



**Reaktive organische und anorganische Systeme mit  
Gruppe 14 Elementen  
Eine computerchemische Analyse**

Von der Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften  
der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg  
zur Erlangung des Grades eines  
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)  
angenommen Dissertation

vorgelegt von

**Diplom-Chemiker Torsten Bruhn**

geboren am 09. April 1974 in Westerstede

Oldenburg, November 2005

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von August 2002 bis Dezember 2005 unter der Anleitung von Herrn Dr. Rainer Koch und Herrn Prof. Dr. Manfred Weidenbruch an der Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg angefertigt.

Gutachter: Prof. Dr. Manfred Weidenbruch

Zweitgutachter: Prof. Dr. Thorsten Klüner

Tag der Disputation: 03.02.2006

**Aus dieser Arbeit bereits veröffentlichte Arbeiten:**

Theoretical Group 14 Chemistry, Part 4. Cyclotriplumbanes: Relativistic und Substituents Effects, R. Koch, T. Bruhn, M. Weidenbruch, *J. Chem. Theory Comput.* **2005**, 1,1298.

Theoretical Group 14 Chemistry, Part 3. A DFT Study of  $\text{Ge}_4\text{R}_6$ , R. Koch, T. Bruhn, M. Weidenbruch, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **2005**, 714, 109.

Iminopropadienones  $\text{R-N=C=C=C=O}$  and carbon suboxide,  $\text{C}_3\text{O}_2$ . Theoretical and experimental  $^{13}\text{C}$  NMR spectra, R. Koch, T. Bruhn, R. N. Veedu, C. Wentrup, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **2004**, 686, 31.

Theoretical Group 14 Chemistry, Part 2.  $\text{Si}_4\text{R}_6$  – a theoretical approach, R. Koch, T. Bruhn, M. Weidenbruch, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **2004**, 680, 91.

Silylene and Germylene Additions to 1,3-Diynes: Bis(silacyclopropenes) vs. Germaethenes Formation, a DFT Study, R. Koch, T. Bruhn, M. Weidenbruch, *Organometallics* **2004**, 23, 1570.

**Beiträge auf nationalen und internationalen Tagungen:**

Theoretical Group 14 Chemistry, R. Koch, T. Bruhn, M. Weidenbruch, Poster präsentiert auf dem JCF Frühjahrssymposium, Berlin, 07.-09.04.2005.

Quantummechanical study of homonuclear lead rings, R. Koch, T. Bruhn, M. Weidenbruch, Poster präsentiert auf dem Tag der Chemie, Universität Oldenburg, 29.01.2004.

The Addition of Silylenes and Germylens to Diacetylenes - A DFT Study, R. Koch, T. Bruhn, M. Weidenbruch, Poster präsentiert von R. Koch auf dem 39th. IUPAC Congress, Ottawa, 10. - 15.08.2003.

The Addition of Silylenes and Germylens to Diacetylenes - A DFT Study, R. Koch, T. Bruhn, M. Weidenbruch, Poster präsentiert auf dem 17. Darmstädter Molecular Modelling Workshop, Computer-Chemie-Centrum Erlangen, 27. - 28.05.2003.

The Addition of Silylenes and Germylens to Diacetylenes - A DFT Study, R. Koch, T. Bruhn, M. Weidenbruch, Poster präsentiert auf dem Tag der Chemie, Universität Oldenburg, 06.02.2003.

**Weitere Veröffentlichungen:**

Investigation of the Structure of Neodymium-Di-(2-Ethylhexyl) Phosphoric Acid Combinations Using Electrospray Ionization and Matrix-Assisted Laser Desorption Ionization Mass Spectrometry and Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, C. Scharf, A. Ditze, K. Schwerdtfeger, S. Fürmeier, T. Bruhn, D. E. Kaufmann, J. C. Namyslo, *Met. Mat. Trans. B* **2005**, 36, 429.

Investigation of Reactive Intermediates of Chemical Reactions in Solution by Electrospray Ionization Mass Spectrometry: Radical Chain Reactions, J. Griep-Raming, S. Meyer, T. Bruhn, J. O. Metzger, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 2863; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 2738.

Synthesis and recognition behaviour of allosteric hemicarcerands, A. Lützen, O. Haß, T. Bruhn, *Tetrahedron Letters* **2002**, 43, 1807.

**Weitere Beiträge auf nationalen und internationalen Tagungen:**

Algorithms for the Recognition and Suppression of Spikes and Electronic Noise in Mass Spectral Data, J. Griep-Raming, T. Bruhn, J. O. Metzger, Poster präsentiert von J. Griep Raming auf der 50th ASMS Conference, Orlando, FL, USA, am 02.06 - 06.06.2002.

Untersuchung der Dissoziation von Kohlenstoff-Heteroatom-Bindungen in Lösung: Nachweis der Carbokationen und der Anionen durch ESI-MS, T. Bruhn, J. O. Metzger, Poster präsentiert auf der Diskussionstagung der DGMS in Heidelberg, 03.03. - 06.03.2002.

Auf dem Weg zum direkten Nachweis von Carbeniumionen in Lösung, T. Bruhn, J. O. Metzger, Poster präsentiert auf dem Tag der Chemie, Universität Oldenburg, 08.11.2001.

## **Danksagungen**

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. Rainer Koch und Herrn Prof. Dr. Manfred Weidenbruch für die Möglichkeit diese Dissertation anzufertigen, die interessante Themenstellung und die stete Diskussionsbereitschaft.

Herrn Prof. Dr. Thorsten Klüner danke ich für die freundliche Übernahme des Korreferates und für die hilfreiche Diskussion über die theoretischen Grundlagen der Computerchemie.

Der AG Koch und der AG Lützen möchte ich für viele interessante Diskussionen und das angenehme Arbeitsklima danken. Insbesondere gilt hier noch mal mein Dank Herrn Dr. Rainer Koch, ohne den diese Dissertation gar nicht erst begonnen hätte und der mir gerade beim Einstieg in die Computerchemie sehr geholfen hat. Außerdem danke ich Herrn Diplom-Chemiker Oliver Haß, für viele gute fachliche aber auch private Diskussionen und für das intensive Korrekturlesen dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr. Curt Wentrup (University of Queensland, Brisbane, Australien) danke ich für die angenehme Zusammenarbeit bei den Untersuchungen an den Heterokumulenen.

Der Norddeutscher Verbund für Hoch- und Höchstleistungsrechnen (HLRN), Hannover, Berlin und das Hochschulrechenzentrum der Universität Oldenburg stellte freundlicherweise großzügig Rechenzeit zur Verfügung. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die finanzielle Unterstützung, ebenso wie der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg

Ein besonderer Dank gilt meiner Frau Silvia, die mit ihrer ständigen Unterstützung auch Anteil am Erfolg dieser Arbeit hatte.

## Zusammenfassung

In dieser Arbeit werden Strukturen, Reaktivitäten und chemische Eigenschaften von reaktiven Systemen mit Elementen der Gruppe 14 untersucht. Vor allem dichtefunktionaltheoretische Methoden haben sich dafür bewährt und zeigen bis auf eine Ausnahme immer gute Ergebnisse.

Zur Untersuchung der Isomere von  $\text{Si}_4\text{R}_6$  eignet sich die B3LYP/6-31G(d)-Methode sehr gut. Es konnte gezeigt werden, dass der Substituent R einen sehr großen Einfluss auf die energetische Reihenfolge der Isomere hat. Während kleine Substituenten Ringstrukturen bevorzugen, bewirken sehr große Substituenten eine Umkehrung der Verhältnisse, so dass offenkettige Strukturen die energetisch bevorzugten sind.

Auch eine Untersuchung von  $\text{Ge}_4\text{R}_6$ -Isomeren erfolgte mittels B3LYP/6-31G(d). Analog zu den Siliciumverbindungen zeigt der Substituent hier ebenfalls großen Einfluss auf die relativen Energien der Isomere: offenkettigen Strukturen werden erst mit sterisch sehr anspruchsvollen Substituenten gegenüber den cyclischen Strukturen bevorzugt.

Bei der Addition von Germylenen an Diacetylene kann es zu zwei verschiedenen Produkten kommen. Je nach Substituent am Carbenanalogon entstehen entweder Bisgermyrene oder Bisgermaethene. Eine Untersuchung mit B3LYP/6-31+G(d)//B3LYP/6-31G(d) zeigt, dass Bisgermaethene erst mit dem sehr großen Substituent 2-*tert*-Butylphenyl die thermodynamisch bevorzugten Strukturen sind. Bei der analogen Reaktion von Silylenen mit Diacetylen sind unabhängig vom Substituenten R immer die Bissilirene die thermodynamisch bevorzugten Produkte.

Die B3LYP-Methode stößt bei der Untersuchung der Cyclotriplumbane  $\text{Pb}_3\text{R}_6$  an ihre Grenzen. Erst störungstheoretische Untersuchungen (MP2) liefern wirklich gute Ergebnisse für diese Strukturen. Wichtig ist hier die richtige Wahl des Basissatzes und des Effective Core Potential für Blei; als eine gute Kombination erwies sich hier 6-31G(d) für C- und H-Atome und SDD als Basissatz und ECP für Blei. Auffällig bei den Untersuchungen war vor allem die unterschiedliche Hybridisierung der Bleiatome mit verschiedenen Substituenten R. Während für  $\text{R} = \text{H}$  die s- und p-Orbitale überraschend hybridisieren, ist dies für  $\text{R} = \text{Ph}$  - wie auf Grund relativistischer Effekte erwartet - nicht zu beobachten.

Für die Untersuchungen der Addition von Dimethylamin an Iminopropadienone sind B3LYP/6-31G(d) Rechnungen in einem Lösungsmittelfeld notwendig. Es kann hier zu zwei verschiedenen Reaktionen kommen: die Addition an die Iminfunktion ist nach den Rechnungen die kinetisch bevorzugte, während die Addition an die Ketenfunktion das thermodynamisch deutlich bevorzugte Produkt liefert. Weiterhin konnte mit B3LYP/6-31+G(d,p)//MP2/6-31G(d) eine zuverlässige Methode gefunden werden, um  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der Iminopropadienone zu berechnen.

## Summary

This work presents a study of the structure, reactivities and chemical properties of reactive systems with group 14 elements. Particularly DFT methods showed good results with only one exception.

The investigation of  $\text{Si}_4\text{R}_6$  isomers is performed with B3LYP/6-31G(d). The results show a great influence of the substituent R on the relative energies of these isomers. While small substituents prefer cyclic structures, steric demanding substituents cause a reversion of the stability and open chain structures are energetically lower than their cyclic counterparts.

$\text{Ge}_4\text{R}_6$  isomeres are explored with B3LYP/6-31G(d) and show analogue results to the  $\text{Si}_4\text{R}_6$  isomers for their relative stabilities. A strong dependence of the relative energies to the substituents R is observed: open chain structures are preferred with large substituents whereas cyclic structures are favoured with small substituents.

