

*Ab initio* MO-theoretische und strukturchemische Untersuchungen der  
Bindungsverhältnisse in Aren-Komplexen der schweren Elemente der Gruppe 15  
und  
dichtefunktionaltheoretische Untersuchungen der Bindungsverhältnisse in  
Tetrakis(amino)- $1\lambda^5,3\lambda^5$ -Tetraphospheten und verwandten Verbindungen

Vom Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern  
zur Verleihung des akademischen Grades  
„Doktor der Naturwissenschaften“  
genehmigte

**Dissertation**

(D386)

von

**Dipl.-Chem. Stefan Konietzny**

Betreuer der Arbeit: Prof. Dr. W. Frank

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 25.03.2003

Kaiserslautern 2003

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 25.03.2003

Promotionskommission:

Vorsitzender: Prof. Dr. C. G. Kreiter

Erster Berichterstatter: Prof. Dr. W. Frank

Zweiter Berichterstatter: Prof. Dr. W. Meyer

Die vorliegende Arbeit entstand zwischen April 1998 und März 2003 im Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern und am Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Ich danke Herrn Prof. Dr. W. Frank für die interessanten Fragestellungen und den mir gewährten Freiraum bei deren Bewältigung.

Meinen Eltern  
und  
Tanja und Alexander  
gewidmet



Mir geht es gut.

Ich sitze in der warmen Badewanne  
und zwischen meinen Knien schwimmt das Seeräuberschiff von Playmobil.

Nachher schaue ich „Wetten, dass...?“ mit Frank Elstner,

dazu gibt es Erdnussflips.

Niemals wieder hatte ich in späteren Jahren solch ein sicheres Gefühl,  
zu einem bestimmten Zeitpunkt genau das Richtige zu tun.

Florian Illies

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>EINLEITUNG .....</b>	<b>1</b>
1.1	HAUPTGRUPPENMETALL-AREN- $\pi$ -KOMPLEXE.....	1
1.1.1	Bismuttrichlorid-Aren-Komplexe.....	2
1.1.2	Antimontrichlorid-Aren-Komplexe.....	5
1.1.3	Arsen-trichlorid-Aren-Komplexe.....	7
1.1.4	Blei(II)-Aren-Komplexe.....	9
1.2	EIN STABILES TETRAKIS(AMINO)- $1\lambda^5,3\lambda^5$ -TETRAPHOSPHET.....	11
1.2.1	Besonderheiten seiner Struktur und seiner NMR-spektroskopischen Daten.....	11
1.2.2	Bisherige theoretische Untersuchungen .....	13
1.3	THEORETISCHE GRUNDLAGEN QUANTENCHEMISCHER BERECHNUNGEN.....	14
1.3.1	Die Hartree-Fock-Näherung.....	14
1.3.2	Die Møller-Plesset-Störungstheorie .....	20
1.3.3	Konfigurationswechselwirkung .....	22
1.3.4	Die Hybrid-Dichtefunktional-Methode Becke3LYP .....	22
1.3.5	Basissätze und Pseudopotenziale .....	23
1.3.6	Die Elektronenlokalisierungsfunktion .....	24
1.3.7	Die Theorie von Atomen in Molekülen .....	25
<b>2</b>	<b>PROBLEMSTELLUNG.....</b>	<b>27</b>
<b>3</b>	<b>ERGEBNISSE .....</b>	<b>28</b>
3.1	THEORETISCHE UNTERSUCHUNGEN AN AUSGEWÄHLTEN HAUPTGRUPPENMETALL-AREN-KOMPLEXEN.....	28
3.1.1	Testrechnungen.....	28
3.1.1.1	Basissätze und Pseudopotenziale.....	28
3.1.1.2	Elementhalogenidfragmente.....	33
3.1.2	Bismut(III)-Aren-Komplexe .....	33
3.1.2.1	Benzol als Ligand.....	33
3.1.2.1.1	Strukturen der untersuchten Komplexe .....	33
3.1.2.1.1.1	$[(C_6H_6)BiCl_3]$ .....	33
3.1.2.1.1.2	$[(C_6H_6)BiCl_2]^+$ .....	38
3.1.2.1.1.3	$[(C_6H_6)BiCl]^2+$ .....	41
3.1.2.1.1.4	$[(C_6H_6)Bi]^{3+}$ .....	43

3.1.2.1.2	Bindungsordnungen .....	45
3.1.2.1.3	Wechselwirkungsenergien .....	51
3.1.2.1.4	Molekülorbitalbetrachtungen .....	56
3.1.2.1.4.1	$[(C_6H_6)Bi]^{3+}$ .....	56
3.1.2.1.4.2	$[(C_6H_6)BiCl]^{2+}$ .....	58
3.1.2.1.4.3	$[(C_6H_6)BiCl_2]^+$ .....	60
3.1.2.1.4.4	$[(C_6H_6)BiCl_3]$ .....	63
3.1.2.2	Methylbenzole als Liganden .....	65
3.1.2.2.1	Strukturen der Komplexe .....	65
3.1.2.2.1.1	$[(MeC_6H_5)BiCl_3]$ .....	65
3.1.2.2.1.2	$[(1,4-Me_2C_6H_4)BiCl_3]$ .....	69
3.1.2.2.1.3	$[(1,3,5-Me_3C_6H_3)BiCl_3]$ .....	71
3.1.2.2.1.4	$[(MeC_6H_5)BiCl_2]^+$ .....	74
3.1.2.2.2	Bindungsordnungen .....	75
3.1.2.2.3	Wechselwirkungsenergien .....	79
3.1.3	Weitere Aromatenkomplexe .....	81
3.1.3.1	$[(C_6H_6)SbCl_3]$ und $[(C_6H_6)AsCl_3]$ .....	81
3.1.3.1.1	Bindungsordnungen .....	85
3.1.3.1.2	Wechselwirkungsenergien .....	86
3.1.3.2	Die Kristallstruktur von $[(1,3,5-Me_3C_6H_3)SbCl_3]$ .....	87
3.1.3.3	Blei(II)-Aren-Komplexe .....	93
3.1.3.3.1	Strukturen der Komplexe .....	93
3.1.3.3.1.1	$[(C_6H_6)PbCl_2]$ .....	93
3.1.3.3.1.2	$[(C_6H_6)PbCl]^+$ .....	95
3.1.3.3.1.3	$[(C_6H_6)Pb]^{2+}$ .....	97
3.1.3.3.1.4	$[(C_6H_6)_2Pb]^{2+}$ .....	97
3.1.3.3.2	Bindungsordnungen .....	100
3.1.3.3.3	Wechselwirkungsenergien .....	101
3.2	THEORETISCHE UNTERSUCHUNGEN AN EINEM $1\lambda^5, 3\lambda^5$ -TETRAPHOSPHET UND AN VERWANDTEN VERBINDUNGEN .....	104
3.2.1	Das $1\lambda^5, 3\lambda^5$ -Tetraphosphet und ausgewählte Aminoderivate .....	104
3.2.1.1	Strukturen ausgewählter Modellsysteme .....	104
3.2.1.2	Molekülorbitalbetrachtungen .....	109
3.2.1.3	Elektronenlokalisierungsfunktion .....	110
3.2.1.4	Bindungsordnungen .....	118
3.2.1.5	NMR-Rechnungen zum Tetraphosphet .....	123
3.2.2	Cyclodiphosphazen als leichteres Homologes des $1\lambda^5, 3\lambda^5$ -Tetraphosphets .....	126
3.2.2.1	Strukturen der untersuchten Systeme .....	127
3.2.2.2	Molekülorbitalbetrachtungen .....	128
3.2.2.3	Elektronenlokalisierungsfunktion .....	129

3.2.2.4	Bindungsordnungen .....	133
3.2.2.5	NICS-Rechnungen zu den Cyclodiphosphazenen.....	135
3.2.3	Das monomere Cycloreversionsprodukt des $1\lambda^5,3\lambda^5$ -Tetraphosphets.....	136
3.2.3.1	Strukturen.....	137
3.2.3.2	Bindungsordnungen.....	139
3.2.3.3	Elektronenlokalisierungsfunktion und Molekülorbitale .....	139
3.2.4	Ein Tetrakis(amino)diarsan mit ungewöhnlich langer As–As-Bindung.....	143
3.2.4.1	Geometrieoptimierungen.....	144
3.2.4.2	Diskussion der Strukturparameter .....	146
3.2.4.3	Bindungsordnungen .....	147
<b>4</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG .....</b>	<b>150</b>
4.1	AREN-KOMPLEXE DES BISMUTS, ANTIMONS UND ARSENS .....	150
4.2	$1\lambda^5,3\lambda^5$ -TETRAPHOSPHET UND VERWANDTE VERBINDUNGEN .....	154
<b>5</b>	<b>LITERATURVERZEICHNIS.....</b>	<b>157</b>
<b>6</b>	<b>ANHANG</b>	

# 1 Einleitung

## 1.1 Hauptgruppenmetall-Aren- $\pi$ -Komplexe

Unter  $\pi$ -Komplexen versteht man im Allgemeinen Verbindungen, die einen Liganden mit einem  $\pi$ -System enthalten, dessen Elektronen eine Bindung zu einem Zentralatom ausbilden. Handelt es sich bei dem Liganden beispielsweise um Benzol, so befindet sich das Zentralatom über der Ringebene. Von Übergangsmetallen sind eine Vielzahl solcher Verbindungen bekannt, wie z. B. Ferrocen oder Dibenzolchrom.<sup>[1]</sup> Bindungstheoretisch werden diese Komplexe gut verstanden, da sich die Bindung im Lichte der 18-Valenzelektronenregel leicht durch die Verschiebung von  $\pi$ -Elektronendichte in leere d-Orbitale des Zentralatoms und Rückbindungsbeiträge verstehen läßt. Bei den Hauptgruppenmetallen ist eine solche Verschiebung von Elektronen in d-Orbitale nicht möglich. Hier können z. B. Verbindungen wie Calcocen durch Coulombwechselwirkungen zwischen dem positivierten Zentralatom und dem negativ geladenen Liganden erklärt werden.<sup>[2]</sup> Schon seit mehr als einem Jahrhundert besteht das Interesse an Aromatenkomplexen von p-Block-Elementen, nachdem erstmals *Smith* und *Davis* Komplexe aus Antimonchlorid und Aromaten beschrieben.<sup>[3]</sup> Die stöchiometrische Zusammensetzung einer Vielzahl solcher Addukte wurde von *Menshutkin* bestimmt, dem diese Verbindungen auch den oft verwendeten Namen Menshutkin-Komplexe verdanken.<sup>[4-7]</sup> Die röntgenographische Strukturaufklärung des einfachsten Vertreters  $[(C_6H_6)SbCl_3]$  gelang *Mootz* 1986.<sup>[8]</sup> Die beiden Spezies, Benzol und Antimontrichlorid sind jeweils völlig abgesättigt und ungeladen. Eine Wechselwirkung kann nur eingeschränkt durch Orbitalüberlappung erklärt werden, in der Art, dass eine Sb-Cl-Bindung die fast senkrecht auf der Benzolringebene steht in Konkurrenz zur Benzol-Antimon-Bindung steht.<sup>[9, 10]</sup> Weiterhin läßt sich eine solche Bindung im Sinne einer Lewis-Säure-Base-Adduktbildung verstehen und aus der Wechselwirkung zwischen Dipol und induziertem Dipol.

Im Folgenden wird eine Auswahl an Hauptgruppenmetall-Aren-Komplexen vorgestellt. Dabei handelt es sich hauptsächlich um Bismutchlorid-Aren-Komplexe, auf denen momentan das Hauptinteresse in unserer Arbeitsgruppe liegt, aber auch um deren leichtere Antimon- und Arsenhomologe. Des Weiteren soll auch das im Periodensystem dem Bismut benachbarte Blei mit in die Betrachtungen einbezogen werden.

### 1.1.1 Bismuttrichlorid-Aren-Komplexe

In unserer Arbeitsgruppe konnte 1993 die Stammverbindung des Bismutanalogons  $[(C_6H_6)BiCl_3]$  des Menshutkin-Komplexes synthetisiert und strukturanalytisch untersucht werden.<sup>[11]</sup> Des Weiteren sollen die Verbindungen  $[(MeC_6H_5)BiCl_3]$ ,<sup>[12]</sup>  $[(Me_2C_6H_4)BiCl_3]$ ,<sup>[13]</sup>  $[(Me_3C_6H_3)BiCl_3]$ ,<sup>[14, 15]</sup>  $[(Me_6C_6)(BiCl_3)_2]$ <sup>[15]</sup> und  $[(Me_6C_6)(BiCl_2)][AlCl_4]$ <sup>[16]</sup> vorgestellt werden. In der Reihe Benzol bis Hexamethylbenzol steigt die Basizität des Aromaten an und somit sollte die Bindung vom Liganden zum  $BiCl_3$  in dieser Reihe stärker werden. Einen Hinweis darauf erhält man schon aus den stöchiometrischen Zusammensetzungen der Verbindungen. Das Hexamethylbenzol mit der größten Basizität ist in der Lage zwei  $BiCl_3$  Einheiten zu koordinieren. Einen Hinweis auf die im Allgemeinen schwache Bindung gibt die Vakuumlabilität der Benzolverbindung. Die Entfernung von oberflächlich anhaftendem Benzol von den Kristallen ist nur bedingt möglich. Vakuum führt zum Verlust des Liganden und zum Zerfall der Substanz. Ein Beispiel bei dem auch die Acidität des Zentralatoms erhöht ist, stellt die Verbindung  $[(Me_6C_6)(BiCl_2)][AlCl_4]$  dar. In den folgenden Abbildungen sind die wichtigen Ausschnitte aus den Festkörperstrukturen der verschiedenen Verbindungen dargestellt.

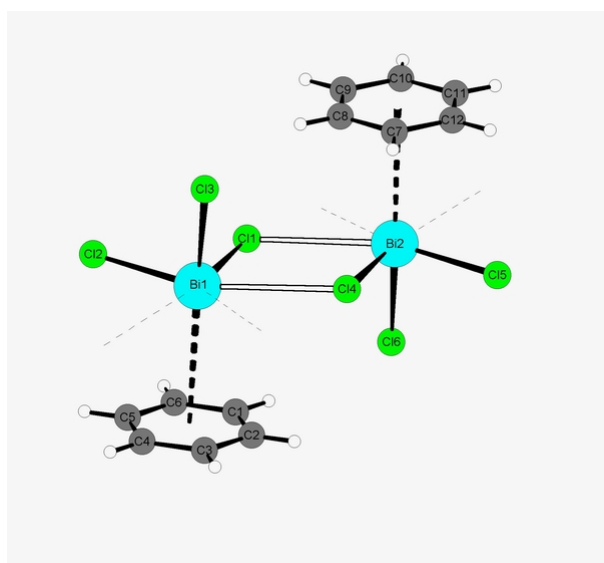


Abb. 1:  $[(C_6H_6)BiCl_3]$

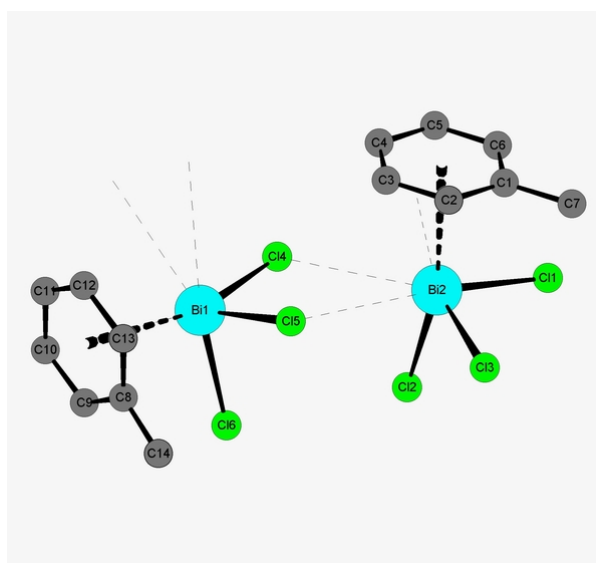


Abb. 2:  $[(MeC_6H_5)BiCl_3]$

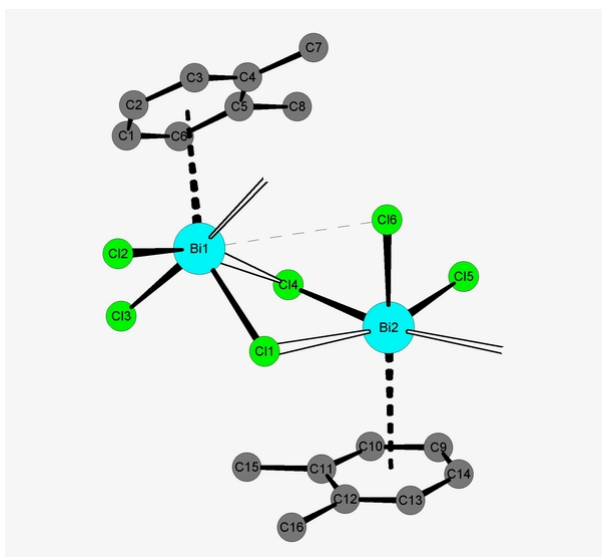


Abb. 3:  $[(1,2\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_4)\text{BiCl}_3]$

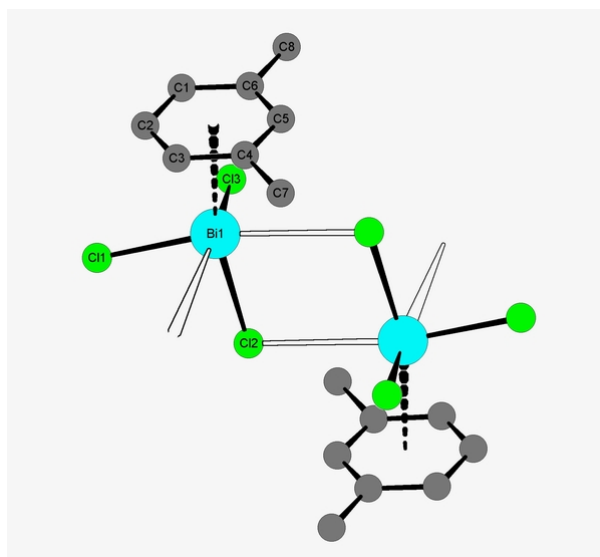


Abb. 4:  $[(1,3\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_4)\text{BiCl}_3]$

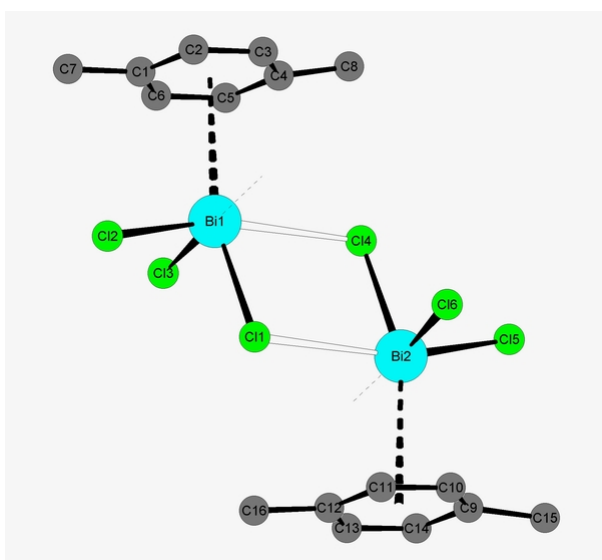


Abb. 5:  $[(1,4\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_4)\text{BiCl}_3]$

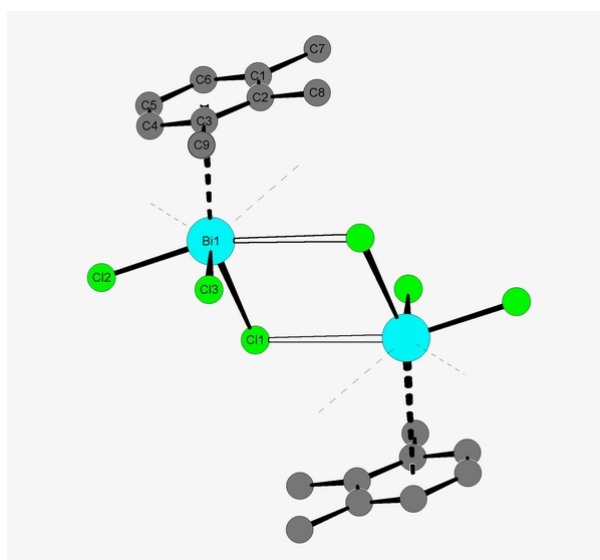
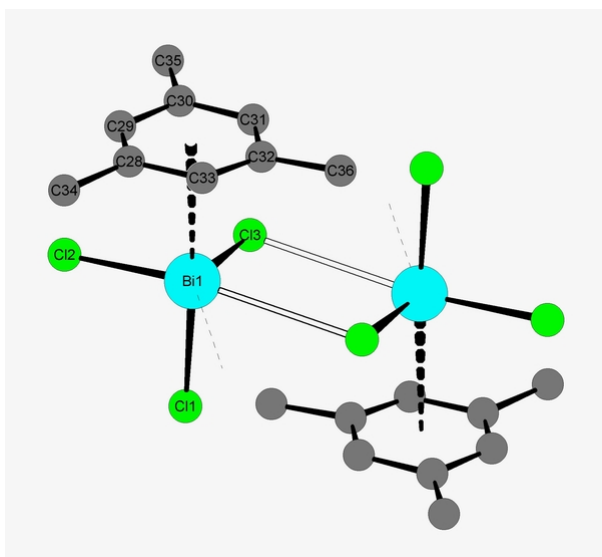
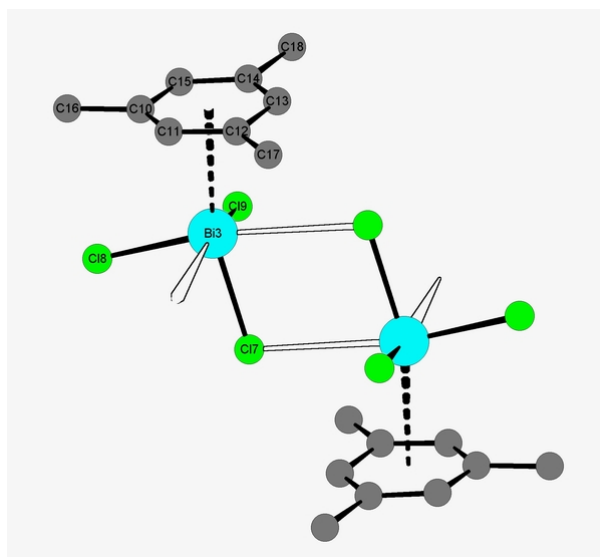
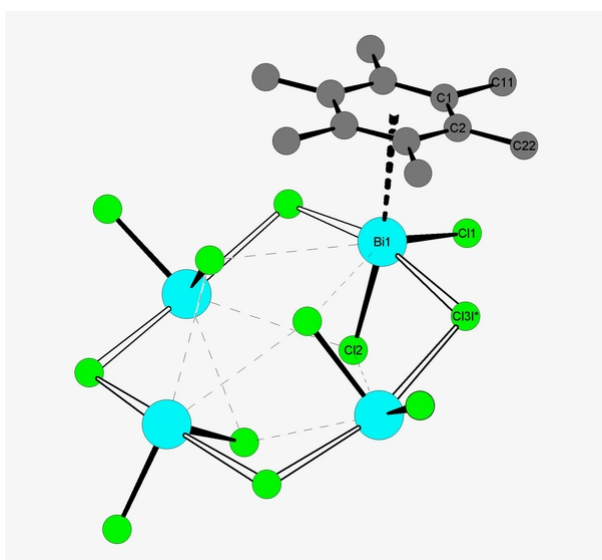
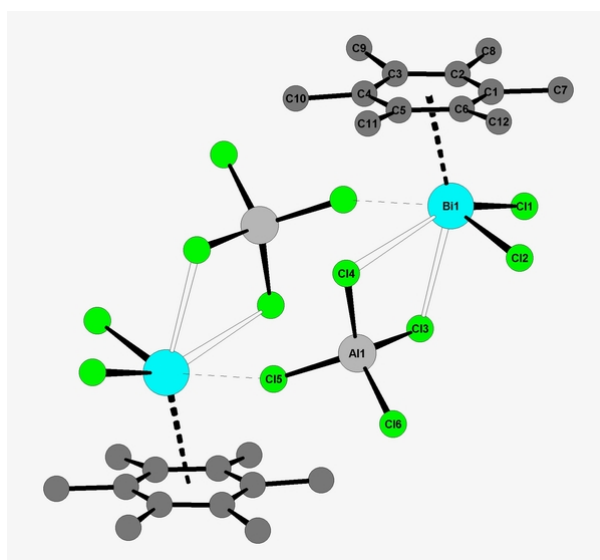


Abb. 6:  $[(1,2,3\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_3)\text{BiCl}_3]$

Abb. 7:  $[(1,3,5\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_3)\text{BiCl}_3]$ Abb. 8:  $[(1,3,5\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_3)\text{BiCl}_3]$ Abb. 9:  $[(\text{Me}_6\text{C}_6)(\text{BiCl}_3)_2]$ Abb. 10:  $[(\text{Me}_6\text{C}_6)\text{BiCl}_2][\text{AlCl}_4]$ 

Aus diesen Abbildungen ist zu erkennen, dass das Bismutatome in allen Fällen drei primäre Bindungen zu Chloratomen ausbildet (die Koordination des Bismutatoms im Hexamethylbenzol-Komplex stellt hier eine Ausnahme dar, ist jedoch bei einer genaueren Betrachtung der dazu publizierten Ergebnisse sehr fraglich) und jeweils zwei bis drei sekundäre Kontakte zu weiteren Chloratomen benachbarter Einheiten. Daraus ergeben sich unter Einbeziehung der Aromaten verzerrt oktaedrische bzw. pentagonal bipyramidale Koordinationen am Zentralatom. Allen diesen Koordinationsmustern ist zu Eigen, dass jeweils eine Cl-Bi-Cl-Ebene fast parallel zur Ringebene der Arene angeordnet ist. Die dritte primäre Bismut-Chlor-Bindung steht in allen Fällen fast senkrecht zu der von den Kohlenstoffatomen aufgespannten Ebene. Von einem stereochemisch aktiven



einsamen Elektronenpaar am Bismut kann man bei diesen Anordnungen nicht ausgehen. Es ist aber nicht auszuschließen, dass sich ein solches unter geringeren koordinativen Zwängen ausprägen würde.

In Originalpublikationen sind für den Zentralatom-Ringmittelpunktsabstand oder den Abstand des Zentralatoms zur C<sub>6</sub>-Ebene oft keine oder nur gerundete Werte angegeben, aus denen es schwierig ist, richtige Ringverschiebungen zu berechnen, weil diese Größe sehr empfindlich auf kleine Änderungen der Werte für die Abstände Zentralatom-Ringmitte, bzw. -Ringebene reagiert. Daher stammen die Werte der folgenden Tabellen aus Berechnungen, die Daten des *Cambridge Crystallographic Data Center* zur Grundlage haben.<sup>[17]</sup>

**Tabelle 1: Ausgewählte Strukturparameter der Bismut(III)-Aren-Komplexe in Abb. 1 - 10**

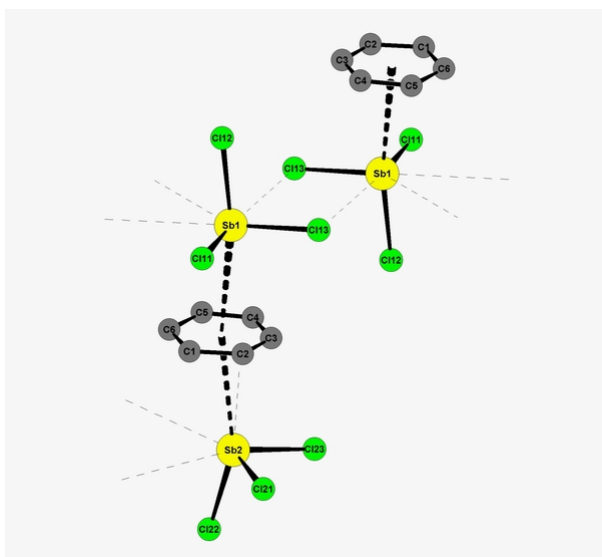
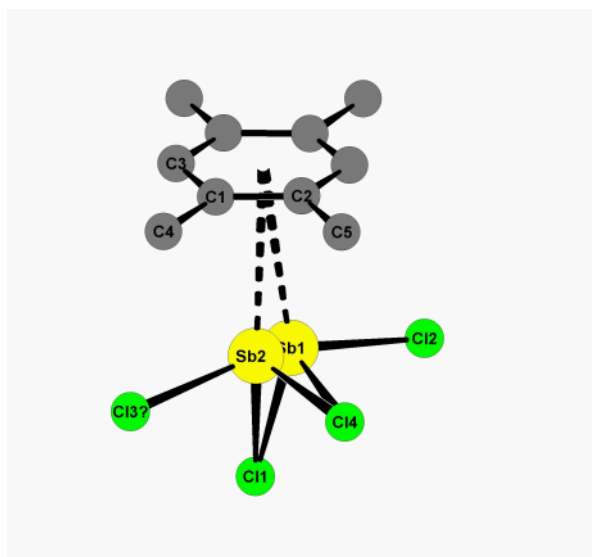
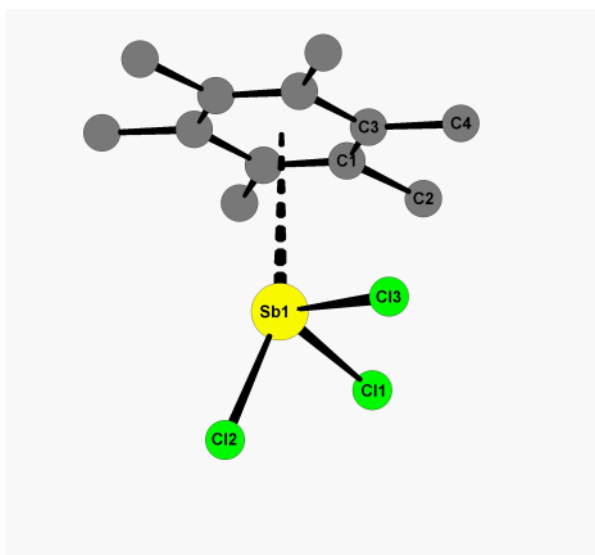
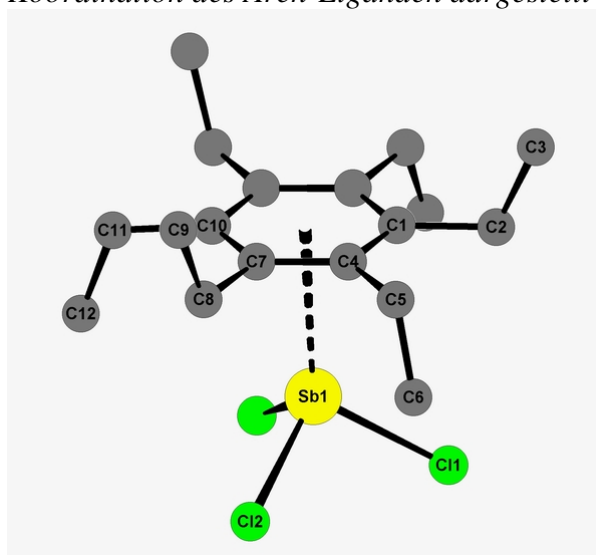
	Bi-(C <sub>6</sub> -Ebene) / Å	Ringverschiebung <sup>a</sup> / Å
[(C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )BiCl <sub>3</sub> ]	3,08 / 3,20	0,35 / 0,16
[(MeC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )BiCl <sub>3</sub> ]	3,09 / 3,11	0,22 / 0,48
[(1,2-Me <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )BiCl <sub>3</sub> ]	3,05 / 3,06	0,18 / 0,32
[(1,3-Me <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )BiCl <sub>3</sub> ]	2,97	0,30
[(1,4-Me <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )BiCl <sub>3</sub> ]	3,05 / 3,06	0,18 / 0,33
[(1,3,5-Me <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> )BiCl <sub>3</sub> ]	2,97 / 3,10 / 3,09 / 2,96	0,39 / 0,12 / 0,28 / 0,41
[(1,2,3-Me <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> )BiCl <sub>3</sub> ]	3,09	0,75
[(Me <sub>6</sub> C <sub>6</sub> )(BiCl <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	3,06	0,13
[(C <sub>6</sub> Me <sub>6</sub> )BiCl <sub>2</sub> ][AlCl <sub>4</sub> ]	2,62	0,53

a Die Ringverschiebung ergibt sich aus dem Abstand des Lotpunkts des Zentralatoms auf die C<sub>6</sub>-Ebene und dem Ringmittelpunkt

Die Werte in obiger Tabelle lassen den Trend vermuten, dass größere Basizitäten der Arene zu kürzeren Bi-(C<sub>6</sub>-Ebene)-Abständen führen. Die Ringverschiebungen scheinen keinem klaren Trend zu folgen.

### 1.1.2 Antimontrichlorid-Aren-Komplexe

Als typische Vertreter der Antimontrichlorid-Aren-Komplexe sollen die Systeme [(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)(SbCl<sub>3</sub>)<sub>2</sub>],<sup>[4, 8]</sup> [(1,2,4,5-Me<sub>4</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)(SbCl<sub>3</sub>)<sub>2</sub>],<sup>[18]</sup> [(Me<sub>6</sub>C<sub>6</sub>)(SbCl<sub>3</sub>)<sub>2</sub>],<sup>[19]</sup> und [(Et<sub>6</sub>C<sub>6</sub>)SbCl<sub>3</sub>]<sup>[20]</sup> dienen.

Abb. 11:  $[(C_6H_6)(SbCl_3)_2]$ Abb. 12:  $[(1,2,4,5-Me_4C_6H_2)(SbCl_3)_2]$ ,  
fehlgeordnete  $SbCl_3$ -Einheit, nur einfache  
Koordination des Aren-Liganden dargestelltAbb. 13:  $[(Me_6C_6)(SbCl_3)_2]$ , nur einfache  
Koordination des Aren-Liganden dargestelltAbb. 14:  $[(Et_6C_6)SbCl_3]$ 

In diesen Abbildungen sind einige Ausschnitte der Kristallstrukturen von Aromatenkomplexen des Antimontrichlorids dargestellt. Bei dem Benzol-, Durol- sowie dem Hexamethylbenzol-Komplex sind hier jeweils zwei Antimontrichlorid-Einheiten an ein Aren koordiniert. Die Mesitylenverbindung, zu der bisher keine röntgenographische Untersuchung existiert, ist jedoch eine 1:1-Verbindung. Die Koordinationsmuster sind den im vorigen Kapitel beschriebenen sehr ähnlich. Eine Ausnahme stellt hier das hochsymmetrische Hexaethylbenzol–Antimontrichlorid(1/1) dar. Hier scheint durch den hohen sterischen Anspruch der Ethylgruppen am Ring eine tetraedrische

Koordination günstiger zu sein. Ausserdem werden keine weiteren Kontakte zu benachbarten Einheiten ausgebildet.

*Tabelle 2: Ausgewählte Strukturparameter der Antimontrichlorid-Aren-Komplexe in Abb. 11 - 14*

	Sb-(C <sub>6</sub> -Ebene) / Å	Ringverschiebung / Å
[(C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )(SbCl <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	3,22 / 3,30	0,43 / 0,45
[(1,2,4,5-Me <sub>4</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> )(SbCl <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	3,12 / 3,13	0,40 / 0,37
[(Me <sub>6</sub> C <sub>6</sub> )(SbCl <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	3,13	0,37
[(Et <sub>6</sub> C <sub>6</sub> )SbCl <sub>3</sub> ]	2,96	0,00

Ein Vergleich der in obiger Tabelle zusammengefassten Werte mit denen der Bismuttrichlorid-Aren-Komplexe ist aufgrund der unterschiedlichen stöchiometrischen Zusammensetzungen, mit Ausnahme der Hexamethyl-Komplexe, schwierig. Der Zentralatom-(C<sub>6</sub>-Ebene)-Abstand ist im [(Me<sub>6</sub>C<sub>6</sub>)(SbCl<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] wenig länger als im [(Me<sub>6</sub>C<sub>6</sub>)(BiCl<sub>3</sub>)<sub>2</sub>].

### 1.1.3 Arsentrichlorid-Aren-Komplexe

Es sind nur wenige Aromatenkomplexe des Arsentrichlorids bekannt. Beim Hexamethyl-Komplex<sup>[18]</sup> handelt es sich hier um eine 2:1 Spezies. In Abb. 15 ist nur ein Ausschnitt mit angedeuteter Fehlordnung dargestellt. Die Struktur im Festkörper ähnelt der des Bismutanalogons, bei dem wahrscheinlich eine solche Fehlordnung nicht erkannt wurde. Interessant ist, dass bei der Hexaethylbenzolverbindung<sup>[18]</sup> zwei AsCl<sub>3</sub>-Einheiten an den Aromaten koordinieren. Die Paracyclophanverbindung<sup>[21]</sup> scheint mir deswegen interessant, da der geometrische Mittelpunkt der *ipso*-Kohlenstoffatome in etwa den gleichen Abstand zum Arsen hat, wie in den anderen beiden Verbindungen.

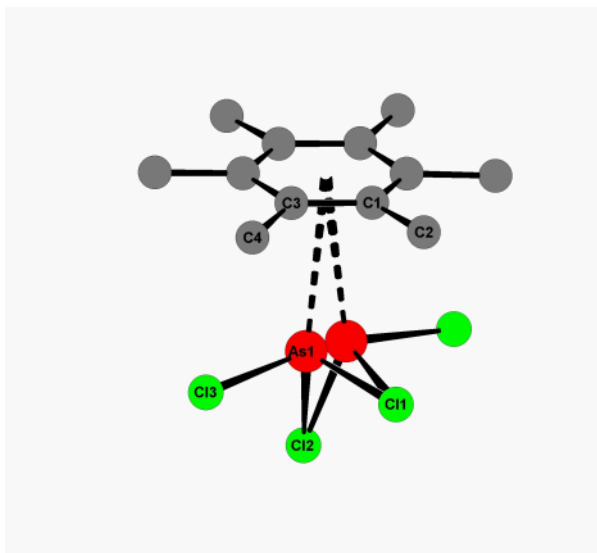


Abb. 15:  $[(\text{Me}_6\text{C}_6)(\text{AsCl}_3)_2]$ , nur einfache Koordination des Aren-Liganden dargestellt

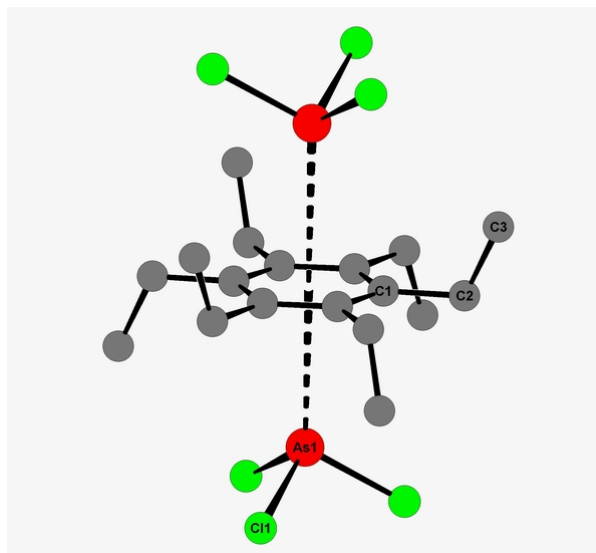


Abb. 16:  $[(\text{Et}_6\text{C}_6)(\text{AsCl}_3)_2]$

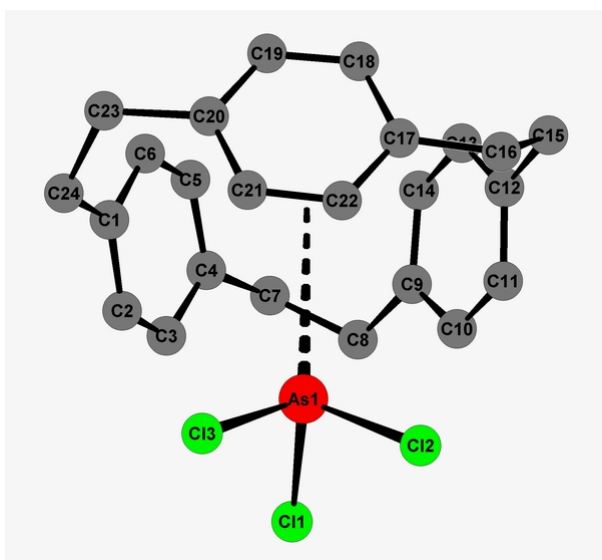


Abb. 17:  $[(((\text{CH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4)_3)\text{AsCl}_3]$

Tabelle 3: Ausgewählte Strukturparameter der Arsentrichlorid-Aren-Komplexe in Abb. 15 - 17

	As-(C <sub>6</sub> -Ebene) / Å	Ringverschiebung / Å
$[(\text{Me}_6\text{C}_6)(\text{AsCl}_3)_2]$	3,16	0,49
$[(\text{Et}_6\text{C}_6)(\text{AsCl}_3)_2]$	3,15	0,00
$[(((\text{CH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4)_3)(\text{AsCl}_3)]$	3,10	0,00

Der Zentralatom-(C<sub>6</sub>-Ebene)-Abstand in  $[(\text{Me}_6\text{C}_6)(\text{AsCl}_3)_2]$  ist wenig länger als in  $[(\text{Me}_6\text{C}_6)(\text{SbCl}_3)_2]$ . Hier scheint sich der Trend abnehmender Stabilität der Gruppe 15-

Elementchlorid-Aren-Komplexe mit leichteren Zentralatomen in den strukturellen Parametern zu äußern.

#### 1.1.4 Blei(II)-Aren-Komplexe

Neutralkomplexe der Form  $[(\text{Aren})\text{PbCl}_2]$  sind bisher unbekannt. Solche Komplexe wären isoelektronisch zu  $[(\text{Aren})\text{BiCl}_2]^+$ , sollten jedoch weniger stabil sein, da das Bleizentrum im Gegensatz zum Bismutzentrum weniger positiviert und somit weniger lewis-sauer ist. Andererseits sollte ein solcher Komplex stabiler sein als  $[(\text{Aren})\text{BiCl}_3]$ , da das Bleizentrum eine freie Valenz besitzt. Deswegen soll  $[(\text{C}_6\text{H}_6)\text{PbCl}_2]$  auch Gegenstand der theoretischen Untersuchungen in dieser Arbeit sein.

Geladene Systeme der Form  $[(\text{Aren})\text{PbCl}^+]$  und  $[(\text{Aren})_n\text{Pb}]^{2+}$  ( $n = 1, 2$ ) sind bekannt, während die vergleichbaren isoelektronischen Bismutkomplexe noch unbekannt sind.

In den folgenden Abbildungen sind jeweils typische Vertreter der oben genannten geladenen Komplexe dargestellt.

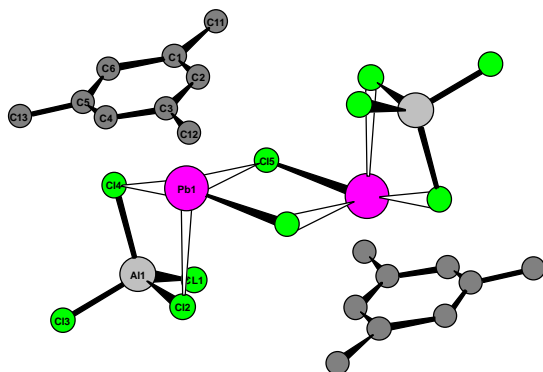
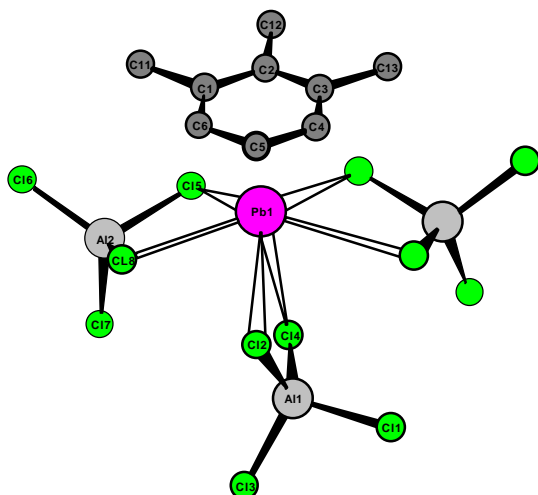
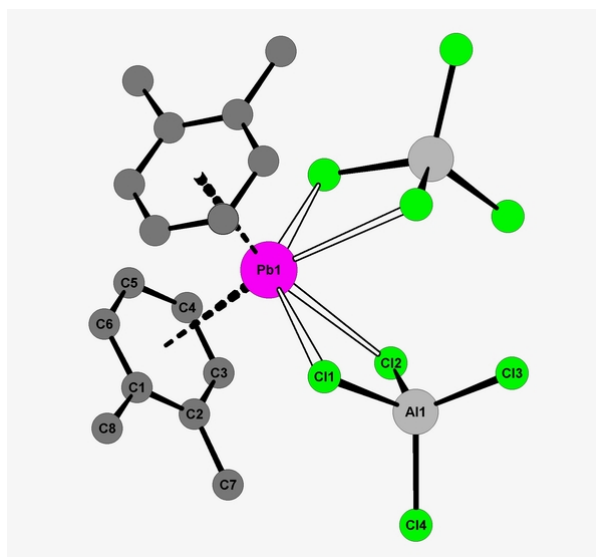


Abb. 18:  $[(1,3,5\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_3)\text{PbCl}][\text{AlCl}_4]$

Abb. 19:  $[(1,2,3\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_3)\text{Pb}][\text{AlCl}_4]_2$ Abb. 20:  $[(1,2\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{Pb}][\text{AlCl}_4]_2$ 

Die in Abb. 20 dargestellte Bleiverbindung<sup>[22]</sup> enthält ein Blei(II)-Atom das von zwei Aren-Liganden koordiniert wird und sekundäre Kontakte zu Chloratomen benachbarter  $\text{AlCl}_4^-$ -Einheiten ausbildet. Diese Verbindung ist aufgrund ihrer Ähnlichkeit zum Plumbocen interessant. Hier stellt sich auch die Frage, ob ein im Festkörper nicht erkennbares stereochemisch aktives einsames Elektronenpaar bei schwächerem Koordinationsdruck in Erscheinung tritt oder nicht.

Tabelle 4: Ausgewählte Strukturparameter der Blei(II)-Aren-Komplexe in Abb. 18 - 20

	Pb-(C <sub>6</sub> -Ebene) / Å	Ringverschiebung / Å
$[(1,3,5\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_3)\text{PbCl}][\text{AlCl}_4]^{[23]}$	2,79(2) / 2,71(2)	0,71 / 0,40
$[(1,2,3\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_3)\text{Pb}][\text{AlCl}_4]_2^{[23]}$	2,610	0,13
$[(1,2\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{Pb}][\text{AlCl}_4]_2$	2,859	0,29

Die in obiger Tabelle zusammengefassten Zentralatom-(C<sub>6</sub>-Ebene)-Abstände sind deutlich kürzer als die in den vorangehenden Kapiteln vorgestellten Komplexen. Dies sollte auf die Ladung und somit höhere Lewis-Azidität der Bleiatome zurückzuführen sein. Interessant ist hier, dass der Pb-(C<sub>6</sub>-Ebene)-Abstand im  $[(1,2,3\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_3)\text{Pb}][\text{AlCl}_4]_2$  deutlich kürzer ist als im  $[(1,2\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{Pb}][\text{AlCl}_4]_2$ . Eine Koordination durch zwei Aren-Liganden führt zu längeren Pb-Aren Abständen, obwohl das Bleizentrum nur vier sekundäre Cl-Kontakte ausbildet, während im  $[(1,2,3\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_3)\text{Pb}][\text{AlCl}_4]_2$  sechs sekundäre Kontakte zu Cl-Atomen ausgebildet sind.

## 1.2 Ein stabiles Tetrakis(amino)- $1\lambda^5,3\lambda^5$ -Tetraphosphet

1996 synthetisierte V. Petry in unserer Arbeitsgruppe das erste und bis heute einzige gemischtvalente  $1\lambda^5,3\lambda^5$ -Tetraphosphet,<sup>[24]</sup> das in Abb. 21 dargestellt ist.

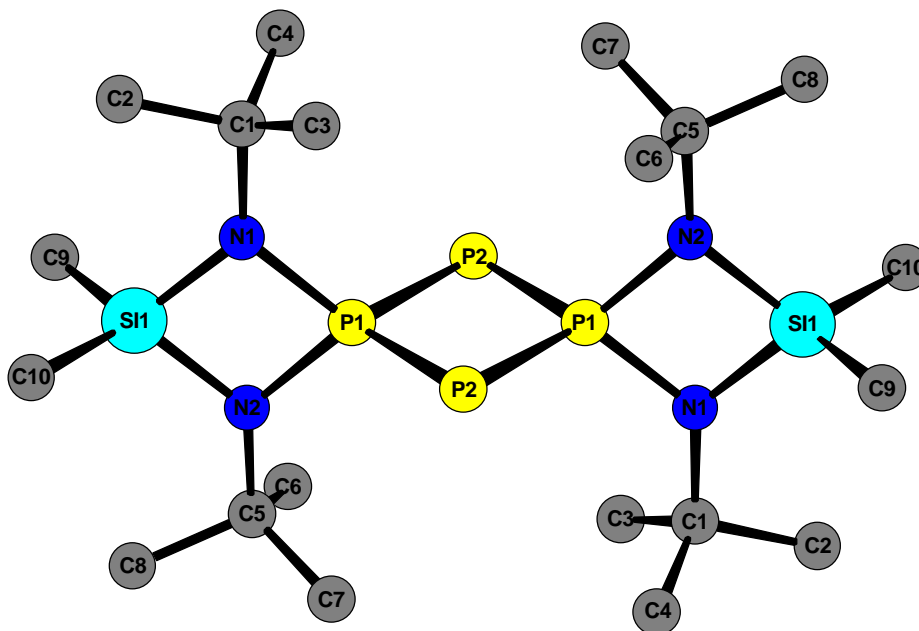


Abb. 21: Molekülstruktur von  $(\text{Me}_2\text{Si}(\text{tBuN})_2\text{PP})_2$  im Kristall

### 1.2.1 Besonderheiten seiner Struktur und seiner NMR-spektroskopischen Daten

Tabelle 5: Ausgewählte Strukturparameter des  $1\lambda^5,3\lambda^5$ -Tetraphosphet in Å und °

P-P	2,139(1) / 2,142(1)
$\lambda^5\text{P}-\lambda^5\text{P}$	2,736(1)
$\lambda^3\text{P}-\lambda^3\text{P}$	3,293(1)
P-N	1,711(2) / 1,711(2)
Si-N	1,735(2) / 1,734(2)
$\lambda^5\text{P}-\lambda^3\text{P}-\lambda^5\text{P}$	79,4(1)
$\lambda^3\text{P}-\lambda^5\text{P}-\lambda^3\text{P}$	100,6(1)
N-P-N	84,5(1)

Durch Lewisformeln lassen sich die Bindungsverhältnisse im zentralen Ring entweder als ylidisch oder als System mit zwei delokalisierten Doppelbindungen beschreiben. Der Beschreibung mit zwei lokalisierten Doppelbindungen kommt keine Bedeutung zu, da die Bindungen im  $P_4$ -Ring nicht signifikant unterschiedlich lang sind. Eine Beschreibung als Heterocyclobutadien ist daher nicht sinnvoll.

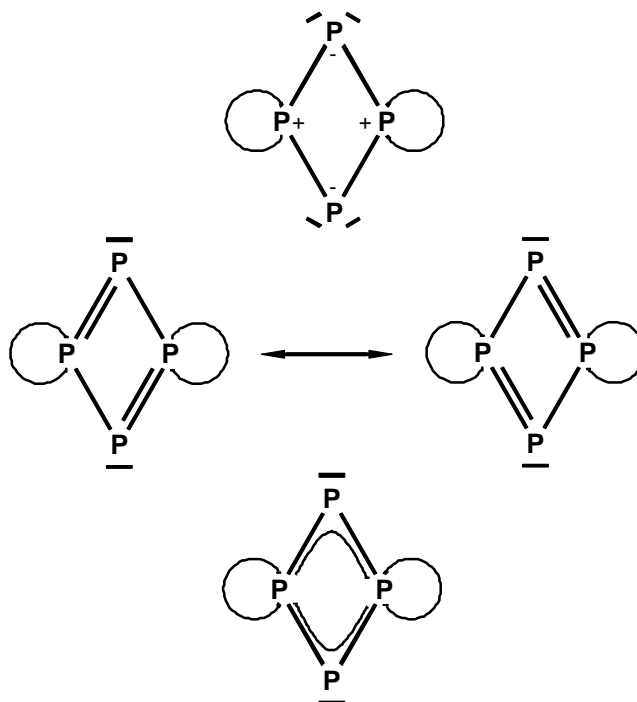


Abb. 22: Mögliche Lewisschreibweisen

Bei einem ylidischen System wäre das  $\lambda^3P$ -Atom von zwei einsamen Elektronenpaaren umgeben, was zu einer starken Hochfeldverschiebung der  $^{31}P$ -NMR-Signale führen würde. Doppelt gebundene  $\lambda^3P$ -Atome mit nur einem einsamen Elektronenpaar führen zu stark tieffeldverschobenen Signalen. Bei  $(Me_2Si(tBuN)_2PP)_2$  erhält man eine Tieffeldverschiebung, die für ein rein ylidisches System ungewöhnlich wäre. Diese Entschirmung des  $^{31}P$ -Kerns deutet auf weniger Elektronendichte, die einsamen Elektronenpaaren zuzuordnen ist, hin.

Die im Vergleich zu einer typischen P-P-Einfachbindung deutlich kleineren Bindungslängen im  $P_4$ -Ring in Verbindung mit den ungewöhnlichen chemischen Verschiebungen der  $^{31}P$ -NMR-Signale deuten auf nicht unerhebliche Mehrfachbindungsanteile im  $P_4$ -Ring hin. Solche  $\pi$ -Bindungsanteile können im Prinzip nur in Konkurrenz zu den exocyclischen P-N-Bindungen realisiert werden, die in  $(Me_2Si(tBuN)_2PP)_2$  tatsächlich erheblich länger sind als typische P-N-Bindungen in Aminophosphonium-Ionen.<sup>[25]</sup>



### 1.2.2 Bisherige theoretische Untersuchungen

Bisherige theoretische Untersuchungen, die in unserer Arbeitsgruppe durchgeführt wurden, befassten sich unter anderem mit dem Einfluss verschiedener Substituenten am zentralen Ring und mit der Abschätzung der  $\pi$ -Bindungsanteile im  $P_4$  Ring.

Dort wurde, was in vertiefter Betrachtung auch Gegenstand meiner Arbeit sein soll, das Tetraphosphet mit seinem Verwandten, dem Cyclodiphosphazen verglichen und ein höherer  $\pi$ -Bindungsanteil im Tetraphosphet als im Cyclodiphosphazen gefunden.

Inzwischen haben wir einerseits deutlich mehr Rechenkapazitäten zur Verfügung, was die Anwendung eines höheren theoretischen Niveaus zulässt und andererseits die Möglichkeit, unsere Systeme mittels der Elektronenlokalisierungsfunktion und der Theorie von Atomen in Molekülen zu untersuchen.

## 1.3 Theoretische Grundlagen quantenchemischer Berechnungen

In diesem Kapitel sollen die theoretischen Hintergründe der quantenchemischen Berechnungen kurz erläutert werden. Soweit nicht anders angegeben sei auf Lehrbücher der Theoretischen Chemie und *ab initio* MO-theoretischer Methoden verwiesen (z. B. [26, 27], vgl. auch Lit. in [28]). Da die Hartree-Fock-Näherung für alle sogenannten post-HF-Methoden und für die Hybrid-Dichtefunktional-Methode Becke3LYP von zentraler Bedeutung ist, wird diese zunächst ausführlicher beschrieben.

### 1.3.1 Die Hartree-Fock-Näherung

Die Lösung der nichtrelativistischen zeitunabhängigen Schrödingergleichung

$$\mathbf{H}\Psi = E\Psi \quad (1)$$

mit dem Hamiltonoperator in atomaren Einheiten

$$\mathbf{H} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (2)$$

ist für Vielteilchensysteme analytisch nicht möglich. Das Hartree-Fock-Verfahren bietet die Möglichkeit zur approximativen iterativen Lösung der Schrödingergleichung.

In der Born-Oppenheimer-Näherung werden die Kerne als ruhend angenommen, der Kern-Kern-Coulombterm ist somit konstant und die kinetische Energie ist null. Daraus ergibt sich der elektronische Hamiltonoperator, der die Bewegung von N Elektronen im Feld von M Punktladungen beschreibt:

$$\mathbf{H}_{elec} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} . \quad (3)$$

Die Lösung der Schrödingergleichung mit diesem elektronischen Hamiltonoperator

$$\mathbf{H}_{elec} \Phi_{elec} = e_{elec} \Phi_{elec} \quad (4)$$

mit der elektronischen Wellenfunktion

$$\Phi_{elec} = \Phi_{elec}(\{r_i\}; \{R_A\}) , \quad (5)$$

die die Bewegung der Elektronen beschreibt und explizit von den Koordinaten der Elektronen und parametrisch von den Kernkoordinaten abhängt ist das Ziel der HF-Näherung. Die Gesamtenergie für feste Kernkoordinaten ist dann:

$$\epsilon_{\text{tot}} = \epsilon_{\text{elec}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} . \quad (6)$$

Findet man einen Satz von Eielektronenwellenfunktionen (Spinorbitale), so dass die Slaterdeterminante aus diesen Spinorbitalen

$$\Psi_0(x_1, x_2, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(x_1) & \chi_2(x_1) & \cdots & \chi_N(x_1) \\ \chi_1(x_2) & \chi_2(x_2) & \cdots & \chi_N(x_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(x_N) & \chi_2(x_N) & \cdots & \chi_N(x_N) \end{vmatrix} = |\chi_1 \chi_2 \cdots \chi_N\rangle \quad (7)$$

die bestmögliche Approximation des Grundzustandes des N-Elektronensystems darstellt, beschrieben durch den elektronischen Hamiltonoperator, so ergibt sich der Energieerwartungswert zu:

$$E_0 = \langle \Psi_0 | \mathbf{H}_{\text{elec}} | \Psi_0 \rangle . \quad (8)$$

Die Grundzustandsenergie ist ein Funktional der Spinorbitale:

$$E_0 = \left( \{ \chi_a \} \right) . \quad (9)$$

Durch die Minimierung von  $E_0$  nach dem Lagrange-Verfahren und Diagonalisieren der Matrix der lagrangen Multiplikatoren erhält man die kanonische Hartree-Fock-Gleichung:

$$\mathbf{f} | \mathbf{c}_a \rangle = \mathbf{e}_a | \mathbf{c}_a \rangle \quad (10)$$

mit

$$\mathbf{f}(1) = \mathbf{h}(1) + \sum_b (\mathbf{J}_b(1) - \mathbf{K}_b(1)) , \quad (11)$$

$$\mathbf{h}(1) = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{1A}} , \quad (12)$$

$$\mathbf{J}_b(1) \chi_a(1) = \left[ \int dx_2 \chi_b^*(2) r_{12}^{-1} \chi_b(2) \right] \chi_a(1) , \quad (13)$$

$$\mathbf{K}_b(1) \chi_a(1) = \left[ \int dx_2 \chi_b^*(2) r_{12}^{-1} \chi_a(2) \right] \chi_b(1) . \quad (14)$$

Bis jetzt wurden Spinorbitale betrachtet. Nun werden Raumorbitale betrachtet, denen jeweils zwei Elektronen mit entgegengesetztem Spin zugeordnet werden. Ein Spinorbital ist somit ein Produkt aus einem Raumorbital und einer Spinfunktion:

$$\chi_i(x) = \begin{cases} \psi_j(r) \alpha(\omega) \\ \psi_j(r) \beta(\omega) \end{cases} \quad (15)$$

mit der Grundzustandsdeterminante:

$$|\Psi_0\rangle = |\chi_1 \chi_2 \cdots \chi_N\rangle = |\psi_1 \bar{\psi}_1 \cdots \psi_a \bar{\psi}_a \cdots \psi_{N/2} \bar{\psi}_{N/2}\rangle . \quad (16)$$

Daraus lässt sich die generelle Spinorbital HF-Gleichung

$$\mathbf{f}(1)\chi_i(1) = \varepsilon_i \chi_i(1) \quad (17)$$

in eine *closed shell* HF-Gleichung überführen:

$$\mathbf{f}(1)\psi_j(1) = \varepsilon_j \psi_j(1) \quad (18)$$

mit

$$\mathbf{f}(1) = \mathbf{h}(1) + \sum_a^{N/2} (2\mathbf{J}_a(1) - \mathbf{K}_a(1)) . \quad (19)$$

Durch die Einführung von  $K$  bekannten nicht orthogonalen Basisfunktionen und der Darstellung der Molekülorbitale durch Linearkombinationen der Basisfunktionen (LCAO, *linear combination of atomic orbitals*) nach:

$$\psi_i = \sum_{\mu=1}^K C_{\mu i} \phi_{\mu} , \quad (20)$$

lässt sich die Hartree-Fock-Gleichung (Gl. 18) schreiben als:

$$\mathbf{f}(1) \sum_v C_{vi} \phi_v(1) = \varepsilon_i \sum_v C_{vi} \phi_v(1) . \quad (21)$$

Durch Multiplikation mit  $\phi_{\mu}^*$  von links und Integration wird die Integro-Differentialgleichung zu einer Matrixgleichung:

$$\sum_v C_{vi} \int d\mathbf{r}_1 \phi_{\mu}^*(1) \mathbf{f}(1) \phi_v(1) = \varepsilon_i \sum_v C_{vi} \int d\mathbf{r}_1 \phi_{\mu}^*(1) \phi_v(1) , \quad (22)$$

mit der Überlappungsmatrix  $\mathbf{S}$ :

$$S_{\mu\nu} = \int d\mathbf{r}_1 \phi_{\mu}^*(1) \phi_{\nu}(1) \quad (23)$$

und der Fockmatrix  $\mathbf{F}$ :

$$F_{\mu\nu} = \int d\mathbf{r}_1 \phi_{\mu}^*(1) \mathbf{f}(1) \phi_{\nu}(1) . \quad (24)$$

Dadurch lässt sich die integrierte Hartree-Fock-Gleichung schreiben als:

$$\sum_v F_{\mu\nu} C_{vi} = \varepsilon_i \sum_v S_{\mu\nu} C_{vi} \quad \text{mit } i = 1, 2, \dots, K , \quad (25)$$

oder in Matrixschreibweise (Roothaan-Gleichung):

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\varepsilon . \quad (26)$$

$\mathbf{C}$  ist eine  $K \times K$ -Matrix mit den Koeffizienten  $C_{\mu i}$  und  $\varepsilon$  ist eine Diagonalmatrix mit den Orbitalenergien als Diagonalelemente.

Die Elektronendichte ist:

$$\rho(\mathbf{r}) = 2 \sum_a^{N/2} \psi_a^*(\mathbf{r}) \psi_a(\mathbf{r}). \quad (27)$$

Mit dem LCAO-Ansatz aus Gl. 20 erhält man:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\mu\nu} \left[ 2 \sum_a^{N/2} C_{\mu a} C_{\nu a}^* \right] \phi_\mu(\mathbf{r}) \phi_\nu^*(\mathbf{r}) \quad (28)$$

oder

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} \phi_\mu(\mathbf{r}) \phi_\nu^*(\mathbf{r}), \quad (29)$$

mit der Dichtematrix  $\mathbf{P}$ :

$$P_{\mu\nu} = 2 \sum_a^{N/2} C_{\mu a} C_{\nu a}^*. \quad (30)$$

Die Fockmatrix (Gl. 24) ergibt sich mit Gl. 19 zu:

$$F_{\mu\nu} = \int d\mathbf{r}_1 \phi_\mu^*(1) \mathbf{h}(1) \phi_\nu(1) + \sum_a^{N/2} \int d\mathbf{r}_1 \phi_\mu^*(1) [2\mathbf{J}_a(1) - \mathbf{K}_a(1)] \phi_\nu(1) \quad (31)$$

oder

$$= H_{\mu\nu}^{\text{core}} + \sum_a^{N/2} [2(\mu\nu|aa) - (\mu a|a\nu)], \quad \begin{array}{l} \text{(die Terme in den runden Klammern, sind} \\ \text{Zweielektronenintegrale, vgl. Gl. 40)} \end{array} \quad (32)$$

mit

$$H_{\mu\nu}^{\text{core}} = \int d\mathbf{r}_1 \phi_\mu^*(1) \mathbf{h}(1) \phi_\nu(1), \quad (33)$$

$$T_{\mu\nu} = \int d\mathbf{r}_1 \phi_\mu^*(1) \left[ -\frac{1}{2} \nabla_1^2 \right] \phi_\nu(1) \quad (34)$$

und

$$V_{\mu\nu}^{\text{nucl}} = \int d\mathbf{r}_1 \phi_\mu^*(1) \left[ -\sum_A \frac{Z_A}{r_{1A}} \right] \phi_\nu(1) \quad (35)$$

ergibt sich:

$$H_{\mu\nu}^{\text{core}} = T_{\mu\nu} + V_{\mu\nu}^{\text{nucl}}. \quad (36)$$

Bei gegebener Basis müssen  $T_{\mu\nu}$  und  $V_{\mu\nu}^{\text{nucl}}$  berechnet und  $H_{\mu\nu}^{\text{core}}$  aufgestellt werden. Dies muss nur einmal geschehen, da  $H_{\mu\nu}^{\text{core}}$  beim iterativen Prozess unverändert bleibt. Setzt man den LCAO-Ansatz in Gl.31 ein, so erhält man:

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^{\text{core}} + \sum_a^{N/2} \sum_{\lambda\sigma} C_{\lambda a} C_{\sigma a}^* [2(\mu\nu|\sigma\lambda) - (\mu\lambda|\sigma\nu)] \quad (37)$$

$$= H_{\mu\nu}^{\text{core}} + \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma} \left[ (\mu\nu|\sigma\lambda) - \frac{1}{2}(\mu\lambda|\sigma\nu) \right] \quad (38)$$

$$= H_{\mu\nu}^{\text{core}} + G_{\mu\nu} , \quad (39)$$

mit  $G_{\mu\nu}$  dem Zweielektronenanteil der Fockmatrix.

Dies ist die abschließende Formulierung der Fockmatrix, die den Eielektronenanteil  $\mathbf{H}^{\text{core}}$  enthält, der bei gegebener Basis konstant bleibt, und einen Zweielektronenanteil  $\mathbf{G}$ , der aus der Dichtematrix und einem Satz von Zweielektronenintegralen besteht:

$$(\mu\nu|\lambda\sigma) = \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \phi_\mu^*(1) \phi_\nu(1) r_{12}^{-1} \phi_\lambda^*(2) \phi_\sigma(2) . \quad (40)$$

Die Fockmatrix hängt somit von der Dichtematrix ab und so auch von den Koeffizienten des LCAO-Ansatzes:

$$\mathbf{F} = \mathbf{F}(\mathbf{P}) \text{ und } \mathbf{F} = \mathbf{F}(\mathbf{C}) . \quad (41)$$

Daher sind die Roothaan-Gleichungen

$$\mathbf{F}(\mathbf{C})\mathbf{C} = \mathbf{S}\mathbf{C}\epsilon \quad (42)$$

nicht linear und müssen iterativ gelöst werden indem man eine Startmatrix  $\mathbf{P}$  rät.

Durch Orthogonalisieren der Basis wird  $\mathbf{S}$  zur Einheitsmatrix.

