potential</i> )
EDA	<u>E</u> nergied <u>e</u> komposition <u>a</u> nalyse
Et	Ethyl
eV	Elektronenvolt, Energieeinheit, $1\text{eV} = 1,602176487(40) \cdot 10^{-19}\text{kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2}$
$G(\mathbf{r}_c)$	kinetische Energiedichte
GTO	Gauß-Funktion ( <i>Gaussian type orbital</i> )
$H(\mathbf{r}_c)$	Gesamtenergiedichte
HF	<u>H</u> artree- <u>F</u> ock-Methode
HOMO	höchstes besetztes Molekül-Orbital ( <i>highest occupied molecular orbital</i> )
HOMO-1	zweithöchstes besetztes Molekül-Orbital ( <i>highest occupied molecular orbital -1</i> )
kcal/mol	Energieeinheit, 1 kcal/mol=4.184 kJ/mol
KS-Orbital	<u>K</u> ohn- <u>S</u> ham-Orbital
L	$\sigma$ -Donor-Ligand
LCAO	Linearkombination der Atom-Orbitale ( <i>linear combination of atomic orbitals</i> )
LDA	lokale Dichte-Approximation ( <i>local density approximation</i> )
LSDA	lokale Spin-Dichte-Approximation ( <i>local spin density approximation</i> )
LUMO	niedrigstes unbesetztes Molekül-Orbital ( <i>lowest unoccupied molecular orbital</i> )
Me	Methylgruppe
MO	Molekül-Orbital ( <i>molecular orbital</i> )

Fortsetzung auf der nächsten Seite

---

Abkürzung	Bedeutung
MP2	Møller-Plesset-Störungstheorie 2. Ordnung
NAO	natürliches Atom-Orbital ( <i>natural atomic orbital</i> )
N <sub>Ad</sub>	Azadamantan, (1-Azatricyclo[3.3.1.1 <sup>3,7</sup> ]-dekan
NBO	natürliches Bindungsorbital ( <i>natural bond orbital</i> )
NHC	<u>N</u> -heterozyklisches <u>C</u> arben, soweit nicht anders angegeben ist das <i>N</i> -methylsubstituierte ungesättigte Carben gemeint
NPA-Ladung	natürliche Ladung ( <i>natural population analysis</i> )
PA	Protonenaffinität
Ph	Phenylgruppe
RI	<i>resolution of the identity</i>
SCF	selbstkonsistentes Feld ( <i>self consistent field</i> )
SCS-MP2	spinkomponenten-skalierte MP2-Methode ( <i>spin component scaled</i> )
STO	Slater-Funktion ( <u>S</u> later <u>t</u> ype <u>o</u> rbital)
$V(\mathbf{r}_e)$	potentielle Energiedichte
X	Atom das an das Donor-Atom D eines Liganden gebunden ist
ZORA	<u>z</u> eroth- <u>o</u> rd <u>r</u> <u>r</u> egular <u>a</u> pproximation
ZPE	Nullpunktschwingungsenergie ( <u>z</u> ero <u>p</u> oint vibrational <u>e</u> nergy)

---



# Anhang D

## Energien und Geometrien

Die Geometrien in kartesischen Koordinaten (in Å) und die entsprechenden SCF-Energien der optimierten Moleküle und Fragmente befinden sich auf der beiliegenden CD-ROM.