The addition of germylenes to diacetylenes can result in two products. Depending on the substituents at the carbene analogon the addition gives either bisgermirenes or bisgermaethenes. An investigation with B3LYP/6-31+G(d)//B3LYP/6-31G(d) shows that only with the steric very demanding substituent 2-*tert*-Butylphenyl bisgermaethens are energetically favoured over the corresponding bisgermirenes. The addition of silylenes to diacetylenes yields always bissilirenes as thermodynamically preferred structures independently of the substituents.

The B3LYP method reaches its limits in the study of cyclotriplumbanes  $\text{Pb}_3\text{R}_6$ . Perturbation theory (MP2) is required to reproduce the geometrical features of these structures and shows good results for their chemical properties. Good ECP and basis sets are important for these calculations: a combination of 6-31G(d) for C and H and the Stuttgart-Dresden basis set and ECP for lead showed good results. Noticeable is the different hybridisation of the lead atoms with different substituents R. Whereas for R = H the s- and p-orbitals of the lead atoms hybridise surprisingly, this behaviour can not be observed for R = Ph, as it is expected considering the strong relativistic effects for lead.

Calculations with B3LYP/6-31G(d) in a solvent field (PCM-method) of the addition of dimethylamines to heterocumulenes show that the addition to the imine function is kinetically preferred over the addition to the ketene function. The latter is nonetheless the thermodynamically favoured reaction. Furthermore, the prediction of  $^{13}\text{C}$ -NMR-spectra is observed with numerous methods and B3LYP/ 6-31+(d,p)//MP2/6-31G(d) turns out as the best combination of methods for this purpose.

# Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung .....	1
1.1 Methoden der Computerchemie .....	1
1.1.1 Hartree-Fock-Theorie.....	3
1.1.2 ab initio-Methoden, die auf Elektronenkorrelationen eingehen.....	7
1.1.3 Dichtefunktionaltheoretische Methoden.....	10
1.1.4 Basissätze.....	15
1.1.5 Populationsanalysen.....	18
1.2 Verwendete Rechenmethoden und Software.....	21
1.3 Ziele dieser Arbeit.....	23
2. Anorganische Systeme .....	27
2.1 Die Isomere von $\text{Si}_4\text{R}_6$ .....	27
2.1.1 Rechenmethoden/Basissätze .....	28
2.1.2 Relative Energien der $\text{Si}_4\text{R}_6$ -Isomere.....	29
2.1.3 Isomerisierungen bei $\text{Si}_4\text{R}_6$ .....	32
2.1.4 Räumlicher Bau .....	33
2.1.4.1 <b>1sb</b> und <b>1lb</b> .....	33
2.1.4.2 s-cis <b>6</b> und s-trans <b>6</b> .....	35
2.1.4.3 Berechnete Strukturen für <b>2</b> bis <b>5</b> .....	38
2.1.5 Bindungsdehnungsisomerie in Struktur 1 .....	39
2.1.6 Fazit .....	41
2.2 Die Isomere von $\text{Ge}_4\text{R}_6$ .....	42
2.2.1 Rechenmethoden/Basissätze .....	43
2.2.2 Evaluierung der Basissätze .....	44
2.2.3 Relative Energien der $\text{Ge}_4\text{R}_6$ -Isomere .....	45
2.2.4 Räumlicher Bau .....	46
2.2.5 Fazit .....	53
2.3 Die Addition von Silylenen und Germylenen an Diacetylene .....	54
2.3.1 Rechenmethoden/Basissätze .....	55
2.3.2 Evaluierung der genutzten Basissätze.....	56
2.3.3 Relative Energien und Strukturen.....	56
2.3.4 Reaktionsmechanismus.....	62
2.3.5 Fazit .....	65
2.4 Cyclotriplobane.....	67
2.4.1 Rechenmethoden/Basissätze .....	68
2.4.2 Strukturen .....	69

2.4.3 Populations- und Bindungsanalysen der Blei-Blei-Bindungen .....	73
2.4.4 Fazit .....	76
3. Untersuchungen an reaktiven organischen Systemen.....	78
3.1 Aminierung von Iminopropadienonen.....	78
3.1.1 Rechenmethoden/Basissätze .....	80
3.1.2 Addition von Dimethylamin an Iminopropadienone in der Gasphase .....	80
3.1.3 Addition von Dimethylamin an Iminopropadienone im Lösungsmittelfeld .....	84
3.1.4 Fazit .....	87
3.2 Theoretische <sup>13</sup> C-NMR-Spektren von Iminopropadienonen .....	88
3.2.1 Rechenmethoden und Basissätze .....	89
3.2.2 Ergebnisse .....	89
3.2.3 Fazit .....	96
4. Zusammenfassung.....	97
4.1 Die Isomere von Si <sub>4</sub> R <sub>6</sub> .....	97
4.2 Die Isomere von Ge <sub>4</sub> R <sub>6</sub> .....	101
4.3 Addition von Silylenen und Germylenen an Diacetylene.....	103
4.4 Cyclotriplumbane.....	106
4.5 Aminierung von Iminopropadienonen.....	108
4.6 Theoretische <sup>13</sup> C-NMR-Spektren von Iminopropadienonen .....	109
4.7 Resümee .....	110
5. Anhang.....	111
5.1 AM1-Rechnungen von Si <sub>4</sub> R <sub>6</sub> -Strukturen.....	111
5.2 Strukturdaten der Ge <sub>4</sub> R <sub>6</sub> -Strukturen mit verschiedenen Basissätzen .....	111
6. Literaturverzeichnis .....	117

## 1. Einleitung

Um die reaktiven Systeme der Gruppe 14 computerchemisch zu untersuchen, bedarf es zunächst einer genaueren Betrachtung der Methoden, die in der Computerchemie angewandt werden. Die Computerchemie hat sich in den letzten Jahren sehr schnell entwickelt. Ihre Zuverlässigkeit und Anwendbarkeit wurde vor allem durch den starken Anstieg der Leistungsfähigkeiten der Computer extrem verbessert, aber auch durch eine fortwährende Weiterentwicklung von Methoden und Algorithmen für die Computerchemie. Waren 1990 noch 32-Bit Prozessoren mit 25 MHz Taktfrequenz das Maß der Dinge, war im Jahre 2000 für Prozessoren bereits die GHz-Grenze bei den Taktfrequenzen überschritten. Inzwischen sind 64-Bit Prozessoren mit Taktraten von 2 GHz Standard für computerchemische Untersuchungen und Vorhersagen. Mit dem Anstieg der Geschwindigkeit und der besseren Verfügbarkeit moderner Computer aufgrund sinkender Preise und der Verfügbarkeit immer besserer Software steigt auch die Anzahl der Veröffentlichungen mit reinen computerchemischen oder computerchemisch unterstützen Analysen. Eine Suche im SCIFINDER nach „ab initio“ ergibt für das Jahr 1990 1800 Treffer, im Jahre 2004 sind es bereits über 6000 Treffer. Bei der Suche nach „DFT“ ergeben sich für das Jahr 1990 ganze 19 Treffer, denen im Jahre 2004 4500 Veröffentlichungen gegenüber stehen. Es gibt diverse andere computerchemische Methoden die mit diesen beiden Begriffen nicht erfasst werden, aber einem ähnlichen Trend folgen. Dies legt eindrucksvoll dar, wie viel stärker die Computerchemie seit 1990 akzeptiert und geschätzt wird. Sie bildet inzwischen eine Alternative zu Experimenten und ist eine anerkannte Methode um Vorhersagen zu Eigenschaften von Molekülen zu machen. Wie schon erwähnt, ist die die Zahl der Softwarepakete für die Computerchemie deutlich angestiegen. Es wurden sowohl neue Methoden entwickelt, als auch verbesserte Algorithmen zur Berechnung bereits länger bekannter Methoden. Diese Entwicklung führte zu einer immer besseren Verlässlichkeit der Vorhersagen der Computerchemie und zeigt immer stärker, wie nützlich sie ist. Ein weiterer Punkt, der nicht vernachlässigt werden darf, ist die Tatsache, dass sehr viel an der Handhabung der Software verändert wurde, so dass diese heutzutage deutlich leichter zu bedienen ist, als noch vor 10 Jahren.

### 1.1 Methoden der Computerchemie

Um wirklich verlässliche Vorhersagen bzw. Erklärungen aus der Computerchemie zu erhalten, muss man die verschiedenen Methoden kennen. <sup>[1]</sup> Es gibt viele verschiedene Ansätze, um zum Beispiel Eigenschaften oder Reaktivitäten von Molekülen zu

bestimmen. Grob lassen sich die Methoden aufteilen in Kraftfeldtheorie, ab initio-Methoden, wie zum Beispiel die Hartree-Fock-Methode oder Methoden die auch Elektronenkorrelationen detailliert betrachten (CI, MP2), und die Dichtefunktionaltheorie. Im Gegensatz zu den anderen Methoden, wird bei der Kraftfeldtheorie die Lösung der Schrödingergleichung vermieden, vielmehr wird die Dynamik von Molekülen über die klassische Mechanik beschrieben. Es handelt sich also nicht um eine quantenmechanische Methode, während alle anderen Methoden auf der Quantenmechanik basieren (also auf der Lösung der Schrödingergleichung). Vereinfacht heißt dies, dass die Moleküle in den Kraftfeldmethoden durch ein Ball-und-Feder-Modell beschrieben werden, in dem die Atome von Bällen unterschiedlicher Größe und Weichheit dargestellt werden und die Bindungen von Federn unterschiedlicher Härte. Beispiele für Kraftfeldmethoden, die auch als „Molecular Mechanics“ (MM) bezeichnet werden, sind Allingers MM2 und MM3.<sup>[2,3]</sup> Kraftfeldmethoden werden in dieser Arbeit nicht eingesetzt.

Um die Elektronenverteilung von Molekülen exakt zu beschreiben, muss man auf die Quantenmechanik zurückgreifen, da Elektronen sich mit der klassischen Mechanik nicht korrekt beschreiben lassen. Viele quantenmechanischen Rechenverfahren beruhen daher darauf, die Schrödingergleichung möglichst exakt zu lösen. Die Schrödingergleichung lässt sich allerdings nur für Ein-Elektronen-Systeme exakt lösen. Die sehr komplexe Schrödingergleichung<sup>[4]</sup> lässt sich zur zeitunabhängige Schrödingergleichung vereinfachen:

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

$\Psi$  ist die Wellenfunktion des Systems,  $\hat{H}$  ist der Hamilton-Operator und  $E$  die Energie des Systems. Der Hamilton-Operator beschreibt die Teilchen eines Systems und die gelöste Wellenfunktion enthält Informationen über einen Zustand des Systems zu einem bestimmten Energieeigenwert. Um die Schrödingergleichung lösen zu können, bedarf es mehrerer Randbedingungen und Voraussetzungen. Zunächst muss der Elektronenspin beachtet werden, jedes Elektron hat eine Spinquantenzahl von  $\frac{1}{2}$  oder  $-\frac{1}{2}$ . In Gegenwart eines äußeren magnetischen Feldes gibt es zwei Zustände, die diese Elektronen einnehmen können, je nach Ausrichtung mit oder entgegen dieses Feldes (die zugehörigen Spinfunktionen bezeichnet man als  $\alpha$  oder  $\beta$ ).