Man benötigt eine Transformationsmatrix  $\mathbf{X}$ , die die Überlappungsmatrix zur Einheitsmatrix transformiert nach:

$$\mathbf{X}^\dagger \mathbf{S} \mathbf{X} = \mathbf{E} . \quad (43)$$

Dies ist mittels einer symmetrischen Orthogonalisierung durch folgenden Ansatz möglich:

$$\mathbf{X} \equiv \mathbf{S}^{-1/2} . \quad (44)$$

Die neue Koeffizientenmatrix ergibt sich aus:

$$\mathbf{C}' = \mathbf{X}^{-1} \mathbf{C} \text{ und somit } \mathbf{C} = \mathbf{X} \mathbf{C}' . \quad (45)$$

Setzt man dies in Gl. 26 ein so ergibt sich:

$$\mathbf{F} \mathbf{X} \mathbf{C}' = \mathbf{S} \mathbf{X} \mathbf{C}' \mathbf{e} . \quad (46)$$

Multipliziert man von links mit  $\mathbf{X}^\dagger$  erhält man:

$$(\mathbf{X}^\dagger \mathbf{F} \mathbf{X}) \mathbf{C}' = (\mathbf{X}^\dagger \mathbf{S} \mathbf{X}) \mathbf{C}' \mathbf{e} . \quad (47)$$

Mit der transformierten Fockmatrix  $\mathbf{F}'$ :

$$\mathbf{F}' = (\mathbf{X}^\dagger \mathbf{F} \mathbf{X}) , \quad (48)$$

erhält man die transformierte Roothaan-Gleichung:

$$\mathbf{F}' \mathbf{C}' = \mathbf{C}' \mathbf{e} . \quad (49)$$

Dies stellt ein Matrixeigenwertproblem dar, das durch Diagonalisieren von  $\mathbf{F}'$  gelöst wird.

Das SCF-Verfahren verläuft nach folgenden Punkten:

1. Das Molekül (ein Satz von Kernkoordinaten, Ordnungszahlen und die Anzahl der Elektronen) und ein Basissatz wird gewählt.
2. Alle benötigten Integrale werden berechnet,  $S_{\mu\nu}$ ,  $H_{\mu\nu}^{\text{core}}$ ,  $(\mu\nu|\lambda\sigma)$  und  $(\mu\lambda|\sigma\nu)$ .
3. Die Überlappungsmatrix  $\mathbf{S}$  wird diagonalisiert.
4. Eine Annahme für die Dichtematrix wird berechnet (*initial guess*).
5. Die Matrix  $\mathbf{G}$  (Gl. 38 und 39) wird aus der Dichtematrix und den Zweielektronenintegralen berechnet.
6. Die Fockmatrix wird aus  $\mathbf{H}^{\text{core}}$  und  $\mathbf{G}$  berechnet (Gl. 39).
7. Die Fockmatrix wird transformiert in  $\mathbf{F}'$  (Gl. 48).
8.  $\mathbf{F}'$  wird diagonalisiert und dadurch  $\mathbf{C}'$  und  $\epsilon$  erhalten.
9.  $\mathbf{C}$  wird aus Gl. 45 berechnet.
10. Eine neue Dichtematrix  $\mathbf{P}$  wird aus der Koeffizientenmatrix bestimmt (Gl. 30).
11. Es wird überprüft, ob das Verfahren konvergiert ist, d. h. ob die Dichtematrix sich innerhalb eines bestimmten Konvergenzkriteriums nicht mehr verändert hat. Ist dies nicht der Fall, wird mit Punkt 5 fortgefahren.
12. Ist das Verfahren konvergiert können aus den Lösungen für  $\mathbf{C}$ ,  $\mathbf{P}$  und  $\mathbf{F}$  weitere Eigenschaften berechnet werden (Energien, Elektronendichten etc.).

Durch den Ansatz der Gesamtwellenfunktion als Slaterdeterminante ist das Antisymmetrie-Prinzip erfüllt, das die Umkehr des Vorzeichens der Wellenfunktion bei der Vertauschung zweier Elektronen fordert. Die Vertauschung zweier Elektronen entspricht der Vertauschung zweier Zeilen der Determinante, was zur Umkehrung des Vorzeichens führt. Besetzten zwei Elektronen das gleiche Spinorbital, so wären zwei Zeilen der Slaterdeterminante gleich und somit wäre diese Null. Dies entspricht dem Pauli-Verbot, das besagt, dass nur ein einziges Elektron ein Spinorbital besetzen kann.

Die Slaterdeterminante berücksichtigt also die Austauschkorrelation. Die Bewegung von Elektronen mit gleichem Spin ist korreliert, während die Bewegung von Elektronen ungleichen Spins unkorreliert ist, da ein Elektron sich nur im mittleren Feld der anderen Elektronen bewegt. Im Allgemeinen bezeichnet man eine Eindeterminanten-Wellenfunktion als unkorrelierte Wellenfunktion.

Mit einer unendlichen Basis erreicht man für den Eigenwert des nicht-relativistischen Hamiltonoperators mit der HF-Näherung nur das sogenannte HF-Limit, das um den Betrag der Elektronenkorrelationsenergie über dem exakten Eigenwert liegt.

Um die Korrelationsenergie zu erfassen, sind verschiedene Ansätze möglich, die in den folgenden Unterkapiteln kurz vorgestellt werden sollen.

### 1.3.2 Die Møller-Plesset-Störungstheorie

Die in dieser Arbeit verwendete Møller-Plesset-Störungstheorie basiert auf der Rayleigh-Schrödinger-Störungstheorie. Auf den Ansatz von Møller und Plesset wird an der entsprechenden Stelle hingewiesen. Die üblichen Abkürzungen für Møller-Plesset-Störungsrechnungen n-ter Ordnung (MPn) sind gleichbedeutend mit den ebenfalls verwendeten Bezeichnungen *Many-Body Perturbation Theorie* (MBPTn).

Zu lösen ist das Eigenwertproblem

$$\mathbf{H}|\Phi_i\rangle = (\mathbf{H}_0 + \mathbf{V})|\Phi_i\rangle = \varepsilon_i|\Phi_i\rangle, \quad (50)$$

bei dem die Eigenfunktionen und Eigenwerte von  $\mathbf{H}_0$  bekannt sind so dass gilt:

$$\mathbf{H}_0|\Psi_i^{(0)}\rangle = E_i^{(0)}|\Psi_i^{(0)}\rangle \quad \text{oder} \quad \mathbf{H}_0|i\rangle = E_i^{(0)}|i\rangle. \quad (51)$$

Wenn die Störung  $\mathbf{V}$  klein ist, so sollten sich  $|\Phi_i\rangle$  und  $\varepsilon_i$  nicht deutlich von  $|i\rangle$  und  $E_i^{(0)}$  unterscheiden. Das Ziel ist ein Verfahren zu entwickeln, dass es ermöglicht die Eigenfunktionen und Eigenwerte von  $\mathbf{H}_0$  so zu verbessern, dass sie immer besser an die Eigenwerte und Eigenfunktionen des vollständigen Hamiltonoperators  $\mathbf{H}$  angenähert werden. Durch die Einführung eines Parameters  $\lambda$  und Formulierung des Hamiltonoperators  $\mathbf{H}$  als:

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_0 + \lambda \mathbf{V}, \quad (52)$$

lassen sich die exakten Eigenfunktionen und Eigenwerte in Taylorreihen entwickeln.

$$\varepsilon_i = E_i^{(0)} + \lambda E_i^{(1)} + \lambda^2 E_i^{(2)} + \dots \quad (53)$$

$$|\Phi_i\rangle = |i\rangle + \lambda |\Psi_i^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\Psi_i^{(2)}\rangle + \dots \quad (54)$$

$E_i^{(n)}$  ist die Energie n-ter Ordnung. Das Problem ist, Ausdrücke für die Energien n-ter Ordnung zu finden, die sich aus der Energie 0-ter Ordnung ergeben und Matrixelemente des Störoperators  $\mathbf{V}$ , die zwischen ungestörten Wellenfunktionen auftauchen  $\langle i|\mathbf{V}|j\rangle$ .

Aus einem solchen Ansatz lassen sich folgende Ausdrücke der Energien n-ter Ordnung erhalten:

$$E_i^{(0)} = \langle i|\mathbf{H}_0|i\rangle \quad (55)$$



$$E_i^{(1)} = \langle i | \mathbf{V} | i \rangle \quad (56)$$

$$E_i^{(2)} = \langle i | \mathbf{V} | \Psi_i^{(1)} \rangle \quad (57)$$

$$E_i^{(3)} = \langle i | \mathbf{V} | \Psi_i^{(2)} \rangle \quad (58)$$

Ziel ist es, Ausdrücke für die Energien zweiter Ordnung und höherer Ordnung zu finden, die sich aus  $|i\rangle$  und  $|n\rangle$  ergeben, wobei  $n$  für  $\Psi_n^{(0)}$  – einer angeregten Determinante nullter Ordnung – steht.

Die Energie 2. Ordnung ist (der Strich am Summenzeichen bedeutet, dass  $n = i$  auszuschließen ist):

$$E_i^{(2)} = \sum_n \cdot \frac{\langle i | \mathbf{V} | n \rangle \langle n | \mathbf{V} | i \rangle}{E_i^{(0)} - E_n^{(0)}} = \sum_n \cdot \frac{|\langle i | \mathbf{V} | n \rangle|^2}{E_i^{(0)} - E_n^{(0)}} \quad (59)$$

Die Ausdrücke für Energien höherer Ordnungen sollen hier nicht gezeigt werden.

Beim Ansatz von Møller und Plesset wird  $\mathbf{H}_0$  als Summe der Fockoperatoren angesetzt. Daraus ergibt sich  $E_0^{(0)}$  als Summe der Orbitalenergien. Daraus folgt, dass die HF-Grundzustandsenergie die Summe aus der Energie nullter Ordnung und erster Ordnung ist. Die erste Korrektur an der HF-Grundzustandsenergie ist somit die Energie zweiter Ordnung.

Es stellt sich die Frage welche  $|n\rangle$  in Gl. 59 berücksichtigt werden müssen.  $|i\rangle$  ist die Grundzustandsdeterminante. Somit sind Einfachanregungen nicht relevant, da diese nicht mit dem Grundzustand wechselwirken (Brillouins-Theorem). Dreifachanregungen und höhere Anregungen wechselwirken ebenfalls nicht mit der Grundzustandsdeterminante wegen der Zweiteilchennatur der Störung.

Den Nenner in Gl. 59 erhält man aus folgender Beziehung mit  $i = 0$  und  $n = 2$ :

$$\mathbf{H}_0 | \Psi_{ab}^{rs} \rangle = E_2^{(0)} | \Psi_{ab}^{rs} \rangle = E_0^{(0)} - (\epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_r - \epsilon_s) | \Psi_{ab}^{rs} \rangle \quad (60)$$

Die Matricelemente im Zähler ergeben sich zu den Zweiteilchenintegralen:

$$\langle i | \mathbf{V} | n \rangle = \langle ab || rs \rangle = (ar | bs) - (as | br) \quad (\text{vgl. Gl. 40}). \quad (61)$$

Somit nimmt die Energiekorrektur zweiter Ordnung an der Grundzustandsenergie die Form an:

$$E_0^{(2)} = \sum_{\substack{a < b \\ r < s}} \frac{|\langle ab || rs \rangle|^2}{\epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_r - \epsilon_s} \quad (62)$$

Da der Zähler positiv ist und die Energien der virtuellen Orbitale größer als die der besetzten sind, ist  $E_0^{(2)}$  immer negativ, was man von einer richtigen Korrektur erwartet. Da die MPn Störungstheorie nicht dem Variationsprinzip entspricht, besteht die Möglichkeit der „Überkorrektur“ bei MP2. Jedoch können Korrekturen höherer Ordnung diesen Fehler wieder ausgleichen. Ein Vorteil der Methode liegt in ihrer Größenkonsistenz.

### 1.3.3 Konfigurationswechselwirkung

Die Methode der Konfigurationswechselwirkung (*configuration interaction*, CI) steht in dieser Arbeit nicht im Mittelpunkt und wird deswegen nur kurz erläutert. Man schließt im Gegensatz zum Hartree-Fock-Verfahren alle möglichen Elektronenanregungen in die Entwicklung der Wellenfunktion mit ein. Eine vollständige CI-Entwicklung ergäbe für einen bestimmten Basissatz die bestmögliche Lösung und ein unendlicher Basissatz führte zu dem exakten Eigenwert des nicht-relativistischen Hamiltonoperators. Das Prinzip dieser Methode besteht darin, durch Substitution von besetzten Spinorbitalen  $\chi_a, \chi_b, \chi_c, \dots$  durch virtuelle Spinorbitale  $\chi_r, \chi_s, \chi_t, \dots$  alle möglichen  $n$ -Elektronen-Slater-Determinanten  $\Psi_\mu$  zu konstruieren. Die gesuchte Wellenfunktion  $\Phi$  wird durch Linearkombination aller dieser Determinanten approximiert:

$$|\Phi_0\rangle = C_0 |\Psi_0\rangle + \sum_{ar} C_a^r \Psi_a^r + \sum_{\substack{a<b \\ r<s}} C_{ab}^{rs} \Psi_{ab}^{rs} + \sum_{\substack{a<b<c \\ r<s<t}} C_{abc}^{rst} \Psi_{abc}^{rst} + \dots \quad (63)$$

Die durch die  $n$  tiefsten besetzten Orbitale gebildete Determinante dient als Referenz und kann durch eine Hartree-Fock-Näherung ermittelt werden. Die Klassifizierung der übrigen Determinanten richtet sich nach dem Grad der Substitution und somit nach dem Grad der Anregung. Die Minimierung des Energieerwartungswertes erfolgt durch Variation der CI-Koeffizienten  $C_\mu$ ; die Molekülorbitale werden nicht variiert. Die Anzahl der auftretenden Slater-Determinanten wird bei einer vollständigen CI-Entwicklung jedoch zu groß, um sie in der Praxis durchzuführen. Daher wird die Approximation der Wellenfunktion je nach Bedarf abgebrochen. Ein Nachteil einer abgebrochenen CI-Entwicklung ist die fehlende Größenkonsistenz.

### 1.3.4 Die Hybrid-Dichtefunktional-Methode Becke3LYP

Ausgangspunkt der Dichtefunktionaltheorie ist das Theorem von Hohenberg und Kohn,<sup>[29]</sup> das besagt, dass die Energie des Grundzustandes von Mehrelektronensystemen einzig durch die Einteilchendichte erhalten werden kann. Kohn und Sham<sup>[30]</sup> fanden einen Ansatz, der sich auf Atom- und Molekülberechnungen anwenden ließ. Die in dieser Arbeit verwendete Methode Becke3LYP,<sup>[31–34, 35]</sup> stellt eine sogenannte Hybrid-Methode dar und soll im Folgenden kurz erläutert werden. Dabei soll der direkte Zusammenhang mit dem HF-Ansatz verdeutlicht werden.

Die HF-Energie setzt sich aus der Kern-Kern-Abstoßung  $V_K$ , der kinetischen Energie der Elektronen  $T_e$ , der Kern-Elektron-Anziehung  $V_{eK}$ , der Elektron-Elektron-Abstoßung  $V_{ee}$  und der nicht klassischen Austauschenergie  $E^X$  zusammen:

$$E^{\text{HF}} = V_K + T_e + V_{eK} + V_{ee} + E^X. \quad (64)$$

Die Kohn-Sham-Energie unterscheidet sich davon, dass  $E^X$  durch einen sogenannten Austauschkorrelationsterm ersetzt wird, der ein Funktional der Elektronendichte darstellt. Bei der Methode Becke3LYP handelt es sich dabei um das „Becke drei Parameter Hybrid-Funktional unter Verwendung des LYP Korrelations Funktionals“:

$$E_{\text{B3LYP}}^{\text{XC}} = AE_{\text{LDA}}^X + (1-A)E_{\text{HF}}^X + B\Delta E_{\text{Becke88}}^X + CE_{\text{LYP}}^C + (1-C)E_{\text{VWN}}^C . \quad (65)$$

Dabei ist  $E_{\text{LDA}}^X$  (LDA: *local density approximation*) ein Ansatz bei dem nur die Elektronendichte als Argument verwendet wird:

$$E_{\text{LDA}}^X = -\frac{3}{2} \left( \frac{3}{4\pi} \right) \int \rho(\mathbf{r})^{4/3} d\mathbf{r} . \quad (66)$$

$E_{\text{HF}}^X$  ist die HF-Austauschenergie,  $\Delta E_{\text{Becke88}}^X$  ist der gradientenkorigierte Teil des Becke88-Funktional, das als Argument auch die Ableitung der Elektronendichte enthält:

$$\Delta E_{\text{Becke88}}^X = -\gamma \int \frac{\rho(\mathbf{r})^{4/3} \left( \rho(\mathbf{r})^{-4/3} |\nabla \rho(\mathbf{r})| \right)^2}{1 + 6\gamma \sinh^{-1} \left( \rho(\mathbf{r})^{-4/3} |\nabla \rho(\mathbf{r})| \right)} d\mathbf{r} . \quad (67)$$

Die Ausdrücke für die Korrelationsterme sind deutlich komplizierter und sollen hier nicht explizit gezeigt werden. Es bleibt zu bemerken, dass das LYP-Korrelationsfunktional sogenannte lokale Terme (abhängig von  $\rho$ ) und nicht lokale Terme (abhängig von  $\nabla \rho$ ) enthält. Der lokale Teil ist dabei im Prinzip gleich dem VWN-Korrelationsfunktional. Der Faktor (1-C) sorgt dafür, dass dieser Teil praktisch mit einem Faktor von 1 in die Gleichung eingeht, während der nicht lokale Teil des LYP-Funktional mit dem Faktor C eingeht.

### 1.3.5 Basissätze und Pseudopotenziale

Die den Rechnungen zugrunde liegenden Orbitale werden als Linearkombinationen gegebener Basisfunktionen angesetzt. Dabei werden meist, wie auch in dieser Arbeit, sogenannte kartesische Gauß-Funktionen (Gauß type orbitals, GTOs) folgender Form verwendet:

$$\phi = N_{\text{lmn}\alpha} x^l y^m z^n e^{-\alpha r^2}, \quad \text{mit } N_{\text{lmn}\alpha} \text{ als Normierungsfaktor.} \quad (68)$$

Die Faktoren  $x^l$ ,  $y^m$  und  $z^n$  erzeugen dabei je nach Exponenten Funktionen vom Typ s, p, d usw. Da kartesische Gauß-Funktionen das tatsächliche Verhalten der Orbitale nur bedingt gut wiedergeben, verwendet man meist mehrere Funktionen für ein einziges Orbital. Um dabei aber den Rechenaufwand nicht zu sehr zu vergrößern, kontrahiert man einige Funktionen durch eine Linearkombination zu einer einzigen. Eine Basis von beispielsweise vier primitiven Gauß-

Funktionen lässt sich so zu einem sogenannten *double zeta* Basissatz mit (3,1)-Kontraktionsschema zusammenfassen:

$$\begin{aligned}\phi_A &= c_{11}\phi_1 + c_{12}\phi_2 + c_{13}\phi_3, \\ \phi_B &= \phi_4.\end{aligned}\tag{69}$$

Möchte man mit *ab initio* Methoden Systeme berechnen, die schwerere Elemente enthalten, so würden sogenannte All-Elektronen-Rechnungen aufgrund der zu großen Basissätze zu aufwendig werden. Die chemischen Eigenschaften eines Elements werden hauptsächlich durch seine Valenzelektronen bestimmt. Die Rumpfelektronen sind viel stärker an den Kern gebunden und werden in einem Molekül nur sehr wenig beeinflusst. Ihr Einfluss auf die Eigenschaften des Systems besteht vor allem in der Abschirmung des Kerns und der Hervorrufung eines effektiven Feldes, in dem sich die Valenzelektronen bewegen. Deswegen ist es sinnvoll, für die Rumpfelektronen schwererer Elemente sogenannte Pseudopotenziale anzusetzen und nur für die Valenzelektronen einen wie oben beschriebenen Basissatz zu verwenden. Weiterhin ist es angebracht, für die besonders schweren Elemente relativistische Effekte in die Ansätze mit einzubeziehen, da sich die kernnahen Elektronen nahezu mit Lichtgeschwindigkeit bewegen.

### 1.3.6 Die Elektronenlokalisierungsfunktion

Die Elektronenlokalisierungsfunktion<sup>[36, 37]</sup> bietet eine interessante und gut verständliche Möglichkeit zur Beschreibung und Illustrierung chemischer Bindungen, einsamer Elektronenpaare und Schalen von Rumpfelektronen.

Dabei steht die Frage im Vordergrund wie groß die Wahrscheinlichkeit ist, an einem bestimmten Referenzpunkt mit einem Referenzelektron, innerhalb eines bestimmten Bereichs ein Elektron mit gleichem Spin zu finden. Ist diese Wahrscheinlichkeit klein, so ist das Referenzelektron stark lokalisiert. *Becke* und *Edgecomb* entwickelten die Paardichte in einer Potenzreihe und nutzten dabei die Tatsache aus, dass bei kleinen Abständen vom Referenzpunkt erst die zweite Ableitung der um **r** gemittelten Paardichte (P) für Elektronen gleichen Spins eine Rolle spielt:

$$P(\mathbf{r}, s) = \frac{1}{2} s^2 C(\mathbf{r}) + \dots \tag{70}$$

Man kann sich dabei auf die nur von **r** abhängige Größe C beschränken. Die durch den Ansatz der Wellenfunktion als Slater-Determinante gegeben ist durch:

$$C(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \sum_i n_i |\nabla \chi_i(\mathbf{r})|^2 - \frac{1}{8} \frac{|\nabla \rho(\mathbf{r})|^2}{\rho(\mathbf{r})} . \tag{71}$$

Die Elektronendichte am Punkt  $\mathbf{r}$  ergibt sich zu:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i n_i |\chi_i(\mathbf{r})|^2 \quad \text{mit } n_i \text{ der Besetzungszahl des } i\text{-ten Orbitals.} \quad (72)$$

Durch die Skalierung von  $C$  am homogenen Elektronengas mit der Größe  $C_h$ :

$$C_h = \frac{3}{5} (6\pi^2)^{2/3} \rho(\mathbf{r})^{5/3} \quad (73)$$

und dem Einführen einer Größe die zwischen null und eins definiert ist ergibt sich:

$$\text{ELF} = \left\{ 1 + \left[ \frac{C(\mathbf{r})}{C_h(\rho(\mathbf{r}))} \right]^2 \right\}^{-1} \quad (74)$$

Liegt  $\mathbf{r}$  innerhalb eines Paarbereiches ist ELF groß, da dort  $C$  klein ist. Liegt  $\mathbf{r}$  an der Grenze zwischen zwei Paarbereichen, so ist ELF klein.

Bei der graphischen Darstellung der ELF bietet sich im Zweidimensionalen eine Farbskala oder ein Höhenliniendiagramm und im Dreidimensionalen die Darstellung einer Isofläche an. Über die Topologie der ELF von verschiedenen Molekülen und Bindungstypen wird in der vorliegenden Arbeit berichtet.

### 1.3.7 Die Theorie von Atomen in Molekülen

Bei der Theorie von Atomen in Molekülen von *Bader*<sup>[38]</sup> wird ausschließlich die Elektronendichte analysiert. In der vorliegenden Arbeit werden nach dieser Theorie die sogenannten bindungskritischen Punkte analysiert. Ein bindungskritischer Punkt ist ganz allgemein ein kritischer Punkt in der Elektronendichte dessen Eigenschaften darauf hinweisen, dass eine kovalente Bindung vorliegt. Im Folgenden soll kurz erläutert werden, welche Eigenschaften kritische Punkte charakterisieren.

An einem kritischen Punkt besitzt die Elektronendichte einen Extremwert, d. h.  $\nabla\rho(\mathbf{r}) = \mathbf{0}$ . Die zweiten Ableitungen können Auskunft darüber geben, ob es sich bezüglich bestimmter Koordinaten um Maxima oder Minima handelt. Die zweite Ableitung wird durch die Hess'sche Matrix erhalten, die gemischte zweite Ableitungen enthält. Ein Diagonalisieren dieser Matrix ist prinzipiell möglich und bedeutet praktisch eine Koordinatentransformation. Im Allgemeinen sind die Diagonalelemente dieser Matrix von null verschieden, d. h. Sattelpunkte kommen im Allgemeinen nicht vor. Ist ein Diagonalelement größer null, so weist die Elektronendichte bezüglich der betrachteten Koordinate ein Minimum auf und umgekehrt. Die verschiedenen kritischen Punkte werden nach dem Symbol  $(\omega, \sigma)$  klassifiziert.

$\omega$	Anzahl der von null verschiedenen Diagonalelemente der Hess'schen Matrix (meist $\omega = 3$ )
$\sigma = x - y$	mit x der Anzahl der positiven Krümmungen; entspricht der Anzahl der Minima und y der Anzahl der negativen Krümmungen; entspricht der Anzahl der Maxima

Daraus ergeben sich folgende Möglichkeiten:

(3, -3)	Maximum in allen Richtungen
(3, -1)	Maximum in einer Ebene, Minimum bezüglich der Achse senkrecht dazu
(3, +1)	Minimum in einer Ebene, Maximum bezüglich der Achse senkrecht dazu
(3, +3)	Minimum in allen Richtungen

Bei den bindungskritischen Punkten handelt es sich um (3, -1)-kritische Punkte, da die Elektronendichte auf der Kern-Kern-Verbindungsline ein Minimum aufweist und bezüglich der beiden zueinander orthogonalen Achsen senkrecht dazu, also in der Ebene senkrecht dazu, maximal ist.

Der Wert der Elektronendichte am bindungskritischen Punkt kann Auskunft über die Natur der entsprechenden Bindung geben. Darauf wird im Hauptteil der vorliegenden Arbeit eingegangen werden.

## 2 Problemstellung

Ziel dieser Arbeit ist, von computerchemischer Seite zur Klärung aktueller Fragestellungen aus dem Gebiet der Chemie der Elemente der 15. Gruppe des Periodensystems beizutragen.

Die strukturellen, elektronischen sowie bindungsenergetischen Eigenschaften einiger Hauptgruppenmetall-Aren-Komplexe sollen mittels quantenchemischer Rechnungen untersucht werden. Dabei steht das System  $[(C_6H_6)BiCl_3]$  im Mittelpunkt. Verschiedene Variationen an diesem System, wie Änderung des Zentralatoms, Substitution von Wasserstoffatomen am Benzolfragment durch Methylgruppen und Entfernung von Chloridionen führen zu Modellen, die zum Verständnis der oben genannten Eigenschaften beitragen sollen.

Die Bindungsverhältnisse des bislang einzigen existenten  $1\lambda^5,3\lambda^5$ -Tetraphosphets sollen mittels quantenchemischer Methoden untersucht werden. In diesem Zusammenhang sollen auch Modelle der monomeren Einheit  $Me_2Si(tBuN)_2PP$ , die bei der thermischen Zersetzung des  $1\lambda^5,3\lambda^5$ -Tetraphosphets entsteht, betrachtet werden. Ein bei Versuchen zur Herstellung höherer Homologer des  $1\lambda^5,3\lambda^5$ -Tetraphosphet entstehendes Diarsan besitzt eine außerordentlich lange As-As-Bindung. Quantenchemische Rechnungen sollen diesen Befund überprüfen und klären.

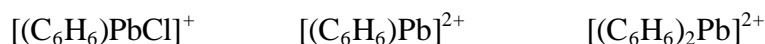
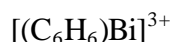
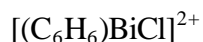
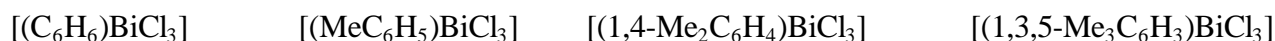
### 3 Ergebnisse

Sämtliche Rechnungen wurden mit dem Gaussian98<sup>[35]</sup> Programmpaket durchgeführt und die Ergebnisse mit AIM2000<sup>[39]</sup> und RhoAn<sup>[40]</sup> weiter analysiert. AIM2000 ist ein Programm, dass die Analyse der Elektronendichte eines System nach der Theorie von *Atomen in Molekülen* nach *Bader* erlaubt. Mittels des RhoAn Programms lässt sich unter anderem die Elektronenlokalisierungsfunktion eines Systems berechnen.

#### 3.1 Theoretische Untersuchungen an ausgewählten

##### Hauptgruppenmetall-Aren-Komplexen

In diesem Teil der Arbeit geht es um theoretische Untersuchungen von ausgewählten Hauptgruppenmetallhalogenid-Aren-Komplexen. Dabei stehen insbesondere Komplexe des Bismuts im Vordergrund. Folgende Komplexe wurden untersucht:



Im Folgenden werden zunächst die Ergebnisse einiger Testrechnungen vorgestellt, die die Wahl des notwendigen Theorieniveaus unterstützen sollen.

##### 3.1.1 Testrechnungen

###### 3.1.1.1 Basissätze und Pseudopotenziale

Um Rechenzeit einzusparen hat sich schon in einer früheren Arbeit die Verwendung des SBKJC-Pseudopotenzialbasissatzes<sup>[41]</sup> für Bismut bewährt. Daher lag es nahe auch in dieser Arbeit den SBKJC-Pseudopotenzialbasissatz für die Elemente As, Sb, Bi, Pb und Cl zu verwenden. Dazu wurden zunächst d-Polarisationsfunktionen optimiert, da diese bei diesem Basissatz nicht



standardmäßig enthalten sind (vgl. z. B. Lit [42, 43]). Der Vollständigkeit halber wurden auch d-Funktionen der Elemente Br und P gesucht. Zu diesem Zweck wurden die Energien der Atome P, As, Sb, Bi (Quartettzustand), Cl, Br (Dublettzustand) und Pb (Triplettzustand) unter Variation des d-Exponenten auf CISD-Niveau minimiert. In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse zusammengefasst.

*Tabelle 6: Exponenten der d-Polarisationsfunktionen und die entspr. Energien ohne und mit d-Funktionen*

	d-Exponent	E / Hartree ohne d	E / Hartree mit d	d-Exponent gerundet
P	0,381497093	-6,3361521	-6,4038270	0,381
As	0,304866701	-6,0603518	-6,1197082	0,305
Sb	0,216678684	-5,3058714	-5,3600130	0,217
Bi	0,199989834	-5,3344721	-5,3805603	0,200
Pb	0,174635124	-3,3704237	-3,4021644	0,175
Cl	0,624843417	-14,6704108	-14,7714071	0,625
Br	0,426275636	-13,1413070	-13,2312766	0,426

Um schwache Wechselwirkungen, wie sie im  $[(C_6H_6)BiCl_3]$  bestehen, sinnvoll zu berechnen, benötigt man eine Methode die Dispersionswechselwirkungen erfasst, da diese zu einem entscheidenden Anteil zu der gesamten Wechselwirkung zweier ungeladener Moleküle, von denen nur eines ein permanentes elektrisches Dipolmoment besitzt, beiträgt.<sup>[26]</sup> Die Dispersionswechselwirkung stellt einen Elektronenkorrelationseffekt dar,<sup>[26]</sup> der durch die HF-Methode nicht, jedoch z. B. durch Methoden wie MP2 und MP4 für zwischenmolekulare Bindungen relativ gut erfasst wird.<sup>[44]</sup> Ein Standardbasisatz der 6-31G-Familie<sup>[Tabelle 7]</sup> steht für Antimon und Bismut nicht zur Verfügung, weswegen der SBKJC(d)-Basissatz verwendet werden soll. Um die Ergebnisse besser vergleichen zu können, scheint es sinnvoll auch für die leichteren Elemente die SBKJC(d) Basis zu verwenden. Um die Qualität dieser Basissätze zu überprüfen, wurden die Verbindungen  $PCl_3$ ,  $AsCl_3$ ,  $SbCl_3$ ,  $BiCl_3$  und  $PbCl_2$  mit dem SBKJC(d)-Basissatz und im Falle von  $PCl_3$  und  $AsCl_3$  auch mit dem 6-31+G(d) Basissatz auf HF-, B3LYP- und MP2-Niveau berechnet und sowohl miteinander, als auch mit experimentellen Daten verglichen.

Tabelle 7: Literaturstellen der in dieser Arbeit verwendeten 6-31G- und 6-311G-Basisätze

	6-31G	++	(d,p)	6-311G	++	(d,p)
H	[45]	[46]	[47]	[48]	[46]	[48]
C, N, F	[49]	[46]	[47][50]	[48]	[46]	[48]
P, Cl, Si	[51]	[52]	[51]	[53]	[52]	[51]
As		[54] [55]		(2df,2p) für 6-31G und 6-311G <sup>[56]</sup>		

Als Bewertungskriterium soll der Element-Chlor-Abstand dienen.

Tabelle 8: P-Cl-Abstand im  $PCl_3$  / Å

	6-31+G(d)	SBKJC(d)
HF	2,0497	2,0681
B3LYP	2,0916	2,1106
MP2	2,0564	2,0790

Experimentell: 2,0390(14) (Elektronenbeugung in der Gasphase)<sup>[57]</sup>  
 2,043(3) (Mikrowellenspektroskopie)<sup>[58]</sup>

Tabelle 9: As-Cl-Abstand im  $AsCl_3$  / Å

	6-31+G(d)	SBKJC(d)
HF	2,1670	2,1712
B3LYP	2,2066	2,2139
MP2	2,1769	2,1834

Experimentell: 2,1621(33) (Elektronenbeugung in der Gasphase)<sup>[59]</sup>

Tabelle 10: Sb-Cl-Abstand im  $\text{SbCl}_3$  / Å

	SBKJC(d)
HF	2,3331
B3LYP	2,3700
MP2	2,3439

Experimentell: 2,333(3) (Elektronenbeugung in der Gasphase)<sup>[60]</sup>  
 2,325(5) (Mikrowellenspektroskopie)<sup>[61]</sup>

Tabelle 11: Bi-Cl-Abstand im  $\text{BiCl}_3$  / Å

	SBKJC(d)
HF	2,4209
B3LYP	2,4551
MP2	2,4298

Experimentell: 2,423(5) (Elektronenbeugung in der Gasphase)<sup>[62]</sup>

Tabelle 12: Pb-Cl-Abstand im  $\text{PbCl}_2$  / Å

	SBKJC(d)
HF	2,4453
B3LYP	2,4608
MP2	2,4419

Experimentell: 2,447(5) und 2,444(5) (Elektronenbeugung in der Gasphase; zwei unabhängige Messungen)<sup>[63]</sup>

Um einen besseren Überblick über diese Daten zu erhalten, sind sie in folgendem Diagramm dargestellt.

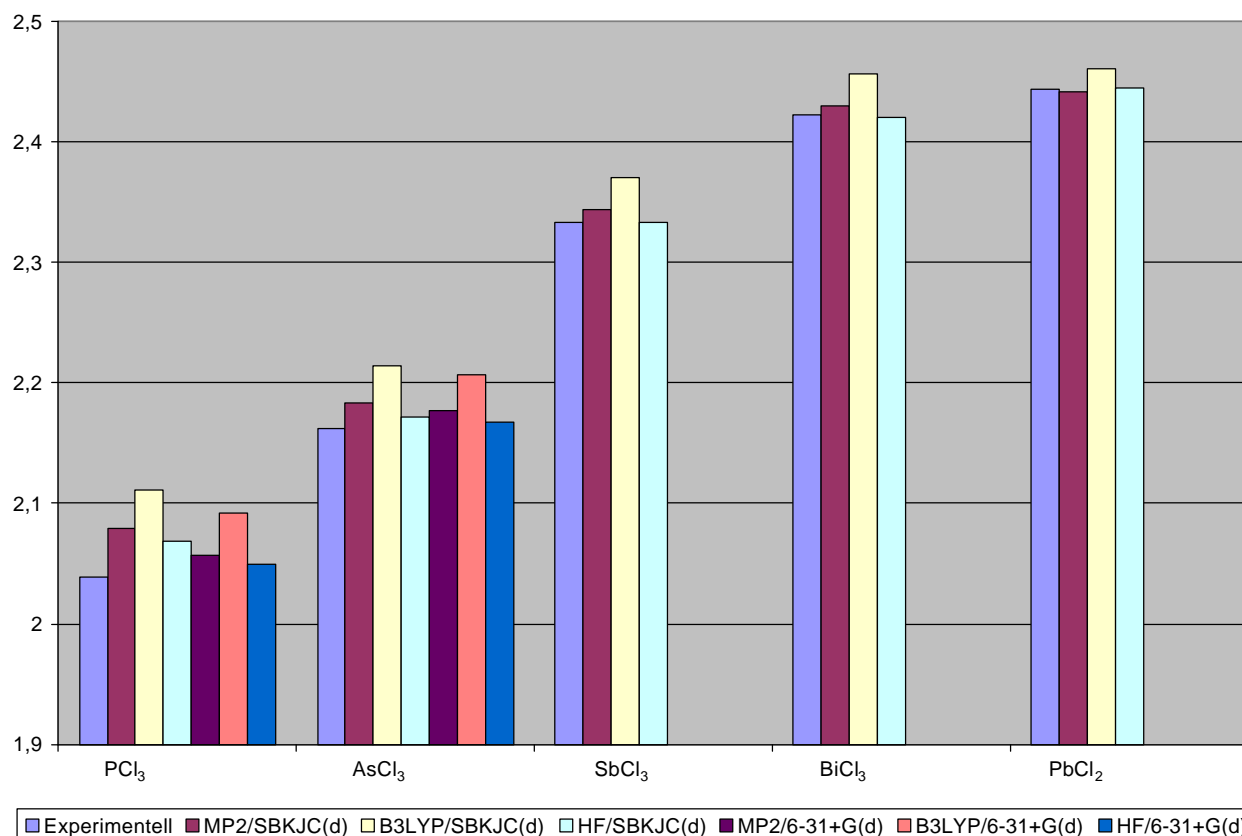


Abb. 23: Vergleich der berechneten und experimentellen Bindungslängen

In dieser Abbildung ist zu erkennen, dass bei den ersten vier Verbindungen mit dem HF-Niveau sowohl mit der 6-31+G(d)-, als auch mit der SBKJC(d)-Basis, das beste Ergebnis erzielt wurde. Wie schon erwähnt eignet sich das HF-Niveau aber nicht Verbindungen mit sehr schwachen Wechselwirkungen zu berechnen. Mit der 6-31+G(d)-Basis werden auf allen Niveaus etwas sinnvollere Element-Chlor-Abstände erhalten als mit der SBKJC(d)-Basis. Überraschend schlecht sind die Abstände auf B3LYP-Niveau. Ausserdem ist dieses Niveau wie HF nicht geeignet um Dispersionswechselwirkungen zu erfassen.<sup>[64, 65]</sup> Mit zunehmender Masse des Zentralatoms nähern sich die Ergebnisse auf MP2/SBKJC(d)-Niveau den experimentell bestimmten Werten an. Die Werte für BiCl<sub>3</sub> und PbCl<sub>2</sub> können im Rahmen der Standardabweichungen der experimentellen Werte als exakt berechnet bezeichnet werden.

Es spricht also alles für die Wahl der MP2-Methode und die Wahl der Pseudopotenzialbasissätze SBKJC(d) für die Elemente As, Sb, Bi, Pb und Cl. Diese Kombination steht für alle in dieser Arbeit zu untersuchenden Systeme zur Verfügung, berücksichtigt die Elektronenkorrelation und ist somit geeignet schwache Wechselwirkungen zu erfassen. Außerdem belegen die Testrechnungen der Element-Chlor-Abstände, dass sie verlässliche Ergebnisse liefert.

### 3.1.1.2 Elementhalogenidfragmente

In Tabelle 13 sind die Strukturparameter der verschiedenen Elementchloride zusammengefasst.

*Tabelle 13: Strukturdaten der Elementchlorid-Fragmente<sup>a</sup>*

	Symmetrie	E-Cl / Å	Cl-E-Cl / °	E-Cl / Å (exp)	Cl-E-Cl / ° (exp)
AsCl <sub>3</sub>	C <sub>3v</sub>	2,1834	99,3731	2,1621(33)	98,57(57)
SbCl <sub>3</sub>	C <sub>3v</sub>	2,3439	97,5078	2,333(3)	97,2(9)
BiCl <sub>3</sub>	C <sub>3v</sub>	2,4298	97,8358	2,423(5)	97,3(3)
BiCl <sub>2</sub> <sup>+</sup>	C <sub>2v</sub>	2,3470	99,6056	--	--
BiCl <sup>2+</sup>	C <sub>∞v</sub>	2,2646	--	--	--
PbCl <sub>2</sub>	C <sub>2v</sub>	2,4419	98,5729	2,444(5)	98,0(14)
				2,447(5)	98,7(10)
PbCl <sup>+</sup>	C <sub>∞v</sub>	2,3466	--	--	--

<sup>a</sup> Frequenzrechnungen haben die gefundenen Strukturen als Minimumgeometrien bestätigt

Die berechneten Bindungslängen und -winkel stimmen recht gut mit den experimentell bestimmten Werten, unter Beachtung derer Standardabweichungen, überein.

Für die Elemente Kohlenstoff und Wasserstoff wurde der Standardbasissatz 6-31+G(d) verwendet. Auf die Strukturen der freien Aren-Fragmente wird im Zusammenhang mit deren Änderung durch die Komplexbildung eingegangen werden.

## 3.1.2 Bismut(III)-Aren-Komplexe

### 3.1.2.1 Benzol als Ligand

#### 3.1.2.1.1 Strukturen der untersuchten Komplexe

##### 3.1.2.1.1.1 [(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)BiCl<sub>3</sub>]

Die Koordination von Benzol an BiCl<sub>3</sub> im Festkörper weist eine Verkippung des BiCl<sub>3</sub>-Fragments gegenüber dem Benzolring auf (siehe Einleitung). Eine Cl-Bi-Cl-Ebene ist nahezu parallel zur Ebene des Benzolrings angeordnet. Die dadurch zugänglichen Koordinationstellen am Bismutatatom weisen weitere sekundäre Kontakte zu Cl-Atomen benachbarter BiCl<sub>3</sub>-Gruppen auf. Eine solche Koordination ist für einen isolierten [(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)BiCl<sub>3</sub>]-Komplex, wie in der Rechnung angenommen, nicht selbstverständlich. Je nachdem, ob das einsame Elektronenpaar am Bismut eine

stereochemische Aktivität aufweist oder nicht, sind vier verschiedene Anordnungen denkbar. Je zwei  $C_{3v}$ - und zwei  $C_s$ -symmetrische Geometrien, die sich jeweils dadurch unterscheiden, dass die Cl-Atome entweder auf Deckung, wofür in dieser Arbeit im Folgenden die Bezeichnungen  $C_{3v-e}$  und  $C_s-e$  verwendet werden sollen, oder auf Lücke, die als  $C_{3v-s}$  und  $C_s-s$  bezeichnet werden, mit den C-Atomen stehen. Diese vier Anordnungen wurden berechnet, ihre Energien verglichen und mittels Frequenzrechnungen überprüft bei welcher Geometrie es sich um ein Minimum auf der Potenzialhyperfläche bzw. einen Übergangszustand handelt.

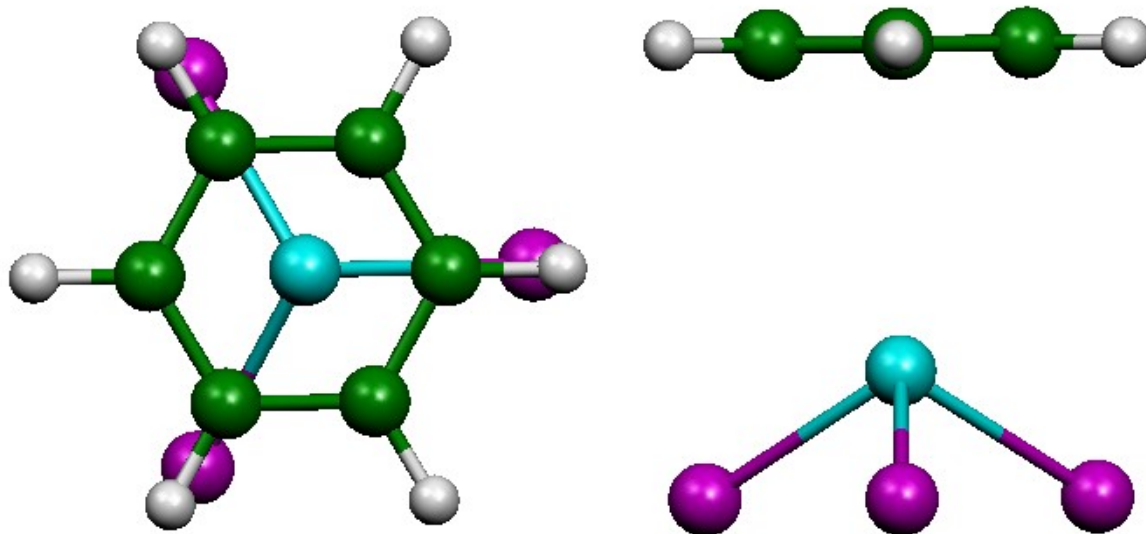


Abb. 24:  $[(C_6H_6)BiCl_3]$  in zwei Ansichten ( $C_{3v-e}$ )

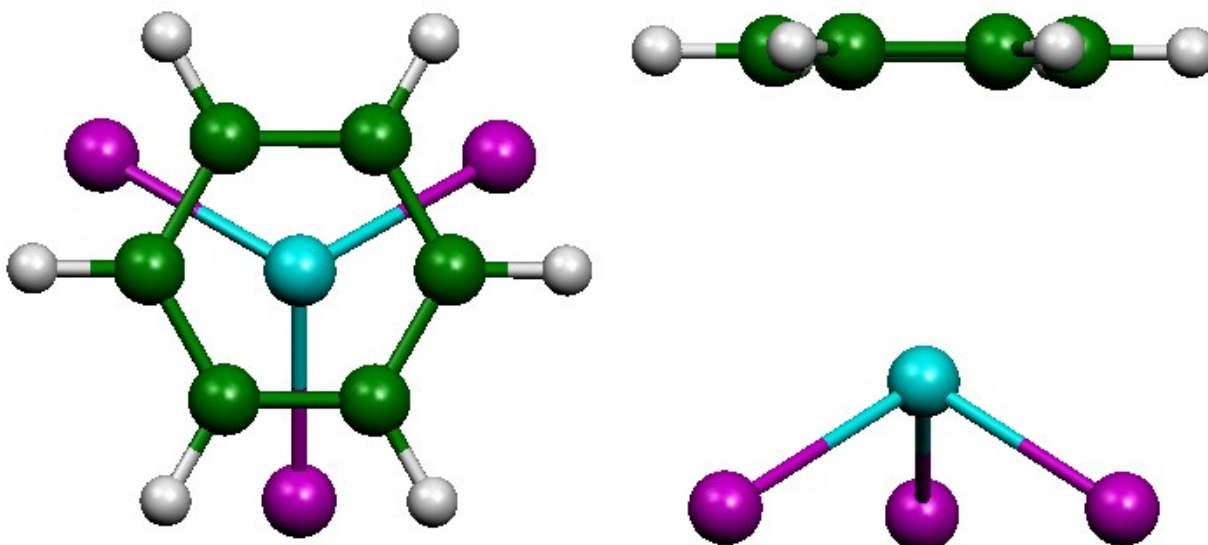


Abb. 25:  $[(C_6H_6)BiCl_3]$  in zwei Ansichten ( $C_{3v-s}$ )

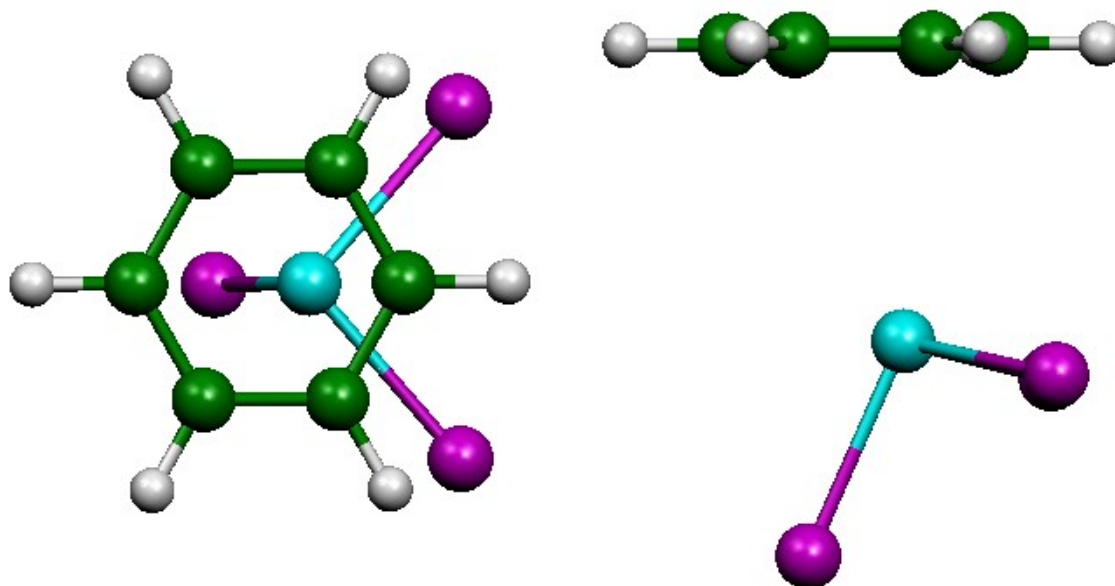


Abb. 26:  $[(C_6H_6)BiCl_3]$  in zwei Ansichten ( $C_s$ -e)

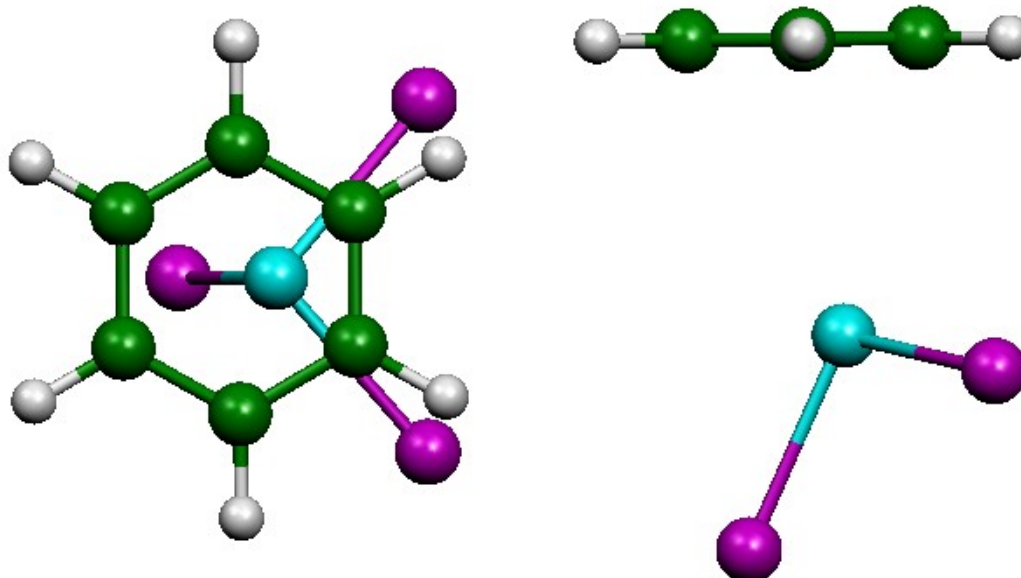


Abb. 27:  $[(C_6H_6)BiCl_3]$  in zwei Ansichten ( $C_s$ -s)

Tabelle 14: Energien der verschiedenen Geometrien der  $[(C_6H_6)BiCl_3]$ -Einheiten

	E / Hartree	NImag <sup>a</sup>	E <sub>rel</sub> <sup>b</sup> / kJ/mol
$C_s$ -s	-281,4195381	0	0
$C_s$ -e	-281,4194997	1	0,1
$C_{3v}$ -s	-281,4185911	2	2,5
$C_{3v}$ -e	-281,4185298	3	2,65

a *Number of Imaginary Frequencies*: Gibt die Anzahl der Normalkoordinaten an bezüglich derer die Potenzialhyperfläche ein Maximum aufweist (Ordnung eines Sattelpunktes auf der Potenzialhyperfläche)<sup>[66]</sup>

b Relativer Energieunterschied zu der energetisch günstigsten Geometrie

Die Energieunterschiede zwischen diesen verschiedenen Anordnungen sind sehr gering. Jedoch ergab sich nur eine Anordnung, die einem Minimum auf der Potenzialhyperfläche entspricht. Alle folgenden Analysen werden am System mit der  $C_s$ -s Anordnung vorgenommen. Alle anderen sind Übergangszustände und werden deshalb nicht weiter untersucht.

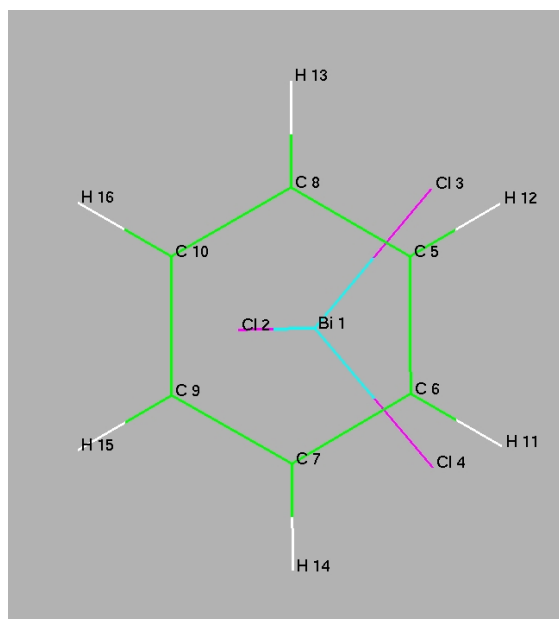
Die gute Übereinstimmung der berechneten Strukturparameter (Tabelle 15) mit den experimentell bestimmten soll hier nur an einigen Eckdaten aufgezeigt werden. Der Bi-Ringmittelpunkt-Abstand beträgt 3,124 Å, was gut mit den experimentellen Werten von 3,104(2) Å bzw. 3,208(2) Å übereinstimmt. Die berechnete Ringverschiebung beträgt 0,39 Å im Vergleich zu 0,35(3) bzw. 0,16(3) Å im Festkörper. Die Bi-Cl-Abstände der berechneten Struktur von 2,451 Å bzw. 2,449 Å stimmen ebenfalls gut mit denen im Festkörper (2,444(8) Å bis 2,486(11) Å) überein. Eine detailliertere Gegenüberstellung der berechneten Struktur und der röntgenographisch bestimmten scheint nicht sinnvoll, da sich die Festkörperstruktur aufgrund intermolekularer Wechselwirkungen zwangsläufig in den Feinheiten von der berechneten Struktur, die eine ideale Gasphasenstruktur repräsentiert, unterscheiden muss. Zur Klärung der in der Problemstellung genannten Fragestellungen und der in diesem Zusammenhang skizzierten Vorgehensweise, ist es aber trotzdem sinnvoll, im übertragenen Sinne eine Einheit aus dem Festkörperverband „herauszulösen“ und theoretisch zu untersuchen.

Die folgende Diskussion der Strukturparameter bezieht sich nur auf berechnete Strukturen. Die wichtigen Strukturparameter sind in der folgenden Tabelle aufgelistet. Die Atomnummerierung ist der danebenstehenden Abbildung zu entnehmen.



Tabelle 15: Vergleich der berechneten Strukturdaten von  $[(C_6H_6)BiCl_3]$ ,  $BiCl_3$  und  $C_6H_6$ 

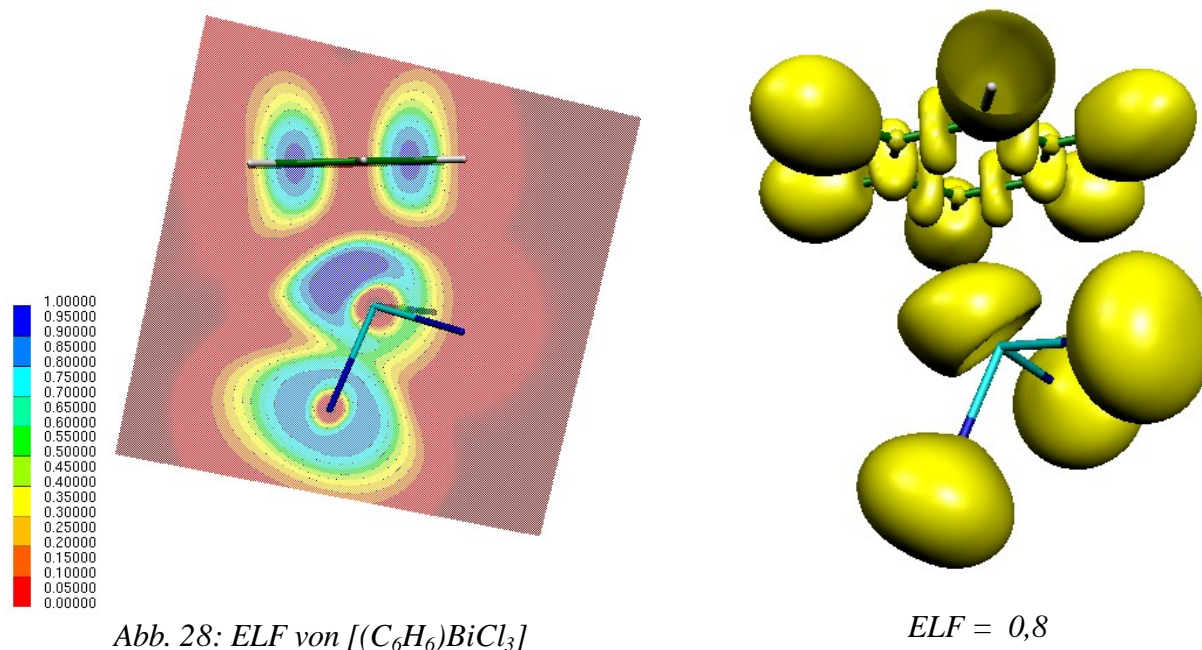
Parameter	Wert in Å bzw. °	
	komplexiert	unkomplexiert
Bi1-Cl2	2,451	2,430
Bi1-Cl3	2,449	
Bi1-Cl4		
C5-C6	1,402	1,400
C6-C7	1,403	
C5-C8		
C7-C9	1,401	
C8-C10		
C9-C10	1,403	
Cl2-Bi1-Cl3	97,1	97,8
Cl2-Bi1-Cl4	97,3	
Cl3-Bi1-Cl4		
Ringverschiebung	0,39	
Bi-Ringmitte	3,125	
Bi-(C <sub>6</sub> -Ebene)	3,100	
(Cl-Bi-Cl-Ebene) <sub>äq</sub> - (C <sub>6</sub> -Ebene)	13,8	



Die Bi-Cl-Abstände im Komplex sind länger als die im freien  $BiCl_3$ . Dies entspricht den Erwartungen, da eine Verschiebung von Elektronendichte des  $\pi$ -Systems des Aromaten zum  $BiCl_3$ -Fragment eine Schwächung der Bi-Cl-Bindungen zur Folge haben sollte. Die axiale Bi-Cl-Bindung ist, wenn auch nur geringfügig, etwas länger als die äquatorialen, was durch den Benzolliganden in *trans*-Position bedingt sein dürfte. Auch die Verkleinerung der Cl-Bi-Cl-Winkel durch die Komplexierung ist ein Ergebnis was nach dem VSEPR-Modell<sup>[67, 68]</sup> den Erwartungen entspricht. Die Bindungen im Benzolring werden alle leicht geschwächt, was durch den Abzug von  $\pi$ -Elektronendichte erklärt werden kann. Eine Diskussion der weiteren Strukturparameter wird später vergleichend mit anderen Systemen folgen.

Die Struktur des Bismuttrichlorid-Benzol(1/1)-Komplexes legt die Existenz eines stereochemisch aktiven einsamen Elektronenpaars nahe, was bei einer  $C_3$ -symmetrischen Anordnung in ungünstiger

Weise direkt auf das Benzol- $\pi$ -System gerichtet wäre. Das Vorhandensein eines solchen einsamen Elektronenpaars lässt sich mittels der Elektronenlokalisierungsfunktion (ELF) verifizieren. In der folgenden Abbildung ist die ELF dargestellt. In der dreidimensionalen Darstellung ist eine Isofläche mit dem Wert 0,8 gezeigt. Die zweidimensionale Darstellung entspricht einem Schnitt entlang der Spiegelebene.



Ein anisotropes einsames Elektronenpaar am Bismut ist in diesen Abbildungen deutlich zu erkennen.

#### 3.1.2.1.1.2 $[(C_6H_6)BiCl_2]^+$

Nach Befunden von Festkörperstrukturanalysen<sup>[16]</sup> ist es naheliegend, für dieses System zwei verschiedene Anordnungen anzunehmen. Nach Entfernung des axialen Chloridions aus  $[(C_6H_6)BiCl_3]$  sind zwei  $C_s$ -symmetrische Anordnungen denkbar, die in Analogie zum vorigen Unterkapitel als  $C_s$ -s und  $C_s$ -e bezeichnet werden. Beide Varianten wurden berechnet und sind in den folgenden Abbildungen dargestellt.

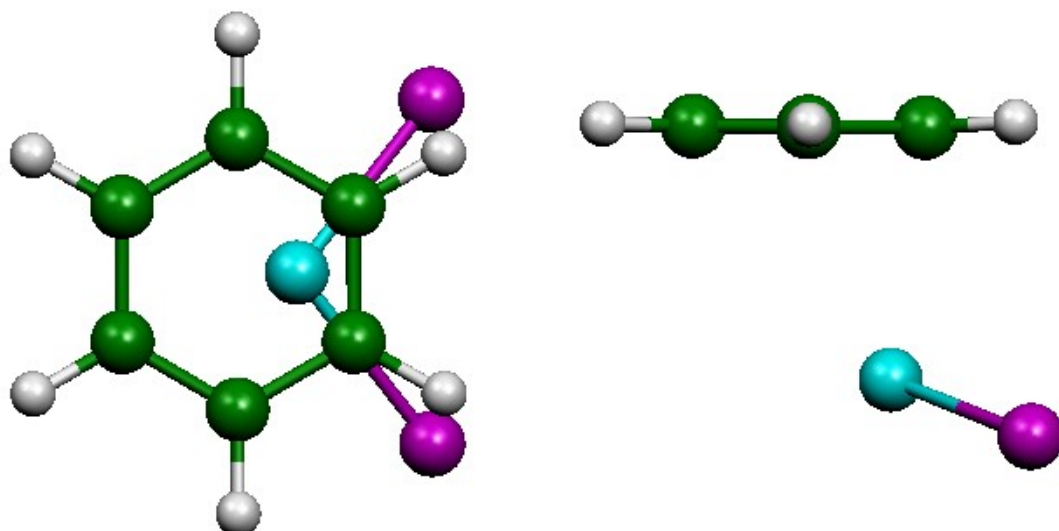


Abb. 29:  $[(C_6H_6)BiCl_2]^+$  in zwei Ansichten ( $C_s$ -s)

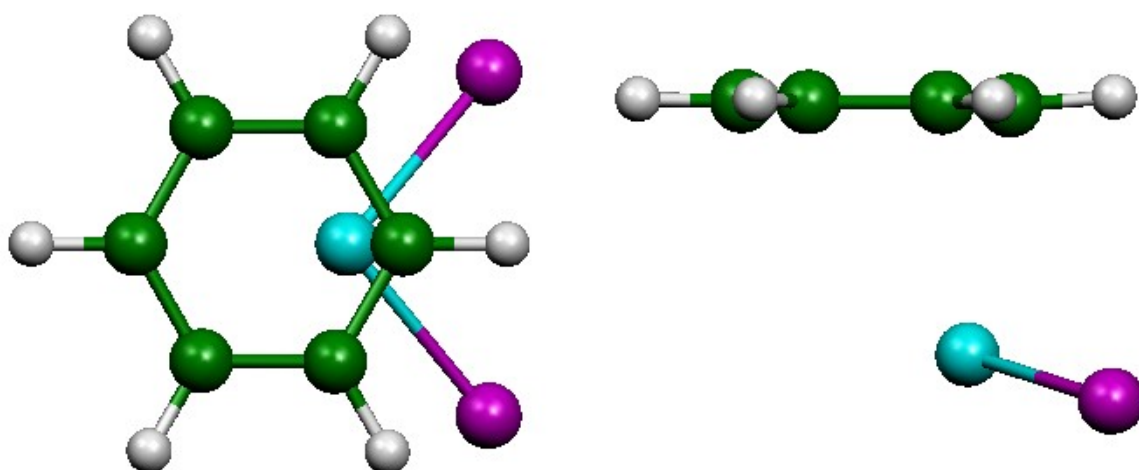


Abb. 30:  $[(C_6H_6)BiCl_2]^+$  in zwei Ansichten ( $C_s$ -e)

Tabelle 16: Energien der verschiedenen Geometrien des  $[(C_6H_6)BiCl_2]^+$

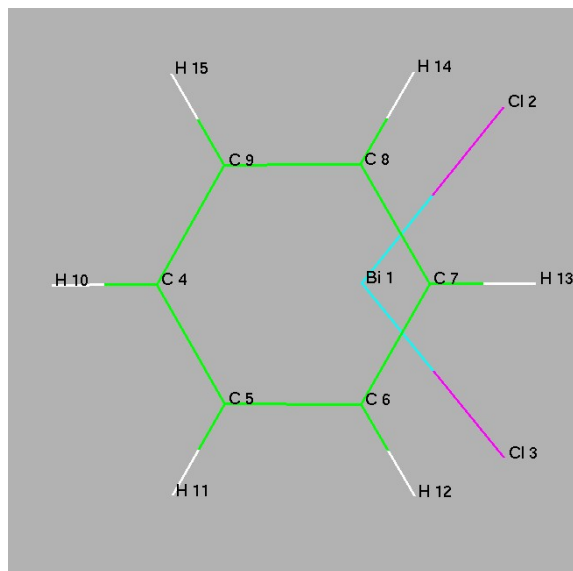
	E/Hartree	NImag	E <sub>rel</sub> / kJ/mol
$C_s$ -s	-266.3017181	1	1,97
$C_s$ -e	-266.302469	0	0

Auch hier erkennt man den geringen energetischen Unterschied zwischen den beiden betrachteten Möglichkeiten. Im Weiteren wird, wie bei der Diskussion des  $[(C_6H_6)BiCl_3]$ , nur auf die energetisch

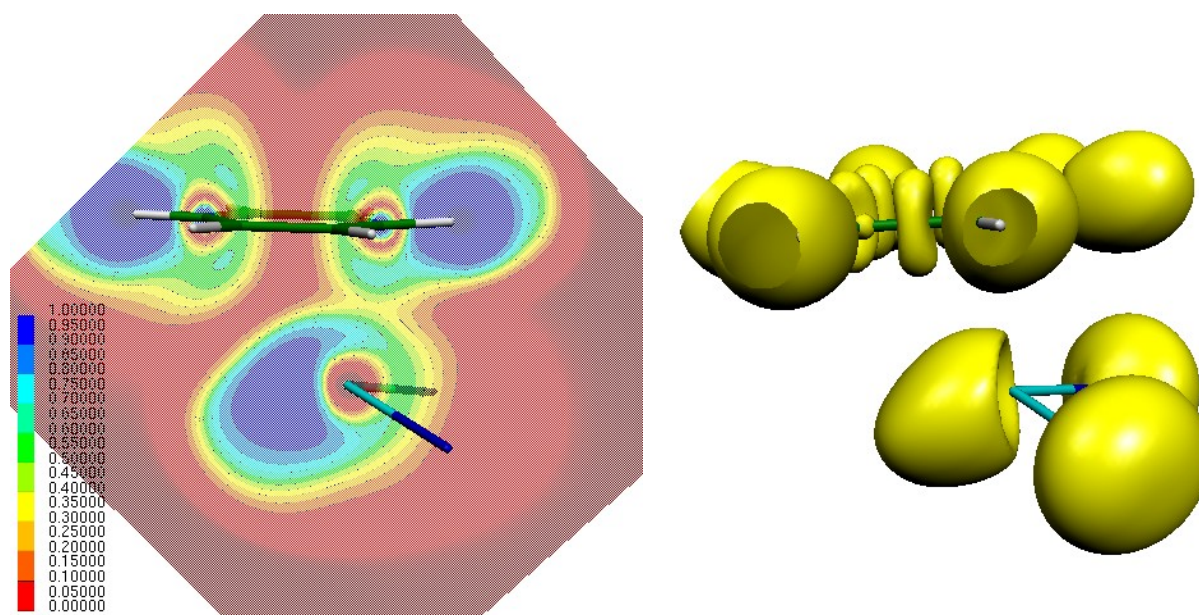
günstigste Anordnung näher eingegangen. In der folgenden Tabelle sind die wichtigsten geometrischen Parameter zusammengefasst.