Die Wellenfunktion muss antisymmetrisch sein, damit das Pauli-Prinzip gewahrt bleibt, nach dem zwei Fermi-Teilchen (hier die Elektronen) nicht in allen Quantenzahlen gleich sein dürfen (das Vorzeichen der Wellenfunktion muss sich umkehren, wenn die

Koordinaten von zwei Elektronen ausgetauscht werden). Weiterhin muss die Wellenfunktion normiert sein, das heißt das Integral von  $|\Psi|^2$  über den gesamten Raum  $\tau$  muss 1 sein. Eine der wichtigsten Näherung zur Lösung der Schrödingergleichung ist die Born-Oppenheimer-Näherung, <sup>[5]</sup> nach der die viel schnelleren Elektronen auf die deutlich langsameren Kernbewegungen sofort reagieren, so dass die Verteilung der Elektronen nur von den Kernpositionen abhängig ist. Die Kernbewegung ist soviel kleiner als die Elektronenbewegung, dass sie nur als fester Parameter einfließt. Wie diese Bedingungen und Näherungen benutzt werden, soll im Folgenden anhand des Beispiel der Hartree-Fock-Theorie (HF-Theorie)<sup>[6]</sup> erläutert werden.

### 1.1.1 Hartree-Fock-Theorie

Der Hamilton-Operator in Gleichung **(1)** ist als Summe der potentiellen (Coulombwechselwirkungen  $V$  zwischen Elektron und Elektron, Kern und Elektron und Kern und Kern) und der kinetischen Energien (kinetische Energie  $T$  der Teilchen) von Elektronen und Atomkernen definiert:

$$\hat{H} = T_k(R) + T_e(r) + V_{ke}(R,r) + V_{ee}(r,r) + V_{kk}(R,R) \quad \text{(2)}$$

$R$  und  $r$  sind die relativen Positionen der Kerne und Elektronen. Diese Gleichung lässt sich mit der Born-Oppenheimer-Näherung vereinfachen. In Gleichung **(2)** kann so der Term  $T_k(R)$  gestrichen werden (stark vereinfacht, eigentlich werden hier verschiedene mathematische Operationen durchgeführt, die am Ende dazu führen, dass  $T_k(R)$  aus der Gleichung entfällt), und man erhält den elektronischen Hamilton-Operator und damit die elektronische Schrödingergleichung. Es kommt so zu einer Separierung von Kern- und Elektronenbewegungen.

Die notwendige Antisymmetrie der Wellenfunktion erhält man, indem man die Wellenfunktion aus Slater-Determinanten aufbaut. In einer Slater-Determinante finden sich Ein-Elektronenwellenfunktionen  $\phi$  (Orbitale). Möchte man die elektronische Wellenfunktion eines Moleküls lösen, spricht man von Molekülorbitalen (MO). Für ein System mit  $N$  Elektronen und  $\frac{1}{2}N$  Orbitalen sieht die Slater-Determinante so aus:

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_2(1) & \dots & \phi_N(1) \\ \phi_1(2) & \phi_2(2) & \dots & \phi_N(2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \phi_1(N) & \phi_2(N) & \dots & \phi_N(N) \end{vmatrix}, \quad \langle \phi_i | \phi_j \rangle = \delta_{i,j} \quad \text{(3)}$$

In der HF-Theorie wird angenommen, dass die Wellenfunktion aus einer einzelnen Slater-Determinante besteht. Elektronenkorrelationen werden durch diesen Ansatz nicht explizit beachtet. Die Elektron-Elektron-Abstoßungen fließen so nur als gemittelter Effekt in die Wellenfunktion ein.

Mit Hilfe der so erhaltenen Wellenfunktion kann nun aus **(1)** die Hartree-Fock-Gleichung (HF-Gleichung) ermittelt werden:

$$\hat{F}_i \phi_i = \varepsilon_i \phi_i \quad (4)$$

In dieser Pseudo-Eigenwert-Gleichung ist  $\hat{F}$  der Fock-Operator,  $\phi$  ein Satz MO und  $\varepsilon$  gibt die Eigenwerte der  $\varepsilon$ -Matrix an.

Um die Theorie weiter zu vereinfachen, wird ein Satz Basisfunktionen ( $\chi$ ), die die Atomorbitale (AO) beschreiben, eingeführt. Die MO werden dann durch eine lineare Kombination von Atomorbitalen (Linear Combination of Atomic Orbitals, LCAO) dargestellt.

$$\phi_i = \sum_{\alpha}^M c_{\alpha i} \chi_{\alpha} \quad (5)$$

Die HF-Gleichung **(4)** kann nun umgeformt werden in:

$$\hat{F}_i \sum_{\alpha}^M c_{\alpha i} \chi_{\alpha} = \varepsilon_i \sum_{\alpha}^M c_{\alpha i} \chi_{\alpha} \quad (6)$$

Die Gleichung ist nun abhängig vom Molekülorbitalkoeffizienten  $c_{\alpha i}$  und nicht mehr von den Kernkoordinaten (mit  $\chi$  als den benutzten Basisfunktionen). Über das Variationsprinzip, das besagt, dass der Energieerwartungswert einer beliebigen normierten und antisymmetrischen Funktion der Elektronenkoordinaten immer größer ist, als die Energie der exakten Lösung der Schrödingergleichung (praktisch sucht man also einen Satz von Molekülorbitalkoeffizienten, für den die Energie der verwendeten genäherten Wellenfunktion minimal wird), lässt sich die Roothaan-Hall-Gleichung (für ein abgeschlossenschaliges System) ableiten <sup>[7]</sup>:

$$\mathbf{F}c = \mathbf{S}c\varepsilon$$

$$F_{\alpha\beta} = \langle \chi_{\alpha} | \mathbf{F} | \chi_{\beta} \rangle \quad (7)$$

$$S_{\alpha\beta} = \langle \chi_\alpha | \chi_\beta \rangle$$

Die  $S$ -Matrix gibt die Überlappung der Basisfunktionen (AO) an, und  $F$  ist die Fock-Matrix, die den durchschnittlichen Effekt des Feldes aller Elektronen auf jedes Orbital in Abhängigkeit von  $c$  angibt. Die Matrixelemente der Fock-Matrix beschreibt man folgendermaßen:

$$\langle \chi_\alpha | \mathbf{F} | \chi_\beta \rangle = \langle \chi_\alpha | h | \chi_\beta \rangle + \sum_\gamma \sum_\delta^{AO} \mathbf{D}_{\gamma\delta} \left( \langle \chi_\alpha \chi_\gamma | g | \chi_\beta \chi_\delta \rangle - \langle \chi_\alpha \chi_\gamma | g | \chi_\beta \chi_\delta \rangle \right)$$

$$\mathbf{D}_{\gamma\delta} = \sum_j^{besetzte\ MO} c_{\gamma j} c_{\delta j} \quad (8)$$

Die Matrix ist zusammengesetzt aus Ein-Elektronen-Integralen ( $h$  als Ein-Elektronen-Operator), der Dichtematrix  $\mathbf{D}_{\gamma\delta}$  und Zwei-Elektronen-Resonanzintegralen (mit  $g$  als Zwei-Elektronen-Operator). Wichtig ist hier, dass auch  $D$  von den Molekülorbitalkoeffizienten  $c_{ai}$  abhängig ist. Um nun die unbekanntenen Molekülorbitalkoeffizienten in **(7)** zu bestimmen, muss die Fock-Matrix diagonalisiert werden. Dafür muss aber die Fock-Matrix bekannt sein, und das ist nur der Fall, wenn alle Molekülorbitalkoeffizienten bekannt sind. Dieses Problem lässt sich nur iterativ lösen, und zwar im Self-Consistent-Field-Verfahren (SCF). Die Koeffizienten werden zunächst geschätzt und damit wird dann die Fock-Matrix gebildet und diagonalisiert. Die so erhaltenen MO-Koeffizienten werden dann benutzt, um eine neue Fock-Matrix zu berechnen. Dies wird so lange wiederholt, bis die Fock-Matrix sich nur noch gering verändert. Die so erhaltenen Molekülorbitalkoeffizienten bezeichnet man als SCF-Lösung. Auf diese Weise erhält man nun eine ungefähre Lösung der Schrödingergleichung, die umso besser wird, je mehr Basisfunktionen benutzt werden. Mit einem vollständigen Basissatz (unendliche Anzahl Basisfunktionen) erhält man Ergebnisse, die einer numerischen Lösung der HF-Gleichung entsprechen; diese Lösung nennt man das Hartree-Fock-Limit. Auch das Hartree-Fock-Limit ist keine exakte Lösung der Schrödingergleichung. Die Näherung liefert nur die beste Wellenfunktion, die auf diese Art und Weise erhalten werden kann. Diese Überlegungen gelten für closed-shell-Systeme, das heißt, diese Methode ist beschränkt (spin-restricted, daher auch RHF-Methode), da jedes Orbital mit zwei Elektronen besetzt ist, für die keine Informationen über den Spin bekannt sind. Möchte man Systeme mit ungepaarten Elektronen berechnen, benötigt man eine Methode, die diese Beschränkungen nicht hat (unrestricted, daher UHF-Methode) und in der jeweils ein Satz  $\alpha$ - und  $\beta$ -Orbitale benutzt werden. Hier wird anstelle der Roothaan-Hall-

Gleichung die Pople-Nesbet-Gleichung<sup>[8]</sup> genutzt, die folgende Methodik ist allerdings analog zu der bereits beschriebenen.