*Tabelle 17: Vergleich der berechneten Strukturdaten von  $[(C_6H_6)BiCl_2]^+$ ,  $BiCl_2^+$  und  $C_6H_6$*

Parameter	Wert in Å bzw. °	
	komplexiert	unkomplexiert
Bi1-Cl2	2,394	2,347
Bi1-Cl3		
C4-C5	1,404	1,400
C5-C6	1,402	
C6-C7	1,419	
Cl2-Bi1-Cl3	97,1	99,6
Ringverschiebung	1,02	
Bi-Ringmitte	2,805	
Bi-(C <sub>6</sub> -Ebene)	2,613	
(Cl-Bi-Cl-Ebene)- (C <sub>6</sub> -Ebene)	16,5	



Bei dieser Struktur fällt zunächst die deutlich größere Ringverschiebung im Vergleich zum  $[(C_6H_6)BiCl_3]$  auf. Hier muss man von einer  $\eta^3$ -ähnlichen-Koordination sprechen.<sup>[69]</sup> In den Abbildungen ist auch eine Deformation des Aromaten zu erkennen, die sich darin ausdrückt, dass H13 um 5,5 ° aus der Ringebene verschoben ist. Dies läßt eine deutlich stärkere Bindung als im  $[(C_6H_6)BiCl_3]$  vor allem im Bereich von C7 vermuten. Auch sind Bi-Cl- und C-C-Bindungen, im Vergleich zu den isolierten Einzelbestandteilen  $BiCl_2^+$  und  $C_6H_6$ , zum Teil beträchtlich verlängert und damit schwächer. Die Bindungslängenunterschiede sind deutlich stärker ausgeprägt als im  $[(C_6H_6)BiCl_3]$  und geben damit einen indirekten Beleg für eine stärkere Metall-Aren-Bindung. Auch für  $[(C_6H_6)BiCl_2]^+$  soll die ELF betrachtet werden.

Abb. 31: ELF von  $[(C_6H_6)BiCl_2]^+$  $ELF = 0,8$ 

In den Teilbildern von Abb. 31 ist gut zu erkennen, dass auch hier ein stereochemisch aktives einsames Elektronenpaar ausgeprägt ist. Im linken Teilbild kann man, im Vergleich zur ELF von  $[(C_6H_6)BiCl_3]$ , eine leichte Erhöhung der ELF im Bereich des rechten C-Atoms erkennen und eine Verschmelzung der Lokalisierungsbereiche um dieses C-Atom und das Bi-Atom (vgl. Abb. 28). Dies ist als qualitativer Hinweis auf eine stärkere Wechselwirkung zwischen Bismutchlorid-Fragment und Benzolring als im  $[(C_6H_6)BiCl_3]$  anzusehen.

#### 3.1.2.1.1.3 $[(C_6H_6)BiCl]^2+$

Für dieses Ion sind ebenfalls verschiedene Anordnungen der Fragmente denkbar. Entfernt man aus  $[(C_6H_6)BiCl_3]$  formal zwei Chlorid Ionen aus der äquatorialen Position, so ergeben sich zwei  $C_s$ -symmetrische Systeme bei denen ein Bi-Cl-Stäbchen fast senkrecht auf die Benzolringebene zeigt. Diese beiden Strukturen ließen sich jedoch nicht optimieren. Die im Rahmen der Standardprozedur für Geometrieoptimierungen<sup>[70]</sup> im Programmsystem Gaussian98 festgelegten Konvergenzkriterien wurden nicht erreicht (die Energien der beiden bestmöglich konvergierten Strukturen liegen um 33 und 35 kJ/mol (MP2) höher als die im Folgenden beschriebene Minimumgeometrie). Eine weitere Möglichkeit ergibt sich durch die Entfernung eines axial- und eines äquatorialständigen Chloridions. Von einem solchen  $C_1$ -symmetrischen Startmodell ausgehend ergibt sich nach der Optimierung eine  $C_s$ -symmetrische Konformation, bei der das Bi-Cl-Stäbchen nahezu parallel zur Benzolebene und unter einer C-C-Bindung liegt, wie dies die folgende Abbildung verdeutlicht. Auch hier bestätigte eine Frequenzrechnung die optimierte Struktur als Minimum auf der Potenzialhyperfläche.



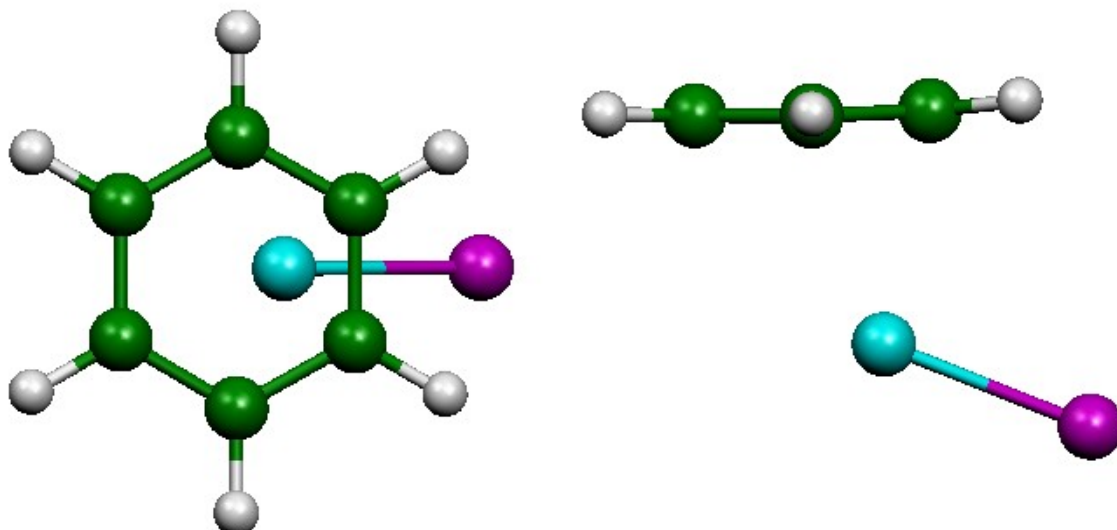
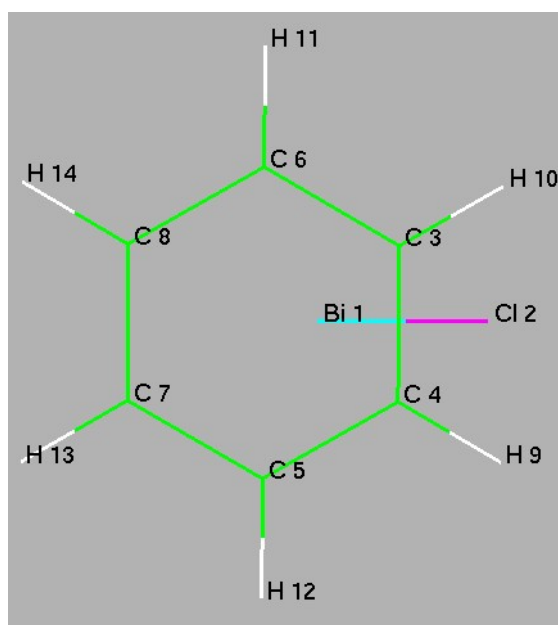


Abb. 32:  $[(C_6H_6)BiCl]^{2+}$  in zwei Ansichten ( $C_s$ )

In der folgenden Tabelle sind die wichtigsten geometrischen Parameter zusammengefasst.

Tabelle 18: Vergleich der berechneten Strukturdaten von  $[(C_6H_6)BiCl]^{2+}$ ,  $BiCl^{2+}$  und  $C_6H_6$

Parameter	Wert in Å bzw. °	
	komplexiert	unkomplexiert
Bi1-Cl2	2,331	2,265
C4-C5	1,424	1,400
C3-C6		
C5-C7	1,416	
C6-C8		
C3-C4	1,427	
C7-C8	1,405	
Ringverschiebung	0,68	
Bi-Ringmitte	2,518	
Bi-(C <sub>6</sub> -Ebene)	2,424	
(Bi-Cl-Bindung)- (C <sub>6</sub> -Ebene)	23,3	



Bei dieser Struktur fällt zunächst auf, dass die Ringverschiebung geringer ausfällt als bei  $[(C_6H_6)BiCl_2]^+$ . Es liegen, im Vergleich zu  $[(C_6H_6)BiCl_3]$  und  $[(C_6H_6)BiCl_2]^+$ , drei deutlich längere C-C-Bindungen vor. Die Koordination kann man hier als  $\eta^4$ -artig bezeichnen. Der Bi- $C_6$ -Ebene-Abstand ist erwartungsgemäß deutlich kürzer als der in den beiden schon genannten Komplexen. Die Bi-Cl-Bindungsängenverlängerung gegenüber dem entsprechenden freien  $[BiCl_{3-n}]^{n+}$  Fragment ist in diesem Komplex am ausgeprägtesten.

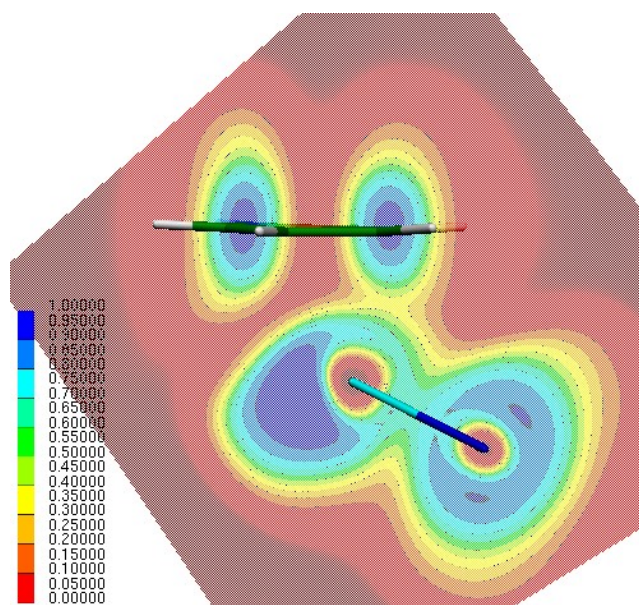
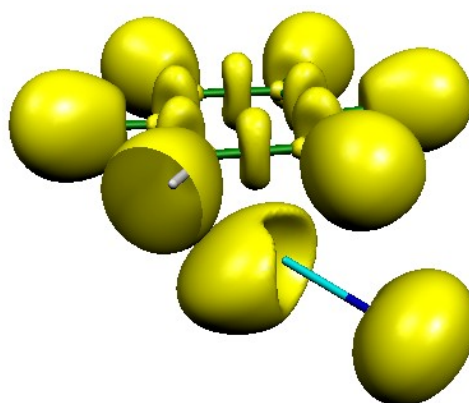


Abb. 33: ELF von  $[(C_6H_6)BiCl]^{2+}$



ELF = 0,8

#### 3.1.2.1.1.4 $[(C_6H_6)Bi]^{3+}$

Auch für diesen Komplex sind verschiedene Koordinationen und Symmetrien denkbar. Das Bi-Atom könnte  $\eta^1$ - bzw.  $\sigma$ -artig direkt an ein C-Atom gebunden sein, oder aber  $\eta^2$ -artig über einer „Kante“ des  $C_6$ -Rings liegen. Weitere Möglichkeiten wären die  $\eta^3$ -,  $\eta^4$ - oder  $\eta^6$ -Koordination, was einer Lage über der Ringebene bzw. direkt über der Ringmitte entspräche. Um dies zu überprüfen, wurde zunächst eine Startgeometrie gewählt, bei der das Bi-Atom in großem Abstand über der Ebene mit einer deutlichen Ringverschiebung liegt (Abb. 35 links). Um keine Restriktionen durch Symmetrie in die Optimierung mit einfließen zu lassen, wurde  $C_1$ -Symmetrie angenommen. Zwei weitere Startgeometrien sollten das Erreichen der zuerst genannten Koordinationsmöglichkeiten begünstigen. Diese wurden jeweils in  $C_s$ -Symmetrie berechnet. Die folgenden Bilder geben die verschiedenen Startgeometrien und die optimierte Geometrie wieder. Alle Optimierungen führten zu dem gleichen Ergebnis. Das Bismutatatom wanderte in allen Fällen über die Ringmitte was einer  $C_{6v}$ -symmetrischen Anordnung, d. h. einer  $\eta^6$ -artigen-Koordination entspricht.

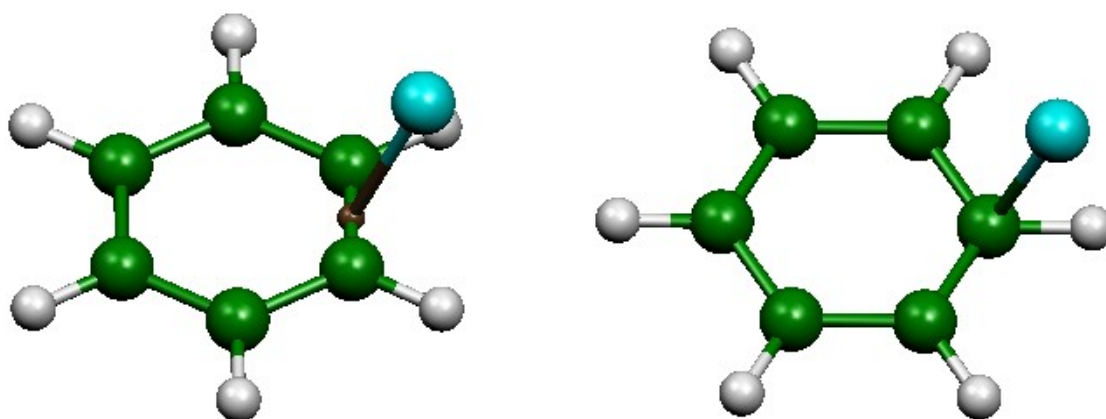


Abb. 34: Startgeometrie von  $[(C_6H_6)Bi]^{3+}$ , Bi-Atom über einer Kante und Bi-Atom über einer Ecke, jeweils in  $C_s$ -Symmetrie

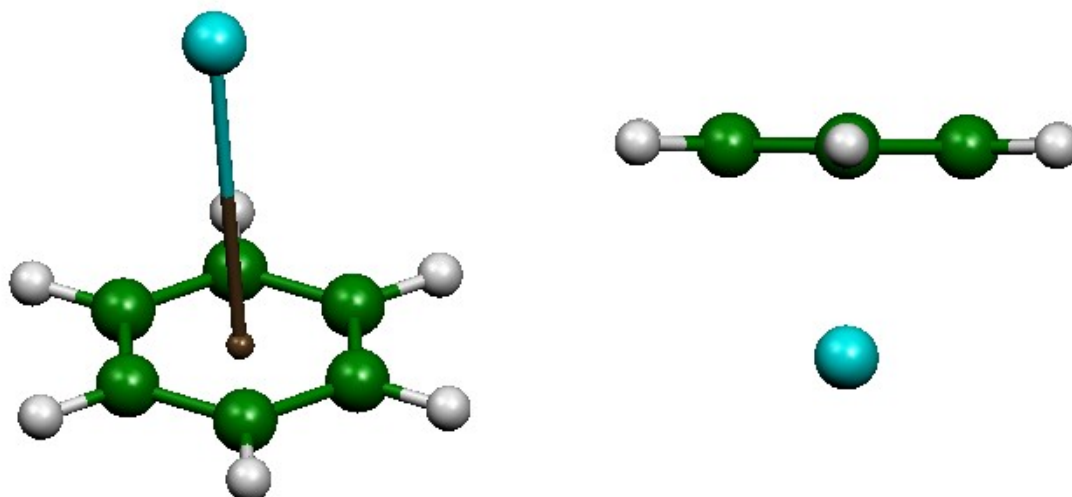


Abb. 35: Startgeometrie von  $[(C_6H_6)Bi]^{3+}$ ; Bi-Atom über der Fläche in  $C_1$ -Symmetrie und optimierte Geometrie in  $C_{6v}$ -Symmetrie

Anschließend wurde die Optimierung ausgehend von einem  $C_{6v}$ -symmetrischen Startmodell wiederholt und mittels einer Frequenzrechnung sichergestellt, dass es sich um ein Minimum handelt. Die C-C-Abstände in der optimierten Struktur betragen 1,437 Å, der Bi-Ebenen-Abstand beträgt 2,209 Å. Diese Werte entsprechen dem Trend, den die bisher vorgestellten Systeme vorgeben. Die C-C-Abstände sind nochmals länger als die im zweifach positiv geladenen Chlorobismut-Benzol-Komplex und der Bi-Ebenen-Abstand ist kürzer. In den folgenden Abbildungen ist die ELF dargestellt.



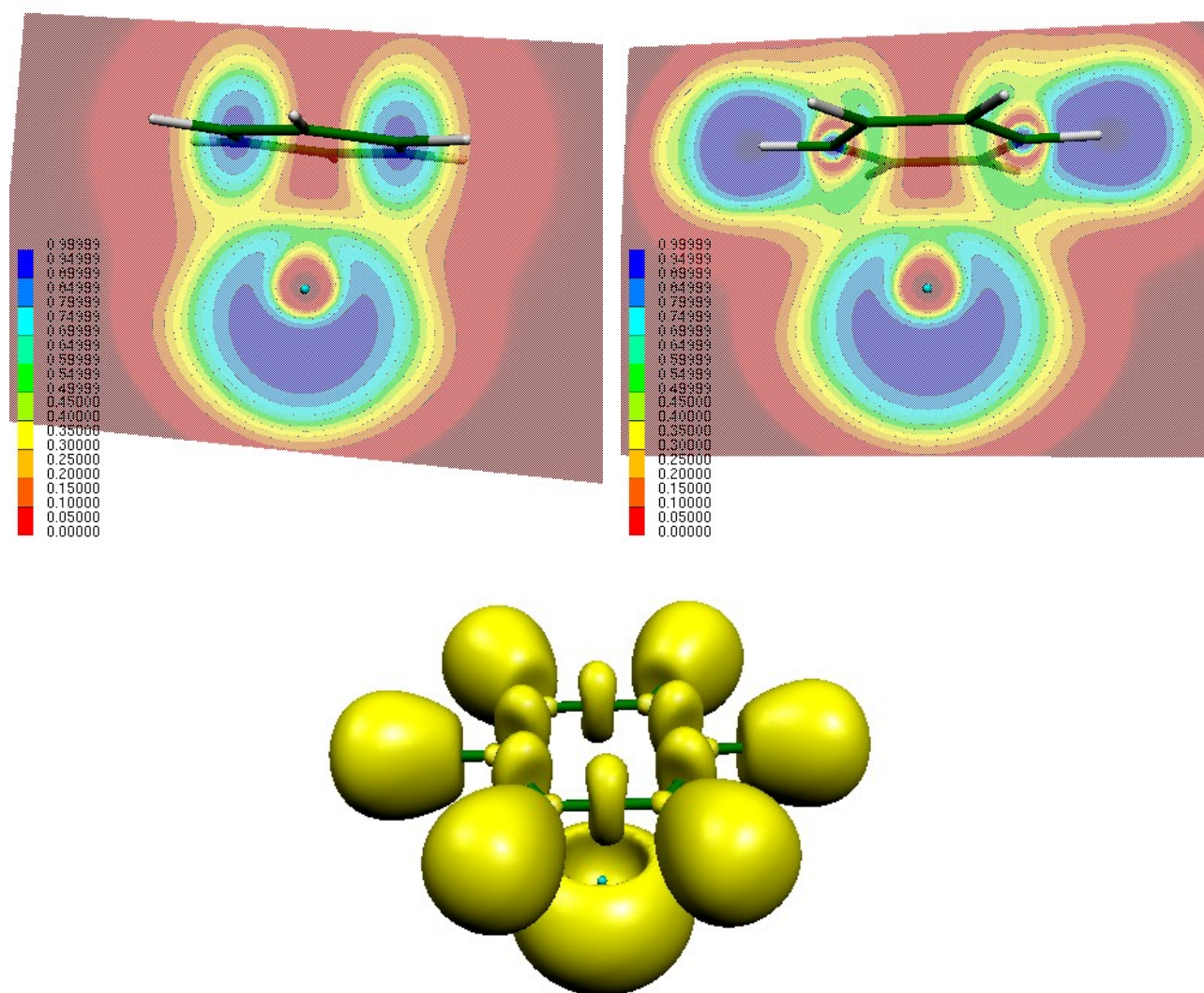


Abb. 36: ELF von  $[(C_6H_6)Bi]^{3+}$ , oben zwei Schnitte, unten ELF = 0,8

Wie zu erwarten existiert auch hier ein anisotropes einsames Elektronenpaar, wobei es im Hinblick auf die Metall-Aren-Bindung aber stereochemisch inaktiv ist, da es im Vergleich zu einem isotropen einsamen Elektronenpaar keine Änderung der Symmetrie bewirkt.

### 3.1.2.1.2 Bindungsordnungen

Ein in der Chemie oft verwendeter Parameter zur Charakterisierung einer chemischen Bindung ist die Bindungsordnung. Einer „perfekten“ Einfachbindung ordnet man die Bindungsordnung 1, einer „perfekten“ Doppelbindung die Bindungsordnung 2, usw. zu. Bei sehr ungewöhnlichen Bindungen wie zwischen einem Aromaten und einem Hauptgruppen-Schwermetallatom ist eine Zuordnung jedoch sehr schwierig, weil es nicht möglich ist Standardbindungen anzugeben, mit deren Hilfe sich dann eine Bindungsordnung in einem betrachteten Molekül durch Vergleich ermitteln lässt. Wenn

aber ein Aromat eine  $\pi$ -Bindung zu einem benachbarten Fragment ausbildet, so muss dies mit Bindungsordnungsverlust in den Bindungen im Aromaten einhergehen. Findet man also den Bindungsordnungsverlust innerhalb des Aromaten, so erhält man Hinweise auf die Bindungsordnung der Bindung, die sich zum benachbarten Molekül ausgebildet hat. Einen empirischen Zugang zur Ermittlung von Bindungsordnungen hat *Brown*<sup>[71]</sup> auf der Basis eines Ansatzes von *Pauling*<sup>[72]</sup> entwickelt, bei dem die Bindungsordnung in einen exponentiellen Zusammenhang mit der Bindungslänge steht. Einen weiteren Zugang zu Bindungsordnungen liefert die Untersuchung der Elektronendichte am bindungskritischen Punkt der betrachteten Bindung (*Bader*).<sup>[38]</sup> Dabei findet man höhere Werte für Bindungen höherer Ordnung und niedrigere Werte für Bindungen niedrigerer Ordnung.

Um die Bindungsordnungen der C-C-Bindungen für die in dieser Arbeit untersuchten Moleküle und Komplexe zu bestimmen, wurden Ethan, Ethen, Ethin und Benzol auf dem gleichen Theorieniveau wie die Komplexe optimiert und die erhaltenen Elektronendichten an bindungskritischen Punkten als Standards für die Bindungsordnungen 1, 2, 3 und 1,6 angenommen.<sup>[38]</sup> Dabei habe ich mich an das von *Bader* vorgeschlagene Verfahren gehalten, der danach für die C-C-Bindung im Benzol eine Bindungsordnung von 1,6 gefunden hat. Dieser Wert soll auch für den Bindungslängen-Bindungsordnung-Zusammenhang verwendet werden, um beide Methoden vergleichbar zu machen, obwohl die *Coulson*-Bindungsordnung<sup>[73]</sup> 1,67 beträgt, was nach *Pauling* in einem sinnvollen Zusammenhang zu der Bindungslänge im Benzol steht. *Bader* schlägt eine exponentielle Anpassung der erhaltenen Daten vor, um einen Zusammenhang zwischen der Dichte und der Bindungsordnung herzustellen.<sup>[38]</sup> An dieser Stelle ist es wert zu erwähnen, dass dies nicht selbstverständlich ist. Bei N-N-Bindungen erhält man für N<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>H<sub>2</sub> und N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> fast einen linearen Zusammenhang. Ein linearer Zusammenhang kann jedoch nicht geeignet sein um auf sehr kleine Bindungsordnungen zu extrapolieren. Um in einem solchen Fall richtige Ergebnisse zu erhalten, muss man eine andere Möglichkeit finden, die Daten anzupassen. In einem späteren Kapitel, in dem über die Untersuchungen ausgewählter Diarsane berichtet wird, werde ich dazu einen Vorschlag machen. Im Fall der C-C-Bindungen werde ich mich jedoch an die von *Bader* für C-C-Bindungen vorgeschlagene Funktion halten.

Die von Brown angegebene Beziehung zwischen Bindungsordnung und Bindungslänge lautet:

$$BO = e^{\frac{r_0 - r}{B}} \quad \text{mit} \quad \begin{aligned} r_0 &= \text{Standardeinfachbindungslänge} \\ r &= \text{Bindungslänge} \\ B &= \text{Universelle Konstante } 0,37 \end{aligned}$$

Nach dieser Beziehung wäre es lediglich notwendig, die Standardeinfachbindungslänge zu ermitteln, um Bindungsordnungen von anderen Bindungen einer bestimmten Sorte zu bestimmen. In dieser Arbeit sollen jedoch wie oben beschrieben vier Werte verwendet werden, um eine solidere Basis für die zu ermittelnde Beziehung zu schaffen. Zu diesem Zweck ist es auch notwendig, die Konstante B neu zu bestimmen, die dann selbstverständlich nur für diesen speziellen Fall Geltung besitzt. Die von Bader angegebene Beziehung zwischen Dichte am bindungskritischen Punkt und der Bindungsordnung lautet:

$$BO = e^{A(r - r_0)} \quad \text{mit} \quad \begin{aligned} \rho_0 &= \text{Dichte am bindungskritischen Punkt einer} \\ &\quad \text{Einfachbindung} \\ \rho &= \text{Dichte am bindungskritischen Punkt} \\ A &= \text{zu bestimmende Konstante} \end{aligned}$$

*Tabelle 19: Bindungslängen und Elektronendichten an bindungskritischen Punkten von Standard-C-C-Bindungen*

Verbindung	Bindungslänge / Å	Dichte am bindungskritischen Punkt / e/bohr <sup>3</sup>	Angenommene Bindungsordnung <sup>[38]</sup>
Ethin	1,2212	0,38505	3
Ethen	1,3412	0,33762	2
Benzol	1,4001	0,30783	1,6
Ethan	1,5278	0,24262	1

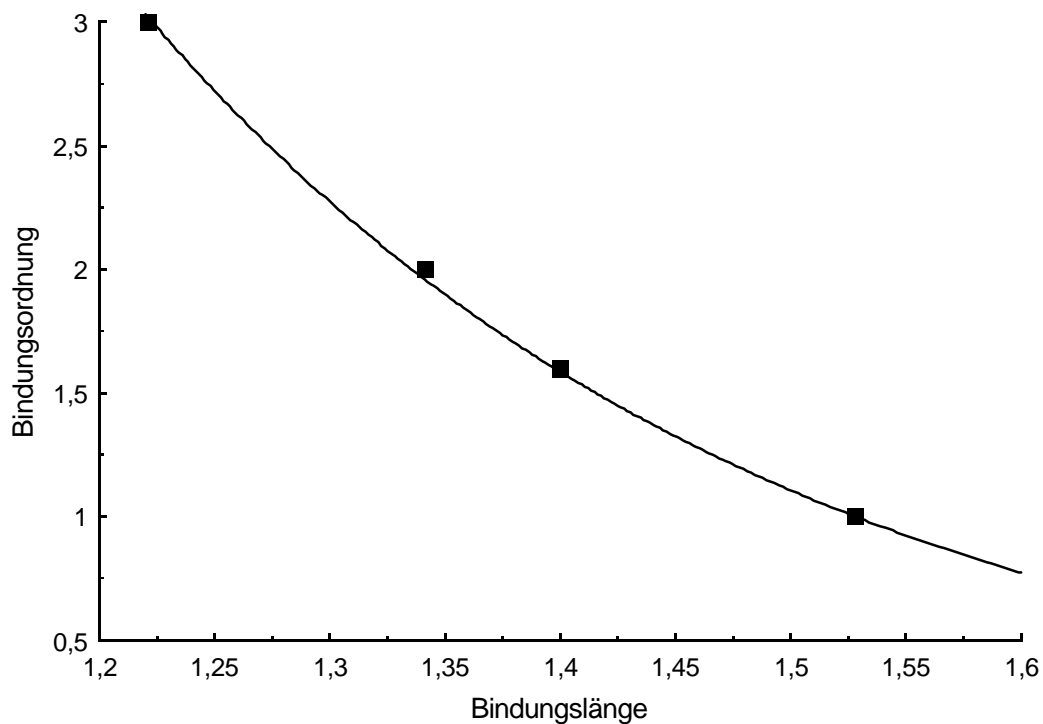


Abb. 37: Zusammenhang zwischen Bindungslänge und Bindungsordnung für C-C-Bindungen

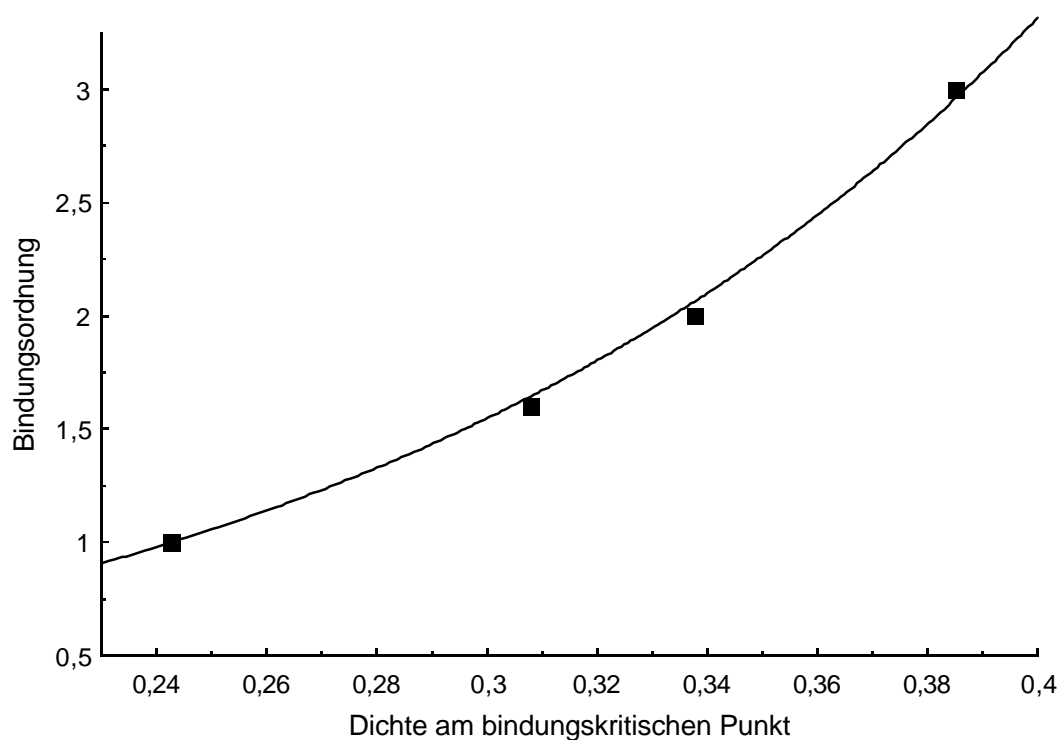


Abb. 38: Zusammenhang zwischen Dichte am bindungskritischen Punkt und Bindungsordnung für C-C-Bindungen

Folgender Zusammenhang zwischen Bindungsordnung und Bindungslänge bzw. Dichte am bindungskritischen Punkt wurde durch einen *least squares fit* gefunden:

$$BO = e^{\frac{1,5278-r}{0,27744}} \quad \text{und} \quad BO = e^{7,61908(r-0,24262)}$$

In den folgenden Tabellen sind die C-C-Bindungslängen bzw. die Dichten an den bindungskritischen Punkten, die daraus berechneten Bindungsordnungen nach

$$BO(\text{Ar-Bi}) = \Sigma BO(\text{C-C})_{\text{freies Aren}} - \Sigma BO(\text{C-C})_{\text{koordiniertes Aren}}$$

die Bindungsordnungssummen in den Aromaten und die daraus resultierende Bindungsordnung zu den Bismutchloridfragmenten bzw. dem Bismutatom von Benzol und den bisher vorgestellten Komplexen zusammengefasst.

*Tabelle 20: Bindungslängen und Bindungsordnungen bestimmt über Bindungslängen in freiem und komplexiertem Benzol*

	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	[(C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )BiCl <sub>3</sub> ]	[(C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )BiCl <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	[(C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )BiCl] <sup>2+</sup>	[(C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )Bi] <sup>3+</sup>
r(C-C) / Å	1,4001	1,4023	1,4044	1,4270	1,4371
	1,4001	1,4032	1,4044	1,4244	1,4371
	1,4001	1,4032	1,4022	1,4244	1,4371
	1,4001	1,4012	1,4022	1,4160	1,4371
	1,4001	1,4012	1,4193	1,4160	1,4371
	1,4001	1,4027	1,4193	1,4053	1,4371
BO(C-C)	1,58452	1,57200	1,56015	1,43810	1,38669
	1,58452	1,56691	1,56015	1,45164	1,38669
	1,58452	1,56691	1,57257	1,45164	1,38669
	1,58452	1,57825	1,57257	1,49626	1,38669
	1,58452	1,57825	1,47857	1,49626	1,38669
	1,58452	1,56974	1,47857	1,55510	1,38669
Σ BO(C-C)	9,5071	9,43206	9,22257	8,88900	8,32012
BO(Ar-Bi)	--	0,0750	0,2845	0,6181	1,1870

*Tabelle 21: Elektronendichten an bindungskritischen Punkten und Bindungsordnungen bestimmt über Elektronendichten an bindungskritischen Punkten in freiem und komplexiertem Benzol*

	$C_6H_6$	$[(C_6H_6)BiCl_3]$	$[(C_6H_6)BiCl_2]^+$	$[(C_6H_6)BiCl]^2+$	$[(C_6H_6)Bi]^3+$
$\rho_k(C-C) / e/bohr^3$	0,307829	0,306298	0,297982	0,297302	0,292925
	0,307829	0,306298	0,297982	0,297302	0,292925
	0,307829	0,307438	0,307911	0,302223	0,292925
	0,307829	0,307438	0,307911	0,302223	0,292925
	0,307829	0,306664	0,307246	0,295329	0,292925
	0,307829	0,306662	0,307246	0,308169	0,292925
BO(C-C)	1,64351	1,62445	1,52471	1,51684	1,46709
	1,64351	1,62445	1,52471	1,51684	1,46709
	1,64351	1,63862	1,64453	1,57479	1,46709
	1,64351	1,63862	1,64453	1,57479	1,46709
	1,64351	1,62898	1,63622	1,49420	1,46709
	1,64351	1,62896	1,63622	1,64777	1,46709
$\Sigma$ BO(C-C)	9,86104	9,78407	9,61095	9,32522	8,80251
BO(Ar-Bi)	--	0,0770	0,2501	0,5358	1,0585

Beide Zugänge zur Bestimmung der Bindungsordnung führen zu sehr ähnlichen Ergebnissen. Man erhält eine steigende Bindungsordnung mit zunehmender Acidität des Bi-Fragmentes. Die gefundenen Bindungsordnungen sind vor allem für  $[(C_6H_6)BiCl_{3-n}]^{n+}$  ( $n = 0, 1$ ) relativ klein, was darauf hindeutet, dass es schwierig sein wird die Bindung zwischen den Komplexfragmenten mittels eines einfachen MO-Schemas zu erklären. Im folgenden Kapitel werde ich die Berechnung der Wechselwirkungsenergien zwischen den Komplexfragmenten vorstellen und die berechneten Werte mit den Bindungsordnungen vergleichen.

Im folgenden Diagramm sind die Bindungsordnungen gegen die Ionenladung der Komplexe aufgetragen. Diese beiden „Größen“ korrelieren erwartungsgemäß sehr gut, wie man an der Auftragung erkennen kann.

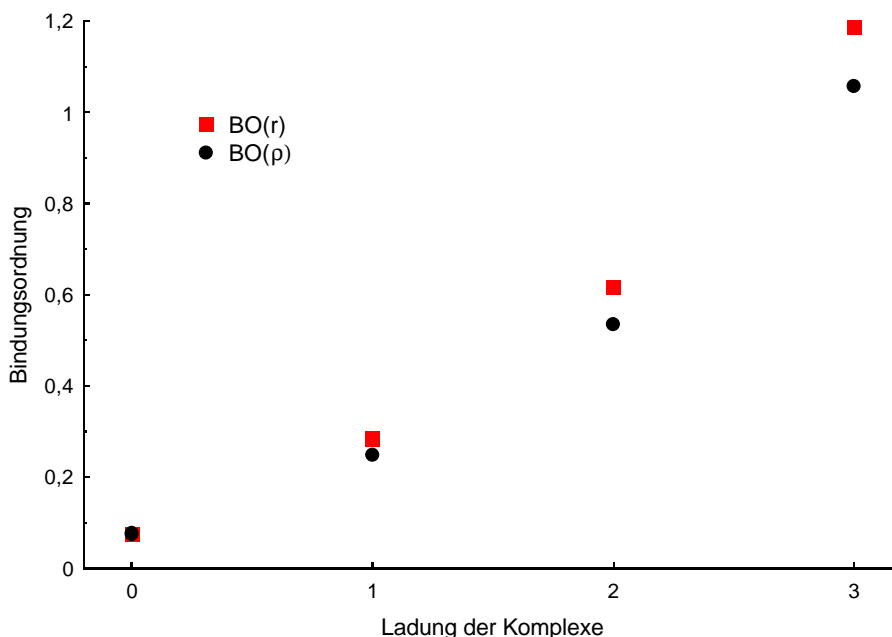


Abb. 39: Bindungsordnungen in Abhängigkeit von der Ionenladung der Komplexe  $[(C_6H_6)BiCl_{3-n}]^{n+}$  ( $n = 0 - 3$ )

Der Vorteil der gewählten Verfahren zur Berechnung der Bindungsordnung liegt darin, dass sie sich prinzipiell auch auf experimentell ermittelte Daten anwenden lassen. Beide Größen, Bindungslängen und Elektronendichten, sind im Prinzip experimentell zugänglich. Das Problem einer experimentellen Bestimmung liegt bei der „Bindungslängen-Methode“ darin die entsprechenden Standardbindungsängen zu definieren und anzugeben. Außerdem muss die Bindungsängenbestimmung an einer zu untersuchenden Verbindung sehr exakte Bindungsängen liefern, da die zu detektierenden Effekte sich im Pikometerbereich ausdrücken. Noch größer sind die Probleme bei der „Elektronendichte-Methode“. Zu sämtlichen Standardverbindungen müssten experimentelle Elektronendichtebestimmungen vorliegen, die mit einem erheblichen Aufwand verbunden und bei Verbindungen mit schweren Elementen nach wie vor nicht durchführbar sind.<sup>[74]</sup>

### 3.1.2.1.3 Wechselwirkungsenergien

In diesem Kapitel werde ich die Ergebnisse der Berechnungen der Wechselwirkungsenergien vorstellen. Sämtliche Rechnung hierzu wurden auf MP4-Niveau mit der gleichen Basis wie die Optimierungen vorgenommen. Da es sich insbesondere beim  $[(C_6H_6)BiCl_3]$  um eine sehr schwache Wechselwirkung handelt, sollte der Basissatz-Superpositionsfehler (BSSE)<sup>[75]</sup> hier eine entscheidende Rolle spielen. Deswegen wurde dieser mittels der Counterpoise-Methode<sup>[76]</sup> ermittelt und die gefundenen Energien korrigiert. Folgende Gleichungen sollen dies verdeutlichen.

Die unkorrigierte Wechselwirkungsenergien zweier Fragmente A und B ergibt sich zu:

$$E_{\text{unkorrigiert}} = E_{AB} - E_{A\text{-frei}} - E_{B\text{-frei}}$$

mit  $E_{AB}$  Energie des Komplexes AB  
 $E_{A\text{-frei}}$  Energie des freien Fragments A  
in seiner optimierten Geometrie  
(analog  $E_{B\text{-frei}}$ )

Der BSSE, der durch ein einzelnes Fragment hervorgerufen wird, ist die Differenz aus der Energie dieses Fragmentes in der Geometrie im Komplex und der Energie dieses Fragmentes in der selben Geometrie aber inklusive der Basis des zweiten Fragmentes (vgl. [75] S. 545 Gl. 22).

$$\text{BSSE} = E_{A\text{-koord}} - E_{A\text{-koord}(B\text{-koord})} + E_{B\text{-koord}} - E_{B\text{-koord}(A\text{-koord})}$$

mit  $E_{A\text{-koord}}$  Energie des Fragments A in der  
Geometrie, die es im Komplex besitzt (analog  $E_{B\text{-koord}}$ )  
 $E_{A\text{-koord}(B\text{-koord})}$  Energie des Fragments A in der Geometrie die es im  
Komplex besitzt unter Entfernung des Fragments B  
und Beibehaltung seiner Basis

Da die größere Basis zur Absenkung der Energie führt, ist  $E_{A\text{-koord}(B\text{-koord})}$  kleiner als  $E_{A\text{-koord}}$  und somit der BSSE nach dieser Definition positiv.

Die korrigierte Wechselwirkungsenergie ergibt sich somit zu:

$$E = E_{\text{unkorrigiert}} + \text{BSSE}$$



Tabelle 22: HF-Energien in Hartree bzw. kJ/mol wo explizit angegeben

	$[(\text{C}_6\text{H}_6)\text{BiCl}_3]$	$[(\text{C}_6\text{H}_6)\text{BiCl}_2]^+$	$[(\text{C}_6\text{H}_6)\text{BiCl}]^{2+}$	$[(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Bi}]^{3+}$
Komplex	-280,1852683	-265,2080176	-250,0590828	-234,7219110
Benzol <sub>koord.</sub>	-230,7086639	-230,7062833	-230,7028546	-230,6946934
Bi-Fragment <sub>koord.</sub>	-49,4707475	-34,4422980	-19,1837470	-3,5861951
Benzol <sub>koord. ges. Basis</sub>	-230,7089288	-230,7066637	-230,7032587	-230,6951315
Bi-Fragment <sub>koord. ges. Basis</sub>	-49,4736443	-34,4460979	-19,1884734	-3,5917339
BSSE	0,0031617	0,0041803	0,0051305	0,0059769
Benzol <sub>frei</sub>	-230,7090068	-230,7090068	-230,7090068	-230,7090068
Bi-Fragment <sub>frei</sub>	-49,4713000	-34,4446733	-19,1870982	-3,5861951
E <sub>unkorrigiert</sub>	-0,00496	-0,05434	-0,16298	-0,42671
E <sub>unkorrigiert</sub> / kJ/mol	-13,02	-142,7	-427,9	-1120
E <sub>korrigiert</sub>	-0,0018	-0,05016	-0,15785	-0,42073
E <sub>korrigiert</sub> / kJ/mol	-4,73	-131,7	-414,4	-1105

Tabelle 23: MP2-Energien in Hartree bzw. kJ/mol wo explizit angegeben

	$[(\text{C}_6\text{H}_6)\text{BiCl}_3]$	$[(\text{C}_6\text{H}_6)\text{BiCl}_2]^+$	$[(\text{C}_6\text{H}_6)\text{BiCl}]^{2+}$	$[(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Bi}]^{3+}$
Komplex	-281,4195381	-266,3024690	-251,0110889	-235,5166632
Benzol <sub>koord.</sub>	-231,4635368	-231,4624726	-231,4607427	-231,4560289
Bi-Fragment <sub>koord.</sub>	-49,9340550	-34,7706412	-19,3728692	-3,6039581
Benzol <sub>koord. ges. Basis</sub>	-231,4658504	-231,4658395	-231,4653366	-231,4623412
Bi-Fragment <sub>koord. ges. Basis</sub>	-49,9416299	-34,7787811	-19,3803452	-3,6108320
BSSE	0,0098885	0,0115068	0,0120699	0,0131862
Benzol <sub>frei</sub>	-231,4635998	-231,4635998	-231,4635998	-231,4635998
Bi-Fragment <sub>frei</sub>	-49,9343985	-34,7721627	-19,3745606	-3,6039581
E <sub>unkorrigiert</sub>	-0,02154	-0,06671	-0,17293	-0,44911
E <sub>unkorrigiert</sub> / kJ/mol	-56,55	-175,1	-454,0	-1179
E <sub>korrigiert</sub>	-0,01165	-0,0552	-0,16086	-0,43592
E <sub>korrigiert</sub> / kJ/mol	-30,59	-144,9	-422,3	-1145

Tabelle 24: MP4-Energien in Hartree bzw. kJ/mol wo explizit angegeben

	$[(\text{C}_6\text{H}_6)\text{BiCl}_3]$	$[(\text{C}_6\text{H}_6)\text{BiCl}_2]^+$	$[(\text{C}_6\text{H}_6)\text{BiCl}]^{2+}$	$[(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Bi}]^{3+}$
Komplex	-281,5419593	-266,4120235	-251,1079244	-235,5983248
Benzol <sub>koord.</sub>	-231,5378459	-231,5371276	-231,5360286	-231,5324814
Bi-Fragment <sub>koord.</sub>	-49,9850037	-34,8120111	-19,4043701	-3,6094214
Benzol <sub>koord. ges. Basis</sub>	-231,5401745	-231,5405060	-231,5405848	-231,5386739
Bi-Fragment <sub>koord. ges. Basis</sub>	-49,9932118	-34,8206650	-19,4123172	-3,6165539
BSSE	0,0105367	0,0120323	0,0125033	0,0133250
Benzol <sub>frei</sub>	-231,5377971	-231,5377971	-231,5377971	-231,5377971
Bi-Fragment <sub>frei</sub>	-49,9849657	-34,8125344	-19,4042099	-3,6094214
E <sub>unkorrigiert</sub>	-0,0192	-0,06169	-0,16592	-0,45111
E <sub>unkorrigiert</sub> / kJ/mol	-50,41	-162,0	-435,6	-1184
E <sub>korrigiert</sub>	-0,00866	-0,04966	-0,15341	-0,43778
E <sub>korrigiert</sub> / kJ/mol	-22,74	-130,4	-402,8	-1149

Beim Vergleich der Ergebnisse auf den verschiedenen Niveaus wird deutlich, wie wichtig die Einbeziehung der Elektronenkorrelation zur Berechnung der Wechselwirkungsenergie insbesondere für  $[(\text{C}_6\text{H}_6)\text{BiCl}_3]$  ist. Die Energien auf MP2-Niveau sind niedriger als die auf MP4-Niveau. Wie wichtig die Korrektur des BSSE ist, erkennt man beim Vergleich der unkorrigierten und korrigierten Energien von  $[(\text{C}_6\text{H}_6)\text{BiCl}_3]$ . Der BSSE liegt in der Größenordnung der eigentlichen Wechselwirkungsenergie. Bei den höher geladenen Komplexen wird der BSSE immer größer, fällt jedoch aufgrund der größeren Wechselwirkungsenergie immer weniger ins Gewicht. Bei einer genaueren Betrachtung der Energien der freien und der koordinierten Komplexfragmente des  $[(\text{C}_6\text{H}_6)\text{BiCl}_3]$  auf MP4-Niveau fällt auf, dass die Energien für die freien Fragmente höher liegen als die für die koordinierten. Dies bedeutet, dass die Geometrien der freien Fragmente auf diesem Niveau kein Minimum repräsentieren, da eine andere Geometrie wie z. B. die koordinierte Geometrie existiert, die zu einer besseren Energie führt. Dies hängt damit zusammen, dass die Geometrieoptimierungen auf MP2-Niveau durchgeführt wurden und die hypothetischen MP4-Minimumgeometrien sich leicht von denen auf MP2-Niveau unterscheiden dürften. Der Effekt, den dies auf den BSSE hat, dürfte zu vernachlässigen sein, da sich durch die Differenzbildung der beiden Energien in koordinierter Geometrie der Fehler aufhebt. Die unkorrigierte Wechselwirkungsenergie muss über einem Wert liegen der einer „echten“ MP4-Energie entspricht, da die Verwendung einer

„falschen“ Geometrie nicht zu einer Verbesserung der Verhältnisse führen kann. Dies bedeutet, dass die erhaltenen Werte wahrscheinlich etwas zu hoch liegen.

In der folgenden Tabelle sind die berechneten MP2- und MP4-Bindungsenergien einigen Bindungsenergien typischer chemischer Bindungen gegenübergestellt, um eine bessere Vorstellung über die Bedeutung der Zahlenwerte zu erhalten.

*Tabelle 25: Vergleich der berechneten Bindungsenergien der Komplexe  $[(C_6H_6)BiCl_{3-n}]^{n+}$  ( $n = 0 - 3$ ) mit Bindungsenthalpien einiger typischer chemischer Bindungen<sup>[77]</sup> in kJ/mol*

	$E_{MP2}$	$E_{MP4}$	typische Bindungsenergien ausgewählter Bindungen	
			H-Brückenbindungen	
$[(C_6H_6)BiCl_3]$	-30,59	-22,74	HO-H·····OH <sub>2</sub>	-22
			F-H·····F-H	-29
$[(C_6H_6)BiCl_2]^+$	-144,9	-130,4	I-I	-151
			F-F	-155
$[(C_6H_6)BiCl]^2+$	-422,3	-402,8	H-H	-436
			H-C	-412
			H-Cl	-431
$[(C_6H_6)Bi]^{3+}$	-1145	-1149	N≡N	-945

Diese Werte machen deutlich, dass es sich bei der Wechselwirkung zwischen dem Aren und dem BiCl<sub>3</sub>-Fragment um eine, verglichen mit kovalenten chemischen Bindungen, schwache Bindung handelt. Die gefundenen Bindungsstärken für  $[(C_6H_6)BiCl_3]$  sind jedoch mit denen von Wasserstoffbrückenbindungen vergleichbar und somit nicht zu vernachlässigen. Die berechneten Bindungsenergien der geladenen Komplexe liegen in der Größenordnung von typischen schwachen bis sehr starken kovalenten Bindungen.

Am Beispiel der MP4-Energien soll gezeigt werden, dass die berechneten Bindungsordnungen und Wechselwirkungsenergien auf „vernünftige“ Art und Weise korrelieren. In Abb. 40 sind die Bindungsordnungen gegen die MP4-Wechselwirkungsenergien aufgetragen. Der Punkt (0;0) wurde jeweils hinzugefügt, da eine Bindungsordnung von Null einer Wechselwirkungsenergie von 0 entsprechen muss.

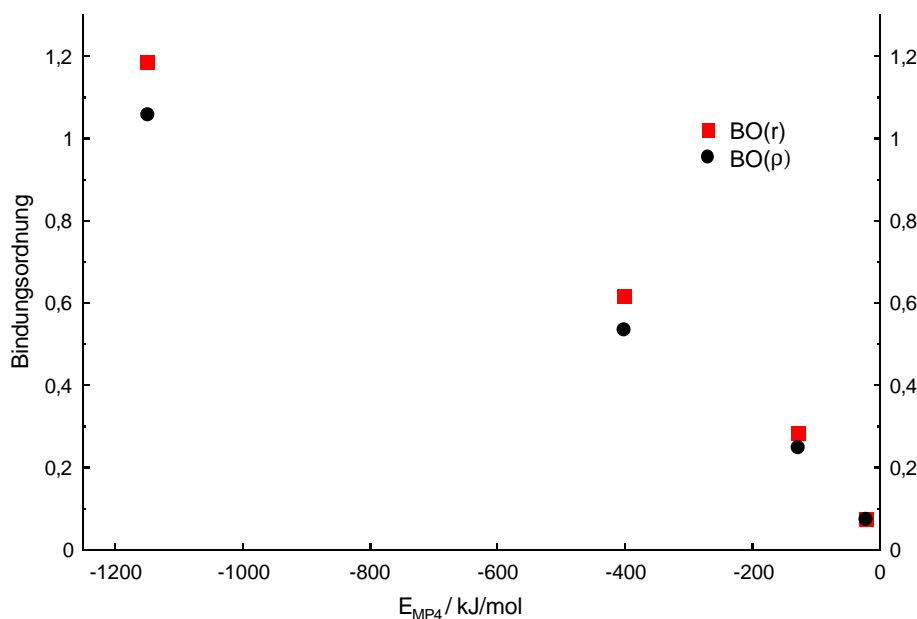


Abb. 40: Bindungsordnung gegen Bindungsenergie

Es ist deutlich zu erkennen, wie gut diese beiden Größen miteinander korrelieren.

Auf den letzten Seiten wurden die Komplexe  $[(C_6H_6)BiCl_{3-n}]^{n+}$  ( $n = 0 - 3$ ) vorgestellt. Betrachtet wurden Strukturen, Symmetrien, Elektronenlokalisierungsfunktionen, Bindungsordnungen und Wechselwirkungsenergien. Im Folgenden soll nun gezeigt werden, wie sich die Bindungsverhältnisse mittels MO-Betrachtungen zusammen mit den bisher vorgestellten Ergebnissen verstehen lassen. Dabei erscheint es sinnvoll, mit der Betrachtung des  $[(C_6H_6)Bi]^{3+}$  zu beginnen und die Reihe bis zum ungeladenen  $[(C_6H_6)BiCl_3]$  fortzusetzen, da die Orbitalwechselwirkungen im  $[(C_6H_6)Bi]^{3+}$  am einfachsten zu verstehen sein werden, woraus sich dann sukzessive ein Verständnis der Orbitalwechselwirkungen der anderen geladenen Komplexe bis hin zum ungeladenen  $[(C_6H_6)BiCl_3]$  entwickeln läßt.

#### 3.1.2.1.4 Molekülorbitalbetrachtungen

##### 3.1.2.1.4.1 $[(C_6H_6)Bi]^{3+}$

In den folgenden Abbildungen sind die Molekülorbitale dargestellt, die für die Beschreibung der Bindung zwischen dem Aromaten und dem Bismutatatom relevant sind.

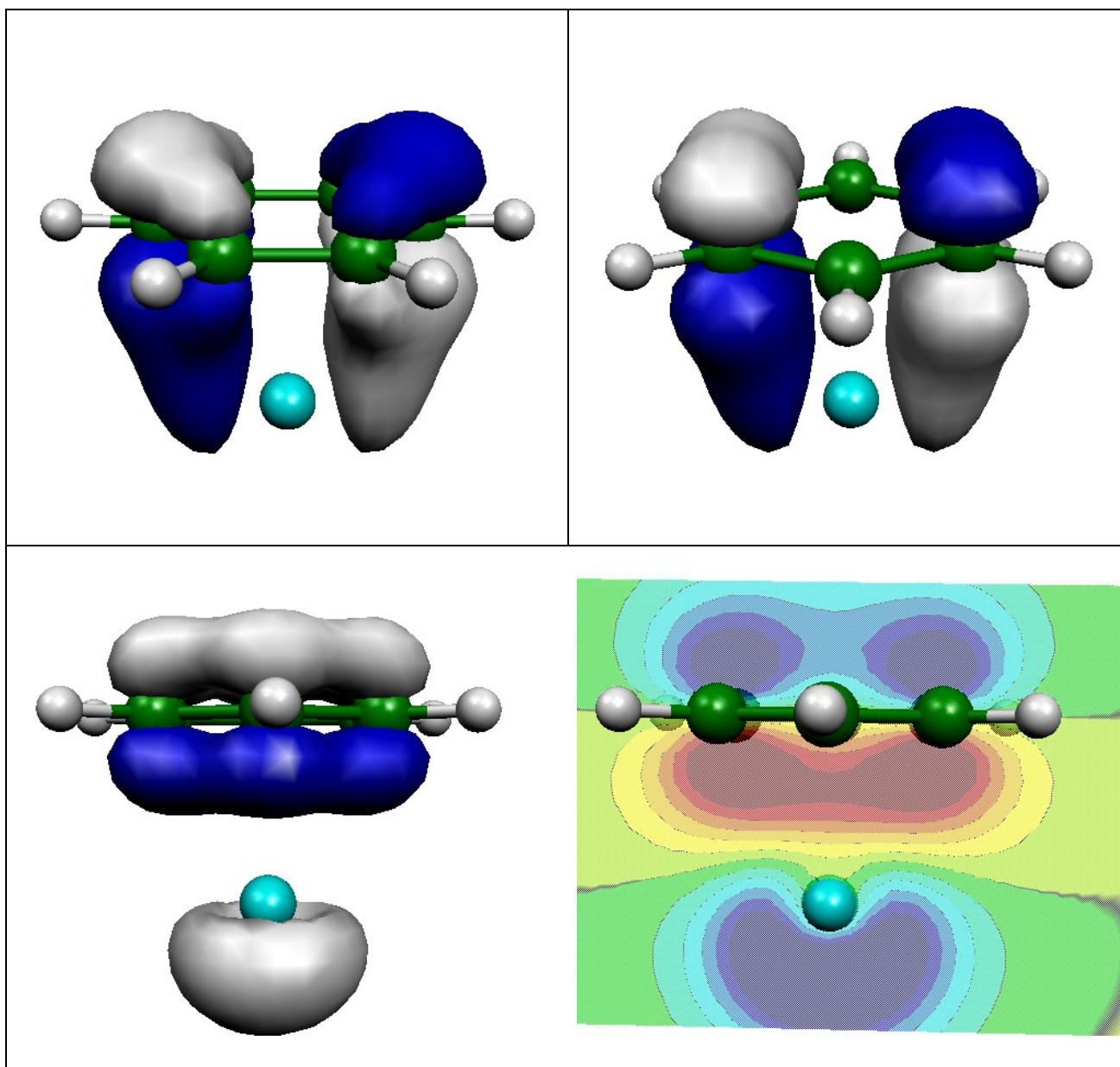


Abb. 41: Ausgewählte Molekülorbitale von  $[(C_6H_6)Bi]^{3+}$

Die Orbitale oben links und rechts sind einfach zu verstehen. Sie ergeben sich jeweils als Kombination eines der beiden HOMOs des Benzols mit einem der beiden unbesetzten, zur Benzolringebene parallel stehenden p-Orbitale des Bismuts. Schwerer zu verstehen ist das darunter dargestellte Orbital. Es resultiert aus dem  $a_{2u}$ -symmetrischen  $\pi$ -Orbital des Benzol und Beiträgen von dem zur Benzolringebene senkrechten p-Orbital des Bismutatoms sowie seines s-Orbitals. Am Bismut stehen ein p-Orbital und ein s-Orbital zur Verfügung, um mit dem symmetrischen  $\pi$ -Orbital in Wechselwirkung zu treten. Diese beiden Orbitale müssen aber auch zur Verfügung stehen um ein einsames Elektronenpaar aufzunehmen. In diesem Komplex besteht ein Orbital hauptsächlich aus s-Beiträgen des Bismuts, was auf ein ungestörtes isotropes einsames Elektronenpaar schließen ließe. Das ELF Bild zeigt aber ein anisotropes einsames Elektronenpaar. Dieser Sachverhalt macht

deutlich, dass man bei der Interpretation von Molekülorbitalen vorsichtig sein sollte. Die gemeinsame Betrachtung aller relevanten Orbitale ist notwendig, um auf eine Anordnung von Elektronenpaaren schließen zu können, die der Vorstellung des Chemikers entspricht.

In der folgenden Abbildung ist ein MO-Schema dargestellt, an Hand dessen eine summarische Betrachtung der Verhältnisse möglich ist.

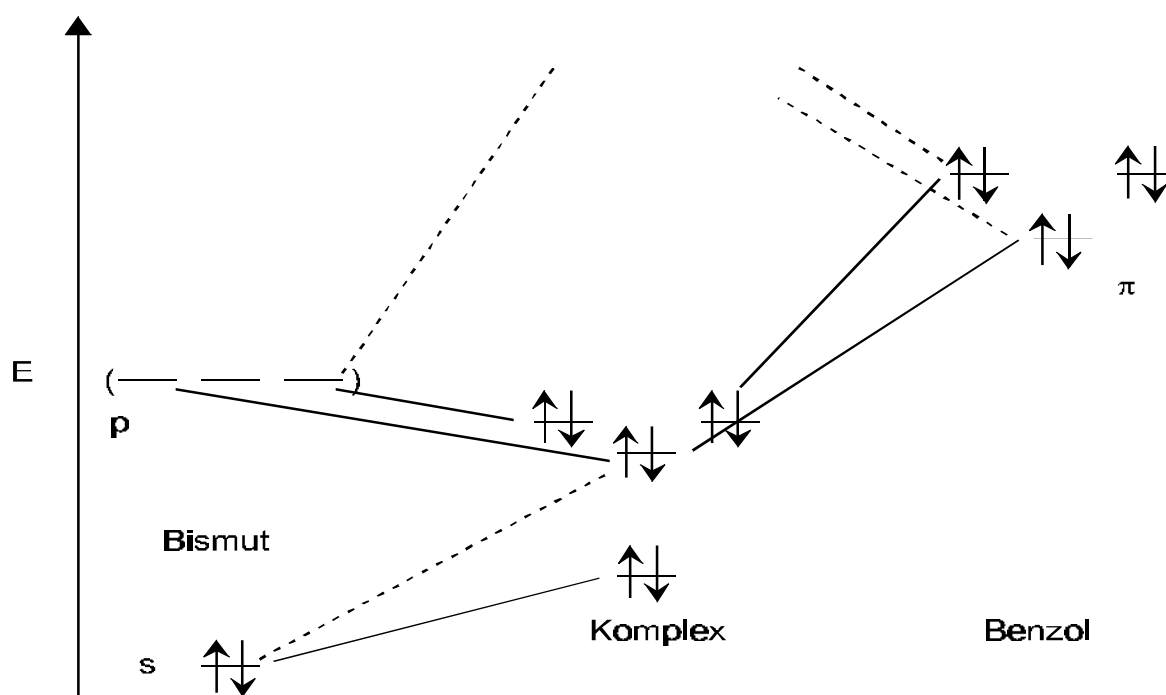


Abb. 42: Molekülorbitalschema des  $[(C_6H_6)Bi]^{3+}$

Da die energetische Lage der unbesetzten p-Orbitale des Bismut(III)-Ions wenig physikalische Bedeutung besitzt, sind diese in Abb. 42 eingeklammert. Weiterhin bleibt zu bemerken, dass ein solches MO-Schema eine sehr grobe Vereinfachung darstellt, da in keinem Fall „reine“ Kombinationen zu erwarten sind, wie sie ein solches Schema vermuten ließe. Interessant ist jedoch die deutlich stärkere energetische Absenkung der ursprünglichen Benzol-HOMOs gegenüber dem symmetrischen  $\pi$ -Orbital und der Anstieg des s-Niveaus des Bismuts.

Ausgehend von den soeben vorgestellten Ergebnissen lassen sich nun Schritt für Schritt die Verhältnisse in den weniger geladenen Komplexen der Reihe  $[(C_6H_6)BiCl_{3-n}]^{n+}$  verstehen.

#### 3.1.2.1.4.2 $[(C_6H_6)BiCl]^{2+}$

In den folgenden Abbildungen sind die wichtigen Molekülorbitale im  $[(C_6H_6)BiCl]^{2+}$  dargestellt.



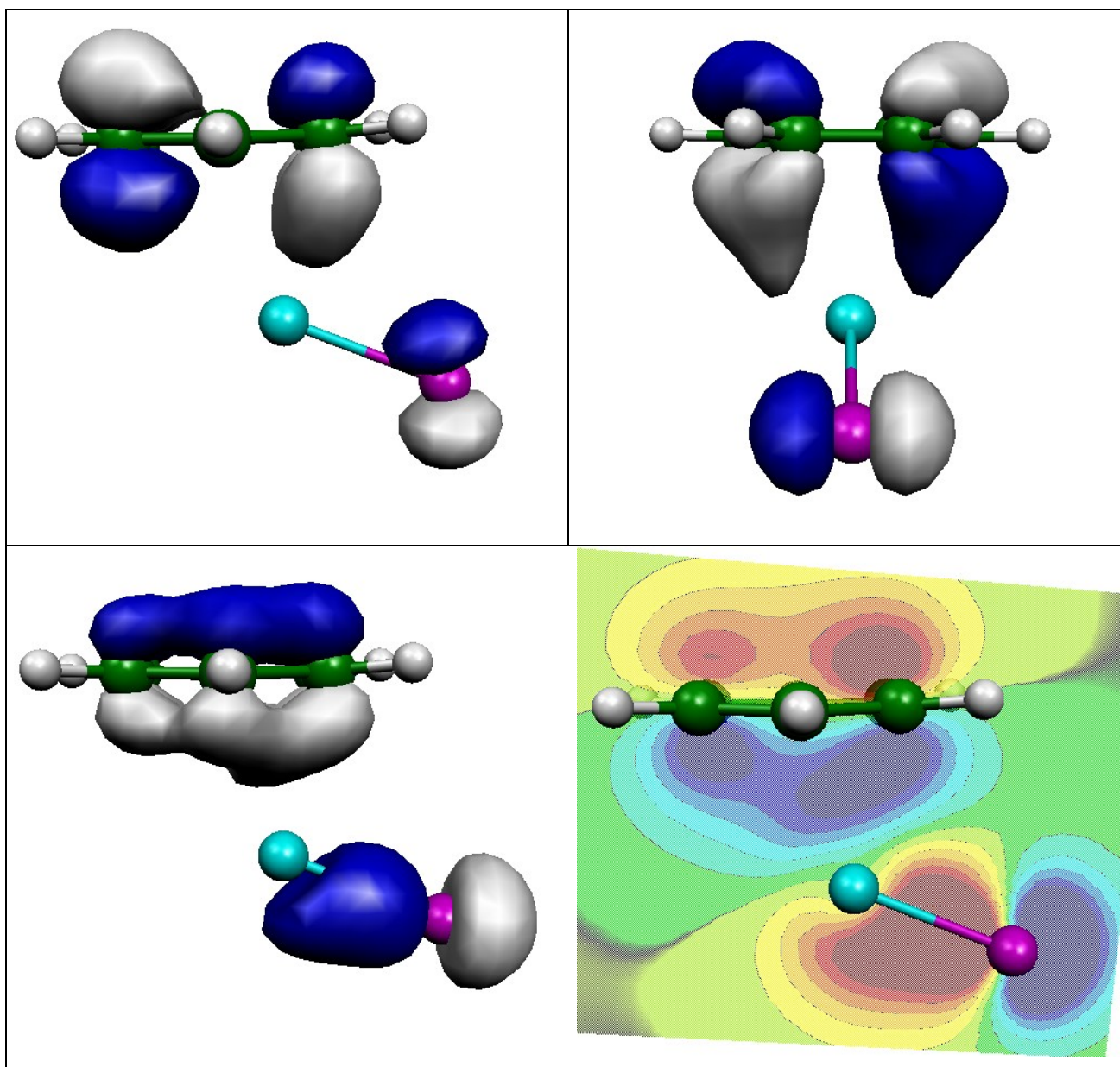


Abb. 43: Ausgewählte Molekülorbitale von  $[(C_6H_6)BiCl]^{2+}$

Oben links ist das HOMO abgebildet. Ein der Benzolringebene parallel stehendes p-Orbital des Bi-Atoms wird in diesem Komplex benötigt um die Bi-Cl-Bindung auszubilden. Dieses p-Orbital steht somit nicht zur Verfügung um eine ähnliche Wechselwirkung wie die in Abb. 41 oben rechts für  $[(C_6H_6)Bi]^{3+}$  verdeutlichen, einzugehen. Eine Verschiebung des Bismutatoms in Richtung einer Kante läßt eine leichte Überlappung des vorderen Bereiches dieses  $\pi$ -MOs mit einem senkrecht zur Bi-Cl-Achse stehenden p-Orbitals des Bismuts zu. Dies erkennt man an der leichten Verzerrung in diesem Bereich. Das Orbital im rechten oberen Teilbild entspricht einem der stärker bindenden im  $[(C_6H_6)Bi]^{3+}$ . Das unten links gezeigte Orbital ist auch wiederum nicht ganz einfach zu verstehen. Deswegen wird hier zusätzlich ein Schnitt gezeigt, der die Verhältnisse verdeutlicht. Er zeigt, dass das Orbital sich als Resultat aus der Kombination des  $a_{2u}$ -symmetrischen Benzol- $\pi$ -Orbitals und

einem, bezüglich der Bi-Cl-Bindung bindenen  $\sigma$ -Orbitals, im Sinne eines „back side attacks“ verstehen läßt.

Wie lassen sich nun die Ergebnisse der MO-Betrachtungen mit den Strukturen von  $[(C_6H_6)Bi]^{3+}$  und  $[(C_6H_6)BiCl]^{2+}$  in Einklang bringen? Durch den Wegfall der Kombinationsmöglichkeit eines HOMO des Benzols mit einem parallel zur Benzolringebene liegenden p-Orbital bei  $[(C_6H_6)BiCl]^{2+}$  im Gegensatz zu  $[(C_6H_6)Bi]^{3+}$  gewinnt das Bi-Metallzentrum die Freiheit zu einer Verschiebung aus der zentralen Position über dem Ring. Durch diese Verschiebung ist es möglich, dass ein „Lappen“ des Benzol- $\pi$ -MO eine  $\sigma$ -artige Wechselwirkung mit einem senkrecht zur Benzolringebene stehenden p-Orbital des Bismutatoms eingeht. Die noch vorhandene  $\pi$ -Wechselwirkung mit dem anderen Benzol- $\pi$ -MO (Abb. 43, rechts oben) verhindert eine stärkere Verschiebung des Zentralatoms, wie auch bei der Betrachtung des  $[(C_6H_6)BiCl_2]^+$  später noch deutlicher wird.

#### 3.1.2.1.4.3 $[(C_6H_6)BiCl_2]^+$

Auch für diese Spezies sollen zunächst wieder die wichtigsten Molekülorbitale dargestellt werden.



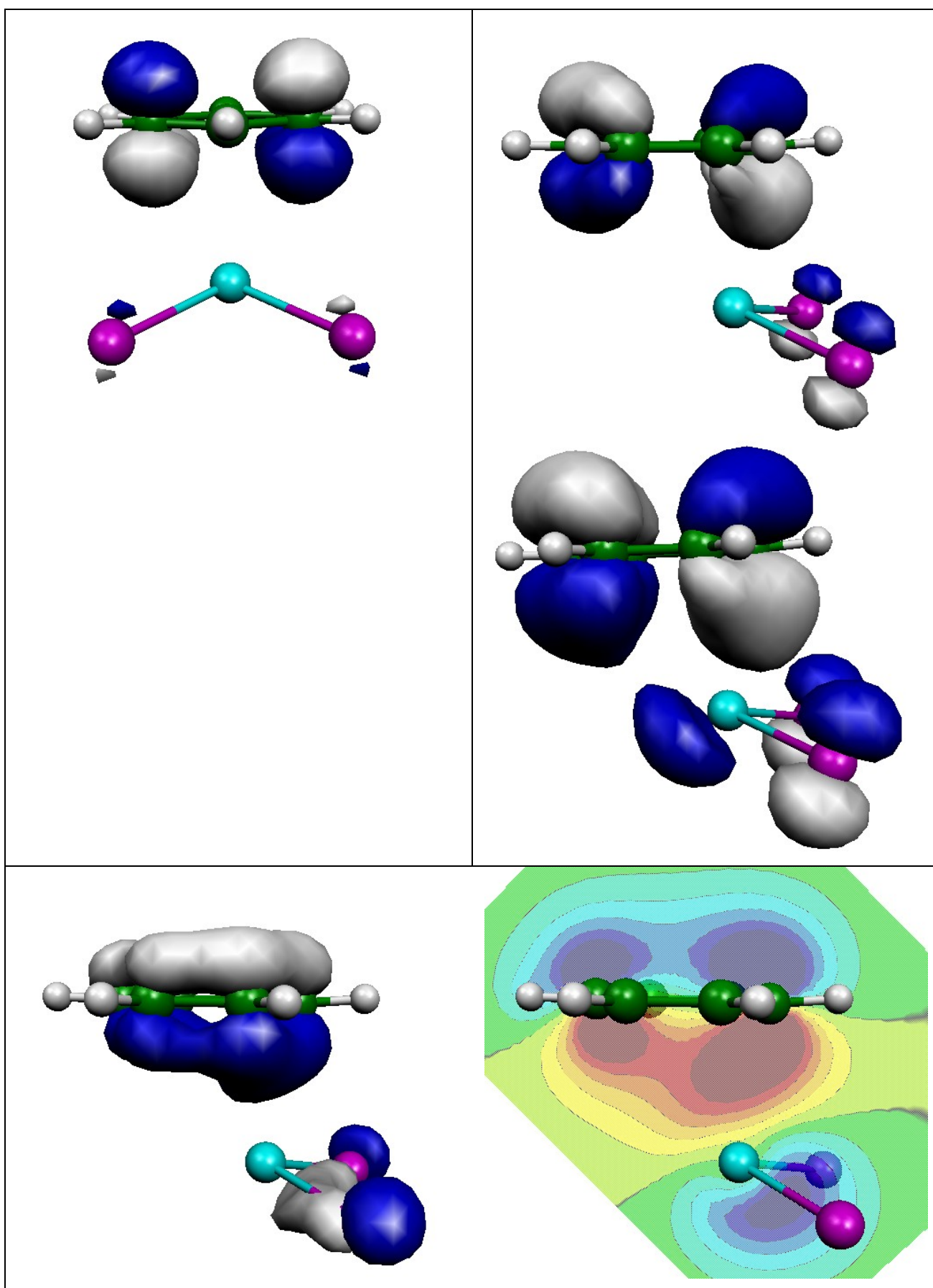
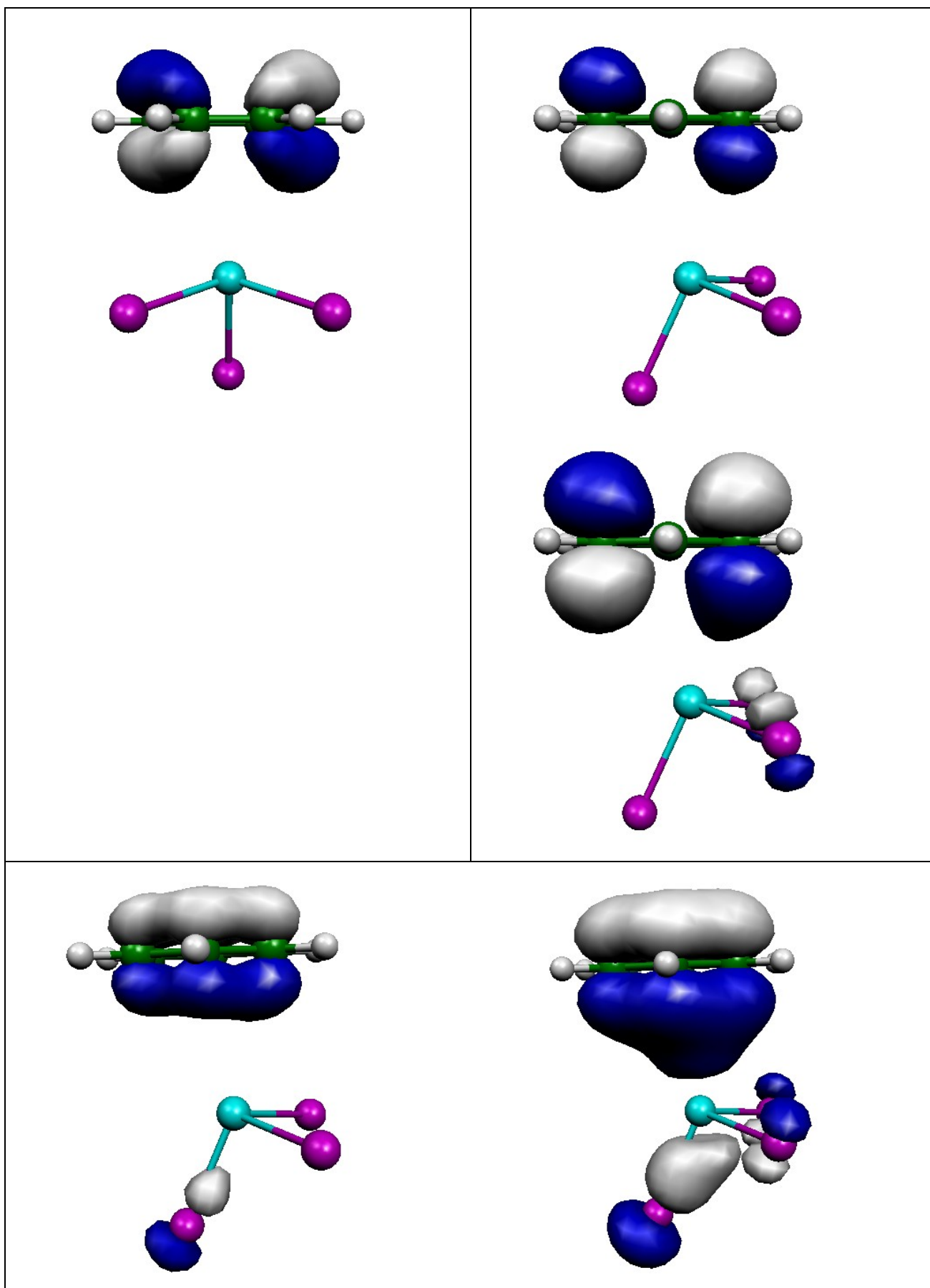


Abb. 44: Ausgewählte Molekülorbitale von  $[(C_6H_6)BiCl_2]^+$

In  $[(\text{C}_6\text{H}_6)\text{BiCl}_2]^+$  stehen beide zur Benzolringebene parallelen p-Orbitale des Bismuts, wegen ihrer Beteiligung an den Bi-Cl-Bindungen, nicht mehr für Bindungen zum Benzol zur Verfügung. Deswegen ist hier das HOMO (Abb. 44, links oben) ein praktisch völlig ungestörtes Benzol- $\pi$ -Orbital. Dadurch ist nun eine stärkere Ringverschiebung des Bi-Zentrums möglich, was zu einer besseren Wechselwirkung des vorderen „Lappens“ des anderen  $\pi$ -MOs mit einem leeren p-Orbital des Bismuts ermöglicht (Abb. 44, rechts oben). Dies wird deutlich wenn man für die Darstellung des entsprechenden MOs einen niedrigeren Wert für die Isofläche wählt (Abb. 44, Mitte). Dadurch wird auch die vom Benzol abgewandte Seite des Bismut-p-Orbitals sichtbar. Das in Abb. 44 unten gezeigte Orbital lässt sich in Analogie zum zuletzt besprochenen MO im vorigen Unterkapitel verstehen, nur sind hier zwei Cl-Atome beteiligt.

3.1.2.1.4.4  $[(C_6H_6)BiCl_3]$ Abb. 45: Ausgewählte Molekülorbitale von  $[(C_6H_6)BiCl_3]$

Bei diesem Komplex ist es schwierig MOs zu finden, die für das Verständnis der Wechselwirkung zwischen dem Aromaten und dem  $\text{BiCl}_3$  hilfreich sind, da die Orbitalwechselwirkung gering ist und sich nur in den Feinheiten ausdrückt. In Abb. 45, links oben ist ein, dem im vorigen Unterkapitel vorgestellten MO (Abb. 44, links oben) ähnliches Orbital dargestellt, das praktisch einem ungestörten Benzol- $\pi$ -MO entspricht. Abb. 45, rechts oben zeigt das zweite HOMO des Benzols in sehr schwacher Wechselwirkung mit dem  $\text{BiCl}_3$ -Fragment im gleichen Sinne, wie das schon für die anderen Komplexe in Abb. 43, links oben und Abb. 44, rechts oben gezeigt wurde. Durch die Darstellung einer Isofläche mit einem niedrigeren Wert (Abb. 45, Mitte) ist es möglich, die Verzerrung des vorderen „Lappens“ zu erkennen. Den wichtigsten Beitrag zur Orbitalwechselwirkung in diesem Komplex scheint das in Abb. 45, unten dargestellte MO zu leisten. Hier wurde auch nochmals eine Darstellung bei niedrigerem Wert der Isofläche gewählt um die Verhältnisse zu verdeutlichen. Dieses MO ist vergleichbar mit den MOs von  $[(\text{C}_6\text{H}_6)\text{BiCl}_{3-n}]^{n+}$  ( $n = 0 - 2$ ) die ebenfalls Beiträge des  $a_{2u}$ -symmetrischen Benzol- $\pi$ -MOs enthalten, nur das hier nun nicht die äquatorialen Bi-Cl-Bindungen einer „back side attack“ unterliegen, sondern die axial ständige. Dies lässt sich gut mit den strukturellen Parametern in Einklang bringen, da diese axiale Bindung gegenüber den äquatorialen im Komplex stärker geschwächt ist. Der Bezug zur Struktur lässt sich durch die geringere Wechselwirkung des vorderen „Lappens“ des Benzol- $\pi$ -MOs erklären, was eine Verschiebung des Zentralatoms zurück – verglichen mit den zuvor diskutierten Systemen – in die Ringmitte zulässt, um dort zu einer besseren Wechselwirkung mit dem symmetrischen Benzol- $\pi$ -MO zu gelangen. Eine Molekülorbitalbetrachtung für ähnliche Bismut-Aren-Komplexe hat *Becker*<sup>[78]</sup> vorgenommen. Die Bindung wird dabei als Wechselwirkung zwischen einem HOMO des Aromaten und einem antibindenden  $\sigma^*$ -Orbital der axialen Element-Halogen-Bindung angesehen. Diese Beschreibung steht im Einklang mit den hier gezeigten Ergebnissen. Eine NBO-Analyse<sup>[79]</sup> an  $[(\text{C}_6\text{H}_6)\text{BiCl}_3]$  hat gezeigt, dass eine solche Wechselwirkung eine wichtige Rolle spielt. Da bei dieser NBO-Analyse jedoch das  $\pi$ -System des Aromaten mittels zwei doppelt besetzten Dreizentrenbindungen und je zwei einfach besetzten antibindenden Orbitalen beschrieben wird, soll darauf in dieser Arbeit nicht näher eingegangen werden.

Die Betrachtungen in diesem Abschnitt wurden vorgenommen, um die Bindungsverhältnisse in diesen Komplexen zu verstehen. Die unterschiedlichen Zugänge über die Betrachtung der Strukturen, die Betrachtung der ELF und die Betrachtung der MOs, führen letztlich zu folgendem Ergebnis:

Die Strukturen eines  $[(C_6H_6)BiCl_3]$  Moleküls wären auch in der Gasphase den Ausschnitten der Kristallstruktur ähnlich. Es ergibt sich keine  $C_{3v}$ -symmetrische Anordnung. Die Betrachtung der ELF zeigt ein stereochemisch aktives einsames Elektronenpaar, das die Metall-Aren-Wechselwirkung beeinflusst. Dieses würde bei einer  $C_{3v}$ -symmetrischen Anordnung ungünstig auf das  $\pi$ -System des Aromaten gerichtet sein. Die Verkipfung des  $BiCl_3$ -Fragments läßt eine Verschiebung von  $\pi$ -Elektronendichte zum Bi-Zentrum zu, was zu einer Schwächung der axialen Bi-Cl-Bindung führt. Da das  $BiCl_3$ -Fragment elektronisch abgesättigt ist, muss die Wechselwirkung sehr schwach sein, was durch die Berechnung der Wechselwirkungsenergie auf hohem Niveau bestätigt wurde.

### 3.1.2.2 Methylbenzole als Liganden

#### 3.1.2.2.1 Strukturen der Komplexe

##### 3.1.2.2.1.1 $[(MeC_6H_5)BiCl_3]$

Die Festkörperstruktur dieses Komplexes (vgl. Abb. 2) weist darauf hin, dass eine Orientierung des Aromaten bevorzugt wird, bei der die Methylgruppe des Toluols über den Chloratomen zu liegen kommt, die näher am Aromaten liegen. Für eine solche Anordnung sind zwei Konformationen in  $C_s$ -Symmetrie denkbar. Im ersten Fall weist eine C-H-Bindung der Methylgruppe des Toluol-Liganden vom  $BiCl_3$ -Fragment weg, im anderen Fall darauf zu. Die erste Anordnung ist energetisch minimal günstiger (1,8 kJ/mol; MP2/6-31+G(d)(C, H);SBKJC(d)(Bi, Cl)).

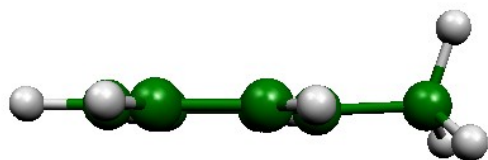


Abb. 46:  $[(\text{MeC}_6\text{H}_5)\text{BiCl}_3]$  in günstiger  $C_s$ -Symmetrie

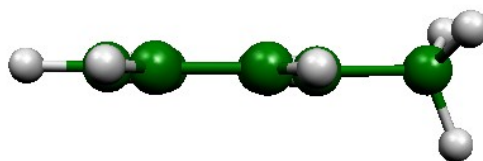
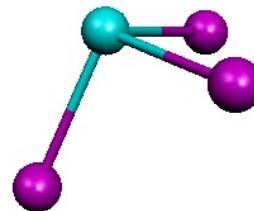
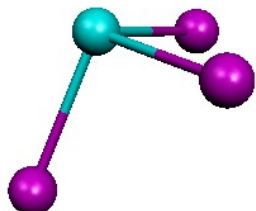


Abb. 47:  $[(\text{MeC}_6\text{H}_5)\text{BiCl}_3]$  in ungünstigerer  $C_s$ -Symmetrie



Um die gefundene Konformation zu untermauern, wurde eine weitere Optimierung mit einer  $C_1$ -symmetrischen Startgeometrie durchgeführt, die durch eine Auslenkung der C-H-Bindungsrichtung von  $6^\circ$  aus der  $C_s$ -symmetrischen Anordnung erhalten worden war. Diese Optimierung führte exakt zur oben beschriebenen günstigeren  $C_s$ -symmetrischen Anordnung. Eine Frequenzrechnung bestätigte die gefundene Struktur als ein Minimum auf der Potenzialhyperfläche.

Eine Optimierung einer Startgeometrie in  $C_1$ -Symmetrie mit der Methylgruppe in *para*-Position bezüglich der Position der Methylgruppen in den in Abb. 46 und Abb. 47 gezeigten Komplexen, führte ebenfalls zu einer  $C_s$ -symmetrischen Struktur, die in Abb. 48 dargestellt ist.

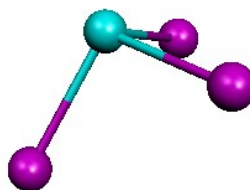
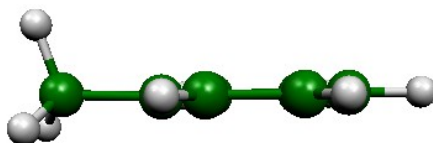


Abb. 48:  $[(\text{MeC}_6\text{H}_5)\text{BiCl}_3]$  in ungünstigerer  $C_s$ -Symmetrie

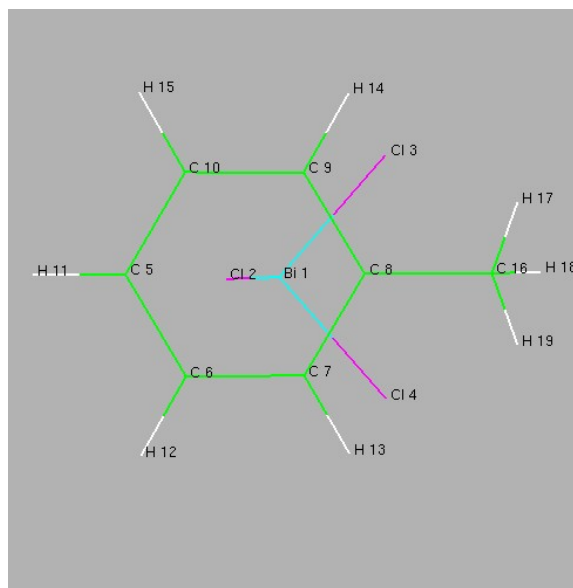
Diese Anordnung ist ebenfalls energetisch ungünstiger als die schon genannte Minimumgeometrie (6,57 kJ/mol).

Die Optimierung des freien Toluolmoleküls wurde ausgehend von einer Startgeometrie durchgeführt, bei der das  $\text{BiCl}_3$ -Fragment entfernt wurde und die oben beschriebene C-H-Bindung deutlich aus der Spiegelebene ausgelenkt wurde. Die Optimierung der Geometrie führte zurück zu einer  $C_s$ -symmetrischen Anordnung. Eine Frequenzrechnung bestätigte, dass es sich bei dieser Struktur um ein Minimum handelt. Eine weitere  $C_s$ -symmetrische Struktur, bei der eine C-H-Bindung in der Ringebene liegt, führt zu einer energetisch geringfügig ungünstigeren (0,37 kJ/mol) Struktur. In Tabelle 26 sind die wichtigsten Strukturparameter zusammengefasst und denen der unkomplexierten Strukturen der Fragmente gegenübergestellt.

Es wurde deutlich, dass die Rotation eines Methylsubstituenten am Benzol nur minimal unterschiedliche Energien mit sich bringt. In Erwartung, dass dies beim Endergebnis nur äußerst gering ins Gewicht fällt, wird deswegen in den folgenden Kapiteln, bei der Betrachtung von Xylol- und Mesitylen-Komplexen kein Augenmerk mehr darauf gelegt werden, welches die energetisch günstigste Stellung der Methylgruppen in den freien Aromaten ist.

Tabelle 26: Vergleich der berechneten Strukturdaten von  $[(\text{MeC}_6\text{H}_5)\text{BiCl}_3]$ ,  $\text{BiCl}_3$  und  $\text{MeC}_6\text{H}_5$ 

Parameter	Wert in Å bzw. °	
	komplexiert	unkomplexiert
Bi1-Cl2	2,453	
Bi1-Cl3		2,430
Bi1-Cl4	2,451	
C8-C16	1,507	1,509
C7-C8	1,408	1,404
C8-C9		
C6-C7	1,401	1,399
C9-C10		
C5-C6	1,401	1,400
C5-C10		
C5-C8-C16	176,2	178,3
Cl2-Bi1-Cl3	96,9	
Cl2-Bi1-Cl4		97,8
Cl3-Bi1-Cl4	96,8	
Ringverschiebung	0,50	
Bi-Ringmitte	3,093	
Bi-(C <sub>6</sub> -Ebene)	3,053	
(Cl-Bi-Cl-Ebene) <sub>äq</sub> - (C <sub>6</sub> -Ebene)	9,5	



Beim Vergleich der Strukturparameter von  $[(\text{MeC}_6\text{H}_5)\text{BiCl}_3]$  mit denen der freien Fragmente (Tabelle 26) sind ähnliche Effekte zu erkennen wie beim Bismuttrichlorid-Benzol-Komplex (Tabelle 15), jedoch sind diese hier zum Teil stärker ausgeprägt. Die Bi-Cl-Bindungen werden durch den Toluol-Liganden stärker geschwächt und die Cl-Bi-Cl-Winkel sind kleiner als im Benzolkomplex. Weiterhin ist der Bismut-Ringabstand um ca. 5 pm kleiner als im Benzolkomplex. Die Ringverschiebung ist mit 0,50 Å ebenfalls deutlicher ausgeprägt. All diese Tatsachen sprechen für eine stärkere Bindung zwischen den beiden Fragmenten. Dies sollte auf die Methylgruppe zurückzuführen sein, die Elektronendichte in den Aromaten verschiebt, dessen Basizität erhöht und es damit erleichtert, dass Elektronendichte zum  $\text{BiCl}_3$ -Fragment verschoben und eine stärkere Bindung ausgebildet wird. Dies wird insbesondere durch die größere Ringverschiebung im



Vergleich zum Benzolkomplex belegt. Die Erhöhung der Elektronendichte durch die Methylgruppe im Aromaten sollte vor allem in deren Nähe zu spüren sein, weswegen es für das  $\text{BiCl}_3$ -Fragment günstig ist sich stärker in diese Richtung zu verschieben.

#### 3.1.2.2.1.2 $[(1,4\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_4)\text{BiCl}_3]$

Bei diesem Komplex ist eine  $C_s$ -symmetrische Anordnung ähnlich der Festkörperstruktur naheliegend (vgl. Abb. 5), bei der die beiden Methylgruppen in der Spiegelebene liegen. Die Orientierung der Methylgruppen wurde für die Optimierung so gewählt, wie es die Ergebnisse beim Toluolkomplex nahelegen. Zwei in der Spiegelebene liegenden C-H-Bindungen weisen weg vom  $\text{BiCl}_3$ -Fragment. Eine weitere denkbare  $C_s$ -symmetrische Struktur ist die, bei der die beiden Methylgruppen rechts und links der Spiegelebene liegen. Beide Möglichkeiten wurden optimiert und sind in den folgenden Abbildungen dargestellt.

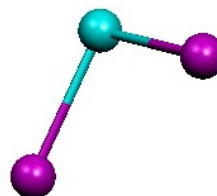
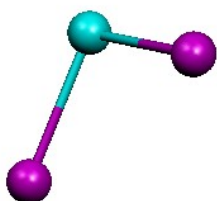
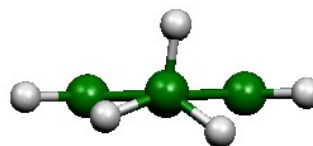
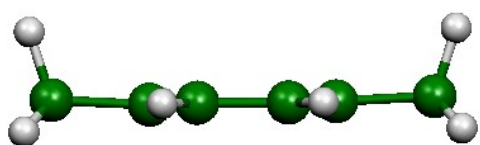


Abb. 49:  $[(1,4\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_4)\text{BiCl}_3]$  in günstigerer  $C_s$ -Symmetrie

Abb. 50:  $[(1,4\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_4)\text{BiCl}_3]$  in ungünstigerer  $C_s$ -Symmetrie

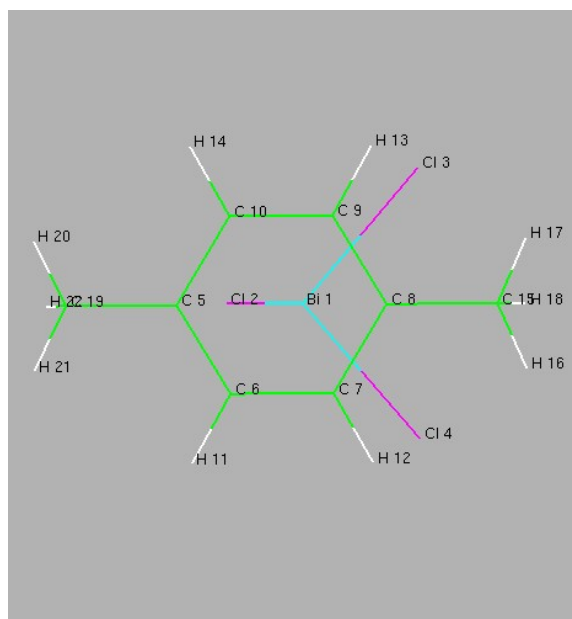
Die in Abb. 49 abgebildete Struktur ist um minimale 0,75 kJ/mol günstiger als die in Abb. 50 gezeigte. Da die Struktur in Abb. 49 der Festkörperstruktur am nächsten kommt, sollen die folgenden Ausführungen sich nur auf diese beziehen. Eine Frequenzrechnung hat bestätigt, dass sie einem Minimum auf der Potenzialhyperfläche entspricht.

In Tabelle 27 sind die wichtigsten geometrischen Parameter zusammengefasst. Bei der Optimierung des freien Xylols wurden zwei  $C_s$ -symmetrische Startgeometrien gewählt, von denen eine aus der Entfernung des  $\text{BiCl}_3$ -Fragments aus dem Komplex resultiert, bei der zweiten zusätzlich eine

Methylgruppe um  $180^\circ$  gedreht ist. Die zweite Variante führt zu einer energetisch wenig günstigeren (0,24 kJ/mol)  $C_{2h}$ -symmetrischen Struktur. Eine Frequenzrechnung hat bestätigt, dass es sich bei der günstigeren Konformation um ein Minimum handelt. Auf die Suche nach weiteren, möglicherweise energetisch noch besseren Geometrien, wurde aus schon erwähnten Gründen (vgl S. 65) verzichtet.

Tabelle 27: Vergleich der berechneten Strukturdaten von  $[(1,4\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_4)\text{BiCl}_3]$ ,  $\text{BiCl}_3$  und  $1,4\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_4$

Parameter	Wert in Å bzw. °	
	komplexiert	unkomplexiert
Bi1-Cl2	2,456	2,430
Bi1-Cl3	2,452	
Bi1-Cl4		
C5-C19	1,507	1,508
C8-C15	1,506	
C7-C8	1,407	1,403
C8-C9		
C5-C6	1,406	
C5-C10		
C6-C7	1,401	1,399
C9-C10		
C8-C5-C19	176,3	177,4
C5-C8-C15	178,1	
Cl2-Bi1-Cl3	97,0	97,8
Cl2-Bi1-Cl4		
Cl3-Bi1-Cl4	96,8	
Ringverschiebung	0,40	
Bi-Ringmitte	3,050	
Bi-(C <sub>6</sub> -Ebene)	3,023	
(Cl-Bi-Cl-Ebene) <sub>äq</sub> - (C <sub>6</sub> -Ebene)	12,4	



Die beim Vergleich des Toluolkomplexes und des Benzolkomplexes gefundenen strukturellen Trends setzen sich hier fort. Die Bi-Cl- und die C-C-Abstände im Ring sind nochmals größer als im

Toluolkomplex. Die Cl-Bi-Cl-Winkel erfahren keine starke Änderung sondern sind praktisch die gleichen wie im Toluolkomplex. Interessant ist die geringere Ringverschiebung. In Xylol sollte sich die Erhöhung der Elektronendichte nicht so stark auf einen Bereich beziehen, da sich die Methylgruppen gegenüberstehen und so eine gleichmäßigere Verteilung der Elektronendichte vorliegen sollte. Erwartungsgemäß ist der Bi-Mitte- bzw. Bi-Ebene-Abstand im Vergleich zum Toluolkomplex kleiner, was wiederum für eine stärkere Bindung zwischen den beiden Komplexfragmenten im Xylolkomplex spricht. Der  $(\text{Cl-Bi-Cl-Ebene})_{\text{äq}}\text{-(C}_6\text{-Ebene)}$ -Winkel ist geringfügig größer als beim Toluolkomplex. Die Größe dieses Winkels scheint mit der Ringverschiebung zu korrelieren. Eine stärkere Ringverschiebung ergibt einen kleineren Winkel. Dies könnte man an Hand der beschriebenen Bindungsverhältnisse erklären. Das beschriebene HOMO des Aromaten, das am meisten zur Bindung beiträgt, kann bei einer starken Ringverschiebung durch eine Verkleinerung des  $(\text{Cl-Bi-Cl-Ebene})_{\text{äq}}\text{-(C}_6\text{-Ebene)}$ -Winkels besser die der axialen Bi-Cl-Bindung gegenüberliegende Koordinationstelle erreichen. Mit der Interpretation von Winkeln, insbesondere wenn es sich um Winkel bei sehr schwachen Bindungen handelt, sollte man jedoch vorsichtig sein. Diese sind naturgemäß als „weiche“ Parameter zu betrachten.

#### 3.1.2.2.1.3 [(1,3,5-Me<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)BiCl<sub>3</sub>]

Bei der Optimierung dieser Verbindung wurde eine C<sub>s</sub>-symmetrische Startgeometrie gewählt, die nach den Berechnungen zu den zuvor beschriebenen Komplexen am plausibelsten erschien. Während sämtliche bisher beschriebenen Strukturen mit der *tight* Option des *fopt* Kommandos optimiert wurden, konnte bei diesem Komplex nur mit einer Lockerung der Konvergenzkriterien eine Konvergenz der Struktur erreicht werden. Das freie Mesitylen wurde ausgehend von der Struktur des Mesitylens im Komplex unter der Annahme von C<sub>1</sub>-Symmetrie optimiert. In den folgenden Abbildungen ist das Ergebnis der Geometrieoptimierung in zwei Ansichten graphisch dargestellt.

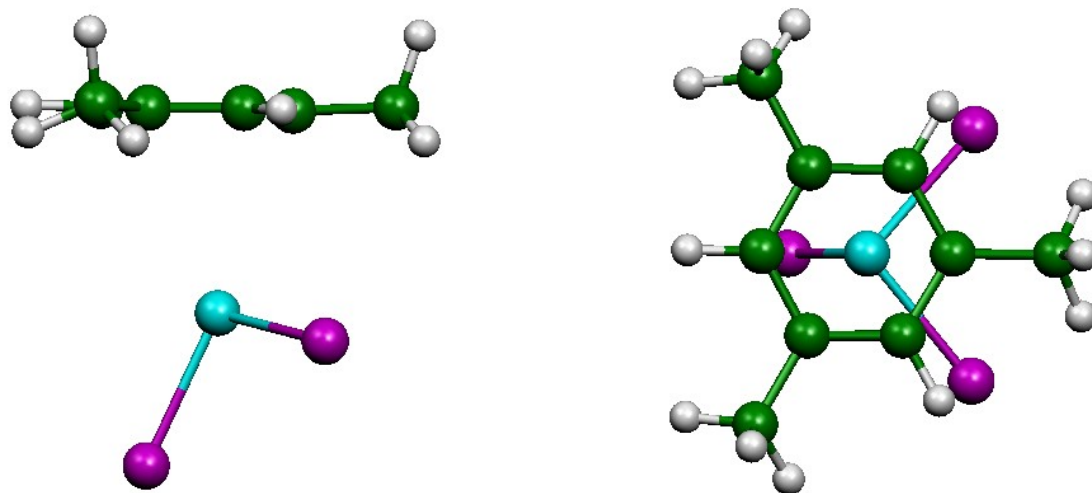
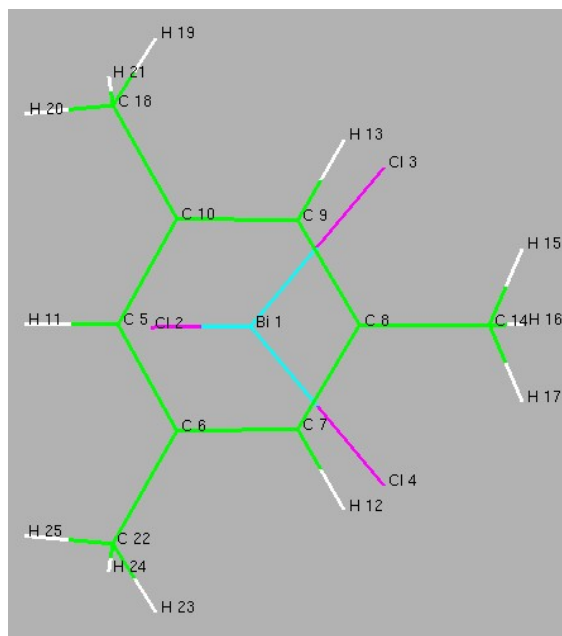


Abb. 51:  $[(1,3,5\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_3)\text{BiCl}_3]$  in zwei Ansichten

Tabelle 28: Vergleich der berechneten Strukturdaten von  $[(1,3,5\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_3)\text{BiCl}_3]$ ,  $\text{BiCl}_3$  und  $1,3,5\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_3$

Parameter	Wert in Å bzw. °	
	komplexiert	unkomplexiert
Bi1-Cl2	2,459	2,430
Bi1-Cl3	2,455	
Bi1-Cl4		
C8-C14	1,507	1,509
C6-C22	1,508	1,509
C10-C18	1,508	
C7-C8	1,406	1,402
C8-C9		
C5-C6	1,405	1,402
C5-C10		
C6-C7	1,405	1,402
C9-C10		
C5-C8-C14	176,6	177,7
C7-C10-C18	177,3	181,6
C9-C6-C22		
Cl2-Bi1-Cl3	97,0	97,8
Cl2-Bi1-Cl4		
Cl3-Bi1-Cl4	97,0	
Ringverschiebung	0,40	
Bi-Ringmitte	3,008	
Bi-(C <sub>6</sub> -Ebene)	2,982	
(Cl-Bi-Cl-Ebene) <sub>äq</sub> - (C <sub>6</sub> -Ebene)	12,9	



Die Strukturparameter dieses Komplexes setzen die zuvor beschriebenen Trends in der Reihe Benzol, Toluol, Xylol den Erwartungen entsprechend fort. Die Bi-Cl-Abstände sind größer als im Xylol-Komplex und der Bi-Aromat-Abstand ist kürzer.

3.1.2.2.1.4  $[(\text{MeC}_6\text{H}_5)\text{BiCl}_2]^+$ 

Die Startgeometrie für die Optimierung dieses Komplexes wurde durch Entfernen des axialen Chloratoms aus der  $C_s$ -symmetrischen Minimumstruktur des  $[(\text{MeC}_6\text{H}_5)\text{BiCl}_3]$  erhalten. Eine Frequenzrechnung bestätigte, dass es sich bei der gefundenen Struktur um eine Minimumgeometrie handelt. Das Ergebnis der Optimierung ist in der folgenden Abbildung dargestellt. Am auffälligsten ist an dieser Anordnung die Auslenkung der Methylgruppe aus der Ringebene.

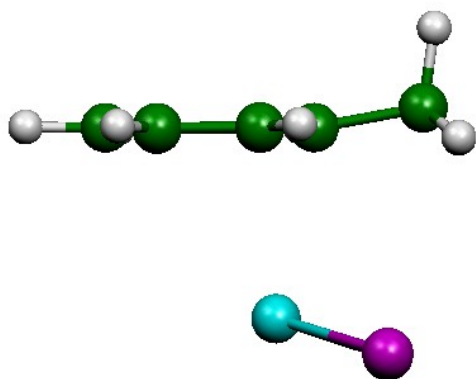
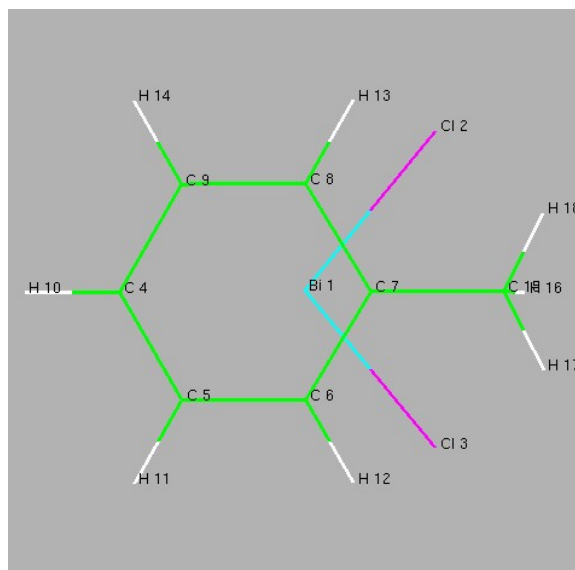


Abb. 52:  $[(\text{MeC}_6\text{H}_5)\text{BiCl}_2]^+$  in  $C_s$ -Symmetrie

Tabelle 29: Vergleich der berechneten Strukturdaten von  $[(\text{MeC}_6\text{H}_5)\text{BiCl}_2]^+$ ,  $\text{BiCl}_2^+$  und  $\text{MeC}_6\text{H}_5$ 

Parameter	Wert in Å bzw. °	
	komplexiert	unkomplexiert
Bi1-Cl2	2,399	2,347
Bi1-Cl3		
C7-C15	1,506	1,509
C6-C7	1,425	1,404
C7-C8		
C5-C6	1,403	1,399
C8-C9		
C4-C5	1,403	1,400
C4-C9		
C4-C7-C15	169,7	178,3
Cl2-Bi1-Cl3	96,5	99,6
Ringverschiebung	0,91	
Bi-Ringmitte	2,752	
Bi-(C <sub>6</sub> -Ebene)	2,599	
(Cl-Bi-Cl-Ebene) <sub>äq</sub> <sup>-</sup> (C <sub>6</sub> -Ebene)	17,7	



Am sinnvollsten lässt sich diese Struktur mit der Struktur des entsprechenden Benzol-Komplexes vergleichen. Die Methylierung des Aromaten bringt die gleichen Effekte mit sich, wie sie bei den ungeladenen Komplexen beobachtet wurden. Die Auslenkung der C-C-Bindungsrichtung zur Methylgruppe beträgt 8,5°. Dies sind 3° mehr als die Auslenkung der C-H-Bindung beim entsprechenden Benzolkomplex. Dies kann im Sinne eines beträchtlichen  $\sigma$ -Bindungsanteil zwischen dem *ipso*-C-Atom und dem Bismutatatom interpretiert werden.

#### 3.1.2.2.2 Bindungsordnungen

In diesem Kapitel werden die berechneten Bindungsordnungen der Methylbenzol-Komplexe vorgestellt und anschließend diskutiert.

*Tabelle 30: Bindungslängen und Bindungsordnungen bestimmt über Bindungslängen in freien und komplexierten Methylbenzolen*

	MeC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	1,4-Me <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	1,3,5-Me <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	[(MeC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )BiCl <sub>3</sub> ]	[(1,4-Me <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )BiCl <sub>3</sub> ]	[(1,3,5-Me <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> )BiCl <sub>3</sub> ]	[(MeC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )BiCl <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>
r(C-C) / Å	1,3995	1,4031	1,4022	1,4014	1,4058	1,405	1,4254
	1,3995	1,4031	1,4022	1,4014	1,4058	1,405	1,4254
	1,3994	1,3988	1,4022	1,4012	1,4007	1,4047	1,4035
	1,4037	1,3988	1,4022	1,4012	1,4007	1,4047	1,4035
	1,4038	1,4031	1,4022	1,4078	1,4072	1,4063	1,4027
	1,3994	1,4031	1,4022	1,4078	1,4072	1,4063	1,4027
	1,5086	1,5083	1,5090	1,5066	1,5072	1,5079	1,5064
		1,5083	1,5090		1,5063	1,5079	
			1,5090			1,5069	
BO(C-C)	1,58795	1,56748	1,57257	1,57711	1,55230	1,55678	1,44642
	1,58795	1,56748	1,57257	1,57711	1,55230	1,55678	1,44642
	1,58852	1,59196	1,57257	1,57825	1,58109	1,55846	1,56522
	1,56409	1,59196	1,57257	1,57825	1,58109	1,55846	1,56522
	1,56353	1,56748	1,57257	1,54115	1,54448	1,5495	1,56974
	1,58852	1,56748	1,57257	1,54115	1,54448	1,5495	1,56974
	1,07165	1,07281	1,07011	1,07941	1,07708	1,07436	1,08019
		1,07281	1,07011		1,08058	1,07436	
			1,07011			1,07824	
Σ BO(C-C)	10,55221	11,59945	12,64575	10,47241	11,5134	12,55645	10,24293
BO(Ar-Bi)	--	--	--	0,0798	0,0861	0,0893	0,3093



*Tabelle 31: Elektronendichten an bindungskritischen Punkten und Bindungsordnungen bestimmt über Elektronendichten an bindungskritischen Punkten in freien und komplexierten Methylbenzolen*

	MeC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	1,4-Me <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	1,3,5-Me <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	[(MeC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )BiCl <sub>3</sub> ]	[(1,4-Me <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )BiCl <sub>3</sub> ]	[(1,3,5-Me <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> )BiCl <sub>3</sub> ]	[(MeC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )BiCl <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>
$\rho_k(\text{C-C}) / \text{e/bohr}^3$	0,306459	0,306668	0,306864	0,304453	0,304732	0,304835	0,296008
	0,306459	0,307804	0,306866	0,304453	0,304732	0,304835	0,296008
	0,307836	0,306669	0,306861	0,307038	0,306896	0,305789	0,307067
	0,307836	0,306668	0,306856	0,307038	0,306896	0,305789	0,307067
	0,308034	0,307804	0,306842	0,307261	0,305611	0,305610	0,307630
	0,308034	0,306668	0,306840	0,307261	0,305611	0,305610	0,307630
	0,252920	0,252825	0,252532	0,253139	0,253169	0,252870	0,251052
		0,252825	0,252506		0,253211	0,252816	
BO(C-C)			0,252507			0,252816	
	1,62645	1,62904	1,63147	1,60178	1,60518	1,60645	1,50196
	1,62645	1,64319	1,63149	1,60177	1,60518	1,60645	1,50196
	1,64359	1,62904	1,63143	1,63363	1,63186	1,61816	1,63399
	1,64359	1,62904	1,63137	1,63363	1,63186	1,61816	1,63399
	1,64608	1,64319	1,63119	1,63641	1,61596	1,61596	1,64102
	1,64608	1,62904	1,63117	1,63641	1,61596	1,61596	1,64102
	1,08163	1,08085	1,07845	1,08344	1,08369	1,08123	1,06635
$\Sigma \text{BO(C-C)}$		1,08085	1,07823		1,08404	1,08078	
			1,07824			1,08078	
	10,91386	11,96424	13,02304	10,82708	11,87376	12,92393	10,62030
BO(Ar-Bi)	--	--	--	0,0868	0,0905	0,0991	0,2936

Sowohl die über die Bindungslängen als auch die über die Elektronendichten gefundenen Werte liegen für die ungeladenen Komplexe generell höher als die des ungeladenen Benzolkomplexes. Die Einführung der Methylgruppen führt dabei sukzessive zu höheren Bindungsordnungen. Im Gegensatz zu den Bindungsordnungen in den geladenen Komplexen, liegen die über die Elektronendichte gefundenen Werte der ungeladenen Komplexe höher als die Bindungsordnungen die über die Bindungslängen bestimmt wurden. Im folgenden Diagramm sind die Bindungsordnungen gegen die Anzahl der Methylgruppen aufgetragen.

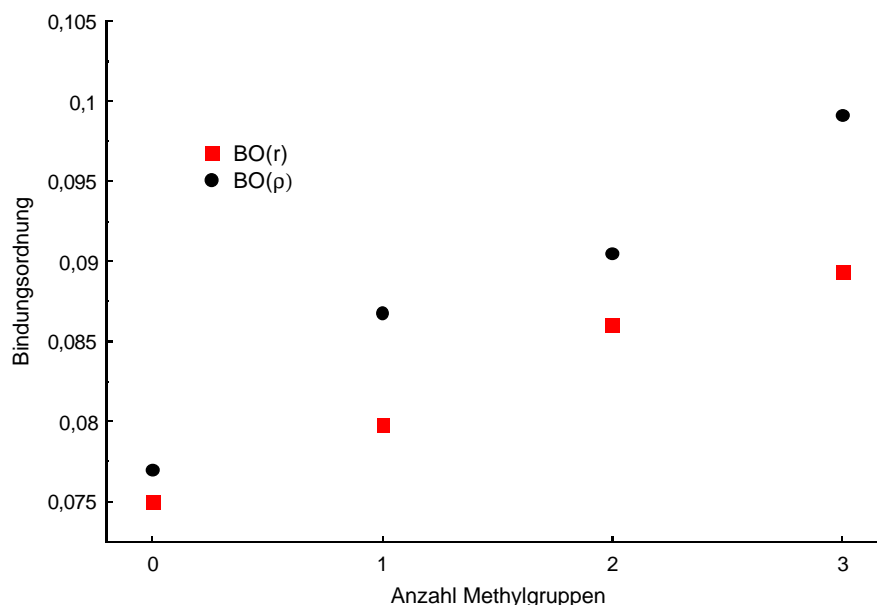


Abb. 53: Zusammenhang zwischen Methylierungsgrad und Bindungsordnung bei  $[(Me_n(C_6H_{6-n})BiCl_3)]$  ( $n = 0 - 3$ )

Dieses Bild zeigt – vor allem für  $BO(\rho)$  – einen weniger glatten Zusammenhang zwischen der Anzahl der Methylgruppen und der Bindungsordnung, als dies für die geladenen Komplexe für den Zusammenhang der Ladung und der Bindungsordnung der Fall ist. Dies kann dadurch erklärt werden, dass die Einführung von Methylgruppen deutlich weniger Einfluss auf die elektronischen und strukturellen Parameter ausübt und somit diese Werte als „weicher“ anzusehen sind.

Bei dem geladenen Toluol-Komplex ist  $BO(\rho)$  kleiner als  $BO(r)$ , wie das auch für die anderen geladenen Komplexe der Fall ist. Die Methylgruppe hat in diesem Komplex einen stärkeren Einfluss, als dies beim ungeladenen Toluol-Komplex der Fall ist.  $BO(\rho)$  ist in  $[(MeC_6H_5)BiCl_2]^+$  um 0,043 größer als im  $[(C_6H_6)BiCl_2]^+$ , während der Unterschied bei  $[(MeC_6H_5)BiCl_3]$  und  $[(C_6H_6)BiCl_3]$  nur 0,010 beträgt. Hier ist offensichtlich ein synergetischer Effekt sichtbar. Die Erhöhung der Acidität des Zentralatoms führt, in Verbindung mit der erhöhten Donorfähigkeit des Liganden, zu einer Erhöhung der Bindungsordnung, wie es die Summe dieser beiden Einflüsse nicht erwarten ließe. Die Summe dieser beiden einzelnen Einflüsse ergibt sich zu:

$$[BO(\rho)_{[(C_6H_6)BiCl_2]^+} - BO(\rho)_{[(C_6H_6)BiCl_3]}] + [BO(\rho)_{[(MeC_6H_5)BiCl_3]} - BO(\rho)_{[(C_6H_6)BiCl_3]}] = 0,1829$$

im Gegensatz zu

$$BO(\rho)_{[(MeC_6H_5)BiCl_2]^+} - BO(\rho)_{[(C_6H_6)BiCl_3]} = 0,2166$$

## 3.1.2.2.3 Wechselwirkungsenergien

Tabelle 32: HF-Energien in Hartree bzw. kJ/mol wo explizit angegeben

	[(MeC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )BiCl <sub>3</sub> ]	[(1,4-Me <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )BiCl <sub>3</sub> ]	[(1,3,5-Me <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> )BiCl <sub>3</sub> ]	[(MeC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )BiCl <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>
Komplex	-319,2220287	-358,2589819	-397,2957449	-304,248779
Aromat <sub>koord.</sub>	-269,744442	-308,7807725	-347,8171847	-269,7412738
Bi-Fragment <sub>koord.</sub>	-49,4706269	-49,4705234	-49,4704011	-34,4418455
Aromat <sub>koord. ges. Basis</sub>	-269,7448221	-308,7811859	-347,8176652	-269,741746
Bi-Frag. <sub>koord. ges. Basis</sub>	-49,4740265	-49,4742776	-49,4745941	-34,4461704
BSSE	0,0037797	0,0041676	0,0046735	0,0047971
Aromat <sub>frei</sub>	-269,7454331	-308,781447	-347,8184186	-269,745433
Bi-Fragment <sub>frei</sub>	-49,4713	-49,4713	-49,4713	-34,4446733
E <sub>unkorrigiert</sub>	-0,0052956	-0,0062349	-0,0060263	-0,0586727
E <sub>unkorrigiert</sub> / kJ/mol	-13,90	-16,37	-15,82	-154,05
E <sub>korrigiert</sub>	-0,0015159	-0,0020673	-0,0013528	-0,0538756
E <sub>korrigiert</sub> / kJ/mol	-3,98	-5,43	-3,55	-141,45

Tabelle 33: MP2-Energien in Hartree bzw. kJ/mol wo explizit angegeben

	[(MeC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )BiCl <sub>3</sub> ]	[(1,4-Me <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )BiCl <sub>3</sub> ]	[(1,3,5-Me <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> )BiCl <sub>3</sub> ]	[(MeC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )BiCl <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>
Komplex	-320,5950074	-359,7676449	-398,9414091	-305,4827796
Aromat <sub>koord.</sub>	-270,6341803	-309,8046765	-348,9752672	-270,6323298
Bi-Fragment <sub>koord.</sub>	-49,9339419	-49,9338759	-49,9337948	-34,7702635
Aromat <sub>koord. ges. Basis</sub>	-270,6366894	-309,8073703	-348,9781668	-270,6359158
Bi-Frag. <sub>koord. ges. Basis</sub>	-49,9435268	-49,9442682	-49,9454603	-34,7804848
BSSE	0,012094	0,0130861	0,0145651	0,0138073
Aromat <sub>frei</sub>	-270,6343737	-309,8049503	-348,9757105	-270,6343737
Bi-Fragment <sub>frei</sub>	-49,9343985	-49,9343985	-49,9343985	-34,7721627
E <sub>unkorrigiert</sub>	-0,0262352	-0,0282961	-0,0313001	-0,0762432
E <sub>unkorrigiert</sub> / kJ/mol	-68,88	-74,29	-82,18	-200,18
E <sub>korrigiert</sub>	-0,0141412	-0,01521	-0,016735	-0,0624359
E <sub>korrigiert</sub> / kJ/mol	-37,13	-39,93	-43,94	-163,93

Tabelle 34: MP4-Energien in Hartree bzw. kJ/mol wo explizit angegeben

	$[(\text{MeC}_6\text{H}_5)\text{BiCl}_3]$	$[(1,4\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_4)\text{BiCl}_3]$	$[(1,3,5\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_3)\text{BiCl}_3]$	$[(\text{MeC}_6\text{H}_5)\text{BiCl}_2]^+$
Komplex	-320,7326497	-359,920601	-399,1098204	-305,6074556
Aromat <sub>koord.</sub>	-270,7239227	-309,9098872	-349,0961725	-270,7224361
Bi-Fragment <sub>koord.</sub>	-49,9849328	-49,9849115	-49,98488	-34,8117384
Aromat <sub>koord. ges. Basis</sub>	-270,7265034	-309,9126556	-349,0991776	-270,7261005
Bi-Frag. <sub>koord. ges. Basis</sub>	-49,9952766	-49,99611	-49,9974333	-34,8226179
BSSE	0,0129245	0,0139669	0,0155584	0,0145439
Aromat <sub>frei</sub>	-270,7240375	-309,9100591	-349,0965408	-270,7240375
Bi-Fragment <sub>frei</sub>	-49,9849657	-49,9849657	-49,9849657	-34,8125344
E <sub>unkorrigiert</sub>	-0,0236465	-0,0255762	-0,0283139	-0,0708837
E <sub>unkorrigiert</sub> / kJ/mol	-62,08	-67,15	-74,34	-186,11
E <sub>korrigiert</sub>	-0,010722	-0,0116093	-0,0127555	-0,0563398
E <sub>korrigiert</sub> / kJ/mol	-28,15	-30,48	-33,49	-147,92

Die berechneten Wechselwirkungsenergien bestätigen auch hier die Schlussfolgerungen aus den Ergebnissen der Bindungsordnungsbetrachtungen. Die Einführung von Methylgruppen am Aromaten hat jeweils eine stärkere Wechselwirkung zur Folge. Um dies zu verdeutlichen ist im folgenden Diagramm die Bindungsordnung der ungeladenen Komplexe in Beziehung zur Wechselwirkungsenergie gesetzt.

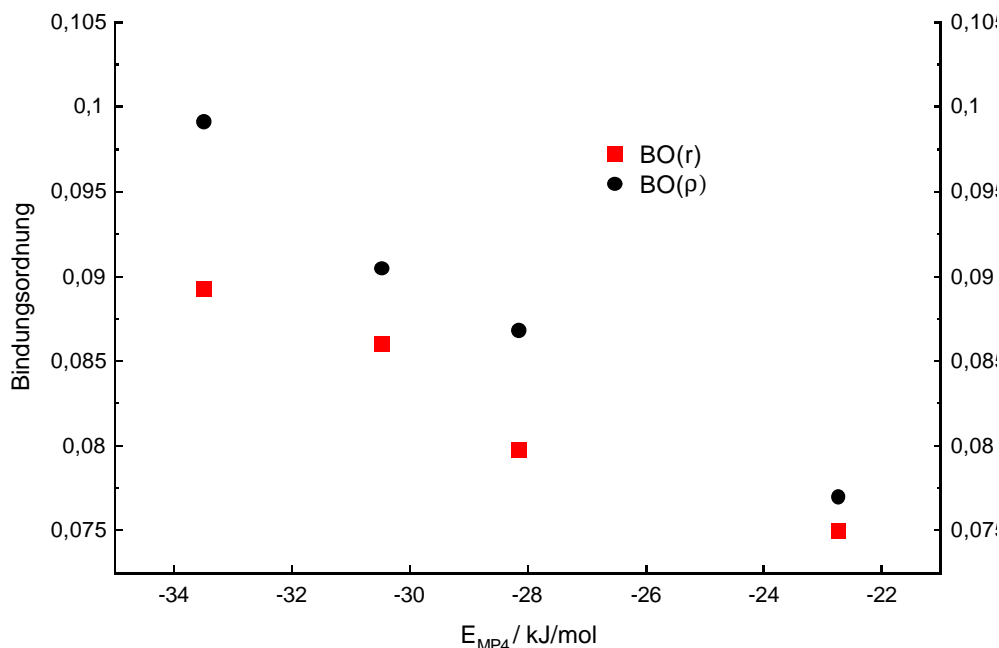


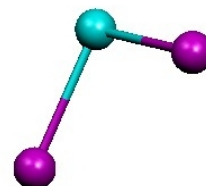
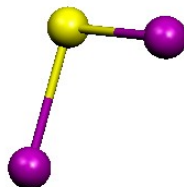
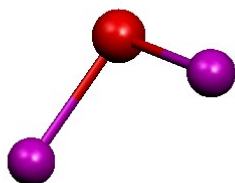
Abb. 54: Zusammenhang zwischen Bindungsenergie und Bindungsordnung

Die Vermutung eines synergetischen Effektes bei  $[(\text{MeC}_6\text{H}_5)\text{BiCl}_2]^+$  lässt sich durch die berechnete Wechselwirkungsenergie bestätigen. Ausgehend von  $[(\text{C}_6\text{H}_6)\text{BiCl}_3]$  führt die Einführung einer Methylgruppe zu einem um 2,33 kJ/mol stabileren Komplex  $[(\text{MeC}_6\text{H}_5)\text{BiCl}_3]$ . Die Entfernung eines axialen Chloratoms aus  $[(\text{C}_6\text{H}_6)\text{BiCl}_3]$  führt zu einer um 107,7 kJ/mol niedrigeren Wechselwirkungsenergie in  $[(\text{C}_6\text{H}_6)\text{BiCl}_2]^+$ . Zieht man diese beiden Werte von der für den Bismuttrichlorid–Benzol(1/1)-Komplex berechneten Wechselwirkungsenergie ab, so erhält man -132,7 kJ/mol verglichen mit -147,9 kJ/mol für  $[(\text{MeC}_6\text{H}_5)\text{BiCl}_2]^+$ .

### 3.1.3 Weitere Aromatenkomplexe

#### 3.1.3.1 $[(\text{C}_6\text{H}_6)\text{SbCl}_3]$ und $[(\text{C}_6\text{H}_6)\text{AsCl}_3]$

Bei diesen Komplexen wurden wie beim  $[(\text{C}_6\text{H}_6)\text{BiCl}_3]$  je vier verschiedene Geometrien optimiert. Hier zeigen die  $C_s$ -e Anordnungen die günstigsten Energien. Frequenzrechnungen sichern die Ergebnisse ab. In den folgenden Abbildungen sind neben der Struktur des Arsen- und des Antimon-Komplexes zu Vergleichszwecken auch noch einmal die Struktur des analogen Bismut-Komplexes gezeigt.

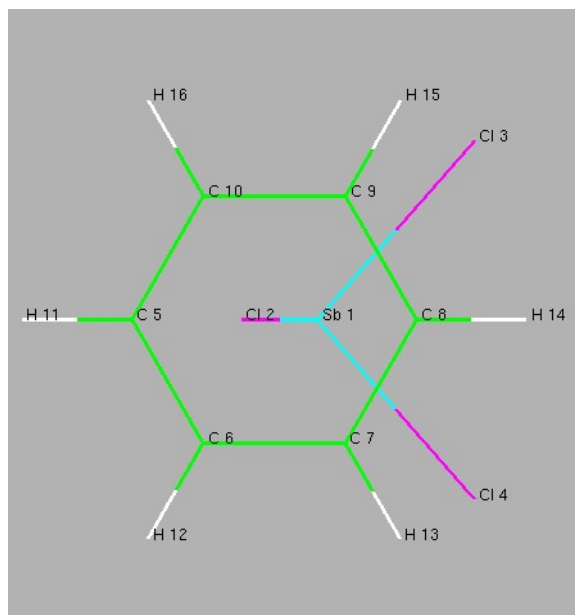
*Abb. 55:  $[(C_6H_6)AsCl_3]$* *Abb. 56:  $[(C_6H_6)SbCl_3]$* *Abb. 57:  $[(C_6H_6)BiCl_3]$* 

Bei der Betrachtung dieser Abbildungen fällt sofort die unterschiedliche Verkipfung der äquatorialen Cl-E-Cl-Ebenen gegenüber den Benzolringebenen auf. Dieser Parameter scheint aber keinem Trend zu folgen. Die Verkipfung ist beim Arsenkomplex am stärksten ausgeprägt und beim Antimonkomplex am schwächsten.

In den folgenden Tabellen sind die wichtigsten Strukturparameter zusammengefasst.

Tabelle 35: Vergleich der berechneten Strukturdaten von  $[(C_6H_6)SbCl_3]$ ,  $SbCl_3$  und  $C_6H_6$ 

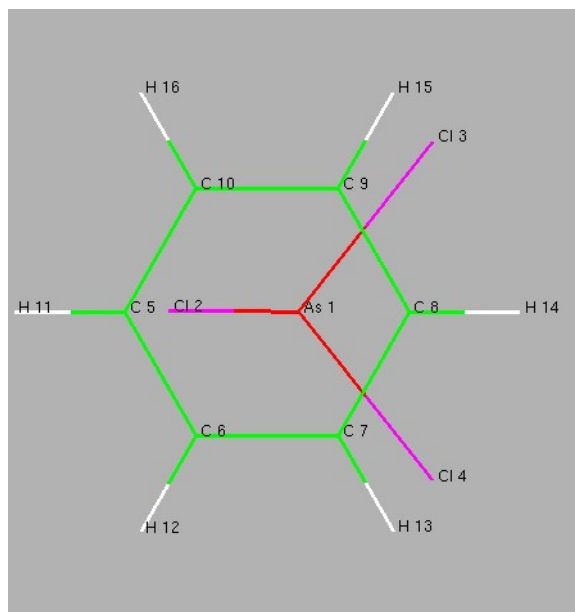
Parameter	Wert in Å bzw. °	
	komplexiert	unkomplexiert
Sb1-Cl2	2,361	2,344
Sb1-Cl3	2,360	
Sb1-Cl4		
C7-C8	1,402	1,400
C8-C9		
C6-C7	1,401	
C9-C10		
C5-C6	1,401	
C5-C10		
Cl2-Sb1-Cl3	96,1	97,5
Cl2-Sb1-Cl4		
Cl3-Sb1-Cl4		
Ringverschiebung	0,59	
Sb-Ringmitte	3,244	
Sb-(C <sub>6</sub> -Ebene)	3,191	
(Cl-Sb-Cl-Ebene) <sub>äq<sup>-</sup></sub> (C <sub>6</sub> -Ebene)	6,3	



Es fällt auf, dass der Antimon-Ringabstand hier deutlich länger ist als der Bismut-Ringabstand beim analogen Bismutkomplex. Man sollte hier also von einer schwächeren Bindung ausgehen als im  $[(C_6H_6)BiCl_3]$ . Die Berechnung der Wechselwirkungsenergie und der Bindungsordnung sollte Aussagen über die Stärke der Wechselwirkung im Vergleich Sb/Bi ermöglichen.

Tabelle 36: Vergleich der berechneten Strukturdaten von  $[(C_6H_6)AsCl_3]$ ,  $AsCl_3$  und  $C_6H_6$ 

Parameter	Wert in Å bzw. °	
	komplexiert	unkomplexiert
As1-Cl2	2,199	2,183
As1-Cl3	2,200	
As1-Cl4		
C7-C8	1,402	1,400
C8-C9		
C6-C7	1,401	
C9-C10		
C5-C6	1,401	
C5-C10		
Cl2-As1-Cl3	98,5	99,4
Cl2-As1-Cl4		
Cl3-As1-Cl4	98,5	
Ringverschiebung	0,36	
As-Ringmitte	3,066	
As-(C <sub>6</sub> -Ebene)	3,045	
(Cl-Sb-Cl-Ebene) <sub>äq</sub> - (C <sub>6</sub> -Ebene)	21,6	



Der Zentralatom-Ringebene-Abstand ist in dieser Verbindung kleiner als im Antimonkomplex. Dies deutet nicht zwangsläufig auf eine stärkere Bindung hin, da der kovalente Radius von As(III) mit  $r = 1,21 \text{ Å}$  deutlich kleiner ist als der von Sb(III) mit  $r = 1,41 \text{ Å}$ .<sup>[80]</sup> Wie schon beim Antimonkomplex soll die Stärke der Wechselwirkung deshalb über Bindungsordnungs- und Wechselwirkungsenergiebetrachtungen geklärt werden. Der (Cl-Sb-Cl-Ebene)<sub>äq</sub>-(C<sub>6</sub>-Ebene)-Winkel ist in  $[(C_6H_6)AsCl_3]$  mit  $21,6^\circ$  im Vergleich zu den Antimon- und Bismut-Komplexen am größten und somit einer C<sub>3v</sub>-symmetrischen Struktur am nächsten, jedoch ist die Verkippung der Cl3-As-Cl4-Ebene um  $26^\circ$  kleiner als dies bei der vergleichbaren C<sub>3v</sub>-symmetrischen Struktur der Fall ist.



## 3.1.3.1.1 Bindungsordnungen

*Tabelle 37: Bindungslängen bzw. Elektronendichten an bindungskritischen Punkten und Bindungsordnungen bestimmt über Bindungslängen bzw. Elektronendichten an bindungskritischen Punkten in freiem und komplexiertem Benzol*

	r(C-C) / Å		$\rho(\text{C-C}) / \text{e/bohr}^3$	
	[(C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )SbCl <sub>3</sub> ]	[(C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )AsCl <sub>3</sub> ]	[(C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )SbCl <sub>3</sub> ]	[(C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )AsCl <sub>3</sub> ]
BO(C-C)	1,4012	1,4013	0,306642	0,307022
	1,4012	1,4013	0,306642	0,307022
	1,4011	1,4010	0,307455	0,307518
	1,4023	1,4017	0,307455	0,307518
	1,4023	1,4017	0,307504	0,307411
	1,4011	1,4010	0,307504	0,307411
	1,57825	1,57768	1,62871	1,63344
	1,57825	1,57768	1,62871	1,63344
	1,57882	1,57939	1,63883	1,63961
	1,57200	1,57541	1,63883	1,63961
	1,57200	1,57541	1,63945	1,63828
	1,57882	1,57939	1,63945	1,63828
$\Sigma$ BO(C-C)	9,45813	9,46494	9,81399	9,82266
$\Sigma$ BO(C-C) Benzol	9,5071		9,86104	
BO(Ar-ZA)	0,0490	0,0422	0,0471	0,0384

Die gefundenen Bindungsordnungen beim Antimonkomplex bestätigen die Annahme, dass hier im Vergleich zum analogen Bismut-Komplex eine schwächere Bindung vorliegt. Die Bindungsordnung im Arsenkomplex ist ebenfalls kleiner, was im Einklang mit Aussagen in der Literatur über die Stabilität von Arsen(III)-Aren-Komplexen steht (z. B. [21, 15]). Der kürzere Zentralatom-Benzol-Abstand im Arsen-Komplex kann auch durch die geringere Größe des Zentralatoms zustandekommen.