Der Rechenaufwand von HF-Rechnungen steigt mit der Anzahl der verwendeten Basisfunktionen um den Faktor  $N^4$  an, wenn nicht linear-skalierte Verfahren genutzt werden. Eine Verdoppelung der Zahl der Basisfunktion erhöht die Rechendauer also um das 16-fache. Der Hauptgrund dafür ist, dass extrem viele Zwei-Elektronenintegrale notwendig sind, um die Fock-Matrix zu bilden. Semiempirische Methoden<sup>[9]</sup> verringern den Rechenaufwand, indem die Zahl der zu berechnenden Zwei-Elektronenintegrale verringert wird. Außerdem werden in der Semiempirik nur die Valenzelektronen explizit betrachtet. Die Effekte der Kernelektronen werden durch Parameter zusammengefasst. Für die Valenzelektronen wird nur ein minimaler Basissatz (siehe Kapitel 1.2) benutzt, Wasserstoff hat daher nur eine s-Funktion, alle Atome der zweiten und dritten Reihe eine s-Funktion und drei p-Funktionen ( $p_x$ ,  $p_y$ , und  $p_z$ ). Alle heute benutzten Methoden der Semiempirik basieren darauf, den SCF-Zyklus in Rechnungen zu beschleunigen, indem empirische Werte in Form von Parametern integriert werden. Eine der ersten Näherungen hierbei ist die ZDO-Näherung (Zero Differential Overlap), die die differentiellen Überlappungen zweier Atomorbitale gleich Null setzt (hier werden alle Produkte von Basisfunktionen, die auf denselben Elektronenkoordinaten basieren, aber an verschiedenen Atomen liegen, vernachlässigt).<sup>[10]</sup> Wichtig dabei ist, dass hier das Produkt der Funktionen von verschiedenen Orbitalen gleich Null gesetzt wird, und nicht das Integral. Daraus folgt, dass die Überlappungsmatrix  $S$  zu einer Einheitsmatrix reduziert wird, dass Ein-Elektronen-Integrale mit drei Zentren auf Null gesetzt werden und dass alle Drei- und Vier-Zentren Zwei-Elektronen-Integrale (und damit der größte Teil der Zwei-Elektronen-Integrale) vernachlässigt werden. Um diese Näherungen auszugleichen, werden die verbleibenden Integrale basierend auf experimentellen (und zum Teil auch auf Basis von quantenmechanischen Rechnungen) parametrisiert.

Im Laufe der Jahre kamen noch weitere Methoden bzw. Näherungen für die Ein- und Zwei-Elektronen-Integrale hinzu. Bei der CNDO-Methode (Complete Neglect of Differential Overlap),<sup>[12]</sup> die auf der ZDO-Methode basiert, werden nur die Ein- und Zwei-Zentren-Zwei-Elektronen-Integrale vom Coulomb-Typ betrachtet. In der INDO-Methode (Intermediate Neglect of Differential Overlap)<sup>[11]</sup>, bei der alle Zwei-Zentren Zwei-Elektronen-Integrale ignoriert werden, die nicht vom Coulomb-Typ sind, wird im Gegensatz zur CNDO-Methode die Überlappung von Atomorbitalen am gleichen Atom berücksichtigt. Die NDDO-Näherung (Neglect of Diatomic Differential Overlap)<sup>[12]</sup> vernachlässigt die Überlappung von Atomorbitalen, die sich an verschiedenen Atomen befinden. Sie ist die Grundlage der heute mit am häufigsten angewandten Methoden der

Semiempirik MNDO (Modified Neglect of Diatomic Overlap)<sup>[13]</sup>, AM1 (Austin Model 1)<sup>[14]</sup> und PM3 (Parametric Method 3).<sup>[15]</sup>

### 1.1.2 *ab initio*-Methoden, die auf Elektronenkorrelationen eingehen

Die HF-Methode liefert Lösungen für die Schrödingergleichung, bei denen die Elektron-Elektron-Wechselwirkungen über einen gemittelten Wert beschrieben werden. Benutzt man einen ausreichend großen Basissatz, ist die HF-Wellenfunktion in der Lage ~99% der Energie eines Systems korrekt zu beschreiben. Leider sind die verbleibenden 1% häufig sehr wichtig, um chemische Prozesse zu beschreiben. Den Energieunterschied zwischen der HF-Energie bei einem gegebenen Basissatz und der exakten Lösung der Schrödingergleichung nennt man Korrelationsenergie (Electron Correlation (EC) Energie).<sup>[6]</sup> Da die HF-Methode weitestgehend die Energie korrekt berücksichtigt, wird sie als Ausgangspunkt für Elektronenkorrelations-Methoden genutzt. Diese Methoden werden daher auch als post-HF- oder post-SCF-Methoden bezeichnet.

Die Methode der Konfigurationswechselwirkung (Configuration Interaction, CI) ist in der Lage Korrelationsenergien zu berechnen. Bei der CI-Methode werden Molekül-orbitale, die aus HF-Rechnungen erhalten werden, benutzt, um relativ zu den HF-Slater-Determinanten angeregte Zustände zu erhalten. Indizes wie S, D oder T usw. geben an, ob eine Determinante einfach (S), doppelt (D), dreifach (T) usw. relativ zur HF-Konfiguration angeregt ist.

$$\psi_{CI} = a_0\phi_{HF} + \sum_S a_S\phi_S + \sum_D a_D\phi_D + \sum_T a_T\phi_T \dots = \sum_{i=0} a_i\phi_i \quad (9)$$

Man nähert sich so der „exakten“ Lösung der Schrödingergleichung, indem der Grundzustand eines Systems mit anderen Konfigurationen gemischt wird. Werden alle möglichen Konfigurationen eines System mit einbezogen (full configuration interaction-Methode, full CI), was allerdings nur für kleine Systeme praktikabel ist, und wird ein Basissatz genutzt, mit dem man das HF-Limit erreicht, erhält man die „exakte“ Lösung der zeitunabhängigen Schrödingergleichung („complete CI“).

Bei der Multi-configuration Self-consistent Field (MCSCF)<sup>[16]</sup> Methode werden nicht nur die Koeffizienten vor den Determinanten optimiert (wie es bei der CI-Methode der Fall ist), sondern gleichzeitig auch die Molekülorbitale, die zum Aufbau der Determinanten benutzt werden. Es kommt also so zu einer Berücksichtigung verschiedener Wellenfunktionen, die unterschiedlich stark zur Energie des Gesamtsystems beitragen. Würde man nur eine Determinante benutzen, würde es sich um eine einfache HF-Rechnung handeln. An dieser Stelle muss kurz auf die Elektronenkorrelation selber

eingegangen werden. Diese kann man grob aufteilen in statische Korrelation und in dynamische Korrelation. Die statische Korrelation kann man in eine Rechnung einbeziehen, indem Orbitale auch nur einfach besetzt werden können (zum Beispiel durch Nutzen von UHF anstelle von RHF). Dynamische Korrelation, die Korrelation, der Bewegung der Elektronen, wird durch MCSCF berücksichtigt.

Der schwierigste Teil einer MCSCF-Rechnung ist es, die für die Beschreibung eines Moleküls wichtigen Konfigurationen zu finden. Der am häufigsten benutzte Ansatz hierfür ist die Complete Active Space Self-Consistent Field (CASSCF)<sup>[17,18]</sup> Methode. Der Raum der Molekülorbitale wird in aktive, also für den gesuchten Effekt relevante, und inaktive Orbitale aufgeteilt, und das Gesamtsystem wird dann durch eine Linearkombination aller möglichen Zustände ausgedrückt, die durch die Verteilung der aktiven Elektronen in den aktiven Orbitalen entstehen.

Ein anderer Ansatz, um Elektronenkorrelation zu berücksichtigen, ist die Störungstheorie. Man geht in dieser Theorie davon aus, dass sich die Lösung eines Problems (z. B. die Korrelation) nur wenig von einem anderen Problem unterscheidet, das bereits gelöst wurde. Mathematisch beschreibt man dies, indem man einen Hamilton-Operator definiert, der aus zwei Teilen besteht, einem Referenz Hamilton-Operator  $H_0$  und einer Störung  $H'$ .

$$H = H_0 + \lambda H' \quad (10)$$

$\lambda$  ist ein dimensionsloser Parameter, der die Stärke der Störung angibt. In der Møller-Plesset-Störungstheorie<sup>[19]</sup> wird die Energie und die Wellenfunktion in Form einer Potenzreihe ausgedrückt. Der Abbruch nach dem  $n$ -ten Glied dieser Reihe wird als MP $n$  bezeichnet.

$$\Psi = \Psi^{(0)} + \lambda \Psi^{(1)} + \lambda \Psi^{(2)} + \dots + \lambda \Psi^{(n)} \quad (11)$$

$$E = E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \lambda E^{(2)} + \dots + \lambda E^{(n)} \quad (12)$$

Die gestörte Wellenfunktion und die gestörte Energie können in die Schrödingergleichung eingesetzt werden und man erhält folgende Gleichung:

$$(H_0 + \lambda H')(\psi^0 + \lambda \psi^{(1)} + \dots) = (E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \dots)(\psi^0 + \lambda \psi^{(1)} + \dots) \quad (13)$$

MP1-Energien entsprechen HF-Energien, Elektronenkorrelationen kommen also erst ab MP2 dazu. Voraussetzung für gute MP $n$ -Rechnungen sind gute Referenz-Wellenfunktionen, ohne gute Referenz kann auch die MP $n$ -Rechnung keine guten Werte

liefern. Daher gibt es einige Weiterentwicklungen wie CASMP2 oder CASPT2, die die Referenz-Wellenfunktionen aus CASSCF-Rechnungen erhalten.<sup>[20]</sup>

Die Störungstheorie fügt Korrekturen aller Arten (S, D, T, Q usw.) zur Referenz-Wellenfunktion bis zum gewählten Grad (2, 3, 4, etc.) hinzu. Coupled Cluster (CC)<sup>[21]</sup> Methoden sollen Korrekturen einer Art bis zum unendlichen Grad erfassen. Die Coupled Cluster Wellenfunktion unterscheidet sich von den bereits erwähnten Methoden schon allein deshalb, weil sie auf einer Exponentialfunktion basiert:

$$\psi_{CC} = e^T \phi_0$$

$$e^T = 1 + T + \frac{1}{2}T^2 + \frac{1}{6}T^3 + \dots = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k!} T^k \quad (14)$$