## 3.1.3.1.2 Wechselwirkungsenergien

Tabelle 38: HF-Energien in Hartree bzw. kJ/mol wo explizit angegeben

	[(C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )SbCl <sub>3</sub> ]	[(C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )AsCl <sub>3</sub> ]
Komplex	-280,1689735	-280,8966022
Aromat <sub>koord.</sub>	-230,7087794	-230,7088026
Sb/As-Fragment <sub>koord.</sub>	-49,459551	-50,1900863
Aromat <sub>koord. ges. Basis</sub>	-230,7090251	-230,7090494
Sb/As-Fragment <sub>koord. ges. Basis</sub>	-49,4611102	-50,1914708
BSSE	0,0018049	0,0016313
Aromat <sub>frei</sub>	-230,7090068	-230,7090068
Sb/As-Fragment <sub>frei</sub>	-49,4601871	-50,1907188
E <sub>unkorrigiert</sub>	0,0002204	0,0031234
E <sub>unkorrigiert</sub> / kJ/mol	0,58	8,20
E <sub>korrigiert</sub>	0,0020253	0,0047547
E <sub>korrigiert</sub> / kJ/mol	5,32	12,48

Tabelle 39: MP2- und MP4-Energien in Hartree bzw. kJ/mol wo explizit angegeben

	MP2		MP4	
	[(C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )SbCl <sub>3</sub> ]	[(C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )AsCl <sub>3</sub> ]	[(C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )SbCl <sub>3</sub> ]	[(C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )AsCl <sub>3</sub> ]
Komplex	-281,4064684	-282,1517118	-281,5312657	-282,2788822
Aromat <sub>koord.</sub>	-231,4635555	-231,4635566	-231,5378231	-231,5378149
Sb/As-Fragment <sub>koord.</sub>	-49,9259461	-50,6722176	-49,9787327	-50,7273918
Aromat <sub>koord. ges. Basis</sub>	-231,4656841	-231,4658822	-231,5399687	-231,5401562
Sb/As-Fragment <sub>koord. ges. Basis</sub>	-49,9323602	-50,679314	-49,9857515	-50,7351279
BSSE	0,0085427	0,009422	0,0091644	0,0100774
Aromat <sub>frei</sub>	-231,4635998	-231,4635998	-231,5377971	-231,5377971
Sb/As-Fragment <sub>frei</sub>	-49,926334	-50,672532	-49,9787898	-50,7273172
E <sub>unkorrigiert</sub>	-0,0165346	-0,01558	-0,0146788	-0,0137679
E <sub>unkorrigiert</sub> / kJ/mol	-43,41	-40,91	-38,54	-36,15
E <sub>korrigiert</sub>	-0,0079919	-0,006158	-0,0055144	-0,0036905
E <sub>korrigiert</sub> / kJ/mol	-20,98	-16,17	-14,48	-9,69

Die schon aus Experimenten und Ergebnissen des letzten Kapitels (3.1.3.1.1) gewonnene Erkenntnis, dass die Stabilität der Aromatenkomplexe in der Reihe Arsen, Antimon, Bismut zunimmt, wird durch die Ergebnisse der Berechnungen der Bindungsenergien eindrucksvoll bestätigt. Insbesondere wird hier deutlich, wie wichtig die Berücksichtigung der Elektronenkorrelation bei der Berechnung von Wechselwirkungsenergien ist. Im Falle der Antimon- und Arsen-Komplexe erhält man auf HF-Niveau eine positive, d. h. repulsive Wechselwirkung. Elektrostatische Wechselwirkungen, die durch die HF-Methode erfasst werden sollten, scheinen hier von untergeordneter Bedeutung zu sein. Eine Geometrieoptimierung des Arsenkomplexes auf HF-Niveau führt zu einem As-Ebene-Abstand von 3,860 Å und einer Ringverschiebung von 0,85 Å. Die hier gefundenen Wechselwirkungsenergien des Antimonkomplexes stimmen sehr gut mit experimentellen Daten überein. *Perkampus* hat umfangreiche thermodynamische Untersuchungen an Menshutkin-Komplexen durchgeführt.<sup>[81-85]</sup> Für die reine Assoziationsenergie zwischen Benzol und Antimontrichlorid in flüssiger Phase fand er einen Wert von  $-23 \text{ kJ/mol} \pm 30 \%$ .<sup>[82]</sup> Dieser Wert stimmt sehr gut sowohl mit dem auf MP2-, als auch mit dem auf MP4-Niveau gefundenen überein. Das Spektrum der Wechselwirkungsenergien der von *Perkampus* untersuchten Aren-SbCl<sub>3</sub>-Komplexe reicht von  $-40$  bis  $-10 \text{ kJ/mol}$ .

### 3.1.3.2 Die Kristallstruktur von [(1,3,5-Me<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)SbCl<sub>3</sub>]

Ein besonders großes Problem im Zusammenhang mit dem angestrebten Vergleich der Antimonchlorid- und Bismutchlorid-Aren-Komplexe ist, dass keine Strukturbestimmungen vergleichbarer 1:1-Komplexe existieren. Bisher sind, mit Ausnahme von [(Et<sub>6</sub>C<sub>6</sub>)SbCl<sub>3</sub>], nur Strukturen von Verbindungen der allgemeinen Formel [(Aren)(SbCl<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] bekannt (2:1-Komplexe). Das dem [(Et<sub>6</sub>C<sub>6</sub>)SbCl<sub>3</sub>] homologe [(Et<sub>6</sub>C<sub>6</sub>)BiCl<sub>3</sub>] ist ebenfalls unbekannt. Die Unterschiede, die sich direkt aus dem Wechsel des Zentralatoms (Bismut vs. Antimon) ergeben, konnten bisher nur durch den Vergleich von den Verbindungen [(Me<sub>6</sub>C<sub>6</sub>)(SbCl<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] und [(Me<sub>6</sub>C<sub>6</sub>)(BiCl<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] abgeschätzt werden. [(Me<sub>6</sub>C<sub>6</sub>)(BiCl<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] stellt jedoch in der Reihe der Bismutchlorid-Aren-Komplexe als 2:1-Verbindung einen Ausnahmefall dar. Deswegen ist es von großem Interesse, experimentelle Strukturdaten eines Antimonchlorid-Aren(1/1)-Komplexes zu erhalten, die sich sinnvoll mit den Strukturen der homologen Bismutverbindungen vergleichen lassen. Die Kenntnis einer solchen Struktur rechtfertigt auch die Beschränkung der quantenchemischen Rechnungen auf 1:1-Verbindungen, die wesentlich kostengünstiger sind als vergleichende Rechnungen an den 2:1-Komplexen.

Die Verbindung  $[(1,3,5\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_3)\text{SbCl}_3]$  konnte 1987 von *Schmidbaur et al.*<sup>[15]</sup> synthetisiert und charakterisiert, jedoch nicht erfolgreich kristallstrukturanalytisch untersucht werden.

Nach der Herstellung von  $[(1,3,5\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_3)\text{SbCl}_3]$  ist es uns gelungen, Einkristalle dieser Verbindung zu erhalten und diese röntgenographisch zu untersuchen.<sup>[86]</sup>  $[(1,3,5\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_3)\text{SbCl}_3]$  kristallisiert in Form farbloser Kristalle in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  ( $a = 8,9804(7)$  Å,  $b = 14,3223(12)$  Å,  $c = 22,3225(19)$  Å,  $\alpha = 108,131(9)^\circ$ ,  $\beta = 101,592(10)^\circ$ ,  $\gamma = 91,014(10)^\circ$ ,  $Z = 8$ ). Die Kristallstruktur ist isotyp zu der von  $[(1,3,5\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_3)\text{BiCl}_3]$ , was es erlaubt, die Unterschiede bei den strukturellen Parametern alleine auf die unterschiedlichen Schwermetallatome zurückzuführen, da Packungseffekte in beiden Festkörpern ähnlich sein müssen und daher in guter Näherung vernachlässigt werden können. Somit ergibt sich eine optimale experimentelle Datenlage, die mit den theoretischen Befunden verglichen werden kann.

Im Folgenden werden zunächst Ausschnitte aus der Kristallstruktur vorgestellt, die die Koordination der Antimontrichlorideinheiten im Festkörper verdeutlichen. In der asymmetrischen Einheit liegen vier kristallographisch unterschiedliche Formeleinheiten  $[(1,3,5\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_3)\text{SbCl}_3]$  vor, jedoch gleichen sich je zwei hinsichtlich ihres prinzipiellen Koordinationsmusters und sind sich in den strukturellen Details sehr ähnlich. Deswegen werden in den folgenden Abbildungen nur zwei Ausschnitte gezeigt.

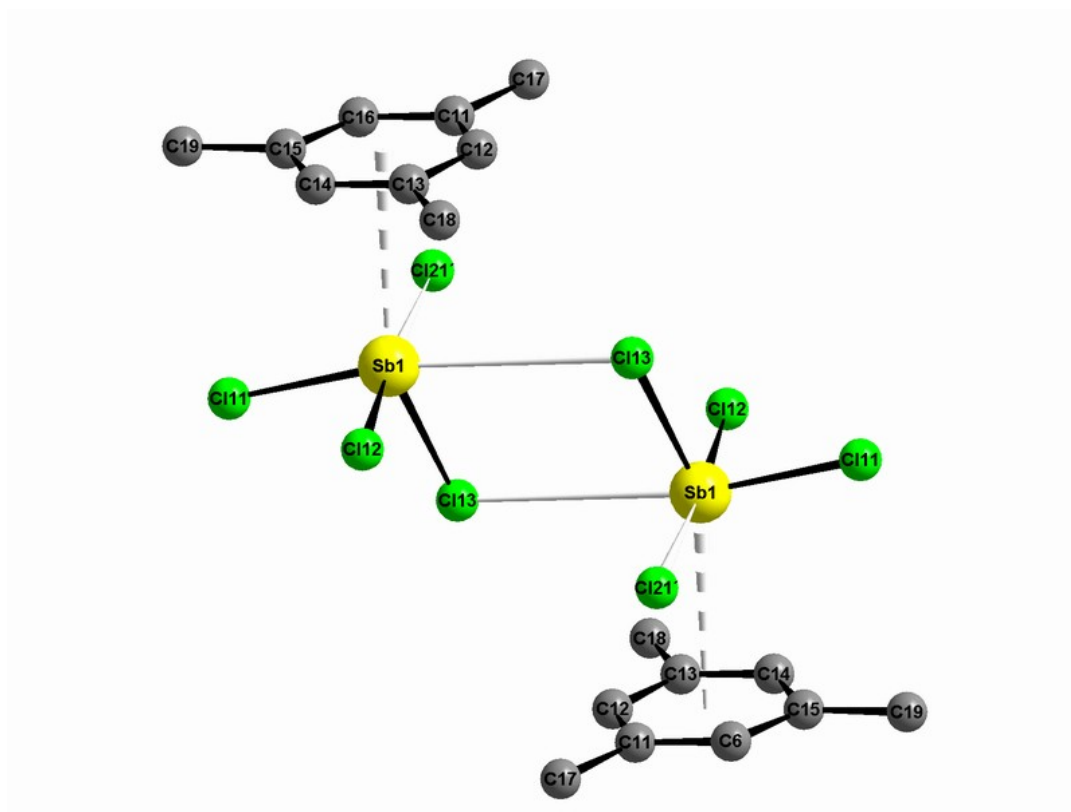


Abb. 58: Dimere Einheit in  $[(1,3,5\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_3)\text{SbCl}_3]$  mit quasi-oktaedrisch koordinierten Antimonatomen

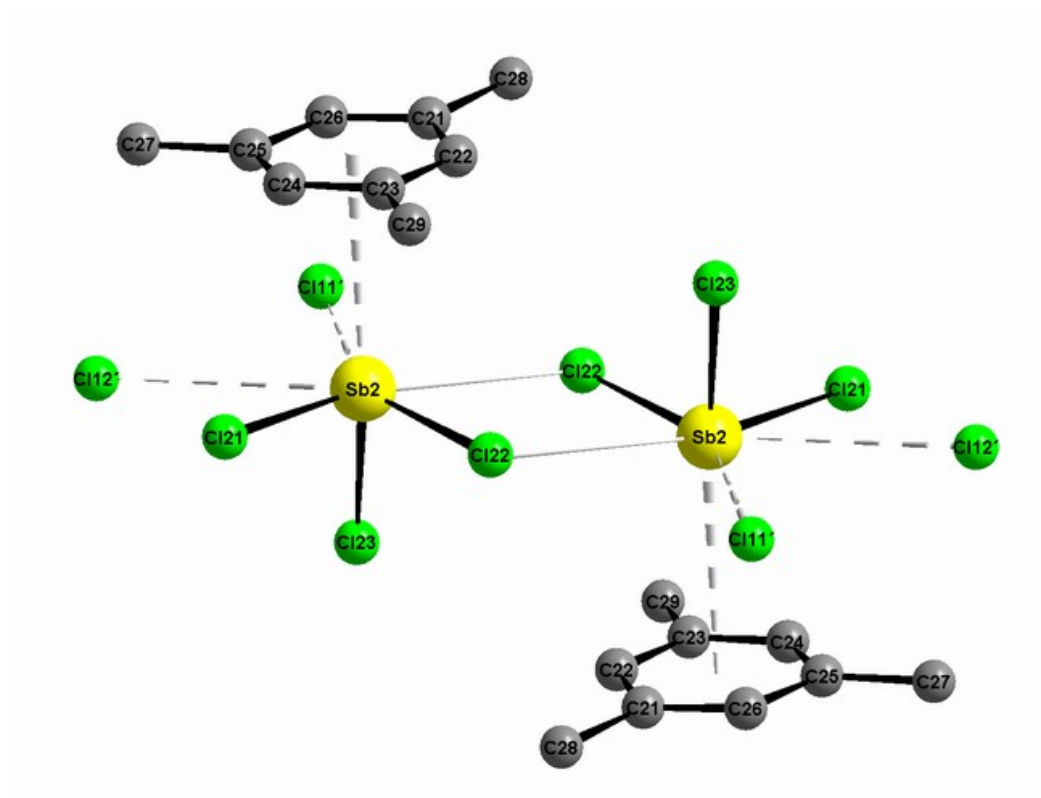


Abb. 59: Dimere Einheit in  $[(1,3,5\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_3)\text{SbCl}_3]$  mit quasi-pentagonal-bipyramidal koordinierten Antimonatomen

Die beiden Koordinationsmuster der Zentralatome lassen sich stark vereinfacht als verzerrt oktaedrisch und verzerrt pentagonal-bipyramidal bezeichnen. Es stehen jeweils zwei Formeleinheiten über ein Inversionszentrum zueinander in Beziehung. Die Verknüpfung der Formeleinheiten erfolgt in einem „Kopf-Schwanz“-Muster über eine axiale bzw. äquatoriale Sb-Cl-Bindung.

Der gesamte Festkörperverband kann als Schichtstruktur bezeichnet werden, in der Art, dass Schichten aus  $\text{SbCl}_3$ -Einheiten beidseitig von Mesitylen-Einheiten koordiniert werden. In den beiden folgenden Abbildungen sind die koordinationspolymeren  $\text{SbCl}_3$ -Schichten zur Verdeutlichung dargestellt.

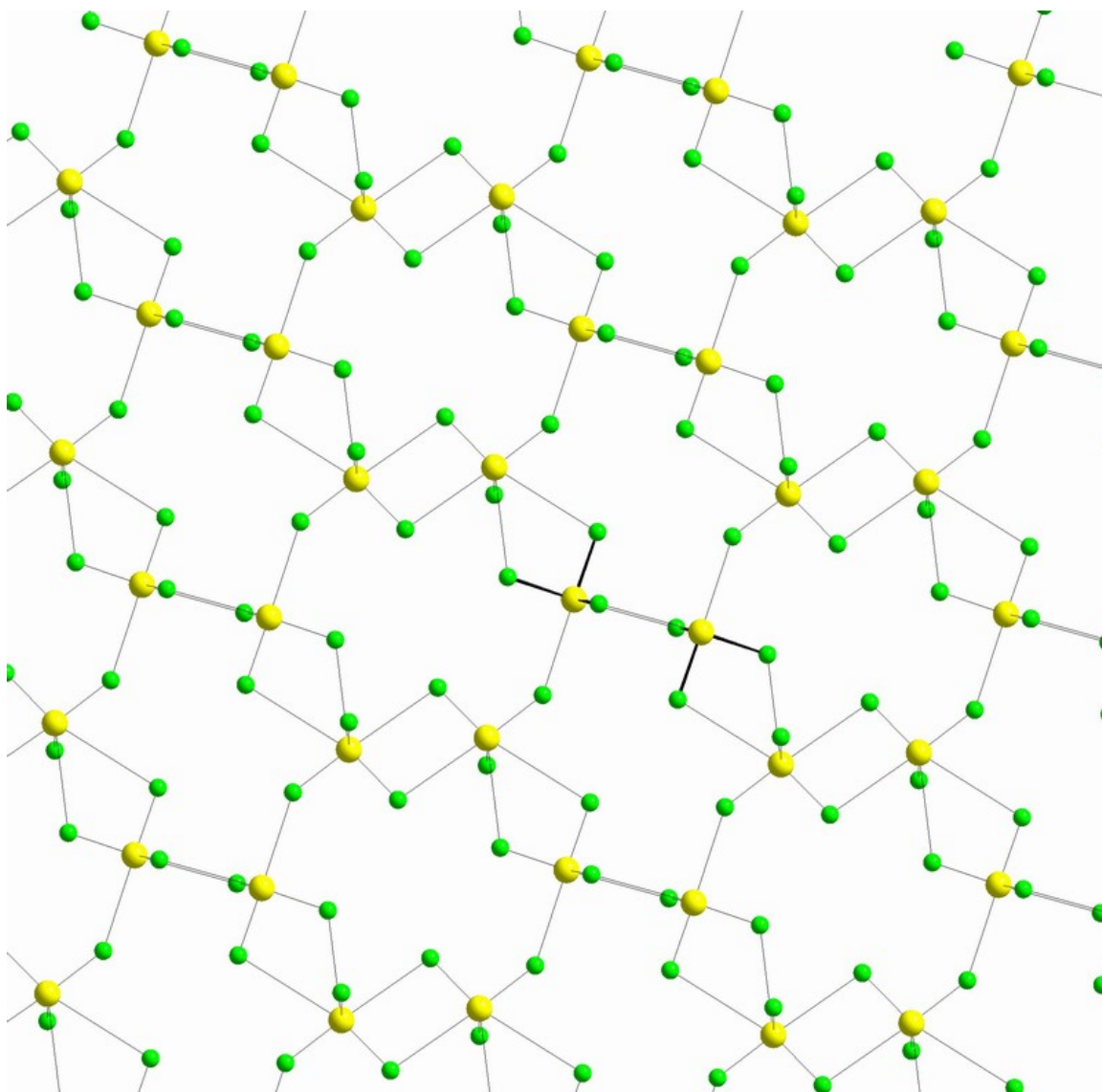


Abb. 60:  $(\text{SbCl}_3)_\infty$ -Ebene in  $[(1,3,5\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_3)\text{SbCl}_3]$ , Aufsicht



Abb. 61:  $(\text{SbCl}_3)_\infty$ -Ebene in  $[(1,3,5\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_3)\text{SbCl}_3]$ , Seitenansicht

Beim Blick auf die  $\text{SbCl}_3$ -Netzebenen ist zu erkennen, dass die Verknüpfungen der quasi-pentagonal-bipyramidalen Koordinationsfiguren parallel zur Ebene erfolgen. Die Verknüpfungen der quasi-oktaedrischen Koordinationsfiguren erfolgt hingegen senkrecht zu den Netzebenen, wie man aus der Seitenansicht erkennen kann. Die jeweils nach beiden Seiten der Ebene freien Koordinationsstellen der Antimonatome sind durch Mesitylen-Einheiten besetzt. Die dieser Schicht benachbarten Schichten sind kristallographisch unabhängig, d. h. die aufeinanderfolgenden Schichten lassen sich nicht durch eine Symmetrieoperation aufeinander abbilden, besitzen aber, wie schon erwähnt, den gleichen prinzipiellen Aufbau und ähnliche Strukturparameter der Koordinationsfiguren.

Im Folgenden sollen nun die strukturellen Details näher betrachtet werden. Dabei sollen die Sb-Cl-Abstände und die Sb-Mesitylen-Abstände genauer untersucht werden. In den folgenden Tabellen sind die Sb-Cl-Abstände zusammengefasst.

Tabelle 40: Antimon-Chlor-Abstände um Sb1 und Sb3 in Å

Quasi-oktaedrisch koordinierte Sb-Atome			
Sb1 – Cl11	2,361(3)	Sb3 – Cl31	2,371(3)
Sb1 – Cl12	2,353(2)	Sb3 – Cl32	2,350(3)
Sb1 – Cl13	2,398(2)	Sb3 – Cl33	2,395(2)
Sb1 w Cl13	3,534(10)	Sb3 w Cl33	3,566(12)
Sb1 w Cl21'	3,393(12)	Sb3 w Cl41'	3,448(9)

Tabelle 41: Antimon-Chlor-Abstände um Sb2 und Sb4 in Å

Quasi-pentagonal-bipyramidal koordinierte Sb-Atome			
Sb2 – Cl21	2,358(2)	Sb4 – Cl41	2,355(2)
Sb2 – Cl22	2,365(3)	Sb4 – Cl42	2,358(3)
Sb2 – Cl23	2,365(2)	Sb4 – Cl43	2,367(2)
Sb2 w Cl22	3,565(17)	Sb4 w Cl42	3,625(20)
Sb2 w Cl11'	3,686(6)	Sb4 w Cl31'	3,740(8)
Sb2 w Cl12'	4,017(18)	Sb4 w Cl32'	4,106(19)

Bei den quasi-pentagonal-bipyramidalen Einheiten liegen drei sekundäre Cl-Kontakte vor, davon zwei kürzere und ein etwas längerer, bei den quasi-oktaedrischen Einheiten zwei sekundäre. Die kürzeren Kontakte der erstgenannten Einheiten sind im Vergleich zu den beiden sekundären Kontakten in den oktaedrischen Einheiten verlängert. Dies entspricht den Erwartungen, da durch einen zusätzlichen Kontakt die bestehenden geschwächt werden müssen. Die Unterschiede in den Bindungslängen der primären Sb-Cl-Bindungen fallen bei den quasi-oktaedrischen Einheiten deutlicher aus. Insbesondere die axialen Sb-Cl-Bindungen sind verglichen mit den äquatorialen Bindungen relativ lang. Dies kann zu einem geringen Anteil durch die Koordination des zu dieser Bindung *trans*-ständigen Aromaten erklärt werden. Im Festkörperverband von reinem SbCl<sub>3</sub> liegen drei primäre, und mindestens fünf sekundäre Sb-Cl-Kontakte vor. Die Mesitylen-Liganden ersetzen also mindestens drei sekundäre Sb-Cl-Kontakte um die quasi-oktaedrisch koordinierten Sb-Atome im Gegensatz zu zwei sekundären Kontakten um die quasi-pentagonal-bipyramidal koordinierten Sb-Atome, was unter anderem zu einer längeren, zu dem Liganden *trans*-ständigen Sb-Cl-Bindung führen dürfte. Entscheidend für die unterschiedlichen Bindungslängen der axialen Sb-Cl-Bindungen in den quasi-oktaedrischen und quasi-pentagonal-bipyramidalen Einheiten dürfte jedoch die Art der Verknüpfung der SbCl<sub>3</sub>-Einheiten untereinander sein. Die Dimerenbildung der quasi-pentagonal-bipyramidalen Koordinationsfiguren erfolgt über äquatoriale Sb-Cl-Bindungen. Die axialen Sb-Cl-Bindungen in diesen Einheiten bilden keine sekundäre Kontakte zu benachbarten Sb-Atomen aus, die dadurch im Gegensatz zu den axialen Sb-Cl-Bindungen in den quasi-oktaedrischen Koordinationsfiguren nicht geschwächt werden. Die beschriebenen Umstände sollten zu stärkeren Bindungen zwischen den quasi-oktaedrisch koordinierten Sb-Atomen und den Aren-Liganden führen, als zwischen den quasi-pentagonal-bipyramidal koordinierten Sb-Atomen und den Aren-Liganden.



Die Betrachtung der Sb-Aren-Abstände soll dies belegen. In der folgenden Tabelle sind die entsprechenden Werte zusammengefasst und den vergleichbaren der isotypen Bismutverbindung  $[(1,3,5\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_3)\text{BiCl}_3]$  gegenübergestellt.

*Tabelle 42: Antimon-Aren-Abstände und Ringverschiebungen in  $[(1,3,5\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_3)\text{SbCl}_3]$  im Vergleich zu  $[(1,3,5\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_3)\text{BiCl}_3]$ <sup>[15]</sup>*

			ZA-Aren(Mitte)	ZA-Aren(Ebene)	Ringverschiebung
$[(1,3,5\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_3)\text{SbCl}_3]$	okt.	Sb1	3,143	3,111	0,45
		Sb3	3,171	3,127	0,53
	pent.-bipy.	Sb2	3,215	3,198	0,33
		Sb4	3,217	3,204	0,29
$[(1,3,5\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_3)\text{BiCl}_3]$	okt.		2,99	2,96	0,41
			2,99	2,97	0,39
	pent.-bipy.		3,11	3,09	0,28
			3,10	3,10	0,12

Wie schon bei der Betrachtung der Sb-Cl-Abstände vermutet werden konnte, sind die Sb-Aren-Abstände in den quasi-oktaedrischen Einheiten kürzer als in den quasi-pentagonal-bipyramidalen, was auf eine stärkere Bindung des Aren-Liganden zum Antimon hinweist. Sehr interessant ist der Vergleich mit den entsprechenden Werten des isotypen Bismutkomplexes. Hier gelten dieselben Trends wie im Antimonkomplex beim Vergleich der Strukturparameter der unterschiedlichen Koordinationsfiguren. Vergleicht man die ZA-Ebenen-Abstände des Antimon- und des Bismutkomplexes miteinander, so stellt man fest, dass die Abstände im Antimonkomplex ca. 10 bis 12 pm länger sind. Dies zeigt an, dass die Bindung zwischen dem Aren und dem Zentralatom im Antimonkomplex deutlich schwächer ist als im Bismutkomplex und stimmt in beeindruckender Weise mit den theoretischen Befunden überein. Der berechnete Zentralatom-Ebene-Abstand ist beim  $[(\text{C}_6\text{H}_6)\text{BiCl}_3]$  um 9,1 pm kürzer als beim  $[(\text{C}_6\text{H}_6)\text{SbCl}_3]$ .

### 3.1.3.3 Blei(II)-Aren-Komplexe

#### 3.1.3.3.1 Strukturen der Komplexe

##### 3.1.3.3.1.1 $[(\text{C}_6\text{H}_6)\text{PbCl}_2]$

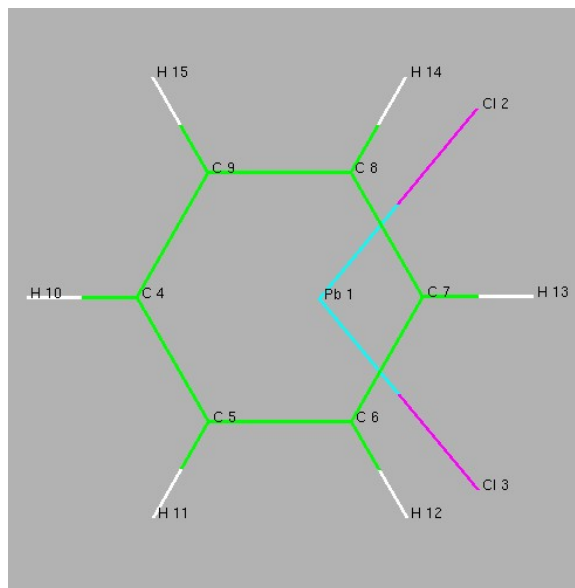
In unserer Arbeitsgruppe wurden verschiedene Aren-Komplexe des Bleis synthetisiert und charakterisiert. Die Verbindung  $[(C_6H_6)PbCl_2]$  ist bislang unbekannt. Es erscheint jedoch sinnvoll diese theoretisch zu untersuchen, um einen Vergleich mit Berechnungen von Modellen experimentell charakterisierter  $[(Aren)PbCl]^+$  und  $[(Aren)Pb]^{2+}$  Komplexe zu ermöglichen. Außerdem ist ein Vergleich mit dem geladenen isoelektronischen Komplex  $[(C_6H_6)BiCl_2]^+$  und dem ungeladenen Komplex  $[(C_6H_6)BiCl_3]$  von Interesse. Die Bindung zwischen den beiden Komplexfragmenten sollte im  $[(C_6H_6)PbCl_2]$  stärker sein als die im  $[(C_6H_6)BiCl_3]$ , da kein axiales Chloratom als Konkurrenz zur Bindung zum Aromaten vorliegt und schwächer als die im  $[(C_6H_6)BiCl_2]^+$ , da keine positive Ladung vorhanden ist, die eine stärkere Anziehung der  $\pi$ -Elektronen bewirken könnte.

Ausgehend von den beiden  $C_s$ -symmetrischen Geometrien, die für den isoelektronischen Bismutkomplex untersucht wurden (vgl. Kap. 3.1.2.1.1.2), wurde dieser Komplex ebenfalls in zwei  $C_s$ -symmetrischen Anordnungen optimiert. Dabei ist die  $C_s$ -e Anordnung um minimale 0,46 kJ/mol günstiger als die  $C_s$ -s. Eine Frequenzrechnung bestätigt diese Geometrie als Minimum.

Tabelle 43: Vergleich der berechneten Strukturdaten von  $[(C_6H_6)PbCl_2]$ ,  $PbCl_2$  und  $C_6H_6$ 

Parameter	Wert in Å bzw. °		
	komplexiert	unkomplexiert	
Pb1-Cl2	2,458	2,442	
Pb1-Cl3			
C4-C5	1,401	1,400	
C4-C9			
C5-C6	1,402		
C8-C9			
C6-C7	1,406		
C7-C8			
Cl2-Pb1-Cl3	97,3	98,6	
Ringverschiebung	0,66		
Pb-Ringmitte	2,756		
Pb-(C <sub>6</sub> -Ebene)	2,675		
(Cl-Pb-Cl-Ebene)- (C <sub>6</sub> -Ebene)	13,7		

The diagram shows a benzene ring with carbon atoms labeled C4 through C9. Hydrogen atoms H10 through H15 are attached to the ring. A lead atom (Pb1) is coordinated to two chlorine atoms (Cl2 and Cl3) in a bidentate fashion. The Pb1 atom is also coordinated to the ring. The bond lengths and angles are provided in the table above.



Die Zentralatom–Ring-Abstände in  $[(C_6H_6)PbCl_2]$  sind erwartungsgemäß kürzer als die im  $[(C_6H_6)BiCl_3]$ . Der Zentralatom-(C<sub>6</sub>-Ebene)-Abstand ist wenig länger und der Zentralatom-Ringmitte-Abstand ist wenig kürzer als im isoelektronischen  $[(C_6H_6)BiCl_2]^+$ , was aus den deutlich unterschiedlichen Ringverschiebungen in den beiden Spezies resultiert (1,02 Å im  $[(C_6H_6)BiCl_2]^+$ ). Die Änderungen der Pb-Cl-Bindungslängen und der Cl-Pb-Cl-Bindungswinkel im Komplex im Vergleich zum freien  $PbCl_2$ -Fragment folgen den schon bei den Bismutchlorid-Aren-Komplexen gefundenen Trends. Der Vergleich des  $[(C_6H_6)PbCl]^+$  mit der isoelektronischen Einheit  $[(C_6H_6)BiCl]^2+$  soll zeigen, ob die unterschiedlichen Ringverschiebungen mit der unterschiedlichen Lewis-Acidität der Zentralatome korrelieren.

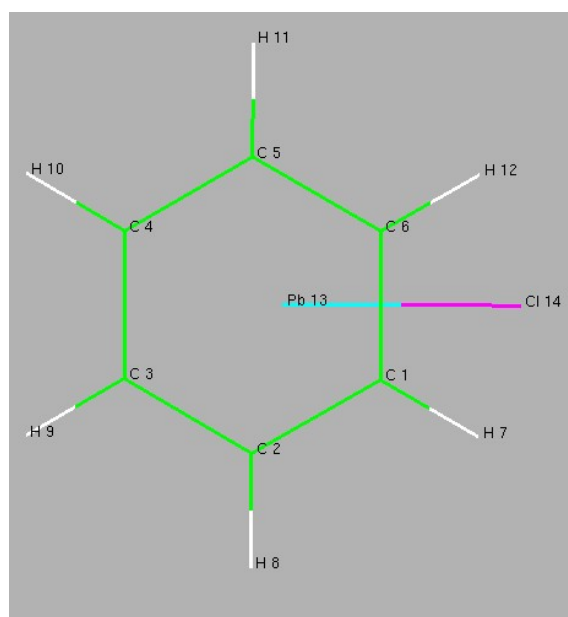
#### 3.1.3.3.1.2 $[(C_6H_6)PbCl]^+$

Bei diesem Komplex handelt es sich um ein Modell eines Strukturfragments, das in festem  $[(1,3,5-Me_3C_6H_3)PbCl]_2[AlCl_4]_2$  vorkommt und dort über sekundäre Pb-Cl-Kontakte in den Festkörperverband eingebunden ist.<sup>[23]</sup> Es ist also nicht von rein theoretischem Interesse wie bislang

der vergleichbare isoelektronische Bismut-Komplex  $[(C_6H_6)BiCl]^{2+}$ . Bei dem kationischen Aren-Blei(II)-Komplex ist es von besonderem Interesse zu untersuchen ob die ungewöhnlich große Ringverschiebung, die für den genannten Mesitylenkomplex experimentell ermittelt wurde,<sup>[23]</sup> Ergebnis der Festkörperassoziation ist oder ob der isolierte Komplex eine ähnliche „schiefe“ Struktur besitzt. Dazu wurden zwei denkbare  $C_s$ -symmetrische Anordnungen und eine  $C_{6v}$ -symmetrische Anordnung, bei der das Pb-Cl-Stäbchen senkrecht mit dem Pb-Atom auf die Benzolringebene gerichtet ist, untersucht. Die  $C_{6v}$ -symmetrische Anordnung entpuppte sich als Übergangszustand zweiter Ordnung. Die unten dargestellte  $C_s$ -symmetrische Anordnung ist die energetisch günstigste. Die andere  $C_s$ -symmetrische Möglichkeit ist ein Übergangszustand erster Ordnung.

*Tabelle 44: Vergleich der berechneten Strukturdaten von  $[(C_6H_6)PbCl]^+$ ,  $PbCl^+$  und  $C_6H_6$*

Parameter	Wert in Å bzw. °	
	komplexiert	unkomplexiert
Pb13-Cl14	2,412	2,347
C1-C2	1,410	1,400
C5-C6		
C4-C5		
C2-C3		
C1-C6	1,412	
C7-C8	1,400	
Ringverschiebung	0,46	
Pb-Ringmitte	2,516	
Pb-( $C_6$ -Ebene)	2,473	
(Pb-Cl-Bindung)-( $C_6$ -Ebene)	16,3	



Der Zentralatom-( $C_6$ -Ebene)-Abstand ist länger als im  $[(C_6H_6)BiCl]^{2+}$ , was auf eine schwächere Wechselwirkung hinweist. Die Ringverschiebung in diesem Komplex ist kleiner als die in der vergleichbaren isoelektronischen Einheit  $[(C_6H_6)BiCl]^{2+}$ . Eine höhere Ladung am Zentralatom scheint also eine größere Ringverschiebung zu begünstigen. Die Ringverschiebung ist verglichen mit

der im  $[(\text{C}_6\text{H}_6)\text{PbCl}_2]$  kleiner. Entsprechendes wird auch beim Vergleich der isoelektronischen Bismutkomplexe gefunden. Bei den hier betrachteten Bleikomplexen findet man also generell die gleichen Trends wie bei den Bismutkomplexen.

#### 3.1.3.3.1.3 $[(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Pb}]^{2+}$

Ausgehend von einer  $\text{C}_s$ -symmetrischen Startgeometrie, die formal durch Entfernung des Cl-Liganden aus  $[(\text{C}_6\text{H}_6)\text{PbCl}]^+$  erhalten wird, erreicht die Optimierung eine  $\text{C}_{6v}$ -symmetrische Geometrie, die nach einer Frequenzrechnung einem Minimum der entsprechenden Potenzialhyperfläche entspricht. Die C-C-Abstände betragen 1,419 Å und der Pb-Ring-Abstand beträgt 2,243 Å. Der Zentralatom-( $\text{C}_6$ -Ebene)-Abstand ist auch hier länger als der im vergleichbaren isoelektronischen Bismutkomplex. Die C-C-Abstände sind kürzer, was auf eine geringere Schwächung der Bindungen hinweist. Die Befunde sind konsistent, da diese geringere Schwächung bei einer schwächeren Pb-Benzol-Wechselwirkung den Erwartungen entspricht.

Zusammenfassend sei bemerkt, dass die Zentralatom-( $\text{C}_6$ -Ebene)-Abstände in den Bismutkomplexen jeweils etwa 4 – 6 pm kürzer sind als in den isoelektronischen Bleikomplexen.

#### 3.1.3.3.1.4 $[(\text{C}_6\text{H}_6)_2\text{Pb}]^{2+}$

Bei der Optimierung der Geometrie dieses Bis(aren)-Komplexes wurde zunächst keine Einschränkung durch Symmetrie vorgenommen. Die Optimierung lief in die Richtung einer  $\text{C}_s$ -symmetrischen Anordnung. Diese wurde in einer folgenden Optimierung vorausgesetzt. Die Anordnung der Benzolringe zueinander wurde dabei auf Lücke gewählt. Auf eine Frequenzrechnung wurde verzichtet.

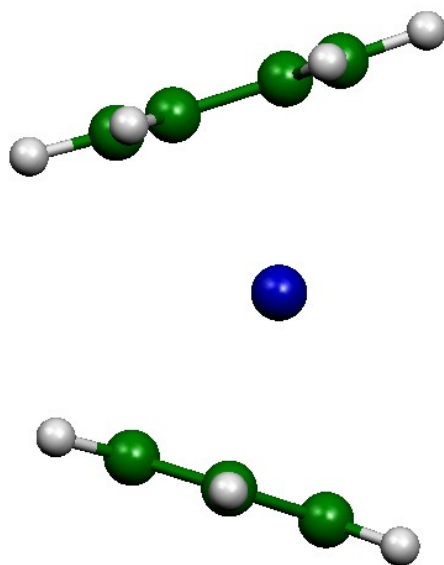
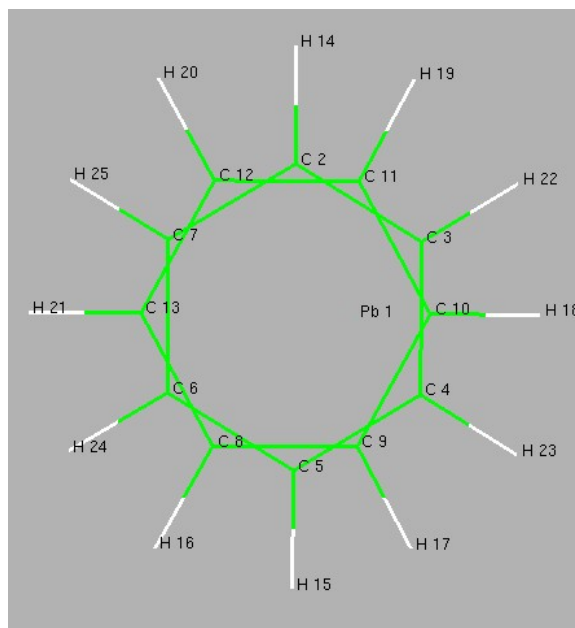


Abb. 62:  $[(C_6H_6)_2Pb]^{2+}$  in  $C_s$ -Symmetrie

Tabelle 45: Vergleich der berechneten Strukturdaten von  $[(C_6H_6)_2Pb]^{2+}$  und  $C_6H_6$ 

Parameter	Wert in Å bzw. °	
	komplexiert	unkomplexiert
C2-C3	1,411	1,400
C4-C5		
C2-C7		
C5-C6		
C6-C7		
C3-C4	1,409	
C8-C13	1,413	
C12-C13		
C8-C9		
C11-C12	1,412	
C9-C10	1,410	
C10-C11		
Ringverschiebung	0,14 / 0,14	
Pb-Ringmitten	2,422 / 2,423	
Pb-(C <sub>6</sub> -Ebenen)	2,418 / 2,419	
(C6-Ebene)- (C6-Ebene)	151,3	



Die Strukturdaten dieses Komplexes sollen mit denen des  $[(C_6H_6)Pb]^{2+}$  verglichen werden. Die Pb-(C<sub>6</sub>-Ebene)-Abstände sind erwartungsgemäß größer als die im  $[(C_6H_6)Pb]^{2+}$ . Die C-C-Abstände sind alle kürzer, was auf eine geringere Schwächung der entsprechenden Bindungen hinweist und mit den längeren Pb-(C<sub>6</sub>-Ebene)-Abständen im Einklang steht.

Die im Zuge der Strukturbetrachtungen gezogenen Schlüsse sollen in den folgenden Unterkapiteln durch die Betrachtung von Bindungsordnungen und Wechselwirkungsenergien überprüft werden.

## 3.1.3.3.2 Bindungsordnungen

Tabelle 46: Bindungslängen und Bindungsordnungen bestimmt über Bindungslängen in freiem und komplexiertem Benzol

	$C_6H_6$	$[(C_6H_6)PbCl_2]$	$[(C_6H_6)PbCl]^+$	$[(C_6H_6)Pb]^{2+}$	$[(C_6H_6)_2Pb]^{2+}$	
r(C-C) / Å	1,4001	1,4012	1,4104	1,4193	1,4110	1,4122
	1,4001	1,4012	1,4118	1,4193	1,4126	1,4128
	1,4001	1,4018	1,4088	1,4193	1,4089	1,4096
	1,4001	1,4063	1,4002	1,4193	1,4110	1,4096
	1,4001	1,4063	1,4088	1,4193	1,4126	1,4122
	1,4001	1,4018	1,4104	1,4193	1,4128	1,4128
BO(C-C)	1,58452	1,57825	1,52677	1,47857	1,52347	1,51690
	1,58452	1,57825	1,51909	1,47857	1,51471	1,51362
	1,58452	1,57484	1,53560	1,47857	1,53505	1,53118
	1,58452	1,54950	1,58395	1,47857	1,52347	1,53118
	1,58452	1,54950	1,53560	1,47857	1,51471	1,51690
	1,58452	1,57484	1,52677	1,47857	1,51362	1,51362
$\Sigma$ BO(C-C)	9,50710	9,40517	9,22777	8,87142	9,12503	9,12339
BO(Ar-Bi)	--	0,1019	0,2793	0,6357	0,3821	0,3837



*Tabelle 47: Elektronendichten an bindungskritischen Punkten und Bindungsordnungen bestimmt über Elektronendichten an bindungskritischen Punkten in freiem und komplexiertem Benzol*

	$C_6H_6$	$[(C_6H_6)PbCl_2]$	$[(C_6H_6)PbCl]^+$	$[(C_6H_6)Pb]^{2+}$	$[(C_6H_6)_2Pb]^{2+}$	
$\rho_k(C-C) /$ $e/bohr^3$	0,307829	0,304175	0,301673	0,299578	0,304442	0,304056
	0,307829	0,304175	0,302804	0,299578	0,301863	0,304056
	0,307829	0,307126	0,302804	0,299577	0,303208	0,302477
	0,307829	0,307126	0,304209	0,299578	0,303208	0,302477
	0,307829	0,307685	0,304209	0,299578	0,302115	0,301936
	0,307829	0,307685	0,309018	0,299577	0,302115	0,301936
BO(C-C)	1,64351	1,59838	1,56820	1,54337	1,60164	1,59693
	1,64351	1,59838	1,58177	1,54337	1,57047	1,59693
	1,64351	1,63473	1,58177	1,54336	1,58665	1,57784
	1,64351	1,63473	1,59880	1,54337	1,58665	1,57784
	1,64351	1,64171	1,59880	1,54337	1,57349	1,57135
	1,64351	1,64171	1,65846	1,54336	1,57349	1,57135
$\Sigma$ BO(C-C)	9,86104	9,74963	9,58781	9,26019	9,49239	9,49224
BO(Ar-Bi)	--	0,1114	0,2732	0,6009	0,3687	0,3688

Die berechneten Bindungsordnungen im  $[(C_6H_6)PbCl_2]$  bestätigen Überlegungen über die Bindungsstärke die in Kapitel 3.1.3.3.1.1 ausgeführt wurden. Die Bindungsordnung der Metall–Aren-Bindung im  $[(C_6H_6)PbCl_2]$  ist größer als die im  $[(C_6H_6)BiCl_3]$  und kleiner als die im  $[(C_6H_6)BiCl_2]^+$ . Vergleicht man die entsprechenden isoelektronischen Einheiten, so findet man durchgehend kleinere Bindungsordnungen in den Bleikomplexen. Die Bindungsordnungen der beiden Metall–Aren-Bindungen im  $[(C_6H_6)_2Pb]^{2+}$  sind etwas größer als die Hälfte der Bindungsordnung der einen Bindung im  $[(C_6H_6)Pb]^{2+}$ . Dies ist nicht überraschend, da das Blei-Zentrum im  $[(C_6H_6)Pb]^{2+}$  noch freie Valenzen besitzt die es ermöglichen die Bindungsordnungssumme zu erhöhen. Die Berechnungen der Wechselwirkungsenergien werden diesen Befund verdeutlichen.

### 3.1.3.3.3 Wechselwirkungsenergien

In den Tabellen 48-50 sind die berechneten Wechselwirkungsenergien der Blei(II)-Aren-Komplexe gelistet. Für  $[(C_6H_6)_2Pb]^{2+}$  wird in diesem Zusammenhang die Wechselwirkungsenergie zwischen einem  $[(C_6H_6)Pb]^{2+}$ -Fragment und einem Benzol-Fragment betrachtet.

Tabelle 48: HF-Energien in Hartree bzw. kJ/mol wo explizit angegeben

	$[(C_6H_6)PbCl_2]$	$[(C_6H_6)PbCl]^+$	$[(C_6H_6)Pb]^{2+}$	$[(C_6H_6)_2Pb]^{2+}$
Komplex	-263,6021169	-248,6380184	-233,5114147	-464,2963395
Benzol <sub>koord.</sub>	-230,7084725	-230,7071059	-230,7036905	-230,706181
Pb-Fragment <sub>koord.</sub>	-32,8735154	-17,8645343	-2,6207713	-233,5092563
Benzol <sub>koord. ges. Basis</sub>	-230,7088289	-230,7075027	-230,7041422	-230,7067157
Pb-Fragment <sub>koord. ges. Basis</sub>	-32,8771096	-17,8678845	-2,6238433	-233,5118768
BSSE	0,0039506	0,003747	0,0035237	0,0031552
Benzol <sub>frei</sub>	-230,7090068	-230,7090068	-230,7090068	-230,7090068
Pb-Fragment <sub>frei</sub>	-32,8742505	-17,8660598	-2,6207713	-233,5114147
E <sub>unkorrigiert</sub>	-0,0188596	-0,0629518	-0,1816366	-0,075918
E <sub>unkorrigiert</sub> / kJ/mol	-49,52	-165,28	-476,89	-199,32
E <sub>korrigiert</sub>	-0,014909	-0,0592048	-0,1781129	-0,0727628
E <sub>korrigiert</sub> / kJ/mol	-39,14	-155,44	-467,64	-191,04

Tabelle 49: MP2-Energien in Hartree bzw. kJ/mol wo explizit angegeben

	$[(C_6H_6)PbCl_2]$	$[(C_6H_6)PbCl]^+$	$[(C_6H_6)Pb]^{2+}$	$[(C_6H_6)_2Pb]^{2+}$
Komplex	-264,6856479	-249,5800326	-234,3054799	-465,8731403
Benzol <sub>koord.</sub>	-231,4634485	-231,4629755	-231,4614833	-231,4626083
Pb-Fragment <sub>koord.</sub>	-33,1837229	-18,0345267	-2,6379583	-234,2991165
Benzol <sub>koord. ges. Basis</sub>	-33,1922288	-231,4677318	-231,467741	-231,4690669
Pb-Fragment <sub>koord. ges. Basis</sub>	-231,4672226	-18,0409566	-2,6425962	-234,3047118
BSSE	0,01228	0,0111862	0,0108956	0,0120539
Benzol <sub>frei</sub>	-231,4635998	-231,4635998	-231,4635998	-231,4635998
Pb-Fragment <sub>frei</sub>	-33,1846517	-18,0358354	-2,6379583	-234,3054799
E <sub>unkorrigiert</sub>	-0,0373964	-0,0805974	-0,2039218	-0,1040606
E <sub>unkorrigiert</sub> / kJ/mol	-98,18	-211,61	-535,40	-273,21
E <sub>korrigiert</sub>	-0,0251164	-0,0694112	-0,1930262	-0,0920067
E <sub>korrigiert</sub> / kJ/mol	-65,94	-182,24	-506,79	-241,56

Tabelle 50: MP4-Energien in Hartree bzw. kJ/mol wo explizit angegeben

	$[(C_6H_6)PbCl_2]$	$[(C_6H_6)PbCl]^+$	$[(C_6H_6)Pb]^{2+}$	$[(C_6H_6)_2Pb]^{2+}$
Komplex	-264,7923493	-249,6734007	-234,3838113	-466,0215784
Benzol <sub>koord.</sub>	-231,5377892	-231,5376207	-231,5367936	-231,5374481
Pb-Fragment <sub>koord.</sub>	-33,2199286	-18,0584115	-2,6436592	-234,3778456
Benzol <sub>koord. ges. Basis</sub>	-231,5415586	-231,5423341	-231,5429332	-231,5438928
Pb-Fragment <sub>koord. ges. Basis</sub>	-33,2290212	-18,0652388	-2,6486009	-234,3837306
BSSE	0,012862	0,0115407	0,0110813	0,0123297
Benzol <sub>frei</sub>	-231,5377971	-231,5377971	-231,5377971	-231,5377971
Pb-Fragment <sub>frei</sub>	-33,2205475	-18,0592939	-2,6436592	-234,3838113
E <sub>unkorrigiert</sub>	-0,0340047	-0,0763097	-0,202355	-0,09997
E <sub>unkorrigiert</sub> / kJ/mol	-89,28	-200,35	-531,28	-262,47
E <sub>korrigiert</sub>	-0,0211427	-0,064769	-0,1912737	-0,0876403
E <sub>korrigiert</sub> / kJ/mol	-55,51	-170,05	-502,19	-230,10

Die berechneten Wechselwirkungsenergien bestätigen die Befunde der Struktur- und Bindungsordnungsbetrachtungen. Auf allen Niveaus erhält man für das  $[(C_6H_6)PbCl_2]$  eine kleinere Wechselwirkungsenergie als für  $[(C_6H_6)BiCl_3]$ . Die vergleichbaren isoelektronischen Einheiten sind alle weniger stabil als die Bismutkomplexe. Die mittlere Wechselwirkungsenergie im  $[(C_6H_6)_2Pb]^{2+}$  ist größer als die halbe Wechselwirkungsenergie im  $[(C_6H_6)Pb]^{2+}$ , wie dies durch die Bindungsordnungsbetrachtung nahe gelegt worden war.

## 3.2 Theoretische Untersuchungen an einem $1\lambda^5,3\lambda^5$ -Tetraphosphet und an verwandten Verbindungen

### 3.2.1 Das $1\lambda^5,3\lambda^5$ -Tetraphosphet und ausgewählte Aminoderivate

Sämtliche Berechnungen in diesem Kapitel wurden, sofern nicht anders angegeben, mit der Methode B3LYP und dem 6-311+G(d)-Basissatz<sup>[Tabelle 7]</sup> durchgeführt.

Untersucht wurden der Grundkörper  $(\text{H}_2\text{PP})_2$ , das  $1\lambda^5,3\lambda^5$ -Tetraphosphet, das Tetrakis(amino)-tetraphosphet  $((\text{H}_2\text{N})_2\text{PP})_2$ , der einfachste Dispirocyclus bei dem sämtliche Alkylgruppen durch H-Atome ersetzt wurden  $(\text{H}_2\text{Si}(\text{HN})_2\text{PP})_2$ , sowie ein Modell bei dem nur die Methylgruppen durch H-Atome ersetzt wurden  $(\text{H}_2\text{Si}(\text{MeN})_2\text{PP})_2$ .

#### 3.2.1.1 Strukturen ausgewählter Modellsysteme

In diesem Kapitel möchte ich optimierte Geometrien der Verbindungen vorstellen und sie vergleichend diskutieren. Die Modellverbindungen sind in den folgenden Abbildungen dargestellt.

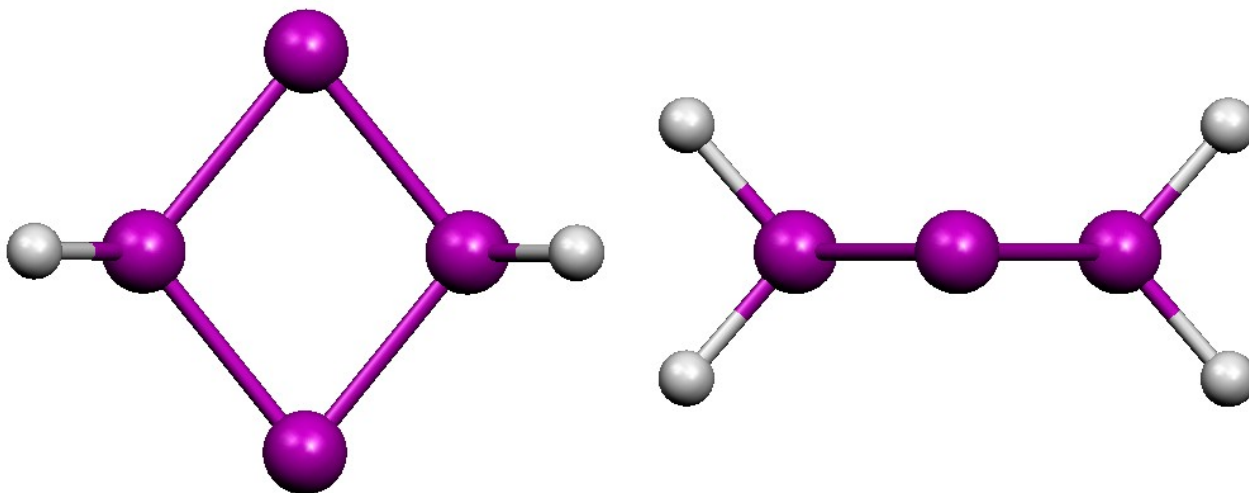


Abb. 63:  $(\text{H}_2\text{PP})_2$  in zwei Ansichten

Der Grundkörper ist in Abb. 63 vor allem dargestellt, um die rautenförmige Verzerrung des Vierrings zu verdeutlichen. Eine Frequenzrechnung bestätigte die  $D_{2h}$ -symmetrische Struktur als Minimum auf der B3LYP/6-311+G(d)-Potenzialhyperfläche. Man erkennt deutlich einen auffällig spitzen Winkel am zweifach koordinierten und einen stumpfen am vierfach koordinierten Phosphor.

Eine solche Verzerrung liegt bei allen berechneten Strukturen und auch bei der einzigen experimentell bestimmten Struktur eines  $1\lambda^5,3\lambda^5$ -Tetraphosphetderivats vor.<sup>[24]</sup>

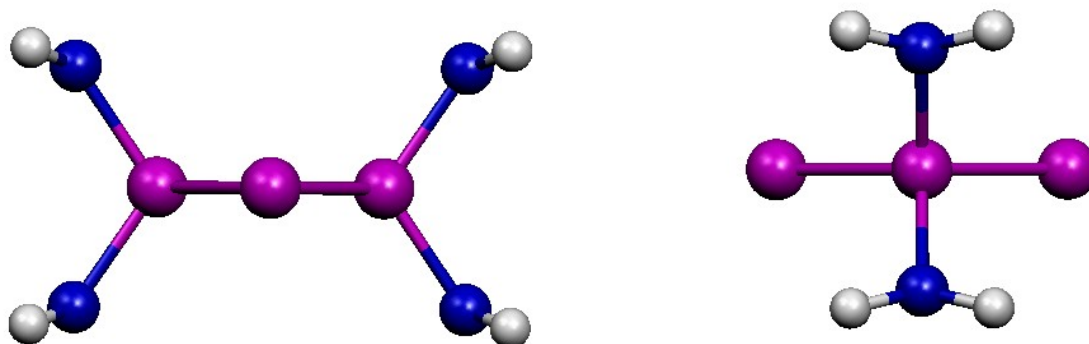


Abb. 64:  $((\text{H}_2\text{N})_2\text{PP})_2$  ( $D_{2h}$ -Symmetrie) in zwei Ansichten; Übergangszustand zweiter Ordnung

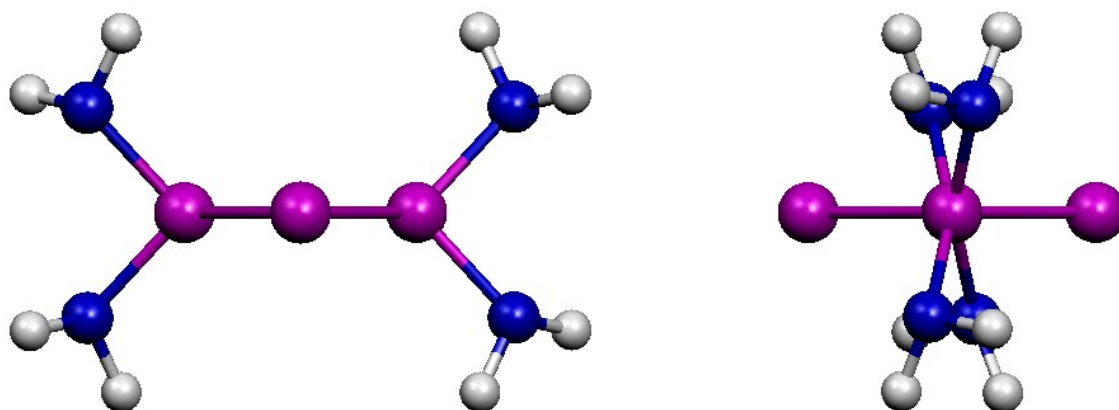


Abb. 65:  $((\text{H}_2\text{N})_2\text{PP})_2$  ( $D_2$ -Symmetrie) in zwei Ansichten; Grundzustand

Gibt man bei der Optimierung von  $((\text{H}_2\text{N})_2\text{PP})_2$  die höchste denkbare Symmetrie ( $D_{2h}$ , Abb. 64), so erhält man einen Übergangszustand zweiter Ordnung. Wird der Symmetrieabbau zu  $D_2$  zugelassen, erreicht man die in Abb. 65 gezeigte Minimumgeometrie.

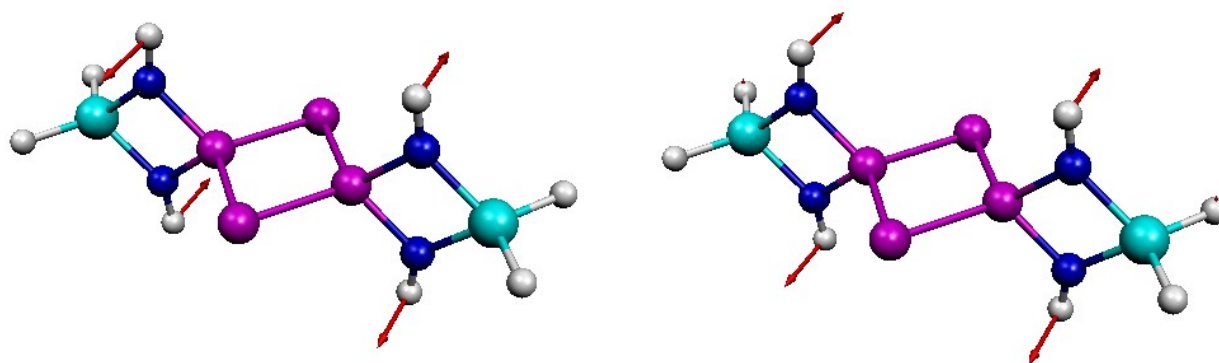


Abb. 66:  $(\text{H}_2\text{Si}(\text{HN})_2\text{PP})_2$  ( $D_{2h}$ -Symmetrie); Übergangszustand zweiter Ordnung

Beim dem spirocyclischen System  $(\text{H}_2\text{Si}(\text{HN})_2\text{PP})_2$  ist es ebenfalls naheliegend zunächst die Anordnung mit der höchsten denkbaren Symmetrie ( $D_{2h}$ ) zu betrachten. Die Optimierung führte mit den entsprechenden Restriktionen auch bei diesem Molekül zu einem Übergangszustand zweiter Ordnung. In Abb. 66 sind die beiden Schwingungen skizziert, die den beiden „imaginären“ Frequenzen zuzuordnen sind. Bricht man die Symmetrie entlang der Koordinate der ersten Schwingung, so ergibt sich eine  $D_2$ -symmetrische Struktur. Bei Symmetriebruch entlang der Koordinate der rechts skizzierten Schwingung eine  $C_s$ -symmetrische Struktur. Eine erneute Optimierung unter der Annahme von  $D_2$ -Symmetrie führt zu der unten dargestellten Struktur. Eine Frequenzrechnung bestätigte diese als Minimum.

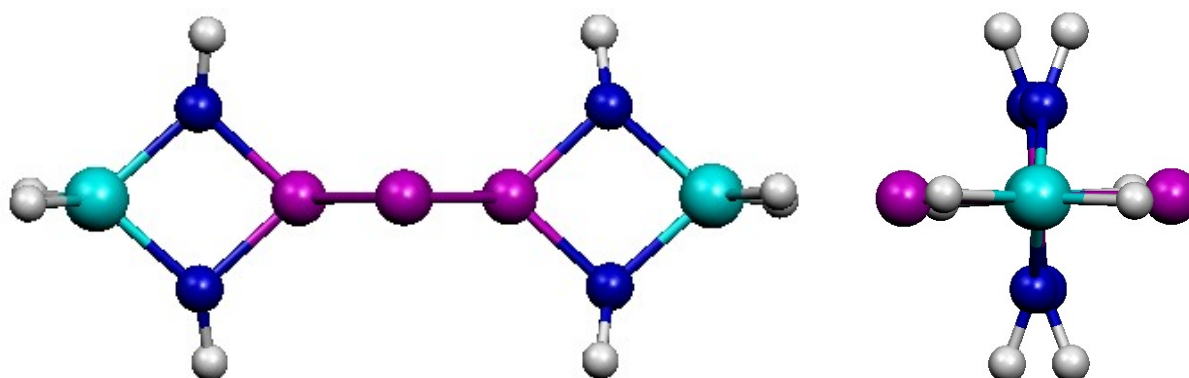


Abb. 67:  $(\text{H}_2\text{Si}(\text{HN})_2\text{PP})_2$  ( $D_2$ -Symmetrie) in zwei Ansichten; Grundzustand

Bei der Optimierung von  $(\text{H}_2\text{Si}(\text{MeN})_2\text{PP})_2$  wurde wieder von einer  $D_{2h}$ -symmetrischen Startgeometrie ausgegangen, die sich durch Substitution der an die Stickstoffatome gebundenen Wasserstoffatome durch Methylgruppen, der in Abb. 66 gezeigten Struktur ergibt. Eine Frequenzrechnung bestätigte diese Struktur als Minimum auf der Potenzialhyperfläche. Sie ist in der folgenden Abbildung gezeigt.

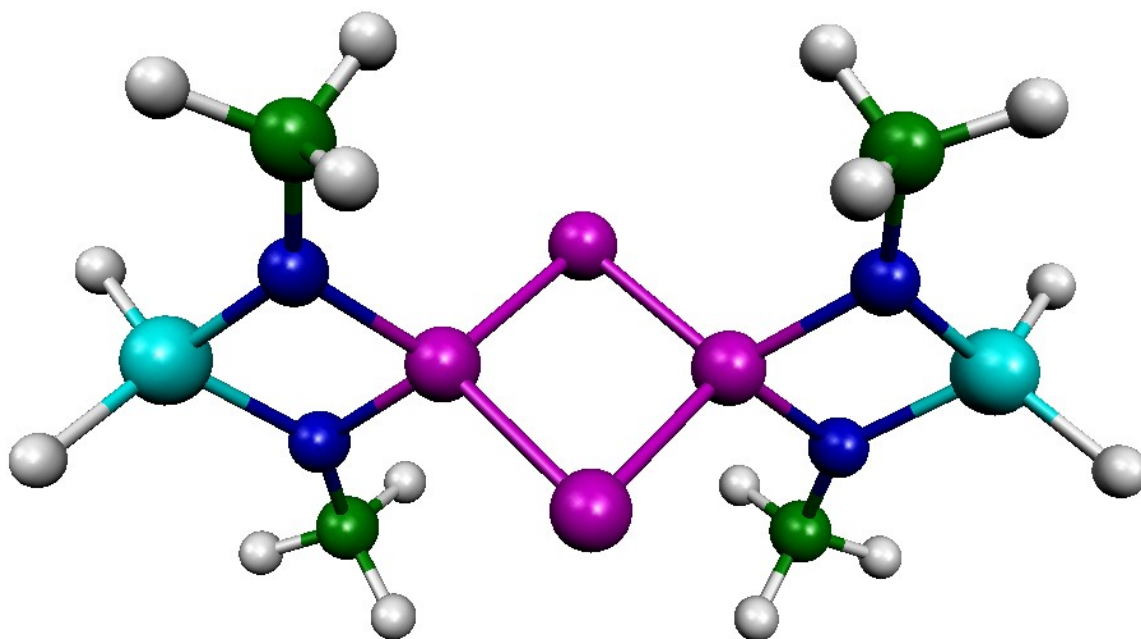


Abb. 68:  $(\text{H}_2\text{Si}(\text{MeN})_2\text{PP})_2$  ( $D_{2h}$ -Symmetrie); Grundzustand

In der folgenden Tabelle sind die wichtigsten Strukturdaten der untersuchten Modellverbindungen zusammengefasst und den entsprechenden experimentellen Daten gegenübergestellt.

Tabelle 51: Strukturdaten der berechneten Tetraphosphete und der experimentell bestimmten Struktur von  $(\text{Me}_2\text{Si}(\text{tBuN})_2\text{PP})_2$  in Å und °

	P-P	P-P-P	P-P-P	P-N	N-P-N	Punktgruppe
$(\text{H}_2\text{PP})_2$	2,185	77,9	102,1	--	--	$D_{2h}$
$((\text{H}_2\text{N})_2\text{PP})_2$	2,169	77,8	102,2	1,699	96,0	$D_2$
$(\text{H}_2\text{Si}(\text{HN})_2\text{PP})_2$	2,162	77,4	102,6	1,720	84,1	$D_2$
$(\text{H}_2\text{Si}(\text{MeN})_2\text{PP})_2$	2,165	77,6	102,4	1,719	84,9	$D_{2h}$
$(\text{Me}_2\text{Si}(\text{tBuN})_2\text{PP})_2$	2,139(1)	79,4(1)	100,6(1)	1,711(2)	84,5(1)	$C_i$
Kristallstruktur <sup>[24]</sup>	2,142(1)			1,711(2)		

Bevor die Strukturparameter vergleichend diskutiert werden, sollen noch einige Berechnungen zu Vergleichssystemen vorgestellt werden. Dabei handelt es sich um einfache Systeme mit Phosphor-Phosphor-Bindungen die nach Bedarf mit Wasserstoff abgesättigt sind und die Standardparameter für verschiedene Typen von P-P-Bindungen liefern sollen. Behandelt werden  $\text{P}_2\text{H}_4$  (Einfachbindung),  $\text{P}_2\text{H}_2$  (Doppelbindung),  $\text{P}_2$  (Dreifachbindung),  $\text{HPPH}_3$  (Ylid) und  $\text{H}_2\text{PPH}_3^+$

(schwach polare Einfachbindung). Die gefundenen Konformationen dieser Standardverbindungen, die durch Frequenzrechnungen als Minimumgeometrien bestätigt sind, können aus den Abbildungen der Elektronenlokalisierungsfunktionen ersehen werden (Abb. 71ff).

*Tabelle 52: P-P-Bindungslängen in einigen Standardverbindungen*

	$P_2H_4$	$P_2H_2$	$P_2$	$HPPH_3$	$H_2PPH_3^+$
$r(P-P) / \text{\AA}$	2,256	2,042	1,897	2,107	2,236

Wie der Vergleich mit den Werten in Tabelle 51 zeigt, liegen die P-P-Bindungslängen in den berechneten Tetraphospheten zwischen denen einer Einfachbindung und denen einer stark polaren Einfachbindung wie sie für das Ylid  $HPPH_3$  angenommen werden kann. Auf die Schwierigkeit, ausschließlich an Hand von Bindungslängen auf kovalente Bindungsordnungen und somit auf mehr oder weniger große  $\pi$ -Bindungsanteile schließen zu wollen, wird später bei der Untersuchung der Elektronendichte in den Modellverbindungen näher eingegangen werden. Die Strukturparameter der berechneten Tetraphosphete sollen hier zunächst im Vergleich miteinander und im Vergleich mit denen der Stammverbindung  $(H_2PP)_2$  diskutiert werden.

Führt man in diese zunächst vier Aminogruppen ein, so bedingt dies eine wesentliche Verkürzung des P-P-Abstandes. Verklammerung der Aminosubstituenten mittels einer  $SiH_2$ -Gruppe verengt erwartungsgemäß den N-P-N-Winkel und führt zu einer weiteren Verkürzung, d. h. Verstärkung der P-P-Bindungen und einer Verlängerung bzw. Schwächung der P-N-Bindungen. Eine Schwächung der P-N-Bindung sollte  $\pi$ -Bindungsanteile im  $P_4$ -Ring begünstigen, da die P-N- $\sigma$ -Bindung in direkter Konkurrenz zu einem potenziellen  $\pi$ -System im  $P_4$ -Ring steht. Ein solches  $\pi$ -System bedarf nämlich der Beteiligung eines p-Atomorbitals des Phosphors, das senkrecht auf dem  $P_4$ -Ring steht. Ein solches p-Orbital wird aber auch benötigt, um die P-N- $\sigma$ -Bindung auszubilden. Die Einführung von Methylgruppen an den Stickstoffatomen scheint einen leicht gegenläufigen Effekt auf diese Verhältnisse auszuüben. Im Gegensatz zu den Bindungslängen „reagieren“ die Winkel im  $P_4$ -Ring praktisch nicht auf die Änderung des Substitutionsmusters.

Die berechneten Strukturparameter der Tetrakis(amino)- $1\lambda^5,3\lambda^5$ -Tetraphosphete stimmen recht gut mit den experimentellen Werten überein.

Um die Bindungsverhältnisse im Tetraphosphet besser zu verstehen, sind diese in den folgenden Kapiteln mittels Molekülorbitalbetrachtungen, Betrachtungen der Elektronenlokalisierungsfunktion, Bindungsordnungsbestimmung mittels Bindungslängen und Dichteanalysen, sowie NMR-Rechnungen näher beleuchtet.



### 3.2.1.2 Molekülorbitalbetrachtungen

Zur Klärung der Frage, ob und gegebenenfalls in welchem Maße  $\pi$ -Bindungsanteile im  $P_4$ -Ring prägnant sind, müssen zwei Molekülorbitale näher betrachtet werden. Dabei handelt es sich um die Molekülorbitale, die sich aus der positiven und negativen Kombination der auf dem Ring senkrecht stehenden p-Orbitale der  $\lambda^3$ -Phosphoratome ergeben. Diese p-Orbitale sollten für den rein ylidischen Fall relativ ungestört zu einem  $\pi^+$ -Orbital und einem  $\pi^-$ -Orbital kombinieren. Ist dies der Fall, so stehen sie zusammen mit zwei vergleichbaren  $\sigma$ -Orbitalen zur Bildung der insgesamt vier einsamen Elektronenpaare zu Verfügung. Größere Beiträge der  $\lambda^5$ -Phosphoratome zu diesen  $\pi$ -Orbitalen sollten einen Hinweis auf größere  $\pi$ -Bindungsanteile der P-P-Bindungen geben.

Zusätzliche Beiträge der  $\lambda^5$ -Phosphoratome zu diesen  $\pi$ -Orbitalen können sowohl durch p-Funktionen, als auch durch d-Funktionen dieser zustandekommen. Eine Interpretation der Beimischung von d-Funktionen als Rückbindung scheint jedoch nicht angebracht; d-Funktionen haben bei Hauptgruppenelementatomen lediglich die Aufgabe, Schwächen einer einfachen Basis bei der Beschreibung komplizierterer Verhältnisse zu beheben. Eine gedankliche Zerlegung der Molekülorbitale in Atomorbitale sollte sich deswegen bei Hauptgruppen Elementen nur auf s- und p-Orbitale beziehen. Im Folgenden soll gezeigt werden, wie man durch einfache Betrachtungen der genannten  $\pi$ -Orbitale eine qualitative Aussage über größere oder kleinere Mehrfachbindungsanteile treffen kann. Dazu sollen die entsprechenden Orbitale der Stammverbindung  $(H_2PP)_2$  mit dem einfachsten spirocyclischen System verglichen werden.

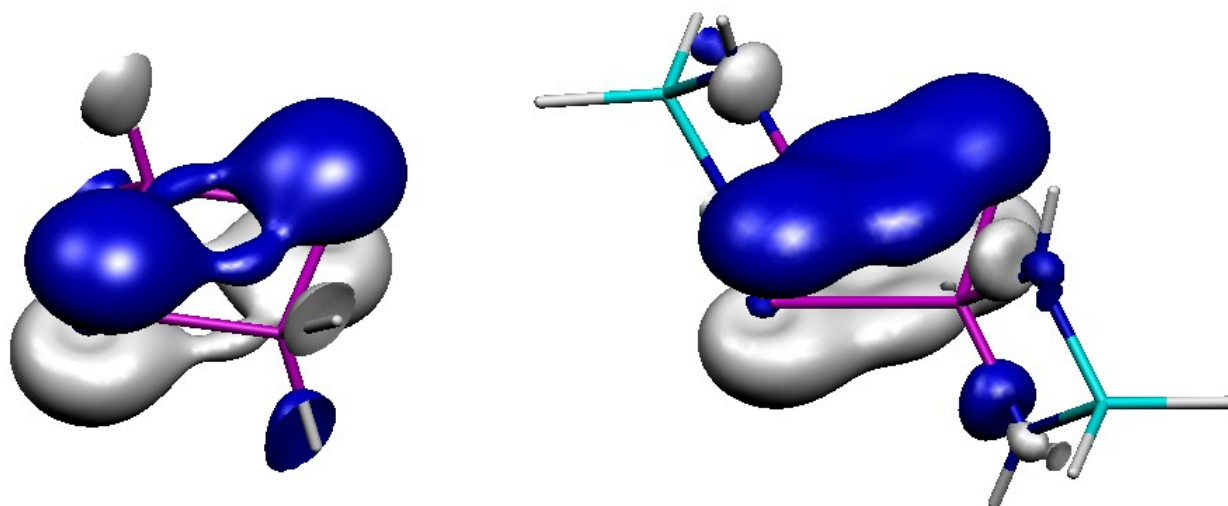


Abb. 69:  $p^+$ -Orbital in  $(H_2PP)_2$  und in  $(H_2Si(HN)_2PP)_2$

Im rechten Teilbild von Abb. 69 erkennt man deutlich die stärkere Verwachsung der beiden p-Orbital-Bereiche beim spirocyclischen System. Diese kommt durch größere p- $\pi$ -Beiträge der  $\lambda^5$ -

Phosphoratome zustande. Dies muss zu einer stärkeren Bindung führen, als dies für  $(\text{H}_2\text{PP})_2$  der Fall ist. Beim  $(\text{H}_2\text{PP})_2$  ist der Charakter dieses Molekülorbitals eher ein nichtbindender.

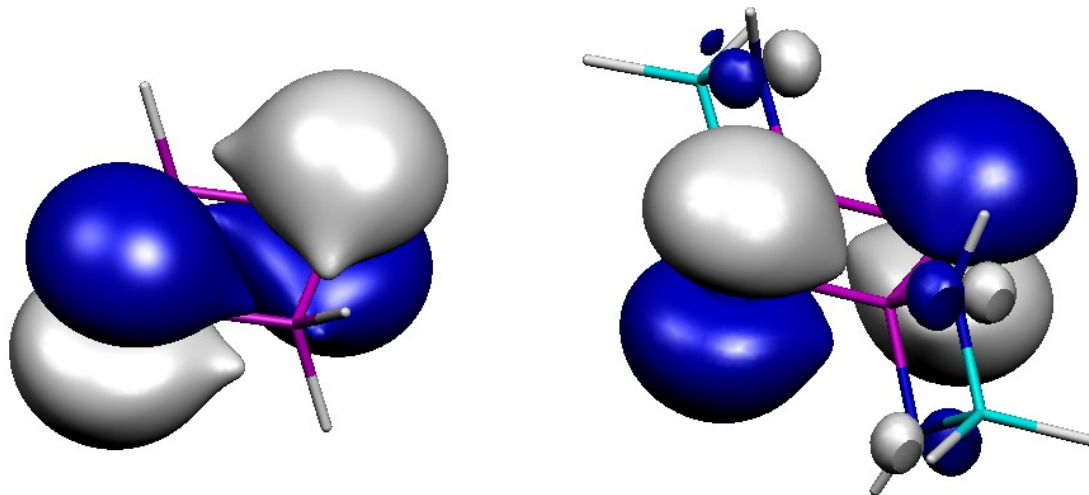


Abb. 70:  $p^-$ -Orbital in  $(\text{H}_2\text{PP})_2$  und in  $(\text{H}_2\text{Si}(\text{HN})_2\text{PP})_2$

Der Vergleich der  $\pi^-$ -Orbitale lässt im Fall von  $(\text{H}_2\text{PP})_2$  stärkere Beimischungen von d-Funktionen erkennen als im Fall des spirocyclischen Systems. Das  $\pi^-$ -Orbital erhöht also auch die  $\pi$ -Bindungsdichte zwischen den P-Atomen, jedoch scheint diese eher einem Inselmodell<sup>[87]</sup> zu entsprechen. Da Abb. 70 Isoflächen zeigt, die deutlich niedrigeren Beträgen entsprechen, um diesen Effekt überhaupt erst sichtbar zu machen, ist der hier diskutierte Effekt bezüglich der  $\pi$ -Dichte kleiner, als dies für die  $\pi^+$ -Molekülorbitale der Fall ist. Wählt man den gleichen Betrag für die Isofläche wie in Abb. 69, so unterscheiden sich die beiden  $\pi^-$ -MOs praktisch nicht.

Aus diesen qualitativen Betrachtungen lässt sich schließen, dass in  $(\text{H}_2\text{PP})_2$   $\pi$ -Bindungsanteile vorhanden sind, wenn auch weniger als im spirocyclischen System. Die  $\pi$ -Dichte im spirocyclischen System hat einen eher delokalisierten Charakter, während sie in  $(\text{H}_2\text{PP})_2$  eher einer „Insel- $\pi$ -Dichte“ entspricht.

### 3.2.1.3 Elektronenlokalisierungsfunktion

Bevor die Ergebnisse von Berechnungen der Elektronenlokalisierungsfunktion vorgestellt werden, sollen kurz Ergebnisse zu ein paar Standardverbindungen gezeigt werden. Da bei der Untersuchung des Tetraphosphets die Frage nach kovalenten Mehrfachbindungsanteilen im Vordergrund steht, ist es sinnvoll zunächst die Topologie der ELF von verschiedenen Grundtypen der P-P-Bindung zu untersuchen, um sie dann mit den Topologien der Modellverbindungen des Tetraphosphets zu vergleichen.

Als Modellverbindungen für die Grundtypen der P-P-Bindung werden wieder Verbindungen betrachtet, die schon in Kapitel 3.2.1.3 als Vergleichssysteme dienten.

In den folgenden Abbildungen sind die Elektronenlokalisierungsfunktionen der verschiedenen Systeme dargestellt.

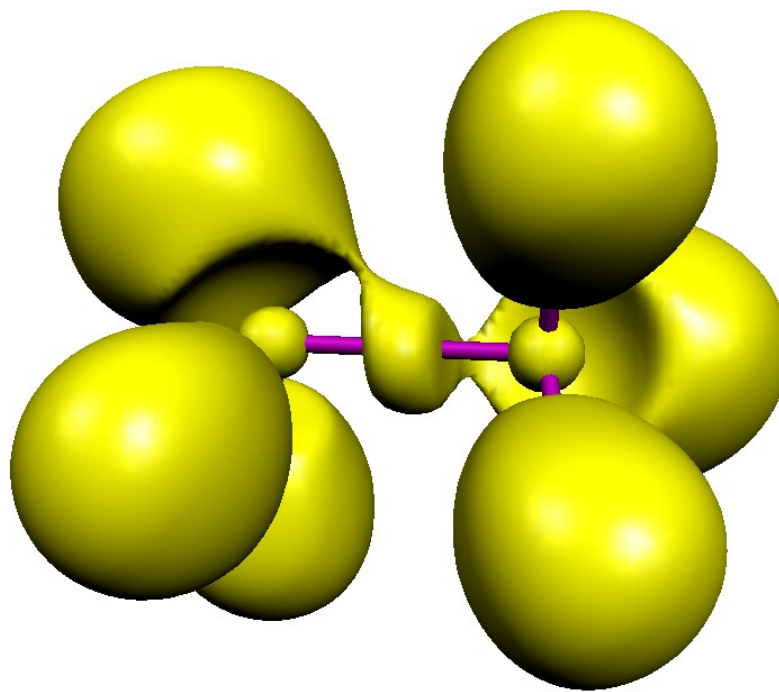


Abb. 71:  $ELF = 0,8$  von  $P_2H_4$

In Abb. 71 erkennt man deutlich den Bindungslokalisierungsbereich der P-P-Bindung in  $P_2H_4$ , der sich zunächst im Sinne einer einfachen  $\sigma$ -Bindung verstehen lässt. Die Lokalisierungsbereiche der einsamen Elektronenpaare sind denen der Wasserstoffatome sehr ähnlich. Die gesamte Topologie der ELF in diesem System ist mit der des Ethans vergleichbar.<sup>[88]</sup> Die oftmals diskutierte Beteiligung der einsamen Elektronenpaare an der Bindung bei P-P-Bindungen kann man hier an der leichten Verwachsung der Lokalisierungsbereiche erkennen.<sup>[89]</sup> Dadurch wird verständlich warum im  $P_2H_4$  keine *trans*-Konfiguration gefunden wird. Nehmen die einsamen Elektronenpaare einen Torsionswinkel von  $90^\circ$  ein, so stehen sie hinsichtlich der Verschiebung von Elektronendichte in die Bindung am wenigsten zueinander in Konkurrenz.

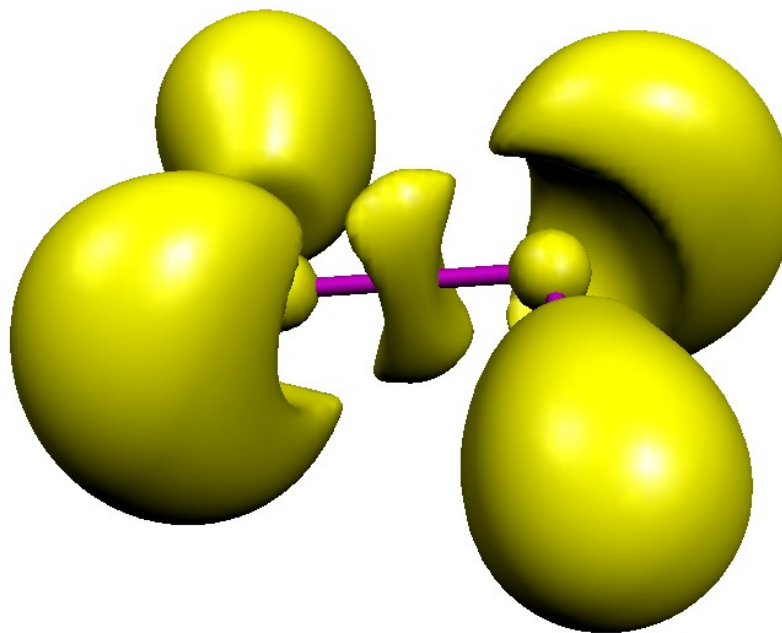


Abb. 72:  $ELF = 0,8$  von  $P_2H_2$

Beim  $P_2H_2$  ist der Bindungslokalisierungsbereich auf der P-P-Verbindungsachse deutlich eingeschnürt. Dies ist typisch für Doppelbindungen. Auch hier erkennt man einen „Zug“ der einsamen Elektronenpaare hin zur Bindung, jedoch nicht so stark ausgeprägt wie dies beim  $P_2H_4$  der Fall ist. Der Befund ist dadurch zu erklären, dass im Bindungsbereich hier schon mehr Elektronendichte vorhanden ist, so dass es nicht mehr zu einer so starken Affinität der einsamen Elektronenpaare zu diesem Bereich kommt.

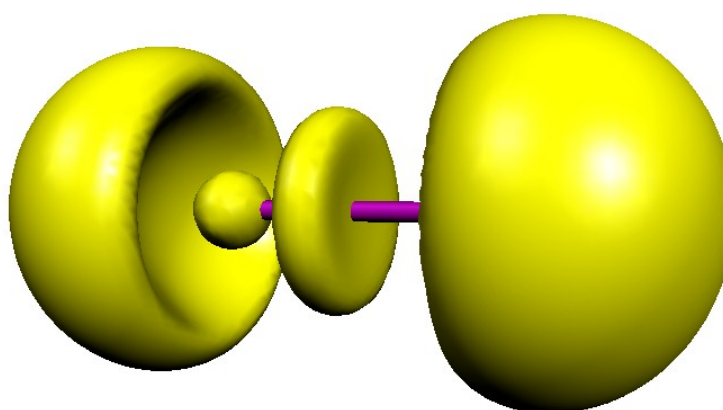
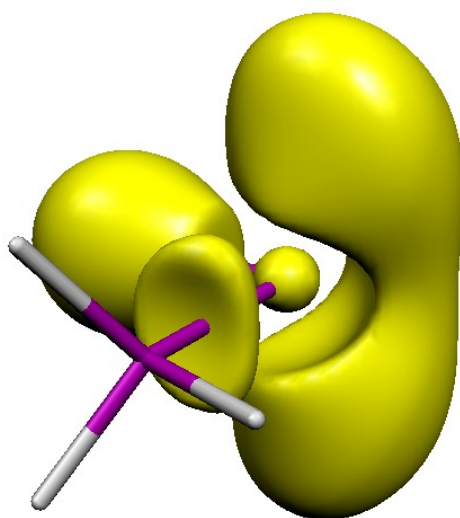


Abb. 73:  $ELF = 0,8$  von  $P_2$

Die ELF von  $P_2$  ähnelt in der Topologie stark der des Acetylens.<sup>[88]</sup> Der Bindungslokalisierungsbereich ist radialsymmetrisch und im Bereich der P-P-Verbindungsachse

eingeschnürt, wenn auch nicht so stark wie dies beim Acetylen der Fall ist, so dass sich hier kein Torus ergibt. Eine Verwachsung der einsamen Elektronenpaare mit dem Bindungsbereich ist hier nicht mehr zu erkennen und auch nicht zu erwarten, da mehr als eine Dreifachbindung nicht erreicht werden kann.

Im Folgenden sollen noch die ELF's von  $\text{H}_3\text{PPH}$  als einfachstem Modell eines Ylids und von  $\text{H}_3\text{PPH}_2^+$  als einem Modell mit einer etwas schwächer polaren Bindung vorgestellt werden.



*Abb. 74: ELF = 0,8 von  $\text{H}_3\text{PPH}$ ; Lokalisierungsbereiche der vorderen H-Atome/P-H-Bindungen ausgeblendet*

Bei der gezeigten Isofläche der ELF von  $\text{H}_3\text{PPH}$  wurden der Übersichtlichkeit wegen die Lokalisierungsbereiche der vorderen H-Bindungen nicht dargestellt. Dadurch wird der Blick auf die Bindung und die einsamen Elektronenpaare ermöglicht. Besonders bemerkenswert ist, dass zwei einsame Elektronenpaare an einem Phosphoratom zu einem einzigen Lokalisierungsbereich verschmelzen. Die Bereiche „Bindung“ und „einsame Elektronenpaare“ sind deutlich getrennt. Der Bindungsbereich ist leicht asymmetrisch.

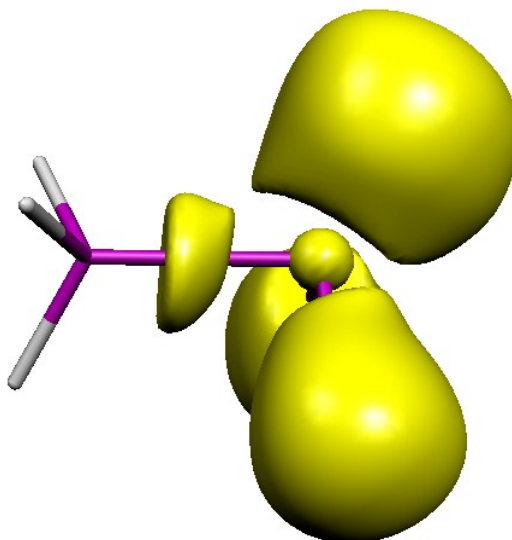


Abb. 75:  $ELF = 0,8$  von  $H_2PPH_3^+$ ; Lokalisierungsbereiche der H-Atome/P-H-Bindungen links ausgeblendet

Das Modell  $H_2PPH_3^+$  ergibt sich formal aus der Protonierung von  $P_2H_4$ . Das noch vorhandene Elektronenpaar ist nicht mit dem Bindungsbereich verschmolzen, jedoch ist auch hier ein „Zug“ des einsamen Elektronenpaares zur Bindung zwischen den P-Atomen erkennbar. Die Topologie dieses Modells ist der des Ethans ähnlicher als dies beim  $P_2H_4$  der Fall ist.

Die Betrachtung der ELF's aller Modellverbindungen zeigt klar, dass sich die Bindungsbereiche für verschiedene Bindungsordnungen deutlich unterscheiden. Es lässt sich, vor allem im Fall von  $P_2H_4$ , ein gewisser Beitrag von einsamen Elektronenpaaren zur Bindung und somit ein gewisser Mehrfachbindungsanteil nicht verleugnen. Bei der Suche nach einem Beispiel für die Standard P-P-Einfachbindung, wird sich allerdings kein besseres Modell als  $P_2H_4$  finden lassen. Ausserdem geht es hier um den Vergleich der ELF-Topologie verschiedener P-P-Bindungen mit solchen, denen man mit chemischer Intuition eine definierte Bindungsordnung zuordnet und dann andere Systeme in Relation zu diesen setzt. In dieser Arbeit sollen den Verbindung  $P_2$ ,  $P_2H_2$ , und  $P_2H_4$  die Bindungsordnungen 3, 2 und 1 zugeordnet werden. Die Bindungsordnung 1,5 soll also bedeuten, dass die Bindungsordnung zwischen der der P-P-Bindung in  $P_2H_4$  und der in  $P_2H_2$  liegt.

Im Folgenden werden die ELF's der verschiedenen Modellverbindungen des Tetraphosphets näher betrachtet.

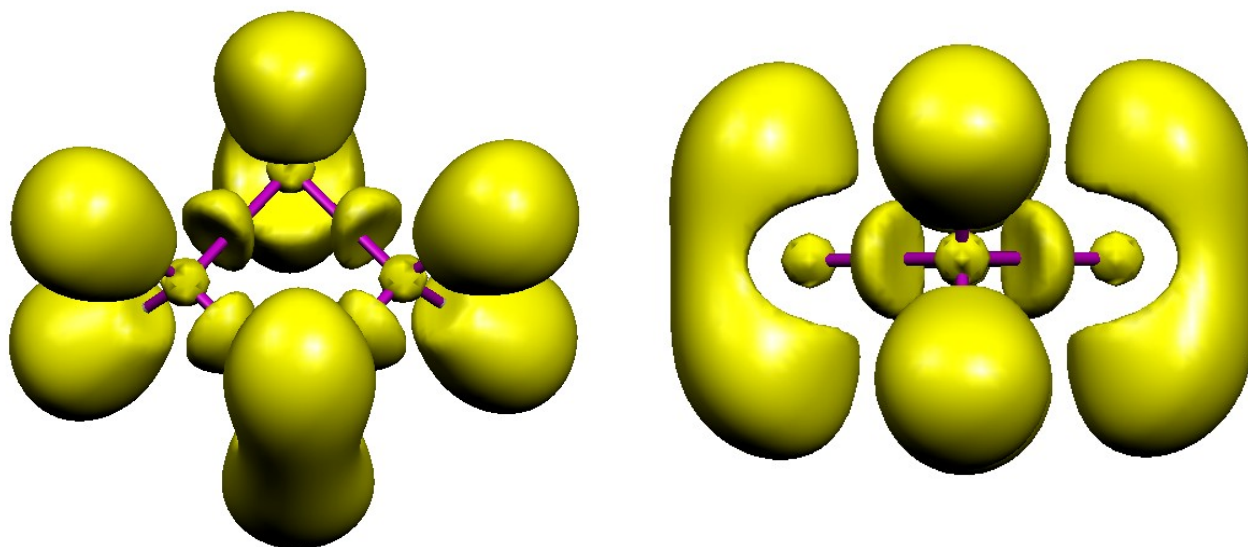


Abb. 76:  $ELF = 0,8$  von  $(H_2PP)_2$  in zwei Ansichten

In den beiden Teilbildern von Abb. 76 ist die ELF von  $(H_2PP)_2$  in zwei verschiedenen Ansichten dargestellt. Die wichtigen Bereiche, einsame Elektronenpaare und Bindungsbereiche, sind gut zu erkennen. Die Isoflächen der einsamen Elektronenpaare ähneln stark denen, die man für das Ylid  $H_3PPH$  erhalten hat. Auch die Isoflächen der Bindungsbereiche sind denen im  $H_3PPH$  äußerst ähnlich. Eine solche Topologie der ELF läßt nicht auf starke  $\pi$ -Bindungsanteile schließen. In den folgenden Abbildungen sind zum Vergleich die ELFs von  $((H_2N)_2PP)_2$  und  $(H_2Si(MeN)_2PP)_2$  dargestellt.



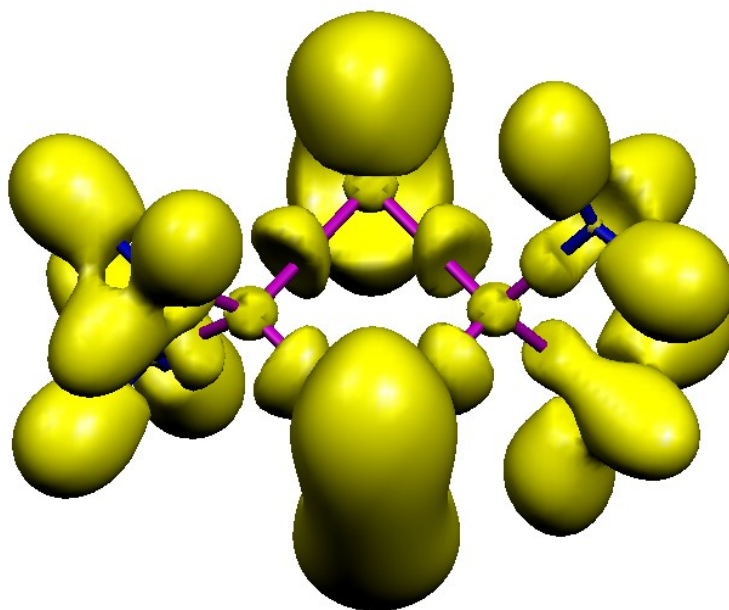


Abb. 77:  $ELF = 0,8$  von  $((H_2N)_2PP)_2$

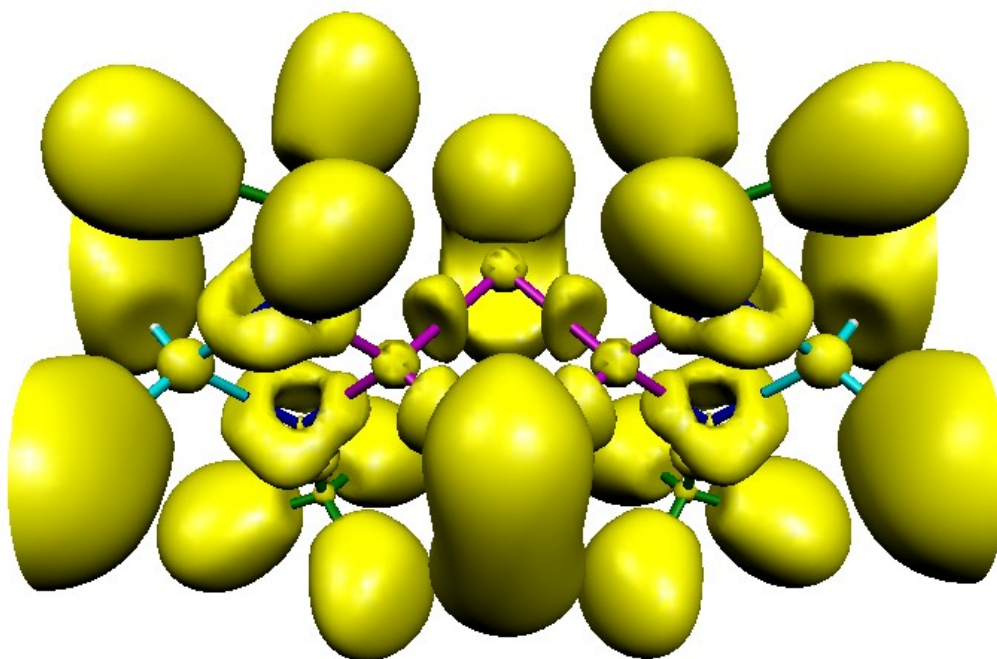


Abb. 78:  $ELF = 0,8$  von  $(H_2Si(MeN)_2PP)_2$

Die beiden Bilder sehen auf den ersten Blick sehr unübersichtlich aus. Es lässt sich aber gut erkennen, dass der Bereich von Interesse sich jeweils nicht deutlich von dem beim  $(H_2PP)_2$  unterscheidet. Das war auch nicht zu erwarten, da auch die Strukturdaten sich nur in den Feinheiten unterscheiden. Eine genauere Untersuchung der Bindungsbereiche zwischen den Phosphoratomen lässt ebenfalls keine deutlichen Unterschiede erkennen.



Einen anderen Zugang bietet folgende Überlegung: Die beiden Extremfälle, reine  $\pi$ -Bindung und rein  $\sigma$ -artig, sind durch exakt ein bzw. zwei einsame Elektronenpaare gekennzeichnet. Zwei einsame Elektronenpaare an einem Atom haben im ELF-Bild die Eigenschaft, bei relativ hohen Werten mit einer Einschnürung zu verschmelzen und sich bei noch höheren Werten in zwei Bereiche zu trennen. Ist nur ein einziges einsames Elektronenpaar vorhanden, so wird mit höheren Werten die Isofläche immer kleiner, bis nur noch das Maximum übrig bleibt. Je  $\pi$ -artiger also die Bindung ist, um so  $\sigma$ -artiger wird der Lokalisierungsbereich der einsamen Elektronenpaare und umgekehrt. Um diesen Gedanklichen Ansatz besser verfolgen zu können, wurde die ELF in sehr kleinen Bereichen, die die einsamen Elektronenpaare enthalten, mit sehr hoher Auflösung berechnet.

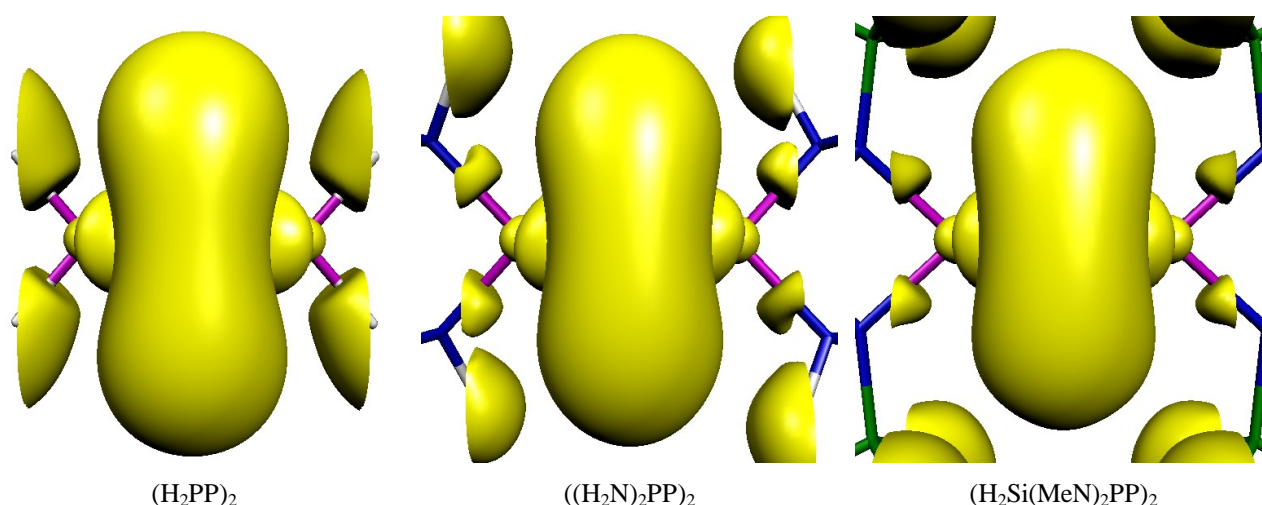


Abb. 79:  $\text{ELF} = 0,8$  im Bereich der einsamen Elektronenpaare

In Abb. 79 ist deutlich zu erkennen, dass der Lokalisierungsbereich der einsamen Elektronenpaare von  $(\text{H}_2\text{Si}(\text{MeN})_2\text{PP})_2$  über  $((\text{H}_2\text{N})_2\text{PP})_2$  bis  $(\text{H}_2\text{PP})_2$  immer stärker eingeschnürt ist, also  $\pi$ -artiger wird und somit in diese Reihe für das geklammerte System am meisten  $\pi$ -Bindungsanteil angenommen werden kann. Erhöht man den Wert der Fläche so wird der Unterschied immer deutlicher. Tut man dies bis sich die beiden Bereiche gerade trennen, so passiert dies bei  $(\text{H}_2\text{PP})_2$  am ehesten und zwar bei 0,929 dann beim  $((\text{H}_2\text{N})_2\text{PP})_2$  bei 0,933 und schließlich bei den geklammerten Systemen bei 0,937.

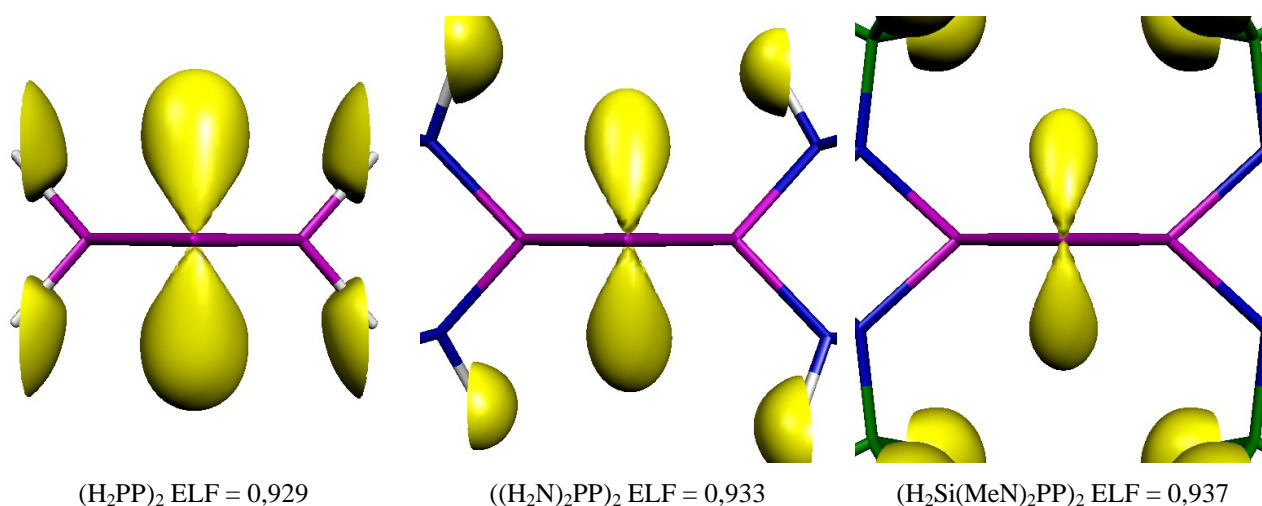


Abb. 80: ELF im Bereich der einsamen Elektronenpaare bei verschiedenen Werten

Diese Befunde der ELF-Betrachtungen zusammen mit den MO-Betrachtungen führen zu dem Schluß, dass die ylidische Form überwiegt, jedoch im geklammerten System mehr  $\pi$ -Bindungsanteile vorhanden sind als in der Stammverbindung  $(\text{H}_2\text{PP})_2$ .

### 3.2.1.4 Bindungsordnungen

Eine Quantifizierung der in den letzten Kapiteln vorgestellten qualitativen Ergebnisse ist durch die Bestimmung der Bindungsordnungen möglich. Dazu werden wiederum die Verhältnisse in den Systemen  $\text{P}_2$ ,  $\text{P}_2\text{H}_2$ , und  $\text{P}_2\text{H}_4$  als Standards für die Bindungsordnungen 3, 2 und 1 angenommen. Die Bindungsordnungsbestimmung soll in der in vorigen Kapiteln erläuterten Weise sowohl über die Bindungslängen, als auch über die Elektronendichten an den bindungskritischen Punkten erfolgen. In der folgenden Tabelle sind die entsprechenden Werte zusammengefasst.

Tabelle 53: Bindungslängen und Elektronendichten an bindungskritischen Punkten der verwendeten Standardverbindungen

Verbindung	Bindungslänge / Å	Dichte am bindungskritischen Punkt / e/bohr <sup>3</sup>	Angenommene Bindungsordnung
$\text{P}_2$	1,8972	0,179044	3
$\text{P}_2\text{H}_2$	2,0416	0,147450	2
$\text{P}_2\text{H}_4$	2,2564	0,106690	1
$\text{H}_3\text{PPH}$	2,1072	0,119253	--
$\text{H}_3\text{PPH}_2^+$	2,2357	0,107184	--

Es muss bemerkt werden, dass es sich bei dem kritischen Punkt von  $P_2$  in diesem Fall nicht um einen bindungskritischen Punkt handelt, sondern um ein Pseudoatom. Dieser Effekt wird auch beim Acetylen beobachtet. Jedoch erhält man bei der Verwendung einer größeren Basis (6-311+G(2df)) an dieser Stelle den zu erwartenden bindungskritischen Punkt. Um einen funktionellen Zusammenhang zwischen der Bindungslänge und der Bindungsordnung herzustellen wird hier wieder der von *Brown*<sup>[71]</sup> vorgeschlagene exponentielle Zusammenhang angewendet. Beim Zusammenhang zwischen Dichte und Bindungsordnung findet man je nach Bindungstyp verschiedene Zusammenhänge. Für den Zusammenhang zwischen der Dichte am bindungskritischen Punkt und der Bindungsordnung soll hier, im Gegensatz zu einem exponentiellen Zusammenhang der in Kapitel 3.1.2.1.2 für C-C-Bindungen angenommen wurde, ein Polynom zweiten Grades angewendet werden, da ein exponentieller Zusammenhang im Falle der P-P-Bindungen eine nur sehr schlechte Anpassung erlaubt. Die folgenden Darstellungen sollen dies verdeutlichen.

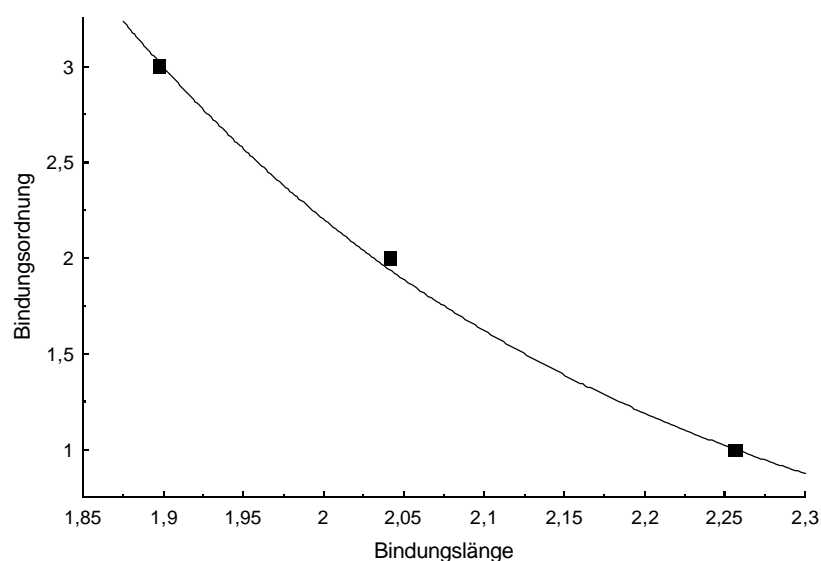


Abb. 81: Zusammenhang zwischen Bindungslänge und Bindungsordnung für P-P-Bindungen

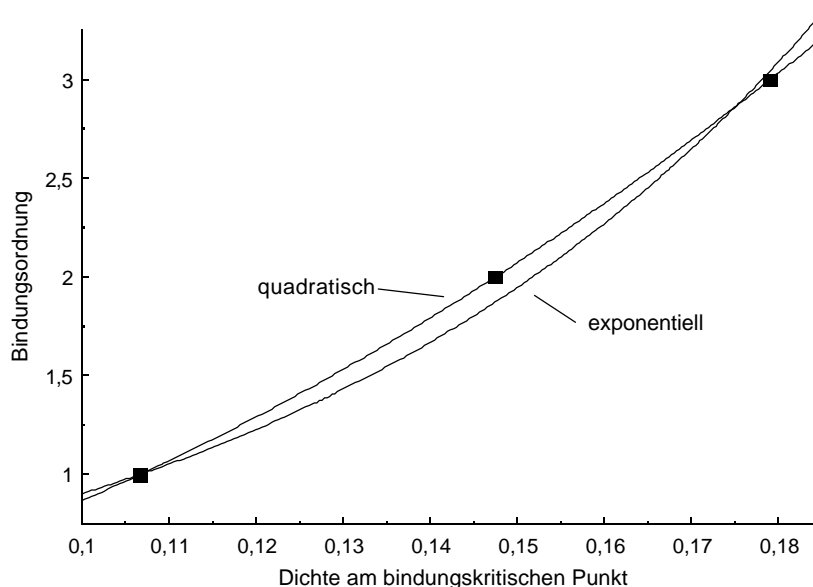


Abb. 82: Zusammenhang zwischen Elektronendichte am bindungskritischen Punkt und Bindungsordnung für P-P-Bindungen

In Abb. 82 kann man gut erkennen, dass ein exponentieller Fit im Bereich zwischen BO 1 bis 3 eine sehr schlechte Anpassung darstellt. Es sei nochmals verdeutlicht, dass der gewählte Zusammenhang für eine Extrapolation nicht geeignet ist.

Folgende Zusammenhänge zwischen Bindungsordnung und Bindungslänge bzw. Dichte am bindungskritischen Punkt wurden gefunden:

$$BO(r) = e^{\frac{2,2564-r}{0,32463}}$$

und

$$BO(\rho) = 98,378\rho^2 - 0,46811\rho - 0,06986$$

In der folgenden Tabelle sind Bindungsordnungen für die Standardverbindungen zusammengefasst, die mit diesen Beziehungen berechnet wurden.

Tabelle 54: Berechnete P-P-Bindungsordnungen der Standardverbindungen

Verbindung	BO(r)	BO( $\rho$ )
P <sub>2</sub>	3,02	3
P <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	1,94	2
P <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	1	1
H <sub>3</sub> PPH	1,58	1,27
H <sub>3</sub> PPH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	1,07	1,01

Es fällt auf, dass die gefundenen Bindungsordnungen sich beim Ylid deutlich unterscheiden. Offensichtlich ist es notwendig, verschiedene Zugänge zur Ermittlung der Bindungsordnung zu wählen. Die über die Bindungslänge gefundene Bindungsordnung ist deutlich größer, als die über die Elektronendichte gefundene, was man durch die ylidische Struktur und die daraus resultierende Coulomb-Anziehung der beiden P-Atome erklären könnte.

Im Folgenden werden die berechneten Bindungsordnungen der vorgestellten Modellverbindungen des Tetraphosphets vorgestellt und anschließend sowohl miteinander, als auch mit den oben vorgestellten Ergebnissen verglichen.

Tabelle 55: Berechnete P-P-Bindungsordnungen in den untersuchten Modellverbindungen des Tetraphosphets

Verbindung	r / Å	BO(r)	$\rho$ / e/bohr <sup>3</sup>	BO( $\rho$ )
(H <sub>2</sub> PP) <sub>2</sub>	2,1850	1,25	0,11386135	1,15
((H <sub>2</sub> N) <sub>2</sub> PP) <sub>2</sub>	2,1689	1,31	0,12165728	1,33
(H <sub>2</sub> Si(HN) <sub>2</sub> PP) <sub>2</sub>	2,1623	1,37	0,12263325	1,35
(H <sub>2</sub> Si(MeN) <sub>2</sub> PP) <sub>2</sub>	2,1652	1,32	0,12193667	1,34

Zunächst ist zu bemerken, dass kein klarer Trend beim Vergleich von BO(r) und BO( $\rho$ ) zu erkennen ist. Beispielsweise, ist für (H<sub>2</sub>Si(HN)<sub>2</sub>PP)<sub>2</sub> BO(r) größer als BO( $\rho$ ) und für (H<sub>2</sub>Si(MeN)<sub>2</sub>PP)<sub>2</sub> BO(r) kleiner als BO( $\rho$ ). Am stärksten unterscheiden sich diese Werte beim (H<sub>2</sub>PP)<sub>2</sub>, ähnlich wie bei dem oben vorgestellten Ylid. Hier scheint also ebenfalls eine ylidische Struktur und somit eine Coulomb-Anziehung der P-Atome mit für die Bindungslängenverkürzung gegenüber einer typischen Einfachbindung verantwortlich zu sein. Die über die Bindungslängen gefundenen Bindungsordnungen sind in den berechneten Tetraphospheten alle kleiner als im Vergleichs-Ylid. Die über die Elektronendichte gefundenen Bindungsordnungen sind für die Aminosubstituierten

Tetraphosphete alle größer als die im Ylid und unterscheiden sich beim Vergleich miteinander nur wenig.

Der Versuch diese Ergebnisse mit einfachen Valenzstrichformeln zu beschreiben gelingt nur unter Verwendung gewichteter mesomerer Grenzformeln.

Für  $(\text{H}_2\text{PP})_2$  erhält man über die Elektronendichte eine Bindungsordnung von 1,15 und für  $(\text{H}_2\text{Si}(\text{HN})_2\text{PP})_2$  eine Bindungsordnung von 1,35. Dies entspricht dem qualitativen Ergebnis der MO- und ELF-Betrachtung, dass beim spirocyclischen System nennenswerte  $\pi$ -Bindungsanteile vorhanden sind. Einer Formulierung mit zwei delokalisierten  $\pi$ -Bindungen soll eine P-P-Bindungsordnung von 1,5 zugeordnet werden. Gemessen an dem Zahlenwert 1,35 ist dieser Formulierung demnach ein Anteil von 70% und der rein ylidischen Formulierung ein Anteil von 30% zuzuweisen.

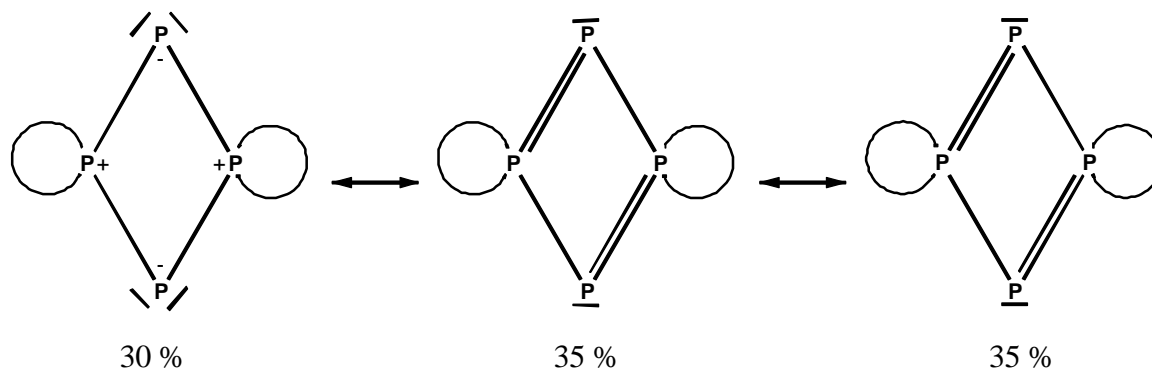


Abb. 83: Versuch der Beschreibung der Bindungsverhältnisse im zentralen  $\text{P}_4$ -Ring von  $(\text{H}_2\text{Si}(\text{HN})_2\text{PP})_2$  durch gewichtete mesomere Grenzformeln

Die Analyse der Bindungsordnungen führt zu dem Ergebnis, dass die im Vergleich zu üblichen P-P-Einfachbindungen kürzere P-P-Bindung in Tetraphospheten auf kovalente Mehrfachbindungsanteile zurückzuführen ist. Die Betrachtung des Ylids  $\text{H}_3\text{PPH}$  hat gezeigt, dass es sinnvoll ist, Bindungsordnungen nicht ausschließlich aus Bindungslängen abzuleiten. Der Vergleich der berechneten Bindungsordnungen mit der Topologie der ELF scheint auf den ersten Blick etwas im Widerspruch zu stehen, da man bei der Betrachtung der ELF einer ylidischen Beschreibung den Vorrang geben würde. Die Trends sind jedoch bei beiden Zugängen die gleichen. Ausserdem zeigte die Betrachtung der ELF, dass diese sich nur in Feinheiten ändert. Ein  $\text{P}_2\text{H}_2$  mit einem festen P-P-Abstand 2,24 Å (nahe Einfachbindungslänge) führt zu einer Bindungsordnung von  $\text{BO}(\text{p}) = 1,00$ . Die ELF unterscheidet sich jedoch nicht prinzipiell von der des  $\text{P}_2\text{H}_2$  mit einem P-P-Abstand von 2,04 Å.

Eine Möglichkeit die Natur der elektronischen Umgebung eines Atomkerns zu untersuchen und somit auf Bindungsverhältnisse zu schließen bietet die NMR-Spektroskopie (vgl. Kap. 1.2.1). Im folgenden Kapitel werden Ergebnisse zu NMR-Rechnungen vorgestellt.

### 3.2.1.5 NMR-Rechnungen zum Tetraphosphet

Bei NMR-Rechnungen hat sich gezeigt, dass es wichtig ist, flexible Basissätze mit Polarisationsfunktionen mittlerer Größe zu verwenden um verlässliche Ergebnisse zu erzielen.<sup>[90, 91]</sup>

In dieser Arbeit wurden sämtliche Systeme auf B3LYP/6-311+G(d)-Niveau optimiert und zunächst verschiedene Basissätze für die NMR-Rechnungen (GIAO<sup>[92, 93]</sup>) getestet. Dazu wurden berechnete absolute Abschirmungen mit experimentellen Daten verglichen.

Die Moleküle PH<sub>3</sub>, PF<sub>3</sub>, PCl<sub>3</sub>, PMe<sub>3</sub> und P<sub>4</sub> dienen als Testset. Zu diesen Molekülen existieren Gasphasenmessungen mit Extrapolationen ins Vakuum.<sup>[94]</sup> In der folgenden Tabelle sind die Werte der 6-311G-Basissätze zusammengefasst.

*Tabelle 56: Berechnete absolute Abschirmungen mit 6-311G-Basissätzen in ppm*

	6-311+G(d)	6-311++G(2d,p)	6-311++G(2df,2p)	Experimentell <sup>[94]</sup>
PH <sub>3</sub>	557,1	559,0	558,2	594,5
PF <sub>3</sub>	146,9	148,5	152,9	222,69
PCl <sub>3</sub>	-33,1	-31,6	-30,4	111,29
PMe <sub>3</sub>	356,4	345,5	343,2	391,71
P <sub>4</sub>	837,9	838,0	836,7	879,9

An diesen Werten ist deutlich zu erkennen, dass mit dieser Basissatzfamilie keine guten NMR-Ergebnisse erzielt werden. Aus diesem Grund wurden die 6-31G-Basissätze getestet, die zu deutlich besseren Ergebnissen führten. Außerdem wurden die Spezies PH<sub>4</sub><sup>+</sup>, PF<sub>5</sub> und PN mit in die Tests einbezogen.

Tabelle 57: Berechnete absolute Abschirmungen mit 6-31G-Basissätzen in ppm

	6-31++G(d,p)	6-31++G(2d,2p)	Experimentell <sup>[94]</sup>
PH <sub>3</sub>	595,4	594,1	594,5
PF <sub>3</sub>	242,7	222,9	222,7
PCl <sub>3</sub>	57,8	71,2	111,29
PMe <sub>3</sub>	421,2	403,2	391,71
P <sub>4</sub>	841,9	868,4	879,9
PH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	480,1	462,8	433,7
PF <sub>5</sub>	413,0	381,8	408,6
PN	55,2	61,0	53,0

Mit beiden 6-31G-Basissätzen gibt es sehr gute Übereinstimmungen bei einigen Verbindungen aber auch starke Abweichungen. Die Summe der Abweichungen ist bei 6-31++G(2d,2p) kleiner als bei 6-31++G(d,p) (127,58 zu 194,88). Im Folgenden soll der 6-31++G(2d,2p) Basissatz zur Berechnung der chemischen Verschiebungen dienen.

Chemische Verschiebungen werden immer relativ zu einer Vergleichssubstanz angegeben. Bei <sup>31</sup>P-NMR-Spektren handelt es sich dabei um eine 85 %ige wässrige Phosphorsäurelösung, wobei sich die absolute Abschirmung des Phosphorkerns aber nicht mit den oben benutzten Methoden berechnen lässt. Zu diesem Zweck wird in dieser Arbeit PH<sub>3</sub> als Standard verwendet und die erhaltenen Werte werden um den experimentellen Wert von PH<sub>3</sub> (238 ppm<sup>[95]</sup>) verschoben. Folgende Gleichung soll dies verdeutlichen (vgl. Lit. [90]).

$$\delta(X) = \sigma(\text{PH}_3) - \sigma(X) + \delta_{\text{exp}}(\text{PH}_3)$$

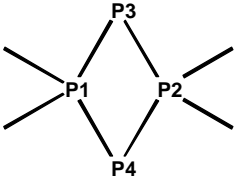
$\delta$  relative Abschirmung

$\sigma$  absolute Abschirmung

In der folgenden Tabelle sind die berechneten absoluten Abschirmungen und die chemischen Verschiebungen der untersuchten Tetraphosphete zusammengefasst.



Tabelle 58: Berechnete absolute Abschirmungen und chemische Verschiebungen der untersuchten Tetraphosphete in ppm

	$\sigma(\text{P1/P2})$	$\sigma(\text{P3/P4})$	$\delta(\text{P1/P2})$	$\delta(\text{P3/P4})$
$(\text{H}_2\text{PP})_2$	415,7	429,5	-59,6	-73,4
$((\text{H}_2\text{N})_2\text{PP})_2$	290,1	286,9	66,0	69,2
$(\text{H}_2\text{Si}(\text{HN})_2\text{PP})_2$	246,1	209,7	110,0	146,4
$(\text{H}_2\text{Si}(\text{MeN})_2\text{PP})_2$	244,1	289,1	112,0	67,0
$(\text{Me}_2\text{Si}(\text{tBuN})_2\text{PP})_2$ exp. <sup>[24]</sup>			102,4	62,6

Die berechneten chemischen Verschiebungen des Modells  $(\text{H}_2\text{Si}(\text{MeN})_2\text{PP})_2$  stimmen sehr gut mit den experimentellen Werten überein.

Eine Möglichkeit zur Bestimmung des aromatischen bzw. antiaromatischen Charakters einer Substanz bietet die Berechnung der kernunabhängigen chemischen Verschiebungen (NICS, *nuclear independent chemical shift*<sup>[96]</sup>). Negative NICS-Werte zeigen aromatischen und positive NICS-Werte zeigen antiaromatischen Charakter an. Typische Werte sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst.

Tabelle 59: Typische NICS-Werte einiger ausgewählter Verbindungen<sup>[96]</sup>

Verbindung	Punktgruppe	NICS / ppm
Cyclopentadien	$\text{C}_{2v}$	-3,2
Cyclopentadienyl-Anion	$\text{D}_{5h}$	-14,3
Benzol	$\text{D}_{6h}$	-9,7
Tropylium-Ion	$\text{D}_{7h}$	-7,6
Cyclooctatetraenyl-Dikation	$\text{D}_{8h}$	-6,4
Cyclooctatetraenyl-Dianion	$\text{D}_{8h}$	-13,9
Cyclobutadien	$\text{D}_{2h}$	27,6
Cyclooctatetraen	$\text{D}_{4h}$	30,1

Wie man aus dieser Tabelle entnehmen kann führen die antiaromatischen Systeme Cyclobutadien und Cyclooctatetraen (in erzwungener  $\text{D}_{4h}$ -Symmetrie) zu stark positiven NICS-Werten. Die anionischen Systeme zeigen höhere NICS-Werte als die neutralen und kationischen. Sehr

interessant ist, dass auch Cyclopentadien einen NICS-Wert von  $-3,2$  ppm aufzeigt. Hier sollte also leicht eine Delokalisierung der  $\pi$ -Elektronen über die Methylengruppe hinweg stattfinden. In der folgenden Tabelle sind die berechneten NICS-Werte der verschiedenen untersuchten Tetraphosphete zusammengefasst.

*Tabelle 60: NICS-Werte der untersuchten Tetraphosphete in ppm*

$(\text{H}_2\text{PP})_2$	$((\text{H}_2\text{N})_2\text{PP})_2$	$(\text{H}_2\text{Si}(\text{HN})_2\text{PP})_2$	$(\text{H}_2\text{Si}(\text{MeN})_2\text{PP})_2$
-1,2701	-6,3577	-3,0084	-4,0260

Allen diesen Werten ist gemeinsam, dass sie negativ sind. Dies bedeutet, dass alle Systeme keinen antiaromatischen Charakter aufweisen. Beim  $(\text{H}_2\text{PP})_2$  erhält man den höchsten NICS-Wert, was sich gut mit den in den letzten Kapiteln vorgestellten Ergebnissen in Einklang bringen lässt. Interessant ist, dass man für  $((\text{H}_2\text{N})_2\text{PP})_2$  den Wert mit dem höchsten Betrag erhält. Dies scheint etwas im Widerspruch zu den gefundenen Bindungsordnungen und ELF-Betrachtungen zu stehen. Jedoch kann dieser Wert als Indiz dafür angesehen werden, dass die  $\pi$ -Elektronendichte in diesem System zwar zu kleineren aber ähnlichen Bindungsordnungen führt als in  $(\text{H}_2\text{Si}(\text{HN})_2\text{PP})_2$  und  $(\text{H}_2\text{Si}(\text{MeN})_2\text{PP})_2$ , jedoch möglicherweise stärker über den gesamten Ring delokalisiert ist.

### 3.2.2 Cyclodiphosphazen als leichteres Homologes des

#### $1\lambda^5,3\lambda^5$ -Tetraphosphets

Die in diesem Kapitel untersuchten Cyclodiphosphazene ergeben sich durch Substitution der  $\lambda^3$ -P-Atome der  $1\lambda^5,3\lambda^5$ -Tetraphosphete durch N-Atome. Bevor die Ergebnisse der Berechnungen vorgestellt werden sollen kurz publizierte Beschreibungen der Bindungsverhältnisse beschrieben werden. In einer Arbeit wird die P-N-Bindung als starke Einfachbindung angesehen.<sup>[97]</sup> Der Vierring wird dabei im Sinne von  $(\text{R}_2\text{P}^+\text{N}^-)_2$  beschrieben, einsame Elektronenpaare sollen durch Rückbindung in d-Orbitale des Phosphors stabilisiert sein. Eine solche Beteiligung von d-Orbitalen ist jedoch zu der Beschreibung von Bindungsverhältnissen zwischen Hauptgruppenelementen nicht zwingend notwendig.<sup>[98]</sup> Eine andere Beschreibung<sup>[87]</sup> scheint plausibler und mit der chemischen Intuition vereinbarer: Die Bindungsverhältnisse ähneln stark denen, die in dieser Arbeit für das Tetraphosphet gefunden wurden und werden als ylidisch beschrieben. Die negative Ladung ist in den  $\pi^+$ - und  $\pi^-$ -Orbitalen konzentriert, die ein nicht delokalisiertes  $\pi$ -System bilden.

### 3.2.2.1 Strukturen der untersuchten Systeme

Zum Vergleich mit dem Tetraphosphet sollen hier die Stammverbindung Cyclodiphosphazen  $(\text{H}_2\text{PN})_2$ , das vierfach aminosubstituierte Derivat  $((\text{H}_2\text{N})_2\text{PN})_2$  und das dispirocyclische System  $(\text{H}_2\text{Si}(\text{HN})_2\text{PN})_2$  dienen. In der folgenden Tabelle sind die wichtigsten Strukturparameter dieser Systeme zusammengefasst. Sämtliche Geometrien wurden durch Frequenzrechnungen als Minima auf der B3LYP/6-311+G(d)-Potenzialhyperfläche bestätigt.

*Tabelle 61: Strukturdaten der berechneten Cyclodiphosphazene im Vergleich mit experimentell bestimmten Werten in Å und °*

	P-N <sub>(endo)</sub>	P-N-P	N-P-N <sub>(endo)</sub>	P-N <sub>(exo)</sub>	N-P-N <sub>(exo)</sub>	Punktgruppe
$(\text{H}_2\text{PN})_2$	1,662	83,7	96,3	--	--	D <sub>2h</sub>
$((\text{H}_2\text{N})_2\text{PN})_2$	1,661	84,8	95,2	1,671	98,4	D <sub>2</sub>
$(\text{H}_2\text{Si}(\text{HN})_2\text{PN})_2$	1,659	84,6	95,4	1,694	86,3	D <sub>2</sub>
$((i\text{Pr}_2\text{N})_2\text{PN})_2$ exp. <sup>[99]</sup>	1,651(8)	85,0(5)	95,0(6)	1,645(8)	105,2(5)	C <sub>2</sub>
	1,648(8)			1,644(9)		

Die berechneten Bindungslängen im  $(\text{PN})_2$ -Ring sowie die Winkel stimmen sehr gut mit den experimentellen Daten überein. Die endocyclischen P-N-Bindungslängen sind bei den experimentell gefundenen Werten kürzer als die im Ring. Der exocyclische N-P-N-Winkel ist bei dem berechneten ungespannten System kleiner als der im Experiment gefundene, was sich durch die sterisch anspruchsvollen Isopropylgruppen ergeben dürfte. Der um ca. 12 ° kleinere exocyclische N-P-N-Winkel in  $(\text{H}_2\text{Si}(\text{HN})_2\text{PN})_2$  im Vergleich zu  $((\text{H}_2\text{N})_2\text{PN})_2$ , scheint bei den Cyclodiphosphazenen eine um ca. 2 pm längere exocyclische P-N-Bindung im verklammerten System, im Vergleich zum ungeklammerten zur Folge zu haben. Der gleiche Zusammenhang wurde auch schon für die berechneten Tetraphosphete gefunden (vgl. Tabelle 51).

Auch in diesem Kapitel sollen einige Standards als Vergleichssysteme dienen. Dabei handelt es sich um PN, HPNH,  $\text{H}_2\text{PNH}_2$  und  $\text{HNPH}_3$  und  $\text{H}_2\text{NPH}_3^+$ . Die gefundenen Konformationen dieser Standardverbindungen, wurden durch Frequenzrechnungen als Minimumgeometrien bestätigt und sind in Abb. 86ff gemeinsam mit den Elektronenlokalisierungsfunktionen gezeigt.

Tabelle 62: Berechnete P-N-Bindungslängen in einigen Standardverbindungen  
(B3LYP/6-311+G(d))

	H <sub>2</sub> PNH <sub>2</sub>	HPNH	PN	HNPH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> NPH <sub>3</sub> <sup>+</sup>
r (P-N) / Å	1,7202	1,5869	1,4888	1,5674	1,6323

Sämtliche P-N-Bindungen der berechneten Cyclodiphosphazene sind kürzer als die Bindung im H<sub>2</sub>PNH<sub>2</sub>. Jedoch sind die P-N-Bindungen im Ring kürzer als die exocyclischen. Die exocyclischen Bindungen sind möglicherweise eher mit der P-N-Bindung in H<sub>2</sub>NPH<sub>3</sub><sup>+</sup> zu vergleichen. Im Vergleich zu dieser sind sie länger, jedoch nicht so lang wie bei den vergleichbaren Tetraphospheten. In HNPH<sub>3</sub> ist die P-N-Bindung kürzer als in HPNH, was einerseits durch die Coulomb-Anziehung der Atome bei einer ylidischen Struktur und andererseits durch erhebliche Mehrfachbindungsanteile bedingt sein dürfte. Wie bei der Diskussion der Tetraphosphete wird auch hier wieder deutlich, dass es nicht einfach ist, sinnvolle Vergleichssysteme zu benennen und über Bindungslängenvergleiche zu den richtigen Schlüssen zu kommen.

### 3.2.2.2 Molekülorbitalbetrachtungen

Zum Vergleich seien hier nur die mit den wichtigen Molekülorbitalen des (H<sub>2</sub>PP)<sub>2</sub> vergleichbaren Molekülorbitale des (H<sub>2</sub>PN)<sub>2</sub> vorgestellt. In den folgenden Abbildungen sind diese bei gleichen Isowerten wie beim Tetraphosphet dargestellt.