Der Cluster-Operator T bildet Anregungen von einer unabhängigen Teilchenreferenz (aus einer HF-Rechnung) und ist gegeben als (mit N als Gesamtzahl der Elektronen) :

$$T = T_1 + T_2 + T_3 + \dots + T_N \quad (15)$$

Wie gut die CC-Methode funktioniert hängt davon ab, wie viele Terme in T einbezogen werden. Wird als Operator nur  $T_1$  benutzt, ist die Rechnung nicht besser als eine HF-Rechnung, da die Matrixelemente zwischen einfacher Anregung (S) und HF Null betragen (Brillouin-Theorem).<sup>[22]</sup> Die einfachste Art der CC-Rechnung ist mit  $T=T_2$  erreicht, diese Methode wird auch als Coupled Cluster Doubles (CCD) bezeichnet. Mit  $T=T_1+T_2$  erhält man das CCSD-Modell, bei dem einfache und zweifache Anregungen beachtet werden, und das bei nur gering höherem Rechenaufwand (verglichen mit der Zahl der zweifachen Anregungen gibt es nur einige wenige einfache Anregungen) ein deutlich verbessertes Modell verglichen zu CCD darstellt. Der Term  $T_3$  und damit dreifache Anregungen können ebenfalls eingeführt werden (CCSDT), führen aber zu einem enormen Rechenaufwand und sind daher nur für kleine Moleküle praktisch durchführbar.<sup>[23]</sup> Ein anderer Ansatz, um die Dreifachanregungen zu integrieren, ist es, CC mit der Störungstheorie zu kombinieren. Es gibt diverse dieser Hybridmethoden und CCSD(T) ist eine der bekanntesten davon.<sup>[24]</sup> Der Anteil der Dreifachanregungen wird hier mit MP4 berechnet, allerdings werden die CCSD-Korrekturen für die Wellenfunktion benutzt und nicht die störungstheoretischen Koeffizienten. Zusätzlich wird bei CCSD(T) noch ein Term eingefügt, der die Kopplungen zwischen einfach und dreifach angeregten Zuständen, erhalten aus MP5-Rechnungen, beschreibt.<sup>[25]</sup> Die häufig angewandte Methode der Quadratic CISD (QCISD) wurde aus der CISD-Methode entwickelt.<sup>[26]</sup> Die entstandenen Gleichungen sind jedoch fast identisch mit den CCSD-Gleichungen, es

sind allerdings einige kleine Terme weggelassen worden.<sup>[27]</sup> Die Ergebnisse beider Methoden sind meist sehr ähnlich,<sup>[28]</sup> trotzdem ist CCSD(T) die deutlich genauere Methode. Laut Jensen<sup>[1]</sup> sind die Unterschiede im Rechenaufwand so gering, dass es keinen Grund gäbe noch die QCISD- beziehungsweise die QCISD(T)-Methoden zu benutzen. Anders sieht dies Young, der immer noch einen deutlichen Vorteil in der verkürzten Rechenzeit bei den QCISD-Methoden sieht.<sup>[29]</sup>

### 1.1.3 Dichtefunktionaltheoretische Methoden

Die Dichtefunktionaltheorie (DFT)<sup>[30]</sup> basiert auf dem Beweis von Hohenberg und Kohn von 1964, dass die elektronische Energie eines Grundzustandes (und alle Eigenschaften) durch die Elektronendichte  $\rho$  bestimmt werden kann.<sup>[31]</sup> Die Schrödinger-Gleichung kann also auch über das Dichtefunktional gelöst werden. Außerdem zeigten sie, dass auch für ein Dichtefunktional das Variationsprinzip angewandt werden kann. Das bedeutet, dass das Funktional genau dann (und nur dann) die niedrigste Energie liefert, wenn die Grundzustandselektronendichte  $\rho$  ins Funktional eingesetzt wird. Das Problem bei der Dichtefunktionaltheorie ist, dass das Funktional, das Energie und Elektronendichte verbindet, nicht genau bekannt ist. Das Ziel der DFT ist es daher, dieses Funktional zu finden.

Um zu erklären, was ein Funktional ist, muss man zunächst zeigen, was eine Funktion ist. Eine Funktion produziert eine Zahl aus einem Satz Variablen (Koordinaten), ein Funktional produziert eine Zahl aus einer Funktion. Eine Wellenfunktion oder die Elektronendichte sind Funktionen, während eine Energie, die abhängig ist von einer Wellenfunktion oder der Elektronendichte ein Funktional ist.

Das Energiefunktional der Elektronendichte kann in drei Teile geteilt werden, kinetische Energie  $T[\rho]$ , Anziehungskräfte zwischen Kernen und Elektronen,  $E_{ke}[\rho]$ , und Wechselwirkungen der Elektronen untereinander,  $E_{ee}[\rho]$  (Die Wechselwirkungen der Kerne untereinander werden ignoriert, da sie konstant sind (Born-Oppenheimer-Näherung)). Das Funktional  $E_{ee}[\rho]$  lässt sich weiterhin aufteilen in Coulomb- und Austausch-Teil,  $J[\rho]$  und  $K[\rho]$ . In einem System, in dem die Elektronen nicht interagieren, lassen sich  $T[\rho]$  und  $K[\rho]$  weiter bestimmen und man kann das Energiefunktional nach der Thomas-Fermi (TF)<sup>[32,1]</sup> Theorie erstellen ( $K[\rho]$  wird 0, da nach dem TF-Modell kein Austausch vorhanden ist):

$$E_{TF}[\rho] = T_{TF}[\rho] + E_{ke}[\rho] + J[\rho] \quad (16)$$

Dieses Modell stimmt jedoch nur wenn man Atome betrachtet, sowohl TF- als auch TFD-Modell sind nicht in der Lage Bindungen zu beschreiben, Moleküle existieren nach diesen Modellen also nicht. Das Hauptproblem dieser Modelle ist die schlechte Beschreibung der kinetischen Energie und hier setzten Kohn und Sham an, indem sie die kinetische Energie in einen exakt berechenbaren Term und einen kleinen Korrekturterm aufteilen.<sup>[33]</sup> Die Wellenfunktion von nicht wechselwirkenden Fermionen sind Slater-Determinanten, die aus Molekülorbitalen  $\phi_i$  aufgebaut sind. Das exakt zu berechnende kinetische Energiefunktional  $T_S$  ist dann gegeben als:

$$T_S = \sum_{i=1}^N \left\langle \phi_i \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \phi_i \right. \right\rangle \quad (17)$$

Dieses Funktional ( $\nabla^2$  ist der Laplacian-Operator) wird als Grundlage benutzt, um die Energie weiter zu berechnen, wobei die verbleibende kinetische Energie mit dem Austausch-Korrelationsfunktional  $E_{xc}[\rho]$  beschrieben wird. Durch diesen Ansatz verlässt man aber auch den Bereich der reinen DFT. Das Energiefunktional einer DFT-Rechnung lässt sich allgemein so ausdrücken:

$$E_{DFT}[\rho] = T_S[\rho] + E_{ke}[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (18)$$

Aus (16) lässt sich dann folgende Gleichung ableiten:

$$E_{xc}[\rho] = (T[\rho] - T_S[\rho]) + (E_{ee}[\rho] - J[\rho]) \quad (19)$$

Die erste Klammer in (19) enthält die kinetische Korrelationsenergie, die zweite Klammer die Austausch- und Korrelationsenergie, wobei die Austauschenergie den größten Teil zu  $E_{xc}$  beiträgt. Um effektiv Energien berechnen zu können wurde, ähnlich dem Fock-Operator in der HF-Methode, der Kohn-Sham-Operator  $h_{KS}$  und kanonische Kohn-Sham-Orbitale (KS) eingeführt, und man erhält die Pseudo-Eigenwert-Gleichung (Kohn-Sham-Gleichung):

$$h_{KS}\phi_i = \varepsilon_i\phi_i \quad (20)$$

Der Kohn-Sham-Operator ist dabei definiert als:

$$\begin{aligned}
 h_{KS} &= -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff} \\
 V_{eff}(r) &= V_{ke}(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + V_{xc}(r) \\
 V_{xc} &= \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho}
 \end{aligned} \tag{21}$$

Die Kohn-Sham-Orbitale kann man nun in Form von Basissätzen integrieren und die Gleichung analog zur HF-Theorie lösen. Man sieht, dass die DFT viel Ähnlichkeit mit der HF-Theorie hat (man vergleiche Gleichung **(4)** und **(20)**). Es gibt jedoch deutliche Unterschiede: im Gegensatz zur HF-Theorie ist die DFT im Prinzip keine Näherung (abgesehen von der Born-Oppenheimer-Näherung). Da jedoch das Austausch-Korrelationsfunktional nicht bekannt ist, muss man die DFT-Gleichungen näherungsweise berechnen. Wäre das Funktional bekannt, würde man mit einem vollständigen Basissatz eine exakte Lösung erhalten (im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung), während man bei der HF-Theorie nur das HF-Limit erreicht. Bei der DFT wird die Elektronenkorrelation nicht vernachlässigt.

Der Unterschied in den DFT-Methoden ist die Wahl des Austausch-Korrelationsfunktionals. Es gibt für die Wahl des Funktionals noch keine Standards und viele verschiedene Ansätze, dieses Funktional zu beschreiben. Allen Ansätzen ist gleich, dass sie das Austausch-Korrelationsfunktional  $E_{xc}[\rho]$  aufteilen in ein Austauschfunktional  $E_x[\rho]$  und ein Korrelationsfunktional  $E_c[\rho]$ .  $E_x[\rho]$  und  $E_c[\rho]$  werden auch mit Energien pro Partikel (Energiedichte) beschrieben,  $\varepsilon_x$  und  $\varepsilon_c$ :

$$E_{xc}[\rho] = E_x[\rho] + E_c[\rho] = \int \rho(r)\varepsilon_x[\rho(r)]dr + \int \rho(r)\varepsilon_c[\rho(r)]dr \tag{22}$$

Eine oft benutzte Methode, um das Austauschfunktional zu beschreiben, ist die lokale Dichtenäherung (Local Density Approximation, LDA). Für diese Methode wird angenommen, dass die Elektronendichte sich nur langsam verändert (Die Dichte wird also lokal als ein homogenes Elektronengas betrachtet). Die Austauschenergie wird durch die Dirac-Formel angegeben:

$$\begin{aligned}
 E_x^{LDA}[\rho] &= -C_x \int \rho^{\frac{4}{3}}(r) dr \\
 \varepsilon_x^{LDA}[\rho] &= -C_x \rho^{\frac{1}{3}} \\
 C_x &= \frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{1/3}
 \end{aligned} \tag{23}$$

Für den Fall, dass  $\alpha$ - und  $\beta$ -Dichten unterschiedlich sind, wird die lokale Spindichtenäherung (Local Spin Density Approximation, LSDA) genutzt:

$$\begin{aligned}
 E_x^{LSDA}[\rho] &= -2^{\frac{1}{3}} C_x \int \left[ \rho_\alpha^{\frac{4}{3}} + \rho_\beta^{\frac{4}{3}} \right] dr \\
 \varepsilon_x^{LSDA}[\rho] &= -2^{\frac{1}{3}} C_x \left[ \rho_\alpha^{\frac{1}{3}} + \rho_\beta^{\frac{1}{3}} \right]
 \end{aligned} \tag{24}$$

Die Korrelationsenergie für diesen Fall wurde durch Rechnungen für verschiedene Dichten bestimmt und um die erhaltenen Werte in Rechnungen zu integrieren, wurde eine Formel von Vosko, Wilk und Nusair (VWN)<sup>[34]</sup> entwickelt. Diese Formel interpoliert zwischen unpolarisierten ( $\zeta=0$ ) und spinpolarisierten ( $\zeta=1$ ) Grenzen:

$$\begin{aligned}
 \varepsilon_c^{VWN}(r_s, \zeta) &= \varepsilon_c(r_s, 0) + \varepsilon_\alpha(r_s) \left[ \frac{f(\zeta)}{f''(0)} \right] [1 - \zeta^4] + [\varepsilon_c(r_s, 1) - \varepsilon_c(r_s, 0)] f(\zeta) \zeta^4 \\
 f(\zeta) &= \frac{(1 + \zeta)^{\frac{4}{3}} + (1 - \zeta)^{\frac{4}{3}} - 2}{2(2^{\frac{1}{3}} - 1)}
 \end{aligned} \tag{25}$$

Die L(S)DA-Methode ist keine sehr genaue Methode, man erhält in den meisten Fällen aber trotzdem Ergebnisse, die qualitativ mit Ergebnissen aus HF-Rechnungen vergleichbar sind. Besser sind Rechnungen mit der verallgemeinerte Gradientennäherung (Generalized Gradient Approximation, GGA), die von einem inhomogenen Elektronengas ausgeht. Hier sind die Austausch- und Korrelationsenergien nicht allein abhängig von der Elektronendichte, sondern auch von Ableitungen der Elektronendichte. Eine Methode zur Darstellung der Austauschenergie ist die von Becke, der einen Korrekturterm zur LSD-Energie vorschlägt (B oder B88):<sup>[35]</sup>

$$\begin{aligned}\varepsilon_x^B &= \varepsilon_x^{LDA} + \Delta\varepsilon_x^B \\ \Delta\varepsilon_x^B &= -\beta\rho^{\frac{1}{3}} \frac{\left(\frac{|\nabla\rho|}{\rho^{\frac{4}{3}}}\right)^2}{1 + 6\beta \sinh^{-1}\left(\frac{|\nabla\rho|}{\rho^{\frac{4}{3}}}\right)}\end{aligned}\quad (26)$$

Der Parameter  $\beta$  basiert auf experimentellen Werten der Austauschenergie der Edelgase Helium bis Radon. Austauschfunktionale können beliebig mit Korrelationsfunktionalen kombiniert werden. Becke's Austauschfunktional wird häufig mit dem Korrelationsfunktional nach Lee, Yang und Parr<sup>[36]</sup> kombiniert.

$$\begin{aligned}\varepsilon_c^{LYP} &= -a \frac{\gamma}{(1+d\rho^{\frac{1}{3}})} - ab \frac{\gamma e^{-c\rho^{\frac{1}{3}}}}{9(1+d\rho^{\frac{1}{3}})\rho^{\frac{8}{3}}} \times \left[ 18(2^{\frac{2}{3}})C_F(\rho_\alpha^{\frac{8}{3}} + \rho_\beta^{\frac{8}{3}}) - 18\rho t_W + \rho_\alpha(2t_W^\alpha + \nabla^2\rho_\alpha) + \rho_\beta(2t_W^\beta + \nabla^2\rho_\beta) \right] \\ \gamma &= 2 \left[ 1 - \frac{\rho_\alpha^2 + \rho_\beta^2}{\rho^2} \right] \\ t_W^\sigma &= \frac{1}{8} \left( \frac{|\nabla\rho_\sigma|^2}{\rho_\sigma} - \nabla^2\rho_\sigma \right)\end{aligned}\quad (27)$$

Die Parameter a, b, c und d basieren auf Daten für das Heliumatom, das  $t_W$ -Funktional ist von Weizsäckers kinetische lokale Energiedichte.

Häufig werden in der DFT auch so genannte Hybridmethoden angewandt. Durch die half-and-half Methode (H+H)<sup>[37]</sup> kann die Austausch-Korrelationsenergie auch definiert werden als:

$$E_{xc}^{B3} = (1-a)E_x^{LSDA} + aE_x^{HF} + b\Delta E_x^B + E_c^{LSDA} + c\Delta E_c^{GGA}\quad (28)$$

Angewandt wird diese Methode zum Beispiel beim Becke 3 Parameterfunktional (B3). Die Parameter a, b und c basieren auf experimentellen Ergebnisse und hängen auch vom gewählten  $E_c^{GGA}$  ab. In der B3LYP Methode sieht dies so aus.<sup>[38]</sup>

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1-a)E_x^{LSDA} + aE_x^{HF} + b\Delta E_x^B + (1-c)E_c^{LSDA} + cE_c^{LYP}\quad (29)$$

mit  $a=0.2$ ,  $b=0.72$  und  $c=0.81$ . Die Hybridmethoden benutzen Austauschenergien sowohl aus der HF-Methode, als auch aus der DFT und besitzen daher auch ihren Namen.

#### 1.1.4 Basissätze

Prinzipiell wird in quantenmechanischen Rechenmethoden versucht die Schrödinger-Gleichung zu lösen, ohne die jeweilige Methode an experimentelle Daten anzugleichen. Allerdings beziehen sich trotzdem alle Methoden indirekt auf experimentelle Daten, da viele der benutzten Basissätze ermittelt werden, indem sie mit experimentellen Daten optimiert werden. Dabei muss man beachten, dass ein vollständiger Basissatz keine Näherung darstellt, sondern eine exakte Darstellung der Atomorbitale. Dafür müssten jedoch unendlich viele Funktionen benutzt werden, was praktisch nicht durchführbar ist, und daher sind die heute benutzten Basissätze alle Näherungen. Dabei gilt es abzuwägen zwischen Genauigkeit der Ergebnisse und dem Rechenaufwand, der mit dem entsprechenden Basissatz benötigt wird. Der Basissatz geht im günstigsten Fall mit einem Faktor  $M^4$  in die Rechnung ein (wenn „Linear scaling“-Verfahren mal ignoriert werden, in denen auch schon der Faktor  $M$  erreicht wird), daher sollte er so klein wie möglich gehalten werden.

Zwei Arten von Basisfunktionen werden in der Computerchemie am häufigsten angewandt: die „Slater Type Orbitals“ (STO)<sup>[39]</sup> und die „Gaussian Type Orbitals“ (GTO).<sup>[40]</sup> Die allgemeine STO-Funktion lautet (es handelt sich hier um die Lösung der Schrödinger-Gleichung für das Wasserstoffatom, wobei die Gleichung durch den Faktor  $\zeta$  verallgemeinert wird):

$$\chi_{\zeta,n,l,m}(r, \theta, \varphi) = NY_{l,m}(\theta, \varphi)r^{(n-1)}e^{-\zeta r} \quad (30)$$

$N$  ist eine Normierungskonstante und  $Y_{l,m}$  sind Kugelflächenfunktionen. Die exponentielle Abhängigkeit von der Entfernung von Kern und Elektron stellt das exakte Orbital des Wasserstoffatoms dar. Slaterorbitale haben keine Nullstellen in der Radialfunktion, diese werden jedoch benötigt, um zum Beispiel p-Orbitale oder d-Orbitale darzustellen. Diese müssen daher durch Linearkombinationen der STO erzeugt werden.

GTO können sowohl in Polarkoordinaten als auch mit kartesischen Koordinaten angegeben werden:

$$\begin{aligned} \chi_{\zeta,n,l,m}(r, \theta, \varphi) &= NY_{l,m}(\theta, \varphi)r^{(2n-2-l)}e^{-\zeta r^2} \\ \chi_{\zeta,l_x,l_y,l_z}(x, y, z) &= Nx^{l_x}y^{l_y}z^{l_z}e^{-\zeta r^2} \end{aligned} \quad (31)$$

Die Summe von  $l_x$ ,  $l_y$  und  $l_z$  ( $l$  ist die Nebenquantenzahl, und gibt den Bahndrehimpuls eines Elektrons an) bestimmt, um welche Art Orbital es sich handelt ( $l_x+l_y+l_z=0$  ist ein s-Orbital,  $l_x+l_y+l_z=1$  ist ein p-Orbital usw.). Zu beachten ist, dass man bei der sphärischen Form für die d-Orbitale 5 Komponenten bekommt ( $Y_{2,2}$ ,  $Y_{2,1}$ ,  $Y_{2,0}$ ,  $Y_{2,-1}$ ,  $Y_{2,-2}$ ), bei der kartesischen jedoch 6 Komponenten ( $x^2$ ,  $y^2$ ,  $z^2$ ,  $xy$ ,  $xz$ ,  $yz$ ). Diese 6 Komponenten werden in die 5 sphärischen d-Funktionen und einer zusätzlichen s-Funktion umgewandelt. Moderne Software benutzt meist kartesische Koordinaten, wobei die 5 d-Funktionen gebildet werden, die s-Funktion aber oft vernachlässigt wird, zum einem um Rechenzeit zu sparen, zum anderen aber auch weil sie eine unkontrollierbare Kontaminante darstellen kann. Auch GTO haben keine Nullstellen, Orbitale mit Knotenflächen müssen also auch über Linearkombinationen dargestellt werden. Die STO sind sehr viel genauer als GTO, um mit GTO die gleiche Genauigkeit zu erreichen, müssen mehrere GTO linear kombiniert werden. So wird das Verhalten der GTO, nämlich am Kern ungenau zu werden (die Steigung der GTO geht hier gegen Null, während STO hier eine Spitze (cusp) aufweisen) und weit entfernt vom Kern zu schnell abzufallen, korrigiert. Der große Vorteil der GTO liegt darin, dass sie die Rechenzeiten im allgemeinen deutlich verringern. Dies liegt daran, dass in den SCF-Rechnungen auch Mehrzentrenintegrale gelöst werden müssen, GTO aber mit Hilfe des Gaußschen Produkttheorems zum Beispiel von Vier-Zentren-Zwei-Elektronen-Integralen in Zwei-Zentren-Integrale umgewandelt werden können, die deutlich leichter auszuwerten sind. Es existieren inzwischen aber auch Methoden, mit denen STO mit ähnlichen Geschwindigkeiten benutzt werden können wie GTO, vor allem die Software ADF<sup>[41]</sup>, die nur mit STO arbeitet, hat sich hier hervorgetan.

Die kleinste mögliche Anzahl an Basisfunktionen, bei der nur genug Funktionen benutzt werden, um alle besetzten Schalen des neutralen Atom zu beschreiben, nennt man minimaler Basissatz. Ein minimaler Basissatz für Wasserstoff enthält also nur eine s-Funktion, für Elemente der zweiten Periode enthält er drei Funktionen, 2 s-Funktionen (1s und 2s) und ein Satz p-Funktionen ( $p_x$ ,  $p_y$  und  $p_z$ ). Verdoppelt man alle Basisfunktionen erhält man einen Double Zeta (DZ) Basissatz, macht man dies nur mit den Basisfunktionen der Valenzorbitale erhält man einen so genannten split-valence Basissatz. Eine Erhöhung der Zahl der Basisfunktionen für die Kernorbitale, bringt meist nur minimale Verbesserungen und wird daher kaum durchgeführt, zumeist werden nur die Valenzorbitale verdoppelt (VDZ, valence double zeta; oft werden aber auch VDZ einfach nur als DZ bezeichnet). Man kann den Basissatz durch Erhöhung der Anzahl der Basisfunktionen weiter verbessern, so führt eine Verdreifachung der Basisfunktionen zu einem Triple Zeta (TZ) Basissatz, wobei TZ wieder für beide Fälle, Verdreifachung aller

Funktionen bzw. Verdreifachung der Valenzorbitalfunktionen, benutzt wird. Polarisationsfunktionen dienen einer Winkelkorrektur.<sup>[42]</sup> Mit ihnen sollen Elektronenverteilungen an der Bindung und Elektronenverteilungen senkrecht zur Bindung besser beschrieben werden. (z. B. polarisiert ein p-Orbital ein s-Orbital oder ein d-Orbital ein p-Orbital). Vor allem bei Elektronenkorrelations-Methoden sind Polarisationsfunktionen wichtig, um gute Ergebnisse zu erzielen.<sup>[6]</sup> Um nichtbindende Elektronenpaare oder Anionen gut zu beschreiben, kann man zusätzlich diffuse Funktionen in einen Basissatz einfügen.<sup>[43]</sup> Sie dienen zur radialen Korrektur und sollen den Basissatz für größere Entfernung vom Kern optimieren.