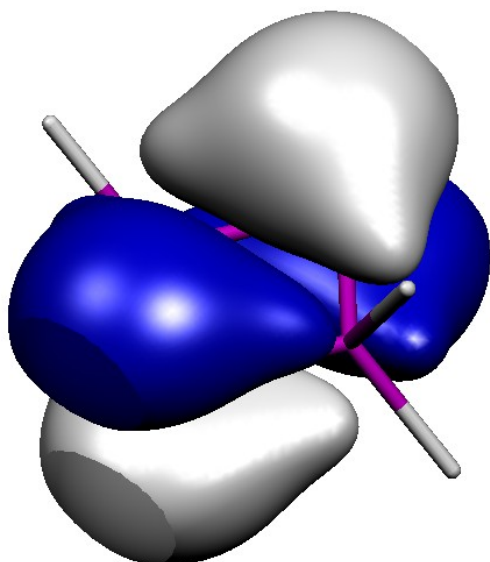


Abb. 84:  $\pi^-$ -MO in (H<sub>2</sub>PN)<sub>2</sub>

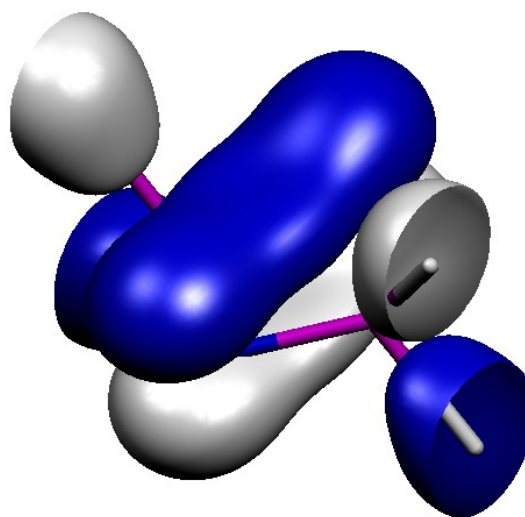


Abb. 85:  $\pi^+$ -MO in (H<sub>2</sub>PN)<sub>2</sub>

Es ist deutlich zu erkennen, dass beim  $\pi^-$ -MO die Ausbeulungen deutlich stärker ausgeprägt sind als dies beim (H<sub>2</sub>PP)<sub>2</sub> der Fall ist. Beim  $\pi^+$ -MO ist eine deutlich stärkere Verwachsung zu erkennen als bei dem entsprechenden MO im (H<sub>2</sub>PP)<sub>2</sub>. Nach dieser qualitativen Betrachtung könnte man in den

Cyclodiphosphazenen größere  $\pi$ -Bindungsanteile vermuten als bei den berechneten Tetraphospheten, obwohl solche Vergleiche schwierig sind, da man sehr unterschiedliche Systeme vergleicht. Schon der deutlich geringere Abstand zwischen den Phosphor- und Stickstoffatomen kann zu den oben gezeigten Bildern führen. Der Vergleich der  $\pi$ -MOs der verschiedenen Cyclodiphosphazene zeigt die gleichen Trends auf, wie sie bei den Tetraphospheten beobachtet wurden.

### 3.2.2.3 Elektronenlokalisierungsfunktion

In diesem Kapitel sollen zunächst wieder die ELF's der verschiedenen Standardverbindungen vorgestellt werden.

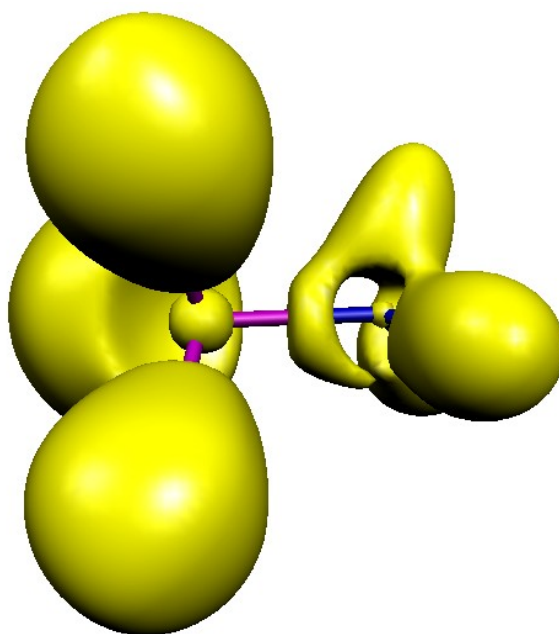


Abb. 86:  $ELF = 0,8$  von  $H_2PNH_2$

Man erkennt in Abb. 86 links hinten das einsame Elektronenpaar am Phosphor. Das einsame Elektronenpaar am Stickstoff ist, wie später noch öfter zu sehen sein wird, etwas mit dem Bindungslokalisierungsbereich verwachsen (stärker als beim  $P_2H_4$ ) und zeigt auch etwas p-Charakter, da auf der gegenüberliegenden Seite der Bindungslokalisierungsbereich ebenfalls etwas verzogen ist. Der Bindungslokalisierungsbereich kann problemlos als  $\sigma$ -artig bezeichnet werden, und obwohl leichte  $\pi$ -Bindungsanteile nicht zu verleugnen sind soll jedoch das gleiche gelten wie für die P-P-Bindungen (vgl. S. 114). Der Bindungslokalisierungsbereich besitzt keine Einschnürung auf der Kern-Kern-Verbindungsachse.

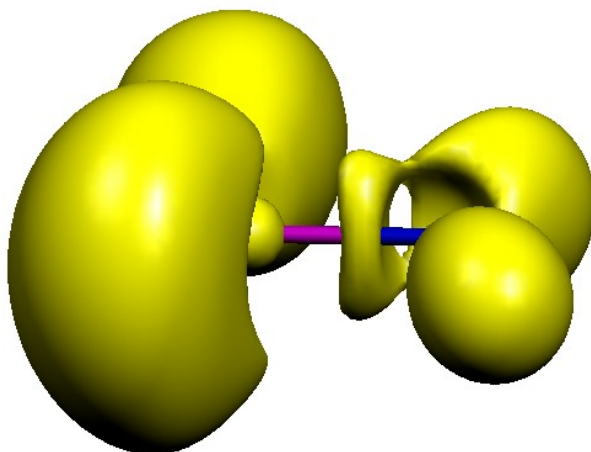


Abb. 87:  $ELF = 0,8$  von HPNH

In Abb. 87 erkennt man links im Vordergrund das einsame Elektronenpaar am Phosphor und rechts im Hintergrund das einsame Elektronenpaar am Stickstoff. Der Bindungsbereich ist auf der Kern-Kern-Verbindungsline eingeschnürt und leicht mit dem einsamen Elektronenpaar am Stickstoff verwachsen. Man kann diese Topologie der ELF problemlos einer P-N-Doppelbindung zuordnen.

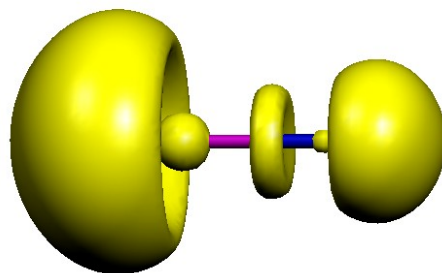


Abb. 88:  $ELF = 0,8$  von PN

In Abb. 88 ist links das einsame Elektronenpaar am Phosphor und rechts das am Stickstoff zu erkennen. Diese Topologie der ELF ist typisch für eine Dreifachbindung.<sup>[37]</sup>

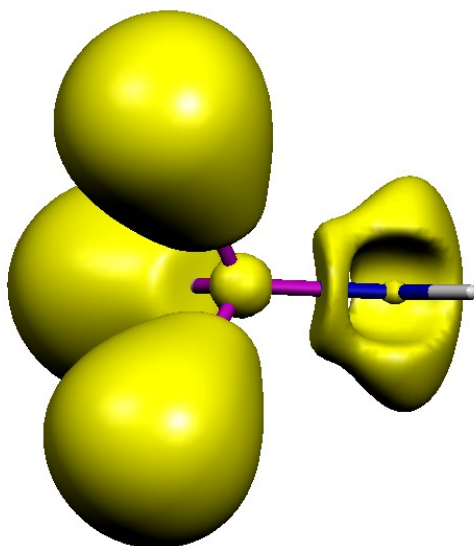


Abb. 89:  $ELF = 0,8$  von  $H_3PNH$ ; Lokalisierungsbereich im Bereich N-H ausgeblendet

Die Topologie der ELF in Abb. 89 sieht im Bereich der Bindung und der einsamen Elektronenpaare der von  $HPNH$  äußerst ähnlich. Dies entspricht den Erwartungen für eine Formulierung als  $H_3P=NH$ . Genauer betrachtet ist der Lokalisierungsbereich des einsamen Elektronenpaares jedoch etwas länglicher als im  $HPNH$ , was für einen kleinen Anteil einer Formulierung mit zwei einsamen Elektronenpaaren am Stickstoff (vgl. Abb. 91) spricht. Hier ist also auch etwas ylidischer Charakter vorhanden.

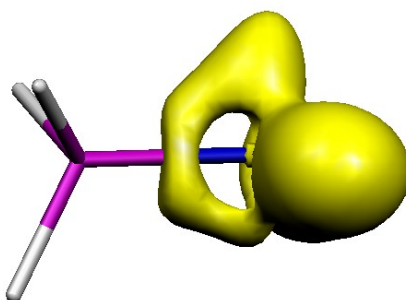


Abb. 90:  $ELF = 0,8$  von  $H_3PNH_2^+$ ; Lokalisierungsbereiche an der Phosphonio-Gruppe ausgeblendet

Die Topologie der ELF von  $H_3PNH_2^+$  (Abb. 90) ist der des  $H_2PNH_2$  sehr ähnlich. Der Bereich des einsamen Elektronenpaares am Stickstoff ist p-artiger als beim  $H_2PNH_2$  und stärker mit dem Bindungslokalisierungsbereich verwachsen. Die Einschnürung im Bindungsbereich deutet starke  $\pi$ -Bindungsanteile an. In der folgenden Abbildung ist die ELF von  $NH_2^-$  gezeigt um zu verdeutlichen,



welche Topologie der ELF für eine Spezies mit zwei einsamen Elektronenpaaren an einem Stickstoffatom zu erwarten ist.

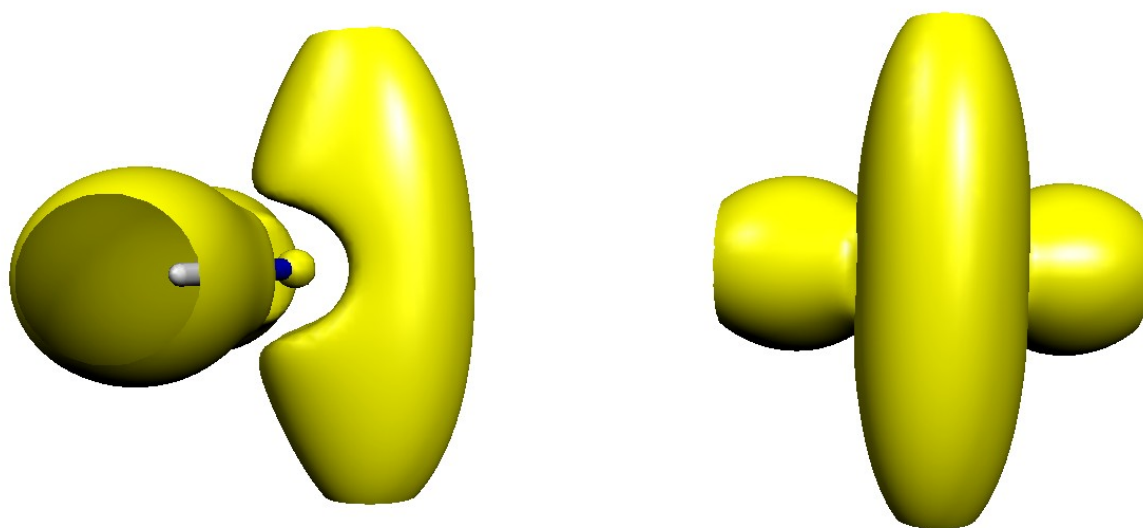


Abb. 91:  $ELF = 0,8$  von  $NH_2^-$  in zwei Ansichten

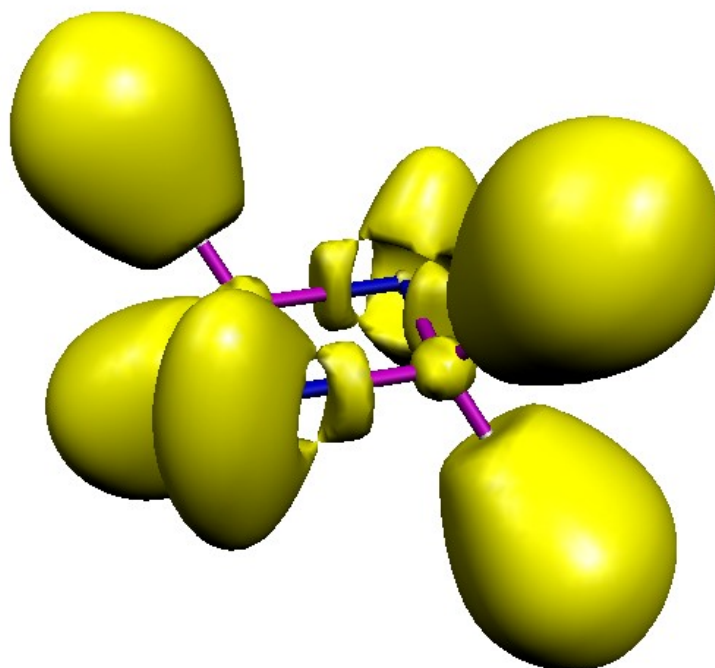


Abb. 92:  $ELF = 0,8$  von  $(H_2PN)_2$

In Abb. 92 ist die ELF des Cyclodiphosphazens  $(H_2PN)_2$  dargestellt. Der Bereich der einsamen Elektronenpaare entspricht in guter Näherung dem in  $H_3PNH$ , d. h. eher einem einzelnen einsamen Elektronenpaar, ist jedoch wie beim  $H_3PNH$  etwas länglicher als im  $HPNH$ . Die Bindungsbereiche sind geringfügig mit den Bereichen der einsamen Elektronenpaare verwachsen, zeigen aber nur sehr



leichte Einschnürungen. Dies ist dadurch zu verstehen, dass es sich hierbei maximal um 1,5-fache Bindungen und nicht wie im  $\text{H}_3\text{PNH}$  fast um eine Doppelbindung handelt.

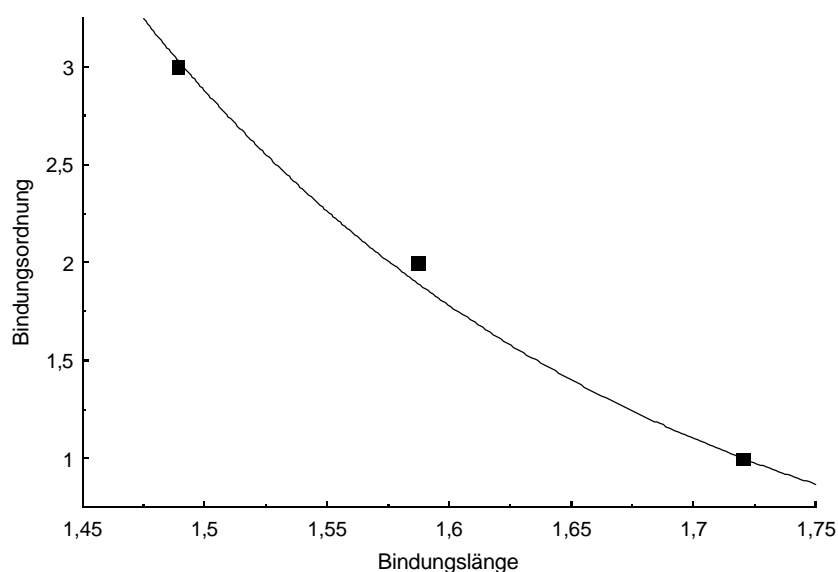
Im Ergebnis legen die Betrachtungen der ELF nahe, die Bindungsverhältnisse in den Cyclodiphosphazenen als nur sehr schwach ylidisch aufzufassen.

### 3.2.2.4 Bindungsordnungen

Zur Quantifizierung sollen auch hier wieder Berechnungen der Bindungsordnungen dienen, wobei die gleiche Vorgehensweise wie in Kapitel 3.2.1.4 angewendet wurde.

*Tabelle 63: Bindungslängen und Elektronendichten an bindungskritischen Punkten der verwendeten Standardverbindungen*

Verbindung	Bindungslänge / Å	Dichte am bindungskritischen Punkt / $\text{e}/\text{bohr}^3$	Angenommene Bindungsordnung
PN	1,4888	0,239342	3
HPNH	1,5869	0,201561	2
$\text{H}_2\text{PNH}_2$	1,7202	0,157437	1
$\text{H}_3\text{PNH}$	1,5674	0,210459	--
$\text{H}_3\text{PNH}_2^+$	1,6323	0,188756	--



*Abb. 93: Zusammenhang zwischen Bindungslänge und Bindungsordnung für P-N-Bindungen*

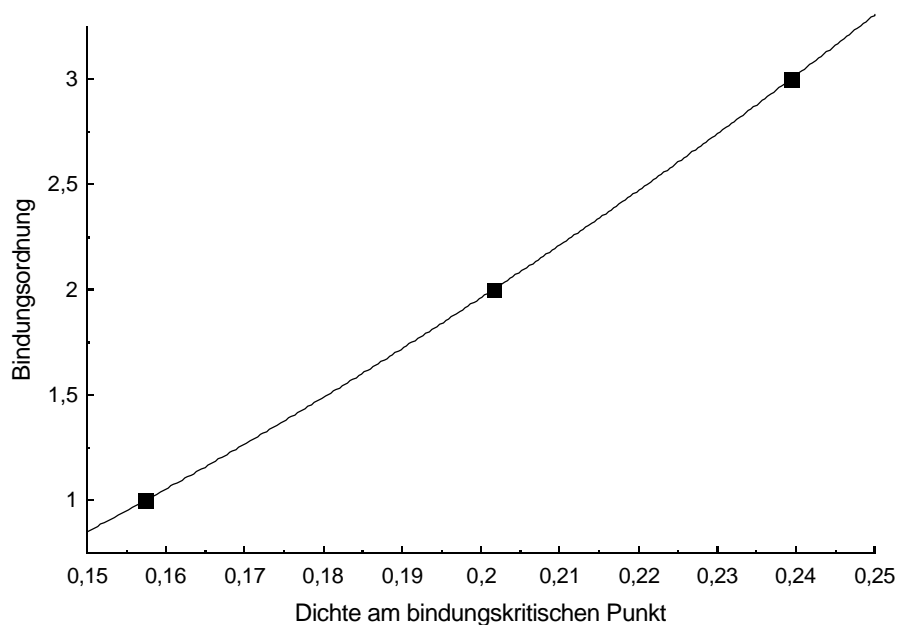


Abb. 94: Zusammenhang zwischen Elektronendichte am bindungskritischen Punkt und Bindungsordnung für P-N-Bindungen

$$BO(r) = e^{\frac{1,7202-r}{0,20829}}$$

und

$$BO(\rho) = 46,458\rho^2 + 5,9848\rho - 1,0938$$

Tabelle 64: Berechnete P-N-Bindungsordnungen der Standardverbindungen

Verbindung	BO(r)	BO(ρ)
PN	3,04	3
HPNH	1,90	2
H <sub>2</sub> PNH <sub>2</sub>	1	1
H <sub>3</sub> PNH	2,08	2,22
H <sub>3</sub> PNH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	1,53	1,69

Beim H<sub>3</sub>PNH findet man tatsächlich eine Doppelbindung. Die über die Dichte gefundene Bindungsordnung liegt sogar noch deutlich über der im HPNH.

*Tabelle 65: Berechnete P-N-Bindungsordnungen in den berechneten Cyclodiphosphazenen*

Verbindung	r / Å	BO(r)	$\rho$ / e/bohr <sup>3</sup>	BO( $\rho$ )
(H <sub>2</sub> PN) <sub>2</sub>	1,6621	1,32	0,189250	1,70
((H <sub>2</sub> N) <sub>2</sub> PN) <sub>2</sub>	1,6609	1,33	0,192078	1,77
(H <sub>2</sub> Si(HN) <sub>2</sub> PN) <sub>2</sub>	1,6590	1,34	0,192443	1,78

Die Ergebnisse für BO( $\rho$ ) entsprechen nicht den Erwartungen. Hier wären höchstens Bindungsordnungen von 1,5 zu erwarten. Ausserdem sollte, nach Erkenntnissen der Untersuchungen der P-P-Bindungsordnungen, BO( $\rho$ ) nicht größer sein als BO(r). Möglicherweise ist dies ein Hinweis darauf, dass das gewählte Konzept der Bindungsordnungsbestimmung über die Elektronendichte am bindungskritischen Punkt hier an seine Grenzen stößt. Ein Grund könnte in der Elektronegativitätsdifferenz der Bindungspartner liegen (N 3,1 ; P 2,1). Dadurch zieht der Stickstoff die Bindungselektronen stärker zu sich, was dazu führt, dass der bindungskritische Punkt eher in der Nähe des Phosphors zu finden und somit möglicherweise nicht mehr repräsentativ für die gesamte Bindung ist.

Unabhängig davon lässt sich aus den Ergebnissen der Berechnungen zu den Cyclodiphosphazenen jedoch der Schluss ziehen, dass die Bindungsverhältnisse denen in den untersuchten Tetraphospheten sehr ähnlich sind. Die Bindungslängen in den zentralen Ringen führen zu ähnlichen Bindungsordnungen. Die Betrachtung der Elektronenlokalisierungsfunktionen lässt für das Cyclodiphosphazen höhere  $\pi$ -Bindungsanteile vermuten als für das Tetraphosphet. Dieser Befund scheint sich auch in den Ergebnissen der Berechnungen von BO( $\rho$ ) wiederzuspiegeln, wenn auch diese Werte etwas zu hoch zu liegen scheinen.

### 3.2.2.5 NICS-Rechnungen zu den Cyclodiphosphazenen

Zur Abschätzung der Delokalisation der  $\pi$ -Dichte sollen auch bei den berechneten Cyclodiphosphazenen die kernunabhängigen chemischen Verschiebungen dienen (vgl. Kap. 3.2.1.5). In der folgenden Tabelle sind die entsprechenden Ergebnisse zusammengefasst.

*Tabelle 66: NICS-Werte der untersuchten Cyclodiphosphazene in ppm*

(H <sub>2</sub> PN) <sub>2</sub>	((H <sub>2</sub> N) <sub>2</sub> PN) <sub>2</sub>	(H <sub>2</sub> Si(HN) <sub>2</sub> PN) <sub>2</sub>
-0,9836	-6,2394	-4,9399

Die gefundenen Werte sind den jeweils vergleichbaren der Tetraphosphete relativ ähnlich. Auch hier weist das ungeklammerte aminosubstituierte System dem Betrag nach den höchsten NICS-Wert auf. Es scheint also auch hier eine nicht unwesentliche Delokalisation der  $\pi$ -Dichte über den ganzen Ring vorzuliegen, im Gegensatz zu den schon erwähnten Ergebnissen in der Literatur.<sup>[87]</sup>

### 3.2.3 Das monomere Cycloreversionsprodukt des $1\lambda^5,3\lambda^5$ -Tetraphosphets

Das Massenspektrum des experimentell zugänglichen  $1\lambda^5,3\lambda^5$ -Tetraphosphets  $(\text{Me}_2\text{Si}(\text{tBuN})_2\text{PP})_2$  zeigt bei einer Quelltemperatur von 200 °C mit einer Intensität von 50 % des Basispeaks ein Signal, das der Masse einer halben Einheit des Tetraphosphets entspricht. Bei einer Quelltemperatur von 70 °C wird das entsprechende Signal nicht beobachtet, das Spektrum zeigt hauptsächlich die Bande der Masse die dem Tetraphosphet zuzuordnen ist.<sup>[12]</sup> Dieser Befund ist ein Beleg für eine thermische [2+2]-Cycloreversionsreaktion. Für das resultierende Monomer, das die halbe Masse des untersuchten Tetrakis(amino)tetraphosphets besitzt, können unterschiedliche Valenzstrichformeln formuliert werden.

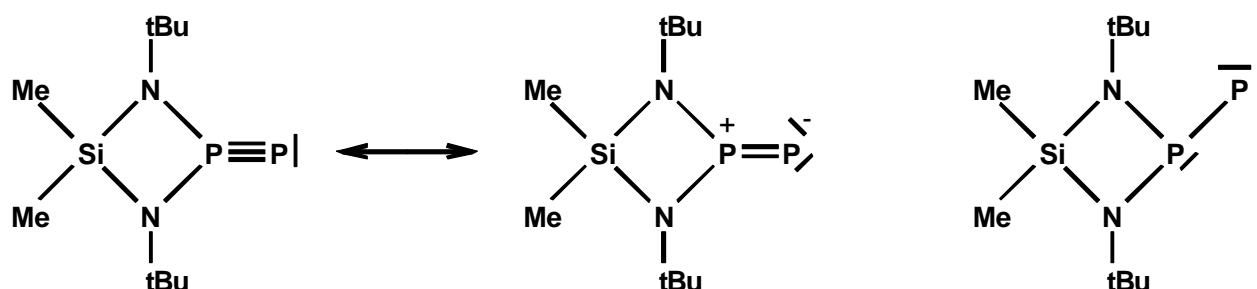


Abb. 95: Mögliche Valenzstrichformeln des [2+2]-Cycloreversionsprodukts von  $(\text{Me}_2\text{Si}(\text{tBuN})_2\text{PP})_2$

Diese Schreibweisen entsprechen einer Formulierung als Phosphanylphosphiniden bzw. Phosphidophosphoran. Die Formulierung als Phosphanylphosphiniden scheint unwahrscheinlich, wenn auch nicht unmöglich, da solche Teilchen bei der Dimerisierung eher Diphosphene bilden oder zu cyclischen Polyphosphanen reagieren. Die im Folgenden vorgestellten Ergebnisse der Untersuchungen zu diesem Intermediat sollen zeigen, welche der oben gezeigten Schreibweisen die Bindungsverhältnisse am besten beschreibt und damit auch zum Verständnis des Bildungsmechanismus des Tetraphosphets beitragen.

### 3.2.3.1 Strukturen

Als Modellsubstanzen sollen  $\text{H}_2\text{PP}$ ,  $\text{H}_2\text{Si}(\text{HN})_2\text{PP}$  und  $\text{H}_2\text{Si}(\text{MeN})_2\text{PP}$  dienen. Bei der Optimierung der Struktur von  $\text{H}_2\text{PP}$  wurde von einem stark verzerrten  $\text{C}_1$ -symmetrischen Startmodell ausgegangen und eine  $\text{C}_{2v}$ -symmetrische Struktur erhalten (Abb. 96).  $\text{H}_2\text{Si}(\text{HN})_2\text{PP}$  wurde in  $\text{C}_s$ -,  $\text{C}_2$ - und  $\text{C}_{2v}$ -Symmetrie optimiert. Die  $\text{C}_s$ - und  $\text{C}_2$ -symmetrischen Strukturen führten jeweils in eine  $\text{C}_{2v}$ -symmetrische Geometrie und wurde durch eine Frequenzrechnung als Minimum bestätigt (Abb. 97).  $\text{H}_2\text{Si}(\text{MeN})_2\text{PP}$  wurde ausgehend von einem  $\text{C}_2$ -, einem  $\text{C}_s$ - und zwei  $\text{C}_{2v}$ -symmetrischen Startmodellen optimiert. Eine  $\text{C}_{2v}$ -Anordnung (Abb. 98) ist ein Übergangszustand zweiter Ordnung; die  $\text{C}_s$ -Anordnung endet in  $\text{C}_{2v}$ -Symmetrie welche einen Grundzustand darstellt (Abb. 100). Die  $\text{C}_2$ -symmetrische Anordnung (Abb. 99) ist zwar extrem wenig günstiger als die  $\text{C}_{2v}$ -symmetrische, entpuppt sich jedoch nach einer Frequenzrechnung als nicht konvergiert. Eine erneute Optimierung unter Beachtung der in der Frequenzrechnung bestimmten Kraftkonstanten zeigt ebenfalls keine Konvergenz. In den folgenden Abbildungen sind die entsprechenden Strukturen zur Verdeutlichung dargestellt.

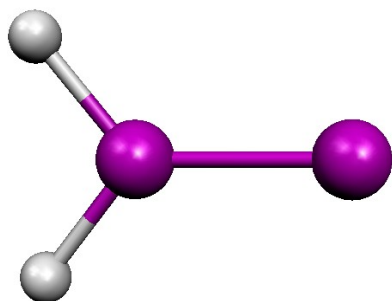


Abb. 96:  $\text{H}_2\text{PP}$  ( $\text{C}_{2v}$ -Symmetrie)

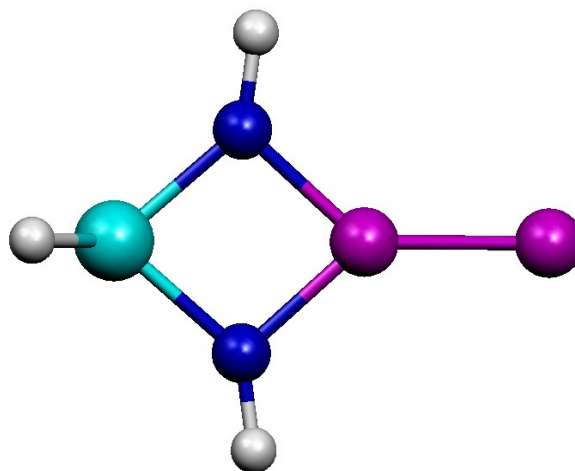


Abb. 97:  $\text{H}_2\text{Si}(\text{HN})_2\text{PP}$  ( $\text{C}_{2v}$ -Symmetrie)

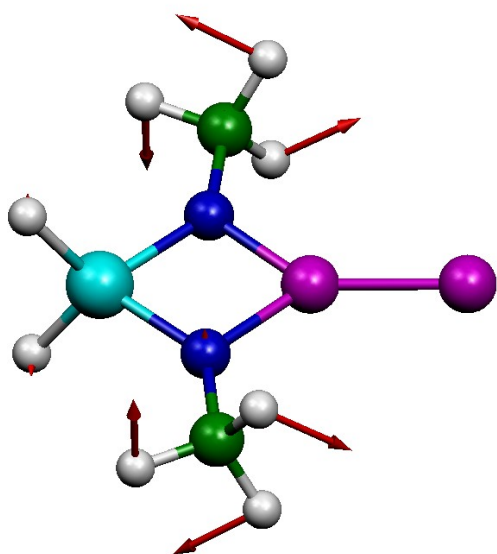


Abb. 98:  $H_2Si(MeN)_2PP$  ( $C_{2v}$ -Symmetrie)  
Übergangszustand

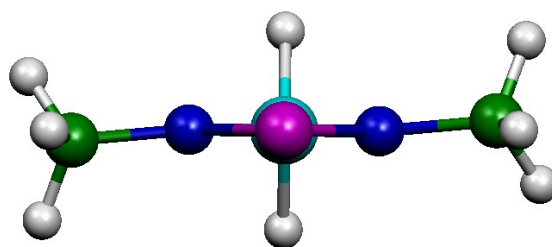


Abb. 99:  $H_2Si(MeN)_2PP$  ( $C_2$ -Symmetrie), nicht  
konvergiert

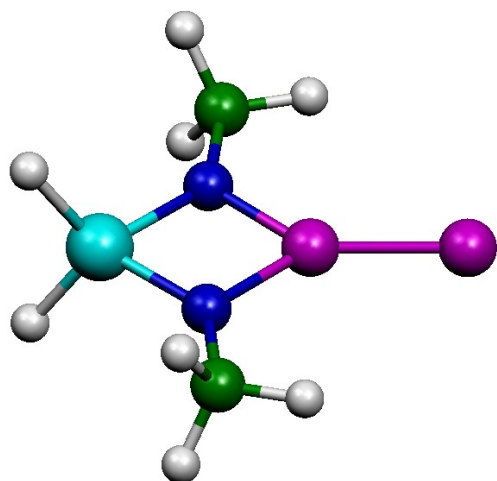


Abb. 100:  $H_2Si(MeN)_2PP$  ( $C_{2v}$ -Symmetrie),  
Minimumstruktur

In der folgenden Tabelle sind die wichtigsten Strukturparameter zusammengefasst.

Tabelle 67: Strukturdaten der berechneten [2+2]-Cycloreversionsprodukte ausgewählter  
Tetraphosphete in Å und °

	P-P	P-N	N-Si	N(H)-P-N(H)	N-Si-N	Punktgruppe
$H_2PP$	1,9548	--	--	103,1	--	$C_{2v}$
$H_2Si(HN)_2PP$	1,9170	1,7106	1,7536	84,3	81,7	$C_{2v}$
$H_2Si(MeN)_2PP$	1,9216	1,7112	1,7550	85,5	82,9	$C_{2v}$

Der P-P-Abstand ist beim  $\text{H}_2\text{PP}$  in etwa zwischen dem einer P-P-Doppel- und einer P-P-Dreifachbindung (vgl. Tabelle 52). In den cyclischen Silylaminoderivaten ist die Bindung fast so kurz wie eine P-P-Dreifachbindung. Die P-N-Bindungen in diesen Derivaten sind etwas kürzer als die in den vergleichbaren Tetraphospheten, die N-P-N-Winkel etwas spitzer.

### 3.2.3.2 Bindungsordnungen

Die Bindungsordnungen wurden unter Verwendung der in Kapitel 3.2.1.4 vorgestellten Verfahren ermittelt.

*Tabelle 68: Berechnete P-P-Bindungsordnungen*

Verbindung	$r / \text{\AA}$	BO(r)	$\rho / e/\text{bohr}^3$	BO( $\rho$ )
$\text{H}_2\text{PP}$	1,9548	2,53	0,145323	1,94
$\text{H}_2\text{Si}(\text{HN})_2\text{PP}$	1,9170	2,84	0,142093	1,85
$\text{H}_2\text{Si}(\text{MeN})_2\text{PP}$	1,9216	2,80	0,141275	1,83

Es fällt auf, dass man mit den beiden Bestimmungsverfahren sehr unterschiedliche Bindungsordnungen erhält. Dies kann man wieder mit der wahrscheinlich hohen Polarität der P–P-Bindung erklären, die zu einer stärkeren Coulomb-Anziehung führt und somit zu sehr kurzen Bindungslängen. Die Betrachtung der Elektronenlokalisierungsfunktionen und der für die P–P-Bindung relevanten  $\pi$ -Molekülorbitale soll dies verdeutlichen.

### 3.2.3.3 Elektronenlokalisierungsfunktion und Molekülorbitale

In Abb. 101 ist die ELF von  $\text{H}_2\text{PP}$  in zwei verschiedenen Ansichten dargestellt. Links ist die Ansicht so gewählt, dass der Bindungsbereich gut beurteilt, rechts so, dass der Bereich der einsamen Elektronenpaare am Phosphor gut beurteilt werden kann.

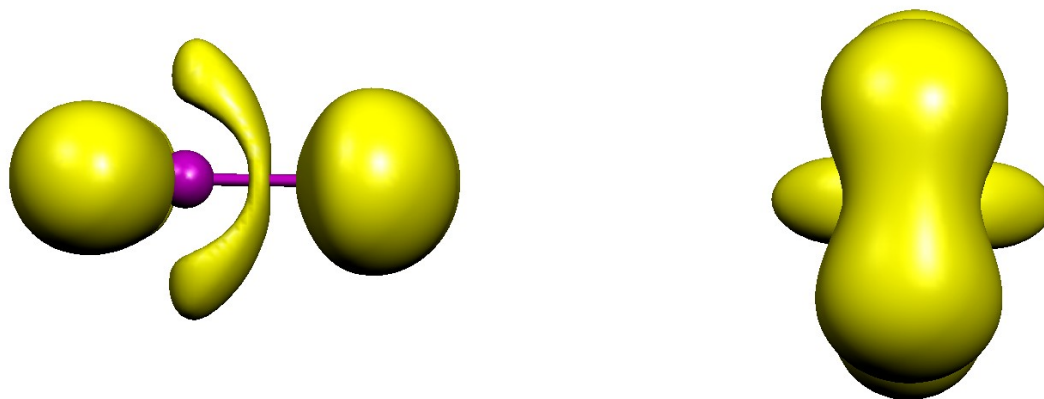


Abb. 101:  $ELF = 0,8$  von  $H_2PP$  in zwei Ansichten

Der Bereich der einsamen Elektronenpaare entspricht dem Bild, das man bei zwei einsamen Elektronenpaaren erwarten würde. Bei der gegebenen planaren Anordnung am inneren P-Atom fällt damit die Festlegung auf eine Formulierung der P–P-Bindung als Doppelbindung leicht. Dies steht im Einklang mit der berechneten kovalenten Bindungsordnung. Die ELF im Bindungsbereich (Abb. 101, links) sieht allerdings sehr ungewöhnlich aus. Es bieten sich zwei Deutungsmöglichkeiten an: (i) Die Bindung besteht hauptsächlich aus einer  $\sigma$ -Bindung und ist stark mit einem p-artigen einsamen Elektronenpaar am Phosphor verwachsen und (ii) es handelt sich um einen Doppelbindungslokalisierungsbereich der aufgrund der positiven Ladung am Phosphor stark deformiert ist. Eine Entscheidung für eine Variante kann ohne weitere Informationen nicht getroffen werden. Die Betrachtung der für die P–P-Bindung wichtigen  $\pi$ -Molekülorbitale kann hier helfen die Verhältnisse zu verdeutlichen.

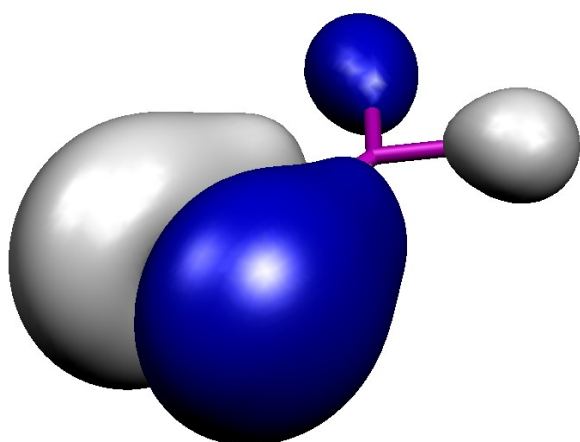


Abb. 102:  $p$ -MO bezüglich der P–P-Bindung in  $H_2PP$

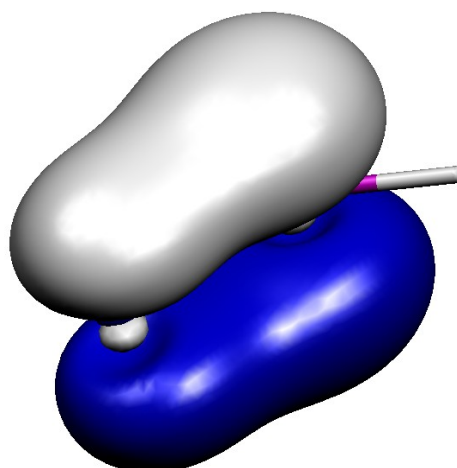


Abb. 103:  $p$ -MO bezüglich der P–P-Bindung in  $H_2PP$



Das Orbital in Abb. 102 kann als fast reines p-Orbital am endständigen Phosphor interpretiert werden, das in Kombination mit einem  $\sigma$ -Orbital die beiden einsamen Elektronenpaare erzeugt. Bei genauerer Betrachtung fällt jedoch eine Verzerrung in Richtung der Bindung auf, was zumindest eine leichte Bindungsbeteiligung andeutet. Das Orbital in Abb. 103 repräsentiert die P-P- $\pi$ -Bindung. Zu diesem tragen etwas größere p- $\pi$ -Beiträge des inneren Phosphors bei. Dies deckt sich mit den Befunden der ELF-Betrachtungen. Der  $\pi$ -Anteil im Bindungslokalisierungsbereich ist in Richtung des positivierten Phosphors verzerrt.

Bei Betrachtung aller Befunde bietet sich an, die Bindungsverhältnisse als ylidisches Doppelbindungssystem mit starker durch Coulombkräfte verursachten Bindungslängenverkürzung zu verstehen.

Im Folgenden sollen die entsprechenden  $\pi$ -Molekülorbitale von  $\text{H}_2\text{Si}(\text{HN})_2\text{PP}$  gezeigt und interpretiert werden.

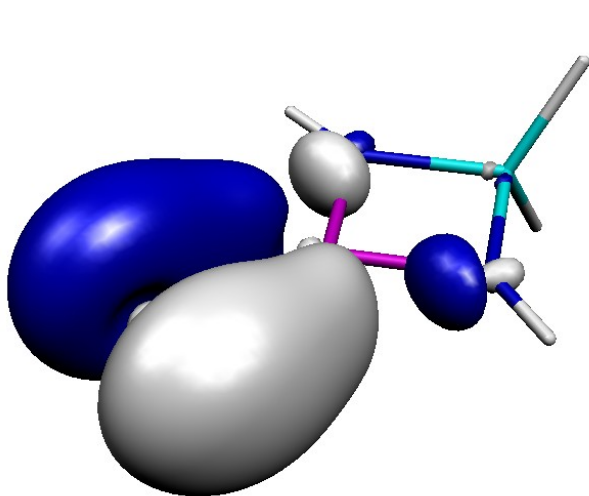


Abb. 104: **p**-MO bezüglich der P-P-Bindung in  $\text{H}_2\text{Si}(\text{HN})_2\text{PP}$

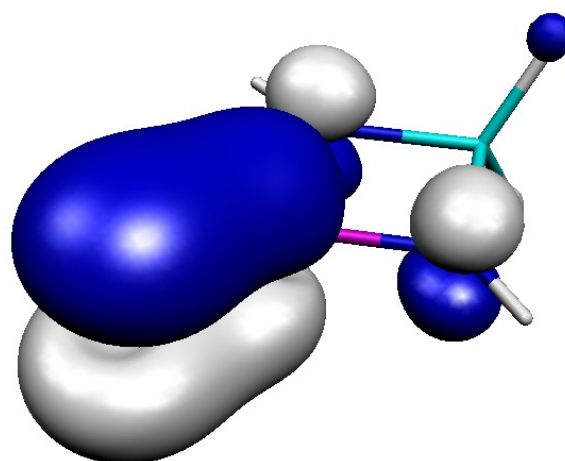


Abb. 105: **p**-MO bezüglich der P-P-Bindung in  $\text{H}_2\text{Si}(\text{HN})_2\text{PP}$

Das in Abb. 104 gezeigte MO, dessen Gegenstück beim  $\text{H}_2\text{PP}$  hauptsächlich p-Charakter aufweist, ist hier stärker in Richtung des  $\lambda^5$ -Phosphors verzerrt. Das MO in Abb. 105 ist dem entsprechenden im  $\text{H}_2\text{PP}$  ähnlich, jedoch ist hier ein wenig mehr p-Charakter am endständigen Phosphor vorhanden. Da das p-Orbital des endständigen Phosphors stärker in die Bindung eingebunden ist, sollte der Lokalisierungsbereich der einsamen Elektronenpaare im ELF-Bild weniger  $\pi$ -Charakter besitzen, da das p-Orbital nicht mehr so stark zur Verfügung steht um die einsamen Elektronenpaare zu erzeugen. Die Betrachtung der ELF soll dies belegen.

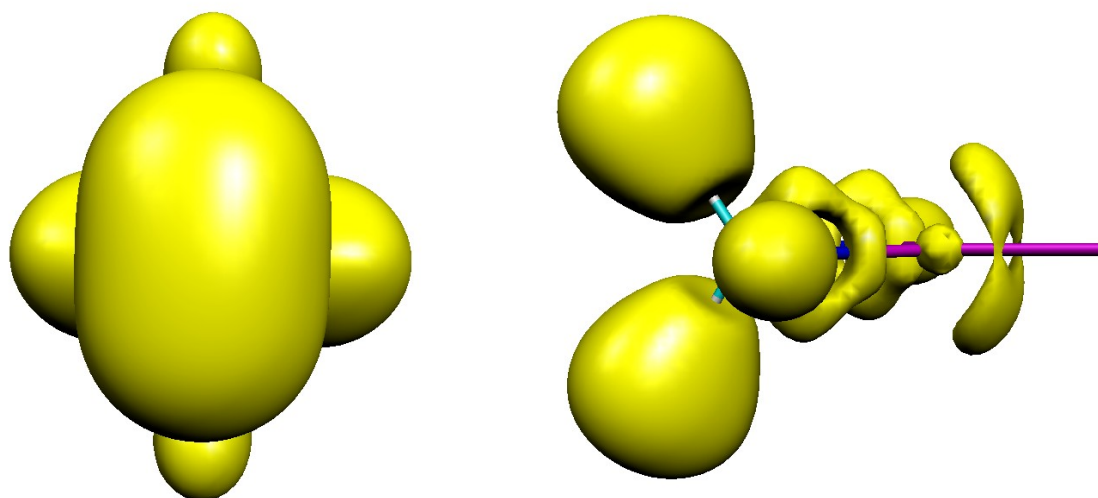


Abb. 106:  $ELF = 0,8$  von  $H_2Si(HN)_2PP$  in zwei Ansichten; Lokalisierungsbereich der einsamen Elektronenpaare an P rechts ausgeblendet

Der Lokalisierungsbereich der einsamen Elektronenpaare ist erheblich weniger eingeschnürt, als dies beim  $H_2PP$  der Fall ist (Abb. 101, rechts). In der rechten Abbildung wurde der Übersichtlichkeit wegen der Bereich der einsamen Elektronenpaare ausgeblendet. Der Bindungslokalisierungsbereich dehnt sich nicht so stark über das  $\lambda^5$ -P-Atom aus wie dies beim  $H_2PP$  der Fall ist. Dies war nach der Betrachtung der MOs zu erwarten. Ausserdem befindet sich in der Mitte dieses Lokalisierungsbereiches eine Aussparung wie sie eher für Dreifachbindungen üblich ist. Die Berechnung der Bindungsordnung über die Elektronendichten weist die Bindung als Doppelbindung aus, die schwächer ist als die im  $H_2PP$ . Der  $\pi$ -Bindungsanteil besteht jedoch hier nicht ausschließlich aus dem Beitrag einer einzigen  $\pi$ -Bindung, sondern setzt sich vielmehr aus kleineren Beiträgen zweier  $\pi$ -Bindungen zusammen. Die über die Bindungslänge gefundene Bindungsordnung ist deutlich größer als die im  $H_2PP$ . Dies kann auf die Elektronegativität der Stickstoffatome zurückgeführt werden, die den  $\lambda^5$ -Phosphor stärker positivieren und somit die Coulomb-Anziehung der P-Atome verstärken.

Eine genauere Betrachtung der Molekülorbitale (Abb. 107) zeigt ein weiteres interessantes Phänomen.

Offensichtlich existiert im  $SiN_2P$ -Ring ein  $\pi$ -System, das auf aromatischen Charakter im Sinne eines  $6\pi$ -Elektronen-Vierringsystems hinweist. Der NICS-Wert (vgl. Kapitel 3.2.1.5) für diesen Ring beträgt  $-8,5$ , was auf starken aromatischen Charakter schließen läßt (Benzol  $-9,7$  ppm,  $C_7H_7^+$   $-7,6$  ppm,  $C_5H_6$   $-3,2$  ppm). Dadurch läßt sich auch die Planarität des Ringes erklären.

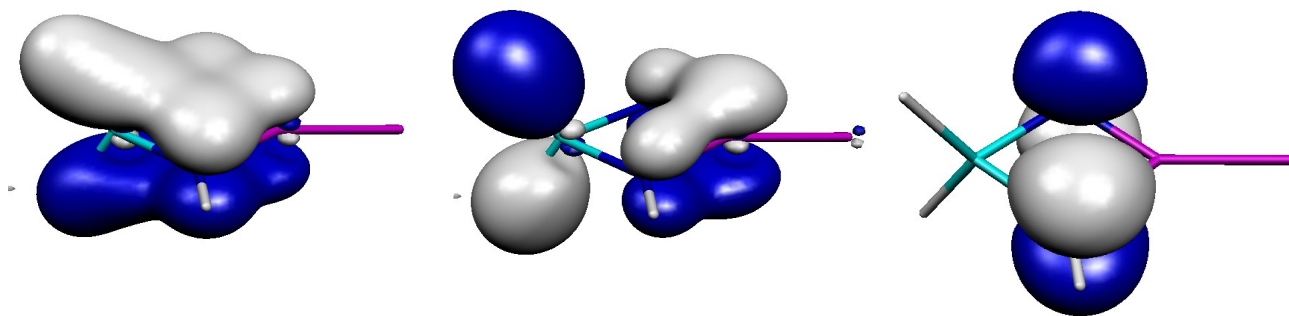


Abb. 107: Drei ausgewählte besetzte **p**-MOs im  $\text{SiN}_2\text{P}$ -Ring

Die Beteiligung des p-Orbitals des  $\lambda^5$ -Phosphor schwächt entsprechend die Fähigkeit zum Beitrag zu einer  $\pi$ -Bindung zum endständigen Phosphoratom. Das kann als Erklärung für die, verglichen mit dem  $\text{H}_2\text{PP}$ , geringere kovalente Bindungsordnung der P-P-Bindung dienen.

Zusammenfassend kann man die P-P-Bindung in der hier untersuchten monomeren Einheit als stark polare ungewöhnliche Doppelbindung bezeichnen.

### 3.2.4 Ein Tetrakis(amino)diarsan mit ungewöhnlich langer As–As-Bindung

Bei der Umsetzung des cyclischen Bis(amino)chlorarsans **1**<sup>[100]</sup> mit Tris(trimethylsilyl)phosphan bzw. –arsan entsteht das gelbe Tris(arsanyl)phosphan **2** bzw. das rote Isotetraarsan **3**.<sup>[104]</sup>

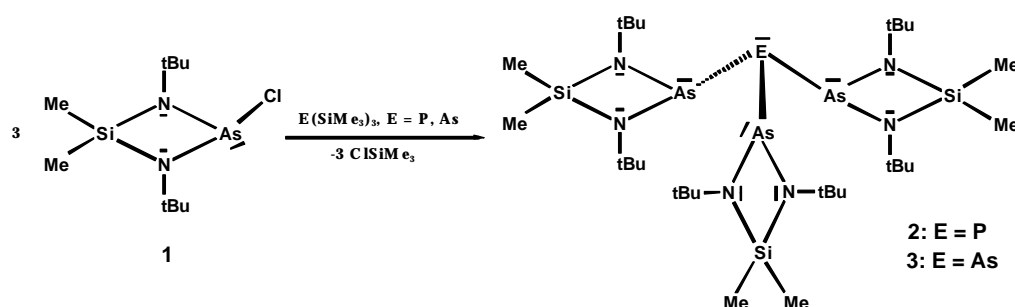


Abb. 108: Synthese eines Tris(arsanyl)phosphans bzw. Isotetraarsans

Erst bei 150 °C (**2**) bzw. bereits bei Raumtemperatur (**3**) beginnt der Zerfall der beiden Substanzen, wobei als Hauptprodukt jeweils das dunkelrote Tetrakis(amino)diarsan **4** entsteht.<sup>[104]</sup>

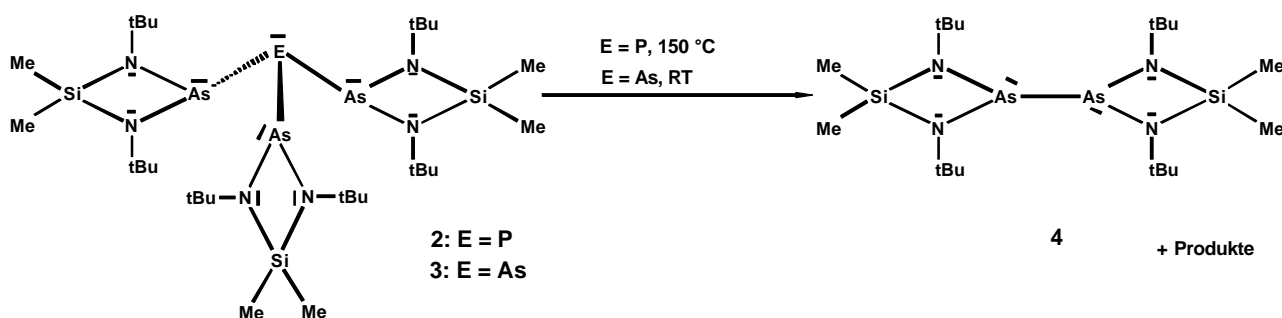


Abb. 109: Synthese eines Tetrakis(amino)diarsans

Wichtige Strukturparameter von **4** sind in Tabelle 69 zusammengefasst.

Die Verbindung weist eine außerordentlich lange As-As-Bindung von 2,673(3) Å auf. Dieser Wert liegt weit über dem anderer Diarsane (z. B. Tetramethyldiarsan: 2,429(1) Å<sup>[101]</sup>, Tetrakis(pentafluorophenyl)diarsan 2,479(4) Å<sup>[102]</sup>). Nach unserer Kenntnis handelt es sich hierbei um die längste bisher gefundene As-As-Bindung. Die außergewöhnliche Länge der As-As-Bindung ist nicht begleitet von verkürzten As-N-Bindungen. Letztere weisen vielmehr ähnliche Längen auf wie sie in typischen Aminoarsanen gefunden wurden (z. B.: Me<sub>2</sub>Si(tBuN)<sub>2</sub>AsCl (**1**): 1,832 Å und 1,831 Å, (tBuNAsCl)<sub>2</sub>: 1,799 Å bis 1,828 Å<sup>[103]</sup>).

Zur Untermauerung der experimentellen Befunde wurden DFT-quantenchemische Rechnungen an zwei Modellverbindungen sowie an **4** selbst durchgeführt.

### 3.2.4.1 Geometrieoptimierungen

Die Geometrien der betrachteten Verbindungen, (H<sub>2</sub>Si(MeN)<sub>2</sub>As)<sub>2</sub>, (H<sub>2</sub>Si(tBuN)<sub>2</sub>As)<sub>2</sub> und (Me<sub>2</sub>Si(tBuN)<sub>2</sub>As)<sub>2</sub>, wurden auf B3LYP/6-31+G(d)-Niveau optimiert.. Alle Systeme wurden in C<sub>2</sub>-Symmetrie berechnet.

Eine Frequenzrechnung bestätigte die Geometrie von (H<sub>2</sub>Si(MeN)<sub>2</sub>As)<sub>2</sub> als Minimumgeometrie. Auf Frequenzrechnungen an den Verbindungen (H<sub>2</sub>Si(tBuN)<sub>2</sub>As)<sub>2</sub> und (Me<sub>2</sub>Si(tBuN)<sub>2</sub>As)<sub>2</sub> wurde aufgrund des erheblichen Rechenaufwandes verzichtet.

Die Strukturen von (H<sub>2</sub>Si(tBuN)<sub>2</sub>As)<sub>2</sub> und (Me<sub>2</sub>Si(tBuN)<sub>2</sub>As)<sub>2</sub> wurden in zwei Schritten optimiert. Im ersten Schritt kam die Option *Z-Matrix* des *Opt* Kommandos in Gaussian98 zum Einsatz. Diese Option erlaubt es, bestimmte Restriktionen an der Struktur vorzunehmen um eine schnelle Voroptimierung durchzuführen. Dabei handelt es sich z. B. um die Kopplung von Bindungslängen oder die Annahme von lokaler Symmetrie. Nach diesen Voroptimierungen wurden die Strukturen mit dem *FOpt* Kommando in C<sub>2</sub>-Symmetrie optimiert. In den folgenden Abbildungen sind die Strukturen der berechneten Systeme dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen, Bindungswinkel und

Diederwinkel sind in Tabelle 69 zusammengefasst. Die Benennung der Atome ist Abb. 112 zu entnehmen.

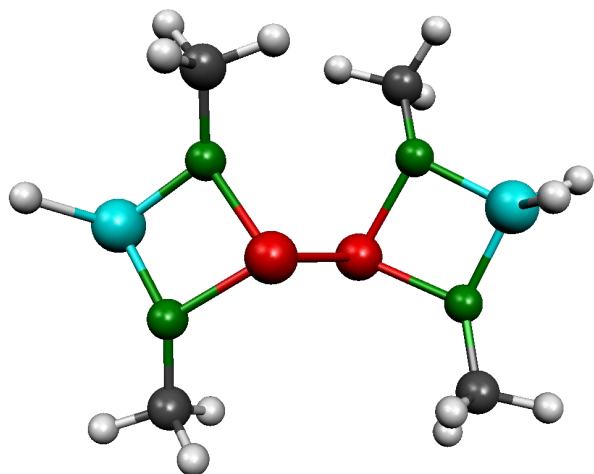


Abb. 110:  $(H_2Si(MeN)_2As)_2$  ( $C_2$ -Symmetrie)

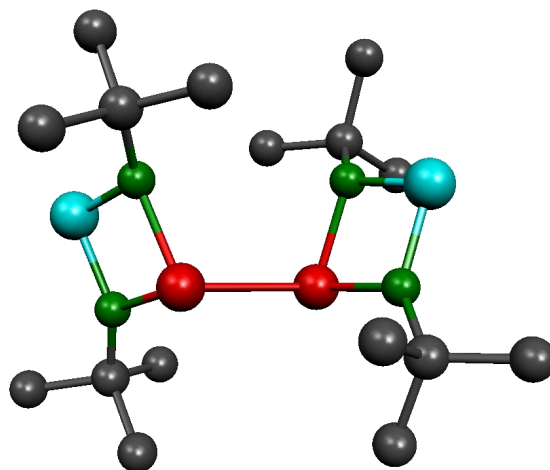


Abb. 111:  $(H_2Si(tBuN)_2As)_2$  ( $C_2$ -Symmetrie), H-Atome der Übersichtlichkeit halber weggelassen

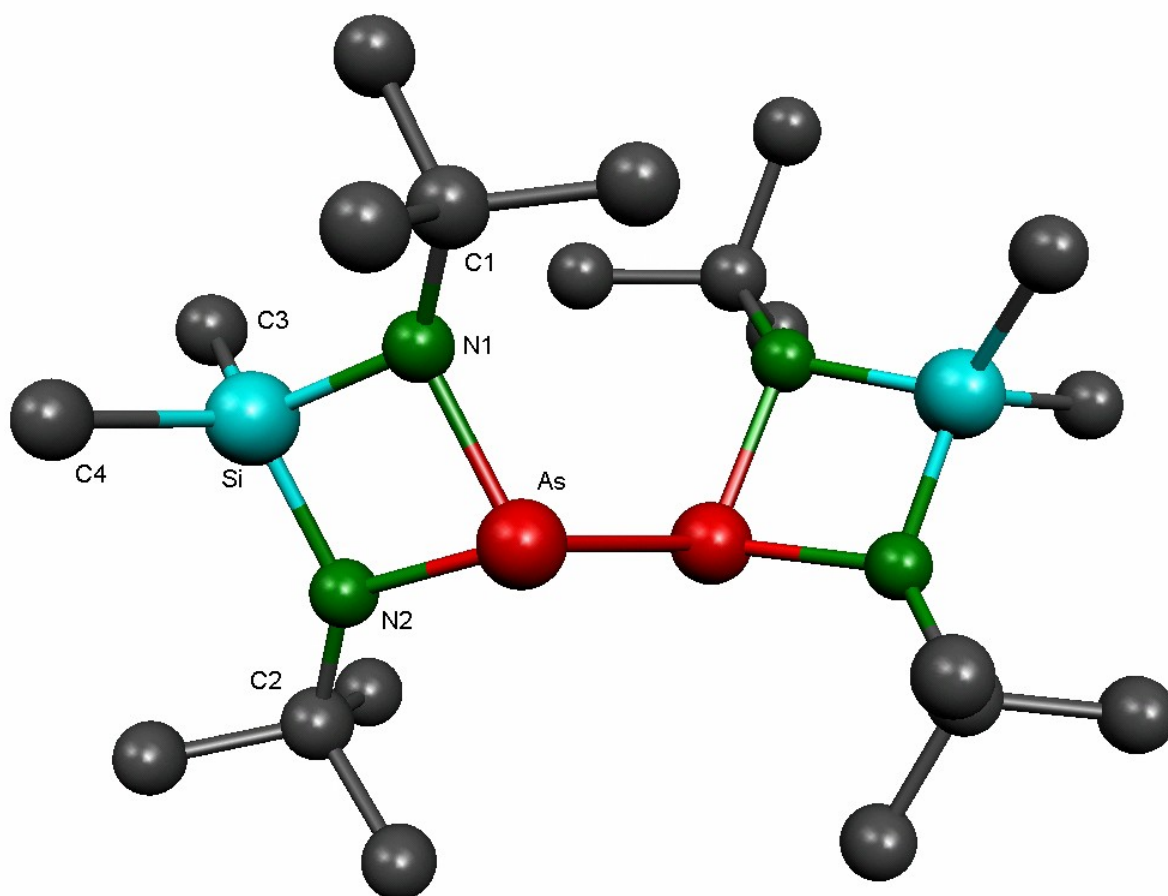


Abb. 112:  $(Me_2Si(tBuN)_2As)_2$  ( $C_2$ -Symmetrie), H-Atome der Übersichtlichkeit halber weggelassen

Tabelle 69: Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel (in Å und °) der berechneten Verbindungen und die experimentellen Werte von **4** im Vergleich

	(H <sub>2</sub> Si(MeN) <sub>2</sub> As) <sub>2</sub>	(H <sub>2</sub> Si( <i>t</i> BuN) <sub>2</sub> As) <sub>2</sub>	(Me <sub>2</sub> Si( <i>t</i> BuN) <sub>2</sub> As) <sub>2</sub>	Experimentell <sup>[104]</sup> ( <b>4</b> )
As-As	2,524	2,599	2,635	2,673(3)
Si-As-As-Si	151,1	111,2	119,8	122,4
As-N1	1,895	1,890	1,891	1,848(14) / 1,821(15)
As-N2	1,898	1,900	1,895	1,951(12) / 1,904(12)
N1-Si	1,752	1,754	1,764	1,789(14) / 1,735(15)
N2-Si	1,741	1,736	1,747	1,737(15) / 1,758(12)
N1-C1	1,459	1,476	1,472	1,45(2) / 1,47(2)
N2-C2	1,450	1,467	1,467	1,38(2) / 1,43(2)
Si-C3	--	--	1,890	1,92(2) / 1,895(15)
Si-C4	--	--	1,893	1,853(19) / 1,826(17)
N1-As-N2	80,6	80,6	80,1	81,3(6) / 79,4(5)
As-N1-Si	95,0	95,2	95,5	95,1(7) / 98,0(6)
N1-Si-N2	89,2	88,8	87,8	89,2(6) / 85,9(6)
As-N2-Si	95,3	95,5	95,9	93,3(7) / 95,8(6)

### 3.2.4.2 Diskussion der Strukturparameter

Der As-As-Abstand steigt von (H<sub>2</sub>Si(MeN)<sub>2</sub>As)<sub>2</sub> bis (Me<sub>2</sub>Si(*t*BuN)<sub>2</sub>As)<sub>2</sub> mit dem steigendem sterischen Anspruch der Substituenten an den Stickstoff- und Siliciumatomen. Auch in (H<sub>2</sub>Si(MeN)<sub>2</sub>As)<sub>2</sub> ist die As-As-Bindung länger als typische As-As-Bindungen. Dies ist ein Hinweis darauf, dass die lange experimentell gefundene Bindung nicht nur durch sterische Zwänge begründet ist, sondern zu einem beträchtlichen Teil auch auf die elektronischen Gegebenheiten bei diesem Verbindungstyp zurückzuführen ist.

Die Substitution der Methylgruppen am Stickstoff in (H<sub>2</sub>Si(MeN)<sub>2</sub>As)<sub>2</sub> durch *tert*-Butylgruppen führt zu einem deutlich kleineren Diederwinkel Si-As-As-Si von 111,2 ° im Vergleich zu (H<sub>2</sub>Si(MeN)<sub>2</sub>As)<sub>2</sub> (151,1 °). In einer 3D-Ansicht ist zu erkennen, dass der kleinere Diederwinkel zu einer sterisch günstigeren Anordnung der *tert*-Butylgruppen führt als dies für einen größeren Diederwinkel der Fall wäre. Werden auch die Wasserstoffatome an den Siliciumatomen durch Methylgruppen ersetzt, so kommen sich eine von diesen und eine der *tert*-Butylgruppen sehr nahe und erzwingen einen großen Si-As-As-Si-Winkel von 119,8 ° in (Me<sub>2</sub>Si(*t*BuN)<sub>2</sub>As)<sub>2</sub>.

Ein weiteres interessantes Strukturmerkmal ist die Lage der Ringebenen zueinander. In  $(\text{H}_2\text{Si}(\text{MeN})_2\text{As})_2$  sind die Ringebenen auf der Seite, auf der sich die Stickstoffatome näher sind, einander zugewandt. Dies ist ebenfalls ein Hinweis auf den geringen sterischen Aufwand in diesem Modell. In  $(\text{H}_2\text{Si}(t\text{BuN})_2\text{As})_2$  ist die Situation umgekehrt und in  $(\text{Me}_2\text{Si}(t\text{BuN})_2\text{As})_2$  noch stärker ausgeprägt als in  $(\text{H}_2\text{Si}(t\text{BuN})_2\text{As})_2$ .

Zusammenfassend lassen sich die Verhältnisse folgendermaßen beschreiben. Das gesamte Grundgerüst – der Diederwinkel Si-As-As-Si, die Ringebenen, die Substituenten selbst und vor allem die As-As-Bindung – reagiert mit steigendem sterischem Anspruch der Substituenten.

### 3.2.4.3 Bindungsordnungen

Zwischen Bindungslänge und Bindungsordnung liegt nach *Pauling*<sup>[72]</sup> und *Brown*<sup>[71]</sup> eine exponentielle Beziehung vor. Dies entspricht der intuitiven Annahme, dass eine unendliche Bindungslänge zu einer Bindungsordnung von Null und eine sehr kleine Bindungslänge zu einer sehr großen Bindungsordnung führen muss. Wie schon in vorigen Kapiteln beschrieben, sollen auch hier wieder Standardverbindungen ( $\text{As}_2$ ,  $\text{As}_2\text{H}_2$  und  $\text{As}_2\text{H}_4$ ) helfen, die Bindungsordnung der As-As-Bindung im konkreten Fall zu bestimmen. Auf Basis der für diese Standardverbindungen gefundenen Bindungslängen findet man einen Wert von 0,32618 für die Konstante B (vgl. S. 47).

Um die Bindungsordnungen nach *Bader* zu bestimmen, soll hier eine andere Möglichkeit als in den vorigen Kapiteln verwendet werden.

*Knop*, *Boyd* und *Choi*<sup>[105]</sup> fanden für einen kleinen Bereich von S-S-Bindungslängen, dass ein linearer Zusammenhang zwischen Bindungslänge und der Dichte am bindungskritischen Punkt die Beziehung dieser beiden Größen am besten beschreibt. Im Prinzip kann ein solcher linearer Zusammenhang nicht richtig sein, da eine unendliche Bindungslänge zu einer Elektronendichte von Null und eine Bindungslänge von Null zu einer unendlichen Elektronendichte am bindungskritischen Punkt führen müsste. Eine solche Beziehung wird durch einen potenziellen Zusammenhang am Besten beschrieben. Ein solcher Zusammenhang bietet die Möglichkeit das empirische Konzept von *Brown* mit dem von *Bader* zu verbinden. Eine auch für kleine Bindungsordnungen gültige Beziehung zwischen der Dichte am bindungskritischen Punkt und der Bindungsordnung kann so durch die folgende Gleichung beschrieben werden.

$$BO = e^{(A(r_0^{-B} - r^{-B}))} \text{ mit } BO = 0 \text{ für } r = 0$$

In der folgenden Abbildung ist der Zusammenhang zwischen der Elektronendichte am bindungskritischen Punkt und der Bindungsordnung an Hand der Standardverbindungen graphisch dargestellt.