Um möglichst gute Basissätze zu erhalten, muss man eine hohe Anzahl an Basisfunktionen benutzen. Dies erhöht jedoch die Rechendauer erheblich. Bei der Basissatzkontraktion werden primitive GTO (PGTO) in einen kleineren Satz Basisfunktionen umgewandelt (contracted GTO, CGTO), indem feste Linearkombinationen durchgeführt werden. Dadurch erhält man kleinere Basissätze und verringert so den Rechenaufwand und erhält trotzdem zuverlässige Ergebnisse. Bei der Kontraktion werden meist die Funktionen für die Kernorbitale und die inneren Valenzorbitale stärker kontrahiert, als die Funktionen für die äußeren Orbitale (die äußeren Valenzorbitale sind am wichtigsten für viele chemische Eigenschaften). Einige der bekanntesten Basissätze dieser Art sind die von Pople *et al.* entwickelten Basissätze 3-21G (VDZ, die Kernorbitale werden mit 3 PGTO beschrieben, die inneren Valenzorbitale jeweils mit 2 PGTO und die äußeren mit 1 PGTO),<sup>[44]</sup> 6-31G (VDZ, die Kernorbitale werden mit 6 PGTO beschrieben, die inneren Valenzorbitale jeweils mit 3 PGTO und die äußeren mit 1 PGTO)<sup>[45]</sup> und 6-311G (VTZ, die Kernorbitale werden mit 6 PGTO beschrieben, die Valenzorbitale jeweils einmal mit 3 PGTO und zweimal mit 1 PGTO).<sup>[46]</sup> Andere Basissätze, die in dieser Arbeit allerdings kaum oder gar nicht eingesetzt werden, sind ANO-Basissätze (Atomic Natural Orbitals) oder die cc-Basissätze (correlation consistent).

Für Elemente ab der dritten Periode wird die Zahl der Kernelektronen sehr groß (es werden viele Basisfunktionen genutzt, um die entsprechenden Orbitale beschreiben zu können), und ab der vierten Reihe müssen relativistische Effekte mit in Betracht gezogen werden, um zuverlässige Ergebnisse aus Rechnungen zu erhalten. Um die Zahl der Basisfunktionen zu verringern und gleichzeitig relativistische Effekte besser zu beschreiben, kann man „effective core Potentials“ (ECP) nutzen, die die Kernorbitale mit wenigen geeigneten Funktionen (erstellt aus relativistischen Rechnungen) beschreiben.<sup>[47]</sup>

### 1.1.5 Populationsanalysen

Die Lösung der Schrödingergleichung gibt die Energie und die Wellenfunktion eines Moleküls wieder. Aus der erhaltenen elektronischen Wellenfunktion lassen sich jedoch noch viele weitere Informationen erhalten. Atomladungen, Bindungsordnungen und Aufbau von Bindungen sind Beispiele für Informationen, die man aus Populationsanalysen erhalten kann. Es gibt verschiedene Arten der Populationsanalyse, die entweder mit den Basisfunktionen der Wellenfunktion erstellt werden (z. B. Mulliken- oder Löwdin-Populationsanalysen), oder aus der Wellenfunktion direkt erhalten werden können (z. B. Natural Bond Orbital (NBO) Analyse oder Atoms-In-Molecules (AIM)).

Die Wahrscheinlichkeitsdichte ein Elektron an einer bestimmten Position  $r$  eines Molekülorbitals mit nur einem Elektron zu finden, wird mit der Gleichung

$$\rho_i(r) = \phi_i^2(r) \quad (32)$$

angegeben. Wenn das MO mit normierten, nicht orthogonalen Basisfunktion gegeben ist folgt:

$$\phi_i^2 = \sum_{\alpha\beta}^{AO} c_{\alpha i} c_{\beta i} \chi_{\alpha} \chi_{\beta} \quad (33)$$

Wenn man **(33)** integriert und über alle besetzten Molekülorbitale aufsummiert, erhält man die Gesamtzahl  $N$  der Elektronen eines Systems. Vereinfacht lässt sich dies darstellen als:

$$\sum_i^{MO} n_i \int \phi_i^2 dr = \sum_{\alpha\beta}^{AO} \left( \sum_i^{MO} n_i c_{\alpha i} c_{\beta i} \right) S_{\alpha\beta} = \sum_{\alpha\beta}^{AO} D_{\alpha\beta} S_{\alpha\beta} = N \quad (34)$$

$D$  stellt hier die Dichtematrix und  $S$  die Überlappmatrix dar, wie sie bereits bei der HF-Theorie beschrieben wurden (siehe Gleichung **(7)** und **(8)**). Für die Mulliken-Analyse<sup>[48]</sup> Gleichung **(34)** genutzt, dabei werden die Elektronen gleichmäßig zwischen zwei Atomen aufgeteilt:

$$\rho_A = \sum_{\alpha \in A}^{AO} \sum_{\beta}^{AO} D_{\alpha\beta} S_{\alpha\beta} \quad (35)$$

Die Ladung an einem Atom errechnet sich dann aus der Summe der Kernladung  $Z_A$  und dem Elektronenanteil der sich aus Gleichung (35) ergibt:

$$Q_A = Z_A - \rho_A \quad (36)$$

Bei der Mulliken-Analyse ergeben sich einige Probleme. Durch die nicht orthogonalen Basisfunktionen gibt es manchmal Ergebnisse, die keinen physikalischen Sinn ergeben (z. B. negative Besetzungszahlen für Orbitale). Die Art der Verteilung der Elektronen (gleich-mäßig auf alle Atome) ignoriert völlig die teilweise sehr unterschiedlichen Elektronegativitäten der Atome, und die Mulliken-Analyse erwies sich als sehr basissatzempfindlich, so dass Vergleiche von partialen Ladungen bei verschiedenen Basissätzen schwierig werden. Ein Teil dieser Probleme konnte Löwdin<sup>[49]</sup> lösen, indem er die AO-Basisfunktionen in einen Satz orthonormaler Basisfunktionen  $\chi'$  umwandelt. In der Löwdin-Populationsanalyse werden die Elektronen mit Hilfe folgender Gleichung verteilt:

$$\sum_{\mu} \left( S^{\frac{1}{2}} D S^{\frac{1}{2}} \right)_{\mu\mu} \quad (37)$$

$\chi'$  erhält man aus folgender Gleichung:

$$\chi' = S^{\frac{1}{2}} \chi \quad (38)$$

Die Löwdin-Populationsanalyse ist deutlich konsistenter als die Mulliken-Analyse, doch auch sie hat Probleme mit großen Basissätzen.

Eine andere Methode, um orthogonale Basisfunktionen zu erhalten, ist die Natural Population Analysis (NPA). Hier werden Natural Atomic Orbitals (NAO) mit Hilfe der Wellenfunktion ermittelt.<sup>[50]</sup> Mit den NAO wird dann eine mullikenähnliche Analyse durchgeführt. Die NPA kann auch mit großen Basissätzen umgehen und birgt in Verbindung mit der Natural Bond Orbital Analyse (NBO)<sup>[51]</sup> weitere Vorteile. Bei der NBO-Analyse werden zunächst alle Orbitale bestimmt, die fast ausschließlich mit einem einzelnen Atom in Verbindung stehen. Zu diesen NAO gehören unter anderem alle Kernorbitale sowie die freien Elektronenpaare. Dann werden alle Orbitale zwischen zwei oder mehr Atomen bestimmt, die bindend bzw. antibindend sind und zuletzt werden die übrig bleibenden Rydberg-Orbitale (unbesetzte Orbitale) ermittelt. Auf diese Art und

Weise werden alle NAO und Rydberg-Orbitale nur durch die Basissätze eines einzelnen Atoms bestimmt und die NBO durch die Basissätze von zwei Atomen. Dieses Konzept beschreibt so klassische Lewis-Strukturen und erlaubt unter anderem auch die Untersuchung von Hybridisierungen und Hyperkonjugationen.

Ein großer Vorteil der bisher beschriebenen Analysen liegt in der Schnelligkeit, mit der sie durchgeführt werden können. Ein Konzept, das einen deutlich höheren Rechenaufwand bedeutet, ist die Atoms-In-Molecules Methode (AIM).<sup>[52]</sup> Man kann, indem man das Quadrat der Wellenfunktion integriert, die Anzahl der Elektronen eines Molekülvolumens berechnen. Wäre man in der Lage, das Molekülvolumen so einzuteilen, das pro Volumen ein Atomkern vorhanden ist, würde man die entsprechende Menge Elektronen, die zu diesem Volumen gehören, berechnen können. Das Problem besteht in der Einteilung, also wie bestimmt wird, wo im Molekül die Atome liegen. Eine Möglichkeit dazu ist AIM, die anhand der Elektronendichte bestimmt, wo die Atomkerne liegen. In den allermeisten Fällen liegt ein Maximum der Elektronendichte dort vor, wo ein Atomkern liegt. Dies lässt sich leicht erklären, wenn man bedenkt, dass nur hier positive Ladung vorliegt, die die Elektronendichte „anzieht“. Dieses Maximum bildet das Zentrum eines „atomic basin“, das so weit reicht, bis ein Minimum der Elektronendichte erreicht wird. Die Grenze zwischen zwei dreidimensionalen „atomic basins“ bildet eine Oberfläche. Punkte auf dieser Oberfläche haben die Eigenschaft, dass der Gradient der Elektronendichte senkrecht zum Vektor der Oberfläche steht. Das heißt unter anderem, dass der radiale Part der Ableitung der Elektronendichte („electronic flux“) null ist. Ein Atomvolumen ist also definiert als der Raum, der einen Atomkern hat und zwischen allen „zero-flux“ Oberflächen liegt, die diesen Atomkern umgeben. Durch die AIM-Methoden lässt sich unter anderem bestimmen, ob Bindungen vorliegen. Notwendig für eine Bindung ist ein bindungskritischer Punkt, der ein Minimum der Elektronendichte zwischen den entsprechenden Atomkernen (in Richtung von einem Atomkern zum anderen) und ein Maximum der Dichte innerhalb der zero-flux Oberfläche ist. Außerdem existieren noch ringkritische Punkte in Ringen (Minima in zwei Richtungen, Maximum in einer Richtung) und käfigkritische Punkte in der Mitte von vielflächigen Strukturen (lokale Minima in alle Richtungen).