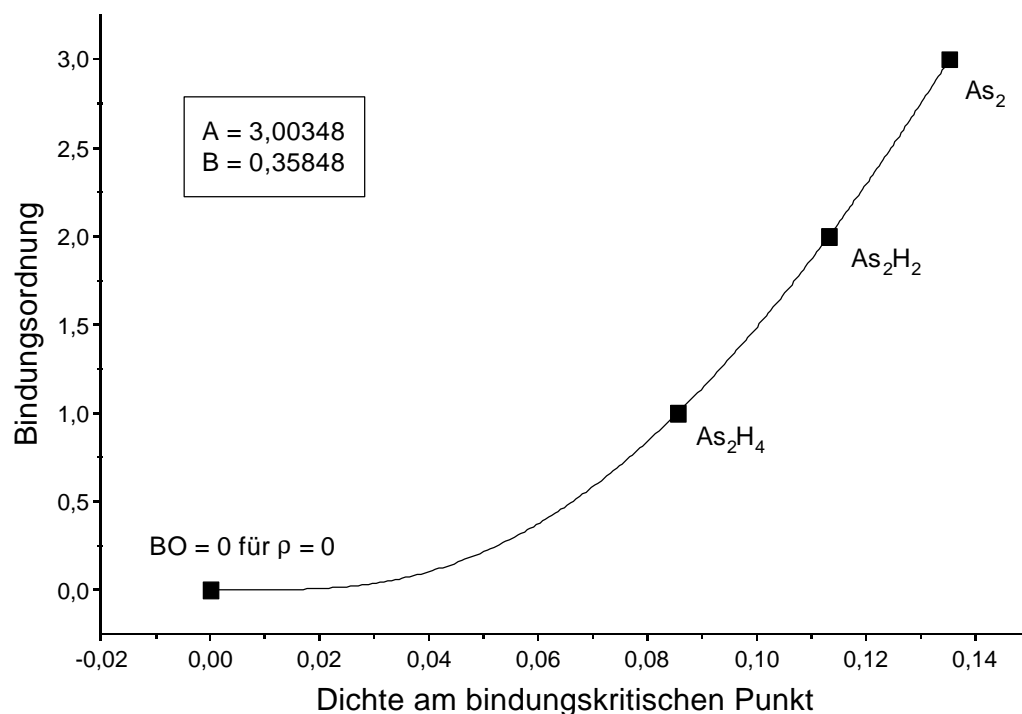


Abb. 113: Zusammenhang zwischen Bindungsordnung und Elektronendichte am bindungskritischen Punkt; As-As-Bindungen

Wie leicht zu ersehen ist, beschreibt der gewählte Zusammenhang die Verhältnisse für kleine Bindungsordnungen richtig. In der folgenden Tabelle sind die berechneten Bindungsordnungen nach *Brown* und *Bader* zusammengefasst.

Tabelle 70: Bindungsordnungen bestimmt über Bindungslängen und Elektronendichten an bindungskritischen Punkten

	Bindungslänge / Å	BO(r)	Elektronendichte / e/bohr <sup>3</sup>	BO(ρ)
As <sub>2</sub>	2,1032	3,03	0,135189	3,00
As <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	2,2504	1,93	0,113146	2,00
As <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	2,4645	(1,00)	0,085496	(1,00)
(Me <sub>2</sub> Si( <i>t</i> BuN) <sub>2</sub> As) <sub>2</sub>	2,6354	0,59	0,071706	0,62
(H <sub>2</sub> Si( <i>t</i> BuN) <sub>2</sub> As) <sub>2</sub>	2,5988	0,66	0,076129	0,73
(H <sub>2</sub> Si(MeN) <sub>2</sub> As) <sub>2</sub>	2,5244	0,83	0,083753	0,95



Die nach beiden Verfahren gefundenen Bindungsordnungen für  $(\text{Me}_2\text{Si}(t\text{BuN})_2\text{As})_2$  sind sehr ähnlich. Interessant ist jedoch der deutliche Unterschied der gefundenen Bindungsordnungen für  $(\text{H}_2\text{Si}(\text{MeN})_2\text{As})_2$ . Wie schon erwähnt ist hier die As-As-Bindung länger als typische As-As-Einfachbindungen, was sich in der über die Bindungslänge gefundenen Bindungsordnung niederschlägt. Die über die Elektronendichte gefundene Bindungsordnung ist jedoch sehr nahe bei eins, was darauf hindeutet, dass die elektronischen Verhältnisse der Bindung sich nicht deutlich von denen einer typischen As-As-Einfachbindung üblicher Länge unterscheiden.

Zusammenfassend muss angemerkt werden, dass die berechnete Struktur von  $(\text{Me}_2\text{Si}(t\text{BuN})_2\text{As})_2$  in beeindruckender Weise mit der experimentell bestimmten übereinstimmt und der Befund letzte Zweifel im Zusammenhang mit der kristallstrukturanalytischen Bestimmung der Bindungslänge ausräumt.

## 4 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden die Ergebnisse quantenchemischer Rechnungen zu verschiedenen Fragestellungen im Bereich der Chemie der schweren Elemente der Stickstoffgruppe vorgestellt, die sich an aktuellen synthesechemischen Fragestellungen orientierten. Ein Schwerpunkt lag bei Betrachtungen von Gemischtvalenzverbindungen mit niederkoordiniertem Phosphor, ein weiterer bei der Untersuchung der Bindungsverhältnisse von Bismut-, Antimon- und Arsen-Aren-Komplexen. Auf weitere Themen wird im Verlauf der Zusammenfassung eingegangen.

### 4.1 Aren-Komplexe des Bismuts, Antimons und Arsens

Im Mittelpunkt der Untersuchungen standen Bismut-Aren-Komplexe der Reihen  $[(C_6H_6)BiCl_{3-n}]^{n+}$  ( $n = 0 - 3$ ) und  $[(Me_mC_6H_{6-m})BiCl_3]$  ( $m = 0 - 3$ ). Ausserdem wurden die leichteren Homologen  $[(C_6H_6)SbCl_3]$  und  $[(C_6H_6)AsCl_3]$  untersucht, um Gruppentrends zu erkennen. Es wurden auch die zu den Komplexen  $[(C_6H_6)BiCl_{3-n}]^{n+}$  ( $n = 1 - 3$ ) isoelektronischen Blei-Aren-Komplexe, mit in die Betrachtungen einbezogen. Von prinzipiellem Interesse ist der Komplex  $[(C_6H_6)_2Pb]^{2+}$ , der als Prototyp eines bent-Sandwich-Bis(aren)hauptgruppenelement-Komplexes aufzufassen ist.

Die Strukturen der Neutralkomplexe und Komplexkationen, die auf MP2(fc)/6-31+G(d)(C,H);SBKJC(d)(Bi,Cl)-Niveau optimiert wurden, sind kristallstrukturanalytisch gefundenen sehr ähnlich. Dies war nicht zwangsläufig zu erwarten, da die Zentralatome im Festkörper meist durch sekundäre Kontakte zu Chloratomen benachbarter Einheiten belastet sind. Die Berechnungen der Elektronenlokalisierungsfunktionen der Bismut-Aren-Komplexe zeigten, dass die isolierten Einheiten ein stereochemisch aktives einsames Elektronenpaar am Bismut aufweisen, wie dies die folgenden Abbildungen exemplarisch zeigen.

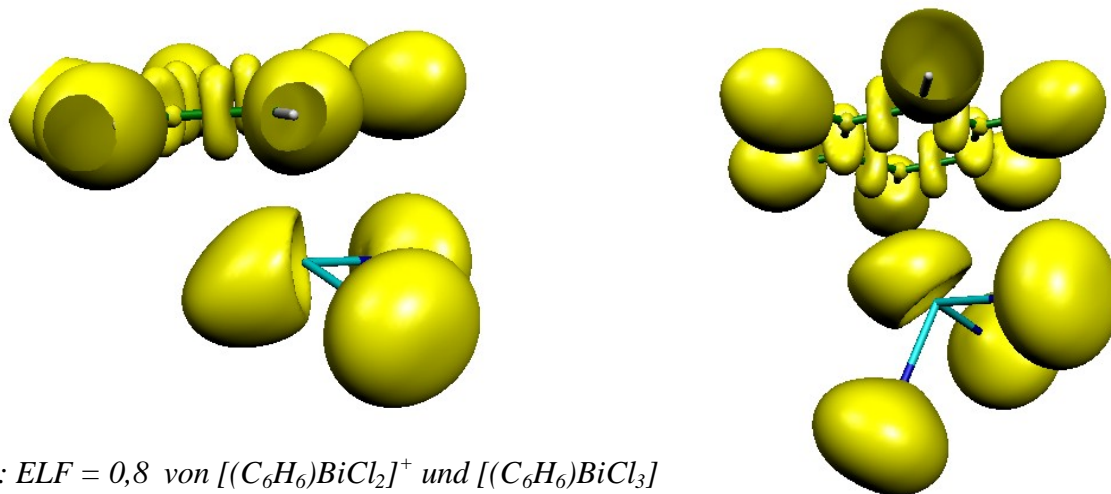


Abb. 114: ELF = 0,8 von  $[(C_6H_6)BiCl_2]^+$  und  $[(C_6H_6)BiCl_3]$

MO-Betrachtungen bei den Komplexen  $[(C_6H_6)BiCl_{3-n}]^{n+}$  ( $n = 0 - 3$ ) trugen zum Verständnis der Aren-Zentralatombindung bei. Die beiden folgenden Abbildungen sollen dies verdeutlichen.

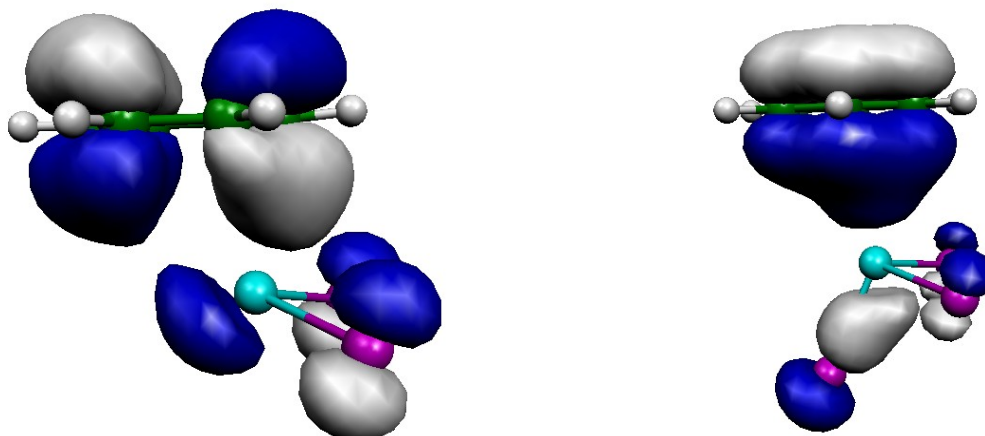


Abb. 115: Ausgewählte Molekülorbitale in  $[(C_6H_6)BiCl_2]^+$  und  $[(C_6H_6)BiCl_3]$

Das links dargestellte Molekülorbital repräsentiert die Kombination eines besetzten Benzol- $\pi$ -Molekülorbitals mit einem unbesetzten Molekülorbital des  $BiCl_2^+$ -Fragments. Eine vergleichbare Kombination ist in dem ungeladenen Komplex  $[(C_6H_6)BiCl_3]$  nicht möglich, da beide Fragmente völlig abgesättigt sind. Jedoch erkennt man im rechten Teilbild, dass das  $a_{2u}$ -symmetrische  $\pi$ -Orbital des Benzols nicht ungestört ist, sondern mit einem Molekülorbital des  $BiCl_3$ -Fragments bindend kombiniert. Diese Kombination kann im Sinne einer Verschiebung von  $\pi$ -Elektronendichte in die Rückseite eines bezüglich der axialen Bi-Cl-Bindung bindenden  $\sigma$ -Orbitals gedeutet werden. Dies führt zur Schwächung der axialen Bi-Cl-Bindung im Vergleich zu den äquatorialen, was durch die berechneten Strukturdaten bestätigt wird.

Berechnete Bindungsordnungen, Zentralatom-Aren-Abstände und Wechselwirkungsenergien erweisen sich als sehr gut korreliert. Höhere Bindungsordnungen entsprechen kürzeren Zentralatom-Aren-Abständen und höheren Wechselwirkungsenergien. Sie sind anschauliche Parameter zur Charakterisierung der Stärke der betrachteten Bindungen.

Die wichtigsten numerischen Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst.

Tabelle 71: Zentralatom-Aren-Abstände, Bindungsordnungen und Bindungsenergien der untersuchten Systeme

	ZA-Aren- Abstand / Å	BO(r)	BO(p)	E <sub>MP2</sub> / kJ/mol <sup>a</sup>	E <sub>MP4</sub> / kJ/mol <sup>a</sup>
[(C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )BiCl <sub>3</sub> ]	3,100	0,075	0,077	-30,59	-22,74
[(C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )BiCl <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	2,613	0,285	0,250	-144,9	-130,4
[(C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )BiCl] <sup>2+</sup>	2,424	0,618	0,536	-422,3	-402,8
[(C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )Bi] <sup>3+</sup>	2,209	1,187	1,059	-1145	-1149
[(MeC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )BiCl <sub>3</sub> ]	3,053	0,080	0,087	-37,13	-28,15
[(1,4-Me <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )BiCl <sub>3</sub> ]	3,023	0,086	0,091	-39,93	-30,48
[(1,3,5-Me <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> )BiCl <sub>3</sub> ]	2,982	0,089	0,099	-43,94	-33,49
[(MeC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )BiCl <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	2,599	0,309	0,294	-163,9	-147,9
[(C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )SbCl <sub>3</sub> ]	3,191	0,049	0,047	-20,98	-14,48
[(C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )AsCl <sub>3</sub> ]	3,045	0,042	0,038	-16,17	-9,689
[(C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )PbCl <sub>2</sub> ]	2,675	0,102	0,111	-65,94	-55,51
[(C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )PbCl] <sup>+</sup>	2,473	0,279	0,273	-182,2	-170,1
[(C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )Pb] <sup>2+</sup>	2,243	0,636	0,601	-506,8	-502,2
[(C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> Pb] <sup>2+</sup>	2,418	0,382	0,369	-241,6 <sup>b</sup>	-230,1 <sup>b</sup>

a Counterpoise-korrigierte Wechselwirkungsenergie zwischen den Aren-Liganden und den entsprechenden Chlorometall-Fragmenten

b Counterpoise-korrigierte Wechselwirkungsenergie zwischen [(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)Pb]<sup>2+</sup> und C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>

Die berechneten Wechselwirkungsenergien des Antimonkomplexes stimmen sehr gut mit experimentellen Daten überein. Der experimentelle Wert der Assoziationsenergie eines Benzol- und eines Antimontrichloridmoleküls beträgt  $-23 \text{ kJ/mol} \pm 30 \%$ .<sup>[82]</sup> Dies stimmt sehr gut sowohl mit dem auf MP2-, als auch auf MP4-Niveau gefundenen Wert überein. Das Spektrum der Wechselwirkungsenergien verschiedener [(Aren)SbCl<sub>3</sub>]-Komplexe reicht von  $-40$  bis  $-10 \text{ kJ/mol}$ .

Für die Komplexe [(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)AsCl<sub>3</sub>] und [(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)SbCl<sub>3</sub>] erhält man für die MP2-Strukturen repulsive Wechselwirkungen auf HF-Niveau. Dies zeigt, dass elektrostatische Wechselwirkungen in den untersuchten Neutralkomplexen keine nennenswerte Rolle spielen, sondern Dispersionswechselwirkungen im Vordergrund stehen. Es ist also angebracht, die Neutralkomplexe als van der Waals-Komplexe zu bezeichnen.

Ein Diagramm soll die gefundenen Trends verdeutlichen.

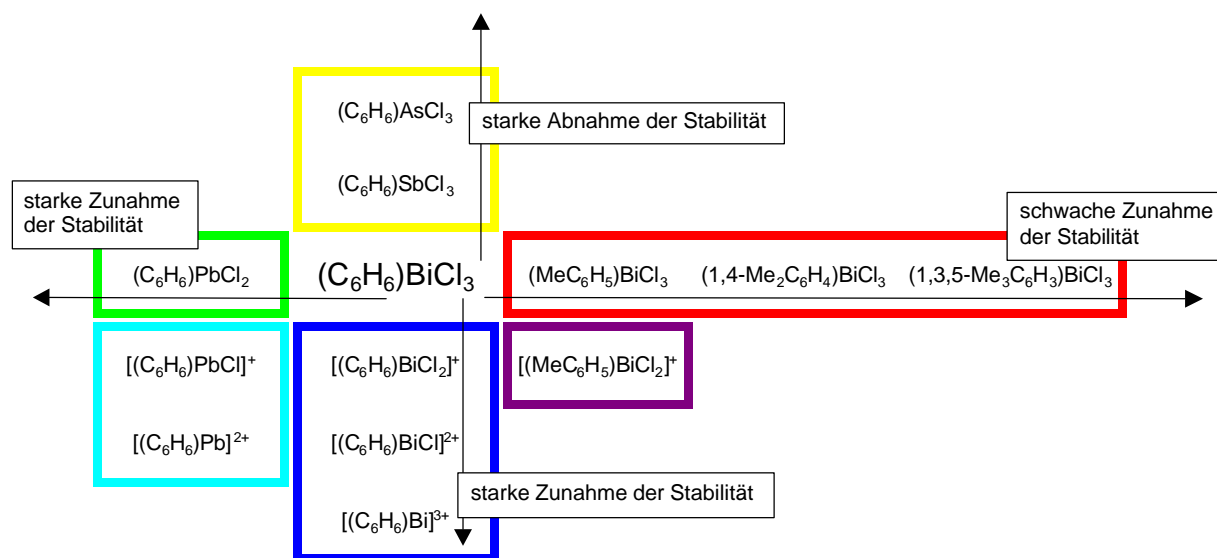


Abb. 116: Übersicht über die untersuchten Komplexe und deren Stabilität im Bezug auf die Stabilität von  $[(C_6H_6)BiCl_3]$

$[(C_6H_6)BiCl_3]$  ist nach den Rechnungen stabiler als  $[(C_6H_6)SbCl_3]$ . Dies drückt sich übereinstimmend in den Bindungsordnungen, den Wechselwirkungsenergien und im Aren-Zentralatom-Abstand aus. Diese Befunde waren jedoch zunächst nicht mit experimentellen Daten zu vergleichen, da keine Kristallstrukturanalysen von 1:1-Komplexen des Typs  $[(Aren)SbCl_3]$  vorlagen. Es ist uns gelungen die Verbindung  $[(1,3,5-Me_3C_6H_3)SbCl_3]$  kristallstrukturanalytisch zu untersuchen. Sie ist isotyp zu  $[(1,3,5-Me_3C_6H_3)BiCl_3]$ , was es erstmals möglich macht, 1:1-Komplexe mit Antimon bzw. Bismut als Zentralatom sinnvoll miteinander zu vergleichen. Packungseffekte können aufgrund der Isotypie in beiden Festkörpern als weitgehend identisch angesehen werden und Unterschiede der Strukturen somit im Wesentlichen auf Unterschiede in den Eigenschaften der Zentralatome zurückgeführt werden. Die Zentralatom-Aren-Abstände sind in  $[(1,3,5-Me_3C_6H_3)SbCl_3]$  ca. 10 bis 12 pm länger als in  $[(1,3,5-Me_3C_6H_3)BiCl_3]$ . Dieses Ergebnis stimmt in beeindruckender Weise mit den theoretischen Befunden der vorher durchgeführten Rechnungen überein. Der berechnete Zentralatom-Aren-Abstand ist in  $[(C_6H_6)SbCl_3]$  um 9,1 pm länger als in  $[(C_6H_6)BiCl_3]$ . Die Motivation zur kristallstrukturanalytischen Untersuchung von  $[(1,3,5-Me_3C_6H_3)SbCl_3]$  erwuchs aus der Interpretation der quantenchemischen Rechnungen. Dies ist ein Beispiel dafür, dass theoretische Ergebnisse auch zu Experimenten inspirieren können.

## 4.2 $1\lambda^5,3\lambda^5$ -Tetraphosphet und verwandte Verbindungen

Zur Untersuchung der Bindungsverhältnisse im  $P_4$ -Ring des  $1\lambda^5,3\lambda^5$ -Tetraphosphets und der P-P-Bindung seines [2+2]-Cycloreversionsprodukts (Abb. 117) wurden die Elektronenlokalisierungsfunktionen, wichtige Molekülorbitale, Bindungsordnungen, berechnete chemische Verschiebungen der Phosphorkerne und kernunabhängige chemische Verschiebungen betrachtet.

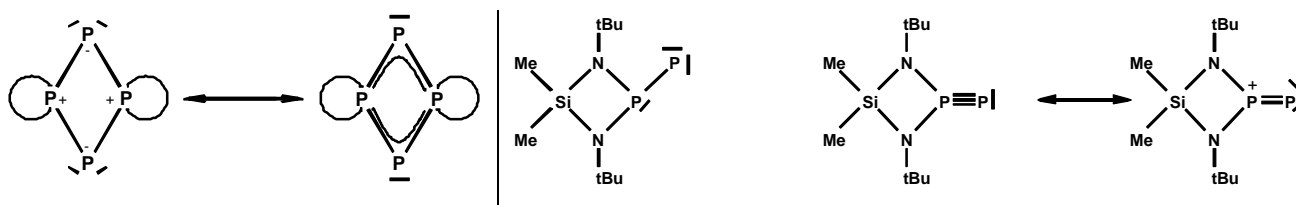


Abb. 117: Mögliche Lewisschreibweisen der untersuchten Systeme; links für den zentralen Ring im  $1\lambda^5,3\lambda^5$ -Tetraphosphet; rechts für das [2+2]-Cycloreversionsprodukt

Die Strukturparameter der berechneten Strukturen einiger Aminosubstituierter Modellverbindungen des  $1\lambda^5,3\lambda^5$ -Tetraphosphets stimmen sehr gut mit den experimentell bestimmten Werten des einzigen bislang experimentell zugänglichen  $1\lambda^5,3\lambda^5$ -Tetraphosphets überein und sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst.

Tabelle 72: Strukturdaten in Å und ° und Bindungsordnungen der berechneten Tetraphosphete und Strukturdaten der experimentellen Struktur in Å und °

	P-P	P-P-P	P-P-P	P-N	N-P-N	Symm.	BO(r)	BO(p)
$(H_2PP)_2$	2,185	77,9	102,1	--	--	$D_{2h}$	1,25	1,15
$((H_2N)_2PP)_2$	2,169	77,8	102,2	1,699	96,0	$D_2$	1,31	1,33
$(H_2Si(HN)_2PP)_2$	2,162	77,4	102,6	1,720	84,1	$D_2$	1,37	1,35
$(H_2Si(MeN)_2PP)_2$	2,165	77,6	102,4	1,719	84,9	$D_{2h}$	1,32	1,34
$(Me_2Si(tBuN)_2PP)_2$	2,139(1)	79,4(1)	100,6(1)	1,711(2)	84,5(1)	$C_i$		
Kristallstruktur	2,142(1)			1,711(2)				

Ein Vergleich der wichtigen  $\pi$ -Molekülorbitale von  $(H_2PP)_2$  und  $(H_2Si(HN)_2PP)_2$  zeigt, dass in dem spirocyclischen System größere  $\pi$ -Bindungsanteile vorliegen als in  $(H_2PP)_2$  (Abb. 118).

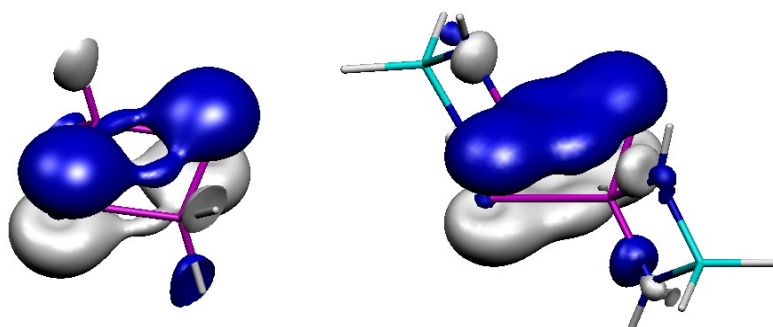


Abb. 118:  $p^+$ -Orbital in  $(H_2PP)_2$  und in  $(H_2Si(HN)_2PP)_2$

Die Betrachtung der Elektronenlokalisierungsfunktionen der Modellverbindungen (Tabelle 72) zeigt, dass diese sich nicht wesentlich unterscheiden und die Bindungsverhältnisse jeweils eher als ylidisch zu bezeichnen sind. Ein genauerer Blick auf die Lokalisierungsbereiche der einsamen Elektronenpaare deutet jedoch bei den spirocyclischen Systemen auf höhere  $\pi$ -Bindungsanteile hin. Die Berechnung der Bindungsordnungen sollte diese qualitativen Ergebnisse quantifizieren (Tabelle 72). Als Ergebnis der Betrachtung der Bindungsordnungen ergibt sich die in Abb. 119 skizzierte

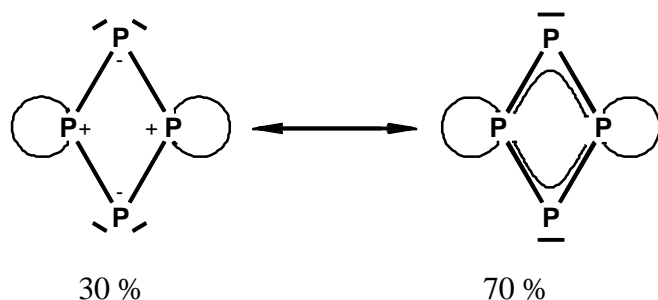


Abb. 119: Mögliche Beschreibung der elektronischen Verhältnisse in  $(\text{H}_2\text{Si}(\text{HN})_2\text{PP})_2$  durch gewichtete mesomere Grenzformeln

Situation für die spirocyclischen Systeme.

Die Untersuchung der leichteren homologen Cyclodiphosphazene ergab, dass die Bindungsverhältnisse denen der  $1\lambda^5,3\lambda^5$ -Tetraphosphete ähnlich sind. Die Elektronenlokalisierungsfunktionen deuten auf etwas stärkere  $\pi$ -Bindungsanteile hin.

Die Berechnung der Bindungsordnungen und MO-Betrachtungen zeigen, dass die P–P-Bindung im [2+2]-Cycloreversionsprodukt des  $1\lambda^5,3\lambda^5$ -Tetraphosphets als elektronisch ungewöhnliche, durch Coulombkräfte verkürzte Doppelbindung verstanden werden kann.

Tabelle 73: Berechnete P-P-Bindungsordnungen

	$\text{H}_2\text{PP}$	$\text{H}_2\text{Si}(\text{HN})_2\text{PP}$	$\text{H}_2\text{Si}(\text{MeN})_2\text{PP}$
BO(r)	2,53	2,84	2,80
BO(p)	1,94	1,85	1,83

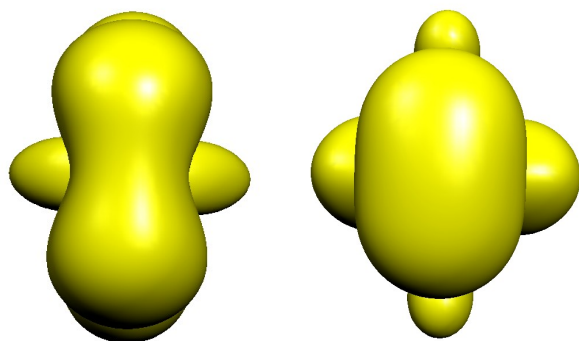


Abb. 120:  $\text{ELF} = 0,8$  von  $\text{H}_2\text{PP}$  und  $\text{H}_2\text{Si}(\text{HN})_2\text{PP}$ , Blick auf den Lokalisierungsbereich der einsamen Elektronenpaare

Das Doppelbindungssystem hat jedoch in  $\text{H}_2\text{PP}$  und in  $\text{H}_2\text{Si}(\text{HN})_2\text{PP}$  eine unterschiedliche Natur, wie dies durch die Betrachtung der ELF deutlich wird. Bei  $\text{H}_2\text{PP}$  liegt eine typische Doppelbindung ( $\sigma + \pi$ ) vor. Auch zeigt sich das typische ELF-Bild für zwei einsame Elektronenpaare am endständigen P-Atom. Bei  $\text{H}_2\text{Si}(\text{HN})_2\text{PP}$  tragen zur Doppelbindung kleinere Beiträge zweier

$\pi$ -Bindungen ( $\pi_x + \pi_y$ ) bei. Der praktisch nicht eingeschnürte Lokalisierungsbereich der einsamen Elektronenpaare steht im Einklang mit einer solchen Formulierung.

Bei präparativen Arbeiten zu funktionalisierten Aminoarsanen wurde vor einiger Zeit ein Tetrakis(amino)diarsan mit einer außerordentlich langen As-As-Bindung (2,673(3) Å) erhalten.

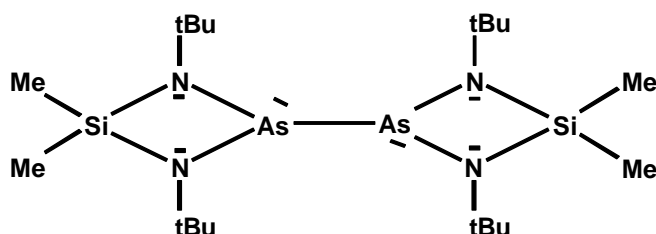


Abb. 121: Ein Diarsan mit ungewöhnlich langer As-As-Bindung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden quantenchemische Untersuchungen an einer Reihe von zunehmend sterisch überladenen Modellverbindungen (siehe Tabelle 74) mit dem Ziel durchgeführt,

die experimentell gefundenen ungewöhnlichen Bindungsverhältnisse zu verifizieren und zu begründen.

Als wichtige geometrische Parameter wurden u. a. der As-As-Abstand und der Torsionswinkel Si-As-As-Si betrachtet. Sämtliche Modelle wurden unter der Annahme von  $C_2$ -Symmetrie berechnet. Die berechnete Struktur von  $(\text{Me}_2\text{Si}(\text{tBuN})_2\text{As})_2$  stimmt in beeindruckender Weise mit der experimentell bestimmten Struktur überein.

Tabelle 74: Strukturdaten der berechneten Diarsane und experimentell bestimmte Werte im Vergleich

	$(\text{H}_2\text{Si}(\text{MeN})_2\text{As})_2$	$(\text{H}_2\text{Si}(\text{tBuN})_2\text{As})_2$	$(\text{Me}_2\text{Si}(\text{tBuN})_2\text{As})_2$	$(\text{Me}_2\text{Si}(\text{tBuN})_2\text{As})_2$ (exp.)
As-As	2,524	2,599	2,635	2,673(3)
Si-As-As-Si	151,1	111,2	119,8	122,4

Die sterischen Hinderungen der Alkylgruppen, kombiniert mit der anzunehmenden Abstoßung der einsamen Elektronenpaare an den Arsenatomen, lassen in  $(\text{Me}_2\text{Si}(\text{tBuN})_2\text{As})_2$  die Bildung einer As-As-Bindung der üblichen Länge nicht zu. Auch beim sterisch nicht stark gehinderten System  $(\text{H}_2\text{Si}(\text{MeN})_2\text{As})_2$  ergibt sich eine deutlich längere As-As-Bindung als bei dem auf gleichem Niveau gerechneten  $\text{As}_2\text{H}_4$ . Also spielen hier sowohl elektronische als auch sterische Gründe eine Rolle. Die berechnete Bindungsordnung beträgt für  $(\text{Me}_2\text{Si}(\text{tBuN})_2\text{As})_2$   $\text{BO}(\rho) = 0,62$ .



## 5 Literaturverzeichnis

- 1 C. Elschenbroich und A. Salzer, *Organometallchemie*, Teubner, Stuttgart **1993**.
- 2 P. Jutzi, *Adv. Organometallic Chem.* **1986**, 26, 217.
- 3 W. Smith, G. W. Davies, *J. Chem. Soc.* **1882**, 41, 411.
- 4 B. N. Menshutkin, *Chem. Zentr.* **1910**, 378.
- 5 B. N. Menshutkin, *Chem. Zentr.* **1912**, 1436.
- 6 B. N. Menshutkin, *J. Russ. Phys. Chem. Soc.* **1912**, 43, 1805.
- 7 B. N. Menshutkin, *J. Russ. Phys. Chem. Soc.* **1912**, 43, 1329.
- 8 D. Mootz und V. Händler, *Z. anorg. allg. Chem.* **1986**, 533, 25.
- 9 H.-H. Perkampus, *Wechselwirkung von p-Elektronensystemen mit Metallhalogeniden*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York **1973**.
- 10 R. Hulme und J. T. Szymanski, *Acta Cryst.* **1969**, B25, 753.
- 11 W. Frank, J. Schneider und S. Müller-Becker, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1993**, 799.
- 12 Persönliche Mitteilung, W. Frank.
- 13 S. Müller-Becker, W. Frank und J. Schneider, *Z. anorg. allg. Chem.* **1993**, 619, 1073.
- 14 A. Schier, J. M. Wallis, G. Müller und H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 742.
- 15 H. Schmidbaur, J. M. Wallis, R. Nowak, B. Huber und G. Müller, *Chem. Ber.* **1987**, 120, 1837.
- 16 W. Frank, J. Weber und E. Fuchs, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 68.
- 17 Conquest: I. J. Bruno, J. C. Cole, P. R. Edgington, M. Kessler, C. F. Macrae, P. McCabe, J. Pearson und R. Taylor, *Acta Cryst.* **2002**, B58, 389.
- 18 H. Schmidbaur, R. Nowak, O. Steigelmann und G. Müller, *Chem. Ber.* **1990**, 123, 1221.
- 19 H. Schmidbaur, R. Nowak, A. Schier, J. M. Wallis, B. Huber und G. Müller, *Chem. Ber.* **1990**, 120, 1829.

- 20 H. Schmidbaur, R. Nowak, B. Huber und G. Müller, *Organometallics* **1987**, 6, 2266.
- 21 T. Probst, O. Steigelmann, J. Riede und H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 1089.
- 22 W. Frank und F. G. Wittmer, *Chem. Ber. / Recueil* **1997**, 130, 1731.
- 23 F. G. Wittmer, Dissertation, Kaiserslautern **1999**.
- 24 W. Frank, V. Petry, E. Gerwalin und G. J. Reiss, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 1616.
- 25 J. C. J. Bart, I. W. Bassi und M. Calcaterra, *Acta Cryst.* **1982**, B38, 1932.
- 26 W. Kutzelnigg, *Einführung in die Theoretische Chemie*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim **2002**.
- 27 A. Szabo und N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry – Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, Dover Publications Inc., Mineola, New York, **1996**.
- 28 siehe Lit. in Æ. Frisch und M. J. Frisch, *Gaussian 98 User's Reference 2nd Ed.*, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **1999**.
- 29 P. Hohenberg und W. Kohn, *Phys. Rev. B* **1964**, 136, 864.
- 30 W. Kohn und L. J. Sham, *Phys. Rev. A* **1965**, 140, 1133.
- 31 A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648.
- 32 A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, 38, 3098.
- 33 C. Lee, W. Yang und R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, 37, 785.
- 34 S. H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair, *Can. J. Phys.* **1980**, 58, 1200.
- 35 Gaussian 98, Revision A.7, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill,

- B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle und J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **1998**.
- 36 A. D. Becke und K. E. Edgecombe, *J. Chem. Phys.* **1990**, 92, 5397.
- 37 A. Savin, R. Nesper, S. Wengert und T. F. Fässler, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1892.
- 38 R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules - A Quantum Theory*, Oxford University Press, Oxford **1990**.
- 39 F. Biegler-König, D. Bayles und J. Schönbohm, *J. Comput. Chem.* **2001**, 22, 545.
- 40 Zur Verfügung gestellt von G. Jansen.
- 41 W. J. Stevens, M. Krauss, H. Basch und P. G. Jasien, *Can. J. Chem.* **1992**, 70, 612.
- 42 A. Höllwarth, M. Böhme, S. Dapprich, A. W. Ehlers, A. Gobbi, V. Jonas, K. F. Köhler, R. Stegmann, A. Veldkamp und G. Frenking, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, 208, 237.
- 43 C. E. Check, T. O. Faust, J. M. Bailey, B. J. Wright, T. M. Gilbert und L. S. Sunderlin, *J. Phys. Chem. A* **2001**, 105, 8111.
- 44 J. A. Pople, *Faraday Disc. Chem. Soc.* **1982**, 73, 1.
- 45 Ditchfield, W. J. Hehre und J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1971**, 54, 724.
- 46 T. Clark, J. Chandrasekhar, G. W. Spitznagel und P. v. R. Schleyer, *J. Comp. Chem.* **1983**, 4, 294.
- 47 P. C. Hariharan und J. A. Pople, *Theoret. Chim. Acta* **1973**, 28, 213.
- 48 R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger und J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1980**, 72, 650.
- 49 W. J. Hehre, R. Ditchfield und J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1972**, 56, 2257.
- 50 P. C. Hariharan und J. A. Pople, *Mol. Phys.* **1974**, 27, 209.
- 51 M. M. Francl, W. J. Pietro, W. J. Hehre, J. S. Binkley, M. S. Gordon, D. J. DeFrees und J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1982**, 77, 3654.
- 52 G. W. Spitznagel, T. Clark, P. v. R. Schleyer und W. J. Hehre, *J. Comp. Chem.* **1987**, 8, 1109.

- 53 A. D. McLean und G. S. Chandler, *J. Chem. Phys.* **1980**, 72, 5639.
- 54 T. H. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.* **1977**, 66, 1382.
- 55 R. C. Binning und L. A. Curtiss, *J. Comp. Chem.* **1990**, 11, 1206.
- 56 M. J. Frisch, J. A. Pople und J. S. Binkley, *J. Chem. Phys.* **1984**, 80, 3265.
- 57 K. Hedberg und M. Iwasaki, *J. Chem. Phys.* **1962**, 36, 589.
- 58 P. Kisliuk und C. H. Townes, *J. Chem. Phys.* **1950**, 18, 1109.
- 59 S. Konaka und M. Kimura, *Bull. Chem. Soc. Jap.* **1970**, 43, 1693.
- 60 S. Konaka und M. Kimura, *Bull. Chem. Soc. Jap.* **1973**, 46, 404.
- 61 P. Kisliuk und C. H. Townes, *Phys. Rev.* **1951**, 83, 210.
- 62 A. Haaland, J. Hougen, S. Samdal und J. Tremmel, *Acta Chem. Scand.* **1988**, A 42, 409.
- 63 I. Hargittai, J. Tremmel, E. Vajda, A. A. Ishchenko, A. A. Ivanov, L. S. Ivashkevich und V. P. Spiridonov, *J. Mol. Struct.* **1977**, 42, 147.
- 64 S. Kristyán und P. Pulay, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, 229, 175.
- 65 P. Hobza, J. Sponer und T. Reschel, *J. Comp. Chem.* **1995**, 16, 1315.
- 66 J. B. Foresman und Æ. Frisch, *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*, Gaussian Inc., Pittsburgh PA, **1996**.
- 67 R. J. Gillespie und R. S. Nyholm, *Q. Rev. Chem. Soc.* **1957**, 11, 339.
- 68 R. J. Gillespie, *Molekülgeometrie*, Verlag Chemie, Weinheim, **1972**.
- 69 E. L. Muetterties, J. R. Bleeke, E. J. Wucherer und T. A. Albright, *Chem. Rev.* **1982**, 82, 499.
- 70 C. Peng, P. Y. Ayala, H. B. Schlegel und M. J. Frisch, *J. Comp. Chem.* **1996**, 17, 49.
- 71 I. D. Brown und D. Altermatt, *Acta Cryst.* **1985**, B41, 244.
- 72 L. Pauling, *Die Natur der chemischen Bindung*, 3. Aufl. Verlag Chemie, Weinheim **1968**.
- 73 C. A. Coulson, *Hückel theory for organic chemists*, Academic Press, London **1978**.
- 74 P. Coppens, *X-ray charge densities and chemical bonding*, Oxford Univ. Press, Oxford **1997**.

- 75 z. B. J. H. van Lenthe, J. G. C. M. van Duijneveldt-van de Rijdt und F. B. van Duijneveldt, *Adv. Chem. Phys.* **1987**, 69, 521, und dort zitiertes.
- 76 S. F. Boys und F. Bernardi, *Mol. Phys.* **1970**, 19, 553.
- 77 D. F. Shriver, P. W. Atkins und C. H. Langford, *Anorganische Chemie*, Verlag Chemie, Weinheim, New York, Basel, Cambridge **1992**.
- 78 G. Becker, J. Egner, M. Meiser, O. Mundt und J. Weidlein, *Z. anorg. allg. Chem.* **1997**, 623, 942.
- 79 NBO Version 3.1, E. D. Glendening, A. E. Reed, J. E. Carpenter und F. Weinhold
- 80 A. F. Hollemann, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie / Hollemann-Wiberg*, 91.-100. Auflage, de Gruyter, Berlin, New York **1985**.
- 81 H.-H. Perkampus und C. Sondern, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1980**, 84, 1231.
- 82 H.-H. Perkampus und C. Sondern, *Z. Naturforsch* **1981**, 36a, 362.
- 83 C. Sondern und H.-H. Perkampus, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1982**, 86, 562.
- 84 C. Sondern und H.-H. Perkampus, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1982**, 86, 941.
- 85 C. Sondern und H.-H. Perkampus, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1983**, 87, 428.
- 86 Ich danke Herrn Peter Roloff für die Synthese und Herstellung der Einkristalle und Herrn Dr. Guido J. Reiß sowie Herrn Bruno J. Kugel für die Durchführung der Röntgenstrukturanalyse.
- 87 G. Trinquier, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 568.
- 88 A. Savin, R. Nesper, S. Wengert und T. Fässler, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1892.
- 89 z. B. A. H. Cowley, *Chem. Rev.* **1965**, 65, 617.
- 90 A. Dransfeld und P. v. R. Schleyer, *Magn. Reson. Chem.* **1998**, 36, 29.
- 91 z. B. C. B. Chesnut und C. K. Foley, **1986**, 85, 2814.
- 92 K. Wollinski, J. Hinton und P. Pulay, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 8251.
- 93 J. R. Cheeseman, G. W. Trucks, T. A. Keith und J. Frisch, *J. Chem. Phys.* **1996**, 104, 5497.

- 94 C. J. Jameson, A. De Dios und A. K. Jameson, *Chem. Phys. Lett.* **1990**, 167, 575, und dort zitiertes.
- 95 J. R. Van Wazer, C. F. Callis, J. N. Shoolery und R. C. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, 78, 5715.
- 96 P. v. R. Schleyer, C. Maerker, A. Dransfeld, H. Jiao und N. J. R. v. Eikema Hommes, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 6317.
- 97 R. Ahlrichs und H. Schiffer, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 6494.
- 98 W. Kutzelnigg, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 272.
- 99 A. Baceiredo, G. Bertrand, J.-P. Majoral, G. Sicard, J. Jaud und J. Galy, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 6088.
- 100 M. Veith und B. Bertsch-Frank; *Z. Anorg. Allg. Chem* **1988**, 557, 7.
- 101 O. Mundt, H. Riffel, G. Becker und A. Simon, *Z. Naturforsch.* **1988**, 43b, 952.
- 102 A. L. Rheingold, D. L. Staley und M. E. Fountain, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 365, 123.
- 103 R. Bohra, H. W. Roesky, M. Noltemeyer und G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **1984**, C40, 1150.
- 104 T. Hoffmann, Dissertation, Kaiserslautern **2000**.
- 105 O. Knop, R. J. Boyd und S. C. Choi, *J. Am. Chem. Soc* **1988**, 110, 7299.

## 6. Anhang

Daten zur Strukturbestimmung von Antimontrichlorid–Mesitylen(1/1)

*Tabelle I: Allgemeine Kristalldaten und Details zur Datensammlung, Strukturlösung und Verfeinerung*

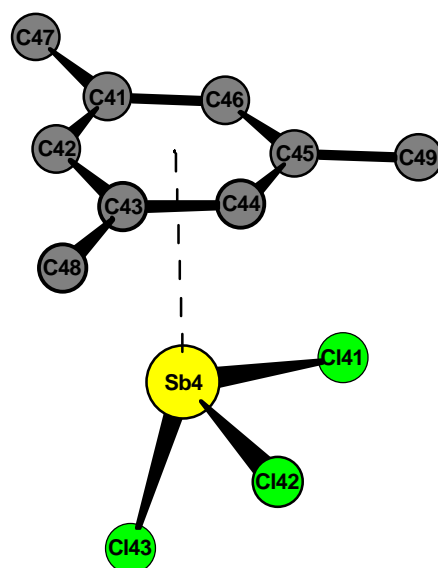
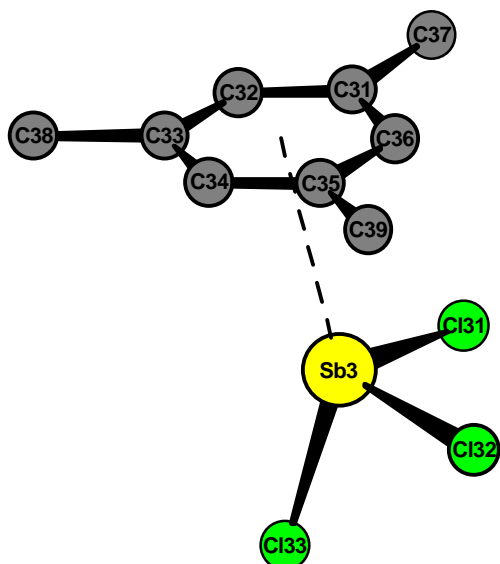
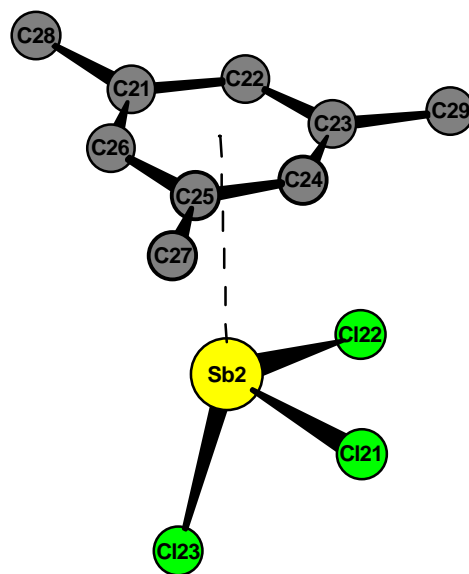
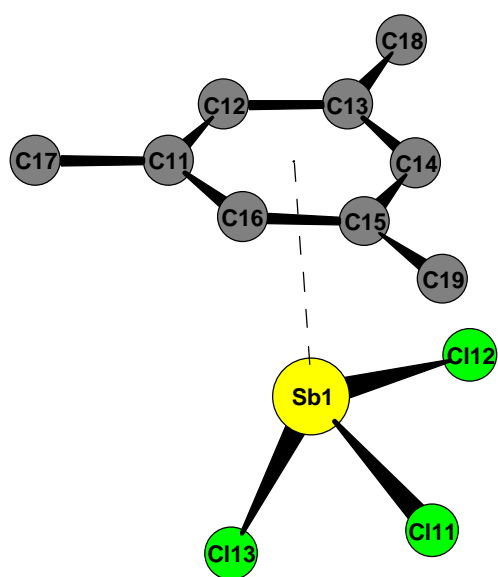
empirische Formel	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> Cl <sub>3</sub> Sb		
Molmasse	348,29 g/mol		
Kristallsystem	triklin		
Raumgruppe	$P\bar{1}$		
<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	8,9804(7) Å    14,3223(12) Å    22,3225(19) Å
<b>a</b>	<b>b</b>	<b>g</b>	108,131(9) °    101,592(10) °    91,014(10) °
Zellvolumen	2663,0 Å <sup>3</sup>		
Z	8		
Kristallfarbe und –form	farblose Plättchen		
ρ <sub>ber</sub>	1,737 · 10 <sup>3</sup> kg/m <sup>3</sup>		
F(000)	1344		
Messgerät	STOE IPDS		
Strahlung (Wellenlänge)	Mo <sub>Kα</sub> (λ = 0,71073 Å)		
Messtemperatur	293(2) K		
Bereich hkl	-10 ≤ h ≤ 10; -16 ≤ k ≤ 17; -26 ≤ l ≤ 26		
gemessene Reflexe	19252		
unabhängige Reflexe	8821		
Strukturlösung	Direkte Methoden und ΔF-Synthesen		
beobachtete Reflexe (F <sub>o</sub> <sup>2</sup> ≥ 2σF <sub>o</sub> <sup>2</sup> )	5792		
bei der Verfeinerung benutzte Reflexe	8821		
Parameter	470		
Restraints	0		
R <sub>1</sub> (F <sub>o</sub> <sup>2</sup> ≥ 2σF <sub>o</sub> <sup>2</sup> ) <sup>a</sup>	0,0470		
wR <sub>2</sub> (all data) <sup>b</sup>	0,1253		
Wichtungsschema <sup>c</sup>	a = 0,0687		
GooF (GooF <sub>restrain</sub> ) <sup>d</sup>	1,018		
Δρ <sub>max</sub> / Δρ <sub>min</sub>	1,239 / -1,024		
(Δ/σ) <sub>max</sub>	0,002		

a)  $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$

c)  $w = 1 / [\sigma^2 (F_o^2) + (aP)^2]$  mit  $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$

b)  $wR_2 = [\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [(wF_o^2)^2]]$

d)  $GooF = S = [\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p)]^{1/2}$



*Quasimolekulare Baueinheiten mit Angabe der Atombezeichnungen*



*Tabelle II: Ortskoordinaten und äquivalente isotrope U-Werte / Å<sup>2</sup>*

Atom	x / a	y / b	z / c	U <sub>äq</sub>
Sb1	0,58146(6)	0,86368(4)	0,03045(2)	0,06968(17)
Sb2	1,02742(6)	0,65700(4)	-0,00803(2)	0,07140(17)
Sb3	1,55575(6)	0,33779(4)	-0,52672(2)	0,07114(18)
Sb4	1,04089(6)	0,16881(4)	-0,48613(2)	0,07227(18)
Cl41	1,1983(3)	0,28878(19)	-0,50148(10)	0,0931(7)
Cl21	1,2036(2)	0,79162(19)	0,00905(10)	0,0899(7)
Cl22	1,2111(3)	0,5432(2)	0,00149(12)	0,1004(7)
Cl11	0,6142(3)	0,6952(2)	-0,01598(11)	0,1054(8)
Cl43	0,9204(2)	0,10584(18)	-0,59692(9)	0,0867(6)
Cl13	0,4800(3)	0,8840(2)	-0,07221(10)	0,0972(7)
Cl33	1,5564(3)	0,46087(18)	-0,42541(10)	0,1025(8)
Cl23	1,0201(3)	0,70149(18)	0,10258(10)	0,0879(6)
Cl31	1,6401(3)	0,2182(2)	-0,47718(11)	0,1065(8)
Cl42	1,2151(3)	0,0464(2)	-0,49701(12)	0,1032(7)
Cl12	0,8336(3)	0,9151(3)	0,03285(12)	0,1239(11)
Cl32	1,8037(3)	0,3890(3)	-0,52948(14)	0,1284(11)
C16	0,4611(9)	0,8264(6)	0,1633(3)	0,0646(19)
H16	0,3784	0,7804	0,1540	0,077
C11	0,4347(9)	0,9241(6)	0,1769(3)	0,068(2)
C33	1,2580(9)	0,2515(6)	-0,6723(3)	0,0643(19)
C32	1,2969(8)	0,1692(6)	-0,6551(3)	0,0635(19)
H32	1,2239	0,1352	-0,6437	0,076
C31	1,4416(8)	0,1349(5)	-0,6542(3)	0,0627(18)
C46	1,2118(10)	0,3397(7)	-0,3398(3)	0,080(2)
H33	1,2820	0,3830	-0,3455	0,096
C36	1,5479(8)	0,1894(6)	-0,6704(3)	0,067(2)
H36	1,6463	0,1696	-0,6688	0,081
C14	0,7275(9)	0,8652(6)	0,1766(3)	0,068(2)
H14	0,8252	0,8451	0,1759	0,081
C34	1,3683(9)	0,3016(6)	-0,6892(3)	0,068(2)
H34	1,3429	0,3569	-0,7011	0,081

Atom	x / a	y / b	z / c	U <sub>äq</sub>
C45	1,2582(10)	0,2509(6)	-0,3329(3)	0,072(2)
C12	0,5618(10)	0,9918(6)	0,1906(3)	0,069(2)
H12	0,5469	1,0585	0,1997	0,083
C24	1,0543(9)	0,6835(7)	-0,1521(3)	0,073(2)
H24	1,1325	0,7314	-0,1457	0,087
C13	0,7075(10)	0,9634(6)	0,1909(3)	0,073(2)
C15	0,6048(9)	0,7929(6)	0,1628(3)	0,0637(18)
C17	0,2759(10)	0,9567(8)	0,1770(4)	0,096(3)
H17C	0,2794	1,0270	0,1872	0,115
H17B	0,2359	0,9377	0,2087	0,115
H17A	0,2113	0,9260	0,1351	0,115
C38	1,1008(10)	0,2859(7)	-0,6726(4)	0,087(2)
H38C	1,0943	0,3442	-0,6853	0,104
H38B	1,0809	0,3006	-0,6301	0,104
H38A	1,0268	0,2350	-0,7025	0,104
C23	1,0892(10)	0,5883(7)	-0,1612(3)	0,072(2)
C35	1,5139(10)	0,2725(6)	-0,6889(3)	0,071(2)
C41	1,0626(11)	0,3662(7)	-0,3386(4)	0,080(2)
C26	0,7892(11)	0,6388(9)	-0,1636(4)	0,087(3)
H26	0,6896	0,6557	-0,1642	0,105
C29	1,2492(11)	0,5636(8)	-0,1612(5)	0,103(3)
H29C	1,2547	0,4942	-0,1683	0,123
H29B	1,3137	0,6000	-0,1203	0,123
H29A	1,2827	0,5807	-0,1950	0,123
C25	0,9056(10)	0,7122(7)	-0,1520(3)	0,074(2)
C42	0,9608(10)	0,2993(8)	-0,3297(4)	0,087(3)
H42	0,8615	0,3157	-0,3282	0,105
C44	1,1502(12)	0,1882(7)	-0,3253(3)	0,083(3)
H44	1,1789	0,1278	-0,3216	0,100
C21	0,8197(11)	0,5415(9)	-0,1742(4)	0,088(3)
C43	1,0015(11)	0,2102(7)	-0,3230(4)	0,079(2)
C22	0,9691(13)	0,5173(7)	-0,1728(4)	0,087(3)

Atom	x / a	y / b	z / c	U <sub>äq</sub>
H22	0,9898	0,4519	-0,1797	0,104
C49	1,4189(11)	0,2278(8)	-0,3340(5)	0,103(3)
H49C	1,4328	0,1640	-0,3291	0,123
H49B	1,4867	0,2767	-0,2991	0,123
H49A	1,4409	0,2278	-0,3743	0,123
C37	1,4803(10)	0,0431(6)	-0,6379(4)	0,082(2)
H37C	1,5845	0,0318	-0,6397	0,098
H37B	1,4146	-0,0121	-0,6683	0,098
H37A	1,4664	0,0507	-0,5951	0,098
C18	0,8426(12)	1,0393(8)	0,2069(4)	0,104(3)
H18C	0,8077	1,1042	0,2165	0,124
H18B	0,8901	1,0265	0,1706	0,124
H18A	0,9151	1,0349	0,2437	0,124
C19	0,6306(11)	0,6865(6)	0,1498(4)	0,088(2)
H19C	0,7371	0,6783	0,1516	0,105
H19B	0,5727	0,6490	0,1076	0,105
H19A	0,5986	0,6635	0,1817	0,105
C39	1,6298(12)	0,3255(8)	-0,7086(5)	0,110(3)
H39C	1,5866	0,3802	-0,7198	0,132
H39B	1,6607	0,2813	-0,7452	0,132
H39A	1,7169	0,3492	-0,6734	0,132
C47	1,0127(13)	0,4627(7)	-0,3477(5)	0,111(3)
H47A	1,0977	0,4989	-0,3528	0,166
H47B	0,9770	0,5011	-0,3106	0,166
H47C	0,9321	0,4490	-0,3856	0,166
C27	0,8718(14)	0,8173(8)	-0,1427(5)	0,106(3)
H27C	0,7647	0,8228	-0,1446	0,127
H27B	0,9002	0,8378	-0,1763	0,127
H27A	0,9288	0,8586	-0,1015	0,127
C48	0,8896(14)	0,1422(9)	-0,3142(5)	0,123(4)
H48A	0,9368	0,0841	-0,3104	0,184
H48B	0,8050	0,1242	-0,3507	0,184

Atom	x / a	y / b	z / c	$U_{\text{äq}}$
H48C	0,8538	0,1740	-0,2757	0,184
C28	0,6907(15)	0,4596(10)	-0,1887(6)	0,148(6)
H28C	0,7334	0,3972	-0,1943	0,178
H28B	0,6189	0,4569	-0,2275	0,178
H28A	0,6398	0,4737	-0,1534	0,178

Tabelle III: Anisotrope Auslenkungsparameter /  $\text{\AA}^2$ 

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Sb1	0,0755(3)	0,0871(4)	0,0506(3)	0,0253(2)	0,0174(2)	0,0140(3)
Sb2	0,0683(3)	0,0838(4)	0,0573(3)	0,0213(2)	0,0058(2)	0,0005(3)
Sb3	0,0693(3)	0,0710(4)	0,0550(3)	0,0002(2)	0,0046(2)	0,0055(3)
Sb4	0,0747(3)	0,0873(4)	0,0556(3)	0,0213(2)	0,0184(2)	0,0083(3)
Cl41	0,0958(14)	0,1038(17)	0,0726(12)	0,0191(11)	0,0188(10)	-0,0146(13)
Cl21	0,0882(13)	0,1046(17)	0,0711(12)	0,0246(11)	0,0125(10)	-0,0166(12)
Cl22	0,1055(16)	0,1043(19)	0,0921(15)	0,0300(13)	0,0236(12)	0,0345(14)
Cl11	0,1289(19)	0,1002(18)	0,0789(13)	0,0171(12)	0,0198(13)	0,0447(16)
Cl43	0,0861(13)	0,0984(16)	0,0644(11)	0,0195(10)	0,0025(9)	-0,0027(12)
Cl13	0,1142(17)	0,121(2)	0,0643(11)	0,0475(12)	0,0097(11)	0,0110(15)
Cl33	0,1213(18)	0,0851(16)	0,0697(12)	-0,0165(11)	0,0160(12)	0,0044(14)
Cl23	0,1011(15)	0,1020(17)	0,0673(11)	0,0290(11)	0,0301(10)	0,0111(13)
Cl31	0,1249(19)	0,111(2)	0,0756(13)	0,0256(12)	0,0081(12)	0,0437(16)
Cl42	0,1092(17)	0,111(2)	0,0922(15)	0,0365(13)	0,0187(12)	0,0386(15)
Cl12	0,0842(15)	0,196(3)	0,0860(15)	0,0367(17)	0,0219(12)	-0,0127(18)
Cl32	0,0814(15)	0,175(3)	0,1041(18)	0,0136(18)	0,0172(13)	-0,0201(17)
C16	0,076(5)	0,065(5)	0,054(4)	0,019(3)	0,016(3)	0,003(4)
C11	0,089(5)	0,070(5)	0,044(3)	0,016(3)	0,014(3)	0,020(5)
C33	0,083(5)	0,052(4)	0,044(3)	0,006(3)	0,000(3)	0,007(4)
C32	0,066(4)	0,062(5)	0,052(4)	0,007(3)	0,006(3)	-0,001(4)
C31	0,074(5)	0,051(4)	0,051(4)	0,005(3)	0,005(3)	0,004(4)
C46	0,097(6)	0,082(6)	0,051(4)	0,015(4)	0,006(4)	-0,008(5)
C36	0,064(4)	0,077(5)	0,051(4)	0,007(3)	0,011(3)	0,004(4)
C14	0,073(5)	0,079(6)	0,052(4)	0,021(4)	0,016(3)	0,007(4)

---

C34	0,092(6)	0,057(5)	0,045(3)	0,014(3)	-0,002(3)	0,001(4)
C45	0,090(5)	0,067(5)	0,051(4)	0,013(3)	0,007(3)	0,005(5)
C12	0,107(6)	0,051(4)	0,044(3)	0,008(3)	0,020(4)	0,006(5)
C24	0,081(5)	0,084(6)	0,051(4)	0,022(4)	0,012(3)	-0,013(5)
C13	0,102(6)	0,068(6)	0,041(3)	0,010(3)	0,011(3)	-0,002(5)
C15	0,083(5)	0,060(5)	0,051(4)	0,021(3)	0,015(3)	0,013(4)
C17	0,100(6)	0,092(7)	0,089(6)	0,016(5)	0,024(5)	0,039(6)
C38	0,093(6)	0,088(7)	0,085(5)	0,038(5)	0,012(4)	0,027(5)
C23	0,092(6)	0,071(6)	0,057(4)	0,024(4)	0,020(4)	0,013(5)
C35	0,090(6)	0,072(5)	0,046(4)	0,016(3)	0,007(3)	-0,003(5)
C41	0,093(6)	0,075(6)	0,058(4)	0,012(4)	0,004(4)	0,006(5)
C26	0,088(6)	0,124(9)	0,056(4)	0,041(5)	0,009(4)	0,017(6)
C29	0,112(7)	0,111(8)	0,093(6)	0,039(6)	0,029(5)	0,033(6)
C25	0,097(6)	0,079(6)	0,046(4)	0,022(3)	0,010(4)	0,002(5)
C42	0,082(5)	0,103(8)	0,055(4)	0,000(4)	0,008(4)	0,010(6)
C44	0,126(8)	0,065(5)	0,053(4)	0,018(4)	0,007(4)	0,010(6)
C21	0,089(6)	0,102(8)	0,067(5)	0,032(5)	0,000(4)	-0,018(6)
C43	0,097(6)	0,075(6)	0,060(4)	0,017(4)	0,012(4)	-0,002(5)
C22	0,134(8)	0,065(5)	0,057(4)	0,019(4)	0,012(5)	0,000(6)
C49	0,101(7)	0,098(8)	0,092(6)	0,018(5)	0,002(5)	0,019(6)
C37	0,092(6)	0,068(6)	0,076(5)	0,016(4)	0,007(4)	0,012(5)
C18	0,117(7)	0,098(7)	0,080(6)	0,011(5)	0,017(5)	-0,021(6)
C19	0,104(6)	0,073(6)	0,095(6)	0,036(5)	0,027(5)	0,015(5)
C39	0,122(8)	0,117(9)	0,089(6)	0,036(6)	0,017(6)	-0,023(7)
C47	0,136(8)	0,076(7)	0,099(7)	0,024(5)	-0,013(6)	0,017(6)
C27	0,151(9)	0,097(8)	0,082(6)	0,032(5)	0,045(6)	0,038(7)
C48	0,136(9)	0,123(9)	0,108(8)	0,035(7)	0,029(7)	-0,025(8)
C28	0,150(11)	0,153(12)	0,138(10)	0,070(9)	-0,010(8)	-0,060(10)

---

*Tabelle IV: Bindungslängen in Å*

Sb1–Cl12	2,353(2)	C36–C35	1,395(11)
Sb1–Cl11	2,361(3)	C14–C15	1,417(10)
Sb1–Cl13	2,398(2)	C14–C13	1,365(11)
Sb2–Cl21	2,358(2)	C34–C35	1,379(11)
Sb2–Cl22	2,365(3)	C45–C44	1,380(12)
Sb2–Cl23	2,365(2)	C45–C49	1,490(13)
Sb3–Cl32	2,350(3)	C12–C13	1,376(12)
Sb3–Cl31	2,371(3)	C24–C23	1,367(12)
Sb3–Cl33	2,395(2)	C24–C25	1,404(12)
Sb4–Cl41	2,355(2)	C13–C18	1,522(12)
Sb4–Cl42	2,358(3)	C15–C19	1,491(12)
Sb4–Cl43	2,367(2)	C23–C22	1,396(12)
C16–C11	1,371(11)	C23–C29	1,486(12)
C16–C15	1,385(11)	C35–C39	1,488(12)
C11–C12	1,405(11)	C41–C42	1,397(13)
C11–C17	1,508(12)	C41–C47	1,520(13)
C33–C32	1,379(11)	C26–C25	1,396(12)
C33–C34	1,390(11)	C26–C21	1,382(14)
C33–C38	1,503(11)	C25–C27	1,499(13)
C32–C31	1,396(10)	C42–C43	1,377(13)
C31–C36	1,393(10)	C44–C43	1,385(13)
C31–C37	1,500(11)	C21–C22	1,388(14)
C46–C41	1,402(12)	C21–C28	1,545(13)
C46–C45	1,390(12)	C43–C48	1,471(13)

*Tabelle V: Ausgewählte Bindungswinkel in °*

Cl12–Sb1–Cl11	93,36(12)	Cl32–Sb3–Cl31	93,60(12)
Cl12–Sb1–Cl13	94,06(9)	Cl32–Sb3–Cl33	94,04(10)
Cl11–Sb1–Cl13	93,21(9)	Cl31–Sb3–Cl33	92,88(9)
Cl21–Sb2–Cl22	96,09(10)	Cl41–Sb4–Cl42	96,21(10)
Cl21–Sb2–Cl23	92,94(8)	Cl41–Sb4–Cl43	93,32(8)
Cl22–Sb2–Cl23	92,54(9)	Cl42–Sb4–Cl43	92,18(9)

# Lebenslauf

<b>Geboren</b>	6.04.1972 in Pirmasens
<b>Familienstand</b>	ledig
<b>Staatsangehörigkeit</b>	deutsch
<b>Schulen</b>	<i>1978 – 1981</i> Grundschule Schillingen <i>1981 – 1982</i> Grundschule Thaleischweiler-Fröschen <i>1982 – 1991</i> Staatl. Hugo-Ball-Gymnasium Pirmasens Abschluss Abitur
<b>Zivildienst</b>	<i>Okt. 1991 – Dez. 1992</i> Deutsches Rotes Kreuz Kreisverband Pirmasens
<b>Studium</b>	<i>Okt. 1992 – Feb. 1998</i> Studium der Chemie an der Universität Kaiserslautern Abschluss Diplom
<b>Auslandsaufenthalt</b>	<i>Apr. 1996 – Aug. 1996</i> Forschungsprojekt bei Dr. C. R. Pulham im Department of Chemistry an der University of Edinburgh
<b>Promotionsstudium</b>	<i>Apr. 1998 – März 2003</i> Im Arbeitskreis von Prof. Dr. Walter Frank bis Sept. 1999 an der Universität Kaiserslautern bis März 2003 an der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf
<b>Stipendium</b>	<i>Apr. 2000 – Sept. 2002</i> Stipendiat des Graduiertenkollegs „Phosphorchemie als Bindeglied verschiedener chemischer Disziplinen“

# Dank

Danke an alle, die mich während meiner Promotionszeit und dem Studium unterstützt und begleitet haben. Besonders bedanken möchte ich mich bei:

*Dem Graduiertenkolleg „Phosphorchemie als Bindeglied verschiedener chemischer Disziplinen“*

für die Gewährung eines Doktorandenstipendiums

*Den Rechenzentren in Kaiserslautern und Düsseldorf*

für die Rechenzeit

*Allen Mitarbeitern der AC2*

dafür, dass der Laden läuft

*Meinen Eltern*

dafür, dass sie mir ermöglicht haben, meinen Interessen zu folgen

*Conni, Brigitte, Bärbel und Andreas*

für ein kleines Auslandsstipendium, für eine Reise nach Schottland, dafür, mit mir mein Vordiplom zu feiern und für Umzugshilfen und Schumi live

*López, Bettina, Adam, Lutz, Christoph, Barbara, Uli, Eva, Elke, Franz, Jockel, Colin, Nicolai, Bono, Seppl, Oli, Anja, Arndt, Bondi, Dr. F, Larry, Martin, Elmar, Jörg, Steffi, Roland, Vera, The Edge, Alex, Gugoz, Guido und denen, die ich vergessen habe (aber nicht wollte)*

*Claudia*

nicht nur für's lesen, lesen und nochmal lesen

*Jürgen*

für die gute gemeinsame Zeit in Düsseldorf und für manchmal gute Plattentips

*Uwe*

für seine Freundschaft

*Agnes*

für Ihren Mut, mir nach Düsseldorf zu folgen, Ihre Geduld und dafür, dass sie mich vermisst