## 1.2 Verwendete Rechenmethoden und Software

Für die quantenmechanischen Rechnungen in dieser Arbeit wurde die Software Gaussian 98<sup>[53]</sup> und Gaussian 03<sup>[54]</sup> verwendet. Die verwendeten Basissätze und ECP werden in den jeweiligen Kapiteln gesondert erwähnt. Es wurden diverse theoretische Niveaus benutzt, um Geometrien zu optimieren bzw. um Energien zu berechnen. Hauptsächlich wurde die DFT-Methode B3LYP<sup>[36,38]</sup> angewandt, aber auch die Hartree-Fock-Methode und die Störungstheorie nach Møller-Plesset<sup>[19,55]</sup> kamen zum Einsatz. Für einige Rechnungen wurden zusätzlich CCSD(T)<sup>[24,56,57]</sup> und QCISD(T)<sup>[26,27]</sup> verwendet. Um die gefundenen stationären Punkte als lokale Minima bzw. als Übergangszustand zu bestätigen sowie um Nullpunktsenergien zu berechnen, wurden zusätzlich Frequenzrechnungen durchgeführt. Übergangszustände werden als solche bestätigt, wenn sie genau eine imaginäre Frequenz aufweisen, Grundzustände dürfen keinerlei imaginäre Frequenzen besitzen. Um geringe Fehler auszugleichen, die entstehen, weil die benutzten theoretischen Methoden anharmonische Effekte ignorieren, werden erhaltene Nullpunktsenergien skaliert. Die entsprechenden Faktoren werden in den einzelnen Kapiteln genauer aufgeführt. Methoden und Basissätze werden konventionsgemäß mit einem „/“ getrennt. Wenn Energien per „single point“ (sp) Rechnungen von Geometrien ermittelt wurden, wurde die Geometrie mit „/“ von der für die Energieberechnung genutzten Methode getrennt (MP2/6-31G(d)//HF/6-31G(d) bedeutet so zum Beispiel, dass eine „single point“ MP2/6-31G(d)-Rechnung an einer HF/6-31G(d)-optimierten Struktur durchgeführt wurde).

Semiempirische Rechnungen wurden mit der Software MOPAC 2000<sup>[58]</sup> und den zugehörigen Parametern aus AM1<sup>[14,59]</sup> und PM3<sup>[15,60]</sup> durchgeführt. Die Geometrieoptimierungen erfolgten nach der EF-Methode, die Übergangszustände wurden mit der TS-Routine ermittelt.<sup>[61]</sup> Gefundene stationäre Punkte wurden ebenfalls mit Frequenzrechnungen als lokale Minima oder Übergangszustände bestätigt.

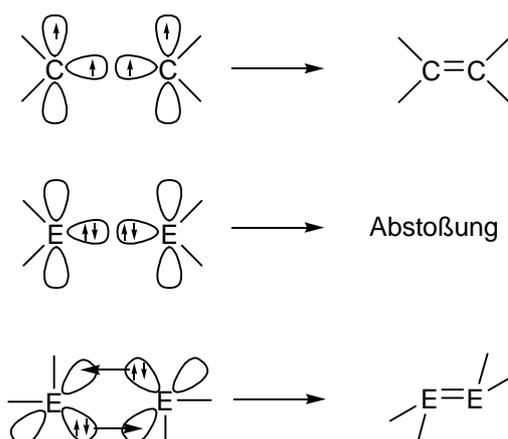
Populationsanalysen erfolgten mit der in Gaussian integrierten Software NBO 3.1<sup>[62]</sup> und/oder der Software AIM 2000.<sup>[63]</sup> Zur Auswertung von Gaussiandatenfiles kam die von mir im Rahmen dieser Arbeit mit Delphi 5.0 entwickelte Software Gaussread zum Einsatz. Mit ihr ist es möglich, die teilweise mehrere Megabyte großen Datenfiles von Gaussian schnell und effizient nach Ergebnissen zu durchsuchen. Sie enthält folgende Funktionalitäten:

- kartesische Koordinaten werden extrahiert
- ein integrierter Editor ermöglicht die Erstellung von neuen Gaussianinputs (auch basierend auf zuvor extrahierten Daten) und deren Speicherung
- erhaltene Koordinaten (sowohl aus fertigen Rechnungen als auch aus noch laufenden Rechnungen) können mit Molekel betrachtet werden

- Auslesen von Frequenzen, IR-Daten, Raman-Daten und NMR-Daten
- Darstellung von IR- und Raman-Daten als Spektrum direkt im Programm (diverse Skalierungsfaktoren für verschiedene theoretische Niveaus und Basissätze sind integriert)
- $^1\text{H}$ -NMR und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten können für viele Methoden relativ zu TMS ausgegeben werden (Gaussian 98)
- alle spektroskopischen Daten können auch als formatierte ASCII-Files gespeichert werden und so in andere Programme exportiert werden
- Dipolmomente, Polarisierbarkeit und Hyperpolarisierbarkeit werden, falls vorhanden, ebenfalls ausgelesen

### 1.3 Ziele dieser Arbeit

Carbene und die Carbenanaloga von Silicium, Germanium, Zinn und Blei gehören zu den bekanntesten und interessantesten reaktiven Spezies der Gruppe 14.<sup>[64]</sup> Die Chemie der Carbene unterscheidet sich deutlich von der Chemie der schwereren Carbenanaloga der Gruppe 14. Während die Carbene sowohl im Singulettzustand als auch im Triplettzustand vorkommen, liegen Silylene, Germylene, Stannylene und Plumbylene fast ausschließlich im Singulettzustand vor. Die Singulett-Triplett-Energielücke der Carbene ist relativ gering, je schwerer die Gruppe14-Elemente werden, desto größer wird diese Lücke.<sup>[65]</sup> Sie kehrt sich sogar um, denn während beim Kohlenstoff noch der Triplett-Zustand die stabilere Struktur bildet, ist ab Silicium der Singulett-Zustand stabiler. Je nachdem ob ein Singulett-Zustand oder Triplett-Zustand vorliegt, kommt es zu unterschiedlicher Reaktivität und zum Beispiel auch zu unterschiedlichen Arten der Doppelbindungsbildung (Schema 1).



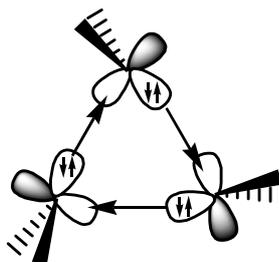
**Schema 1:** Doppelbindungsbildung bei Carbenen und schweren Carbenanaloga der Gruppe 14 (E=Si, Ge, Sn, Pb).

Da die schweren Carbenanaloga im Singulettzustand vorliegen, können sie Doppelbindungen nicht analog den Triplettcarbenen bilden, da es hier zu Abstoßungen führt. Dreht man die Carbenanaloga jedoch gegeneinander, kann jeweils ein doppelt besetztes s-Orbital mit einem unbesetzten p-Orbital des benachbarten Carbenanalogons wechselwirken. Die Doppelbindungen entstehen so aus doppelten Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen. Durch diese Art der Bindung kommt es außerdem zu einer trans-Abwinklung der Substituenten, die umso stärker ist, je schwerer das jeweilige Element der Gruppe 14 ist.<sup>[66,67,68,69]</sup> Neuere theoretische Untersuchungen ergaben, dass die trans-Abwinklung in einem linearen Zusammenhang mit der Singulett-Triplett-Energielücke der korrespondierenden Carbenanaloga steht. Je größer diese Lücke ist, umso stärker ist die Abwinklung.<sup>[70]</sup> Homonukleare Doppelbindungen in der Gruppe 14 sind für

die meisten Elemente seit langem bekannt<sup>[71]</sup> und 1999 gelang auch die Synthese einer Verbindung mit einer Pb-Pb-Doppelbindung.<sup>[72,73]</sup> Während Alkene in sich stabile Verbindungen sind, neigen die meisten Doppelbindungen der schwereren Homologen der Gruppe 14 dazu, in Lösung (homolytisch) in die entsprechenden Carbenanaloge zu spalten, und zwar umso stärker, je schwerer das entsprechende Element ist.<sup>[74,75,76]</sup> Einige interessante Verbindungen mit konjugierten Doppelbindungen sind erst in den letzten Jahren synthetisiert worden. So konnte 1997  $\text{Si}_4\text{TIP}_6$  (TIP = 2,4,6-Triisopropylphenyl)<sup>[77]</sup> und im Jahre 2000  $\text{Ge}_4\text{TIP}_6$ <sup>[78]</sup> als Butadienanaloga synthetisiert werden. Beide weisen konjugierte Doppelbindungen auf, wie eine deutliche bathochrome Verschiebung der längsten Wellenlänge verglichen mit dem jeweiligen Tetraaryldisilen bzw. Tetraaryldigermen zeigt (Für die Si-Verbindung liegt die Verschiebung bei 100nm, für die Ge-Verbindung sogar bei 140nm). Die möglichen Isomere von  $\text{Si}_4\text{R}_6$  und  $\text{Ge}_4\text{R}_6$  sollten in dieser Arbeit genauer untersucht werden. Dabei lag ein Schwerpunkt in der energetischen Reihenfolge dieser Isomere und darauf, wie diese Reihenfolge durch verschiedene Substituenten beeinflusst wird. Weiterhin wurden potentielle Bindungsdehnungsisomeren, die bei einigen dieser Isomere vorkommen könnten, untersucht. Dazu sollten vor allem Populationsanalysen verschiedener Art angewandt werden, und auch hier sollte der Einfluss der Substituenten betrachtet werden.

Die schweren Carbenanaloge werden bei diversen Reaktionen eingesetzt. Di-*tert*-butylsilylen reagieren zum Beispiel mit 1,3-Diinen zu Bissilirenen.<sup>[79]</sup> Obwohl sowohl Silirene und Germirene gut bekannt sind, führt die entsprechende Reaktion von Diarylgermylenen mit 1,3-Diin nicht zu Bisgermiren, sondern zu acetylenverbrückten Germaethenen mit konjugierten Ge-C-Doppelbindungen.<sup>[80,81,82]</sup> Durch dichtefunktionaltheoretische Rechnungen sollten diese unterschiedlichen Reaktionen untersucht und verglichen werden. Eine der Fragestellungen dabei war, ob man mit unterschiedlichen Substituenten unterschiedliche Produkte erhalten kann. Weiterhin wurden die Reaktionsmechanismen betrachtet, nach denen die Silirene und Germaethene entstehen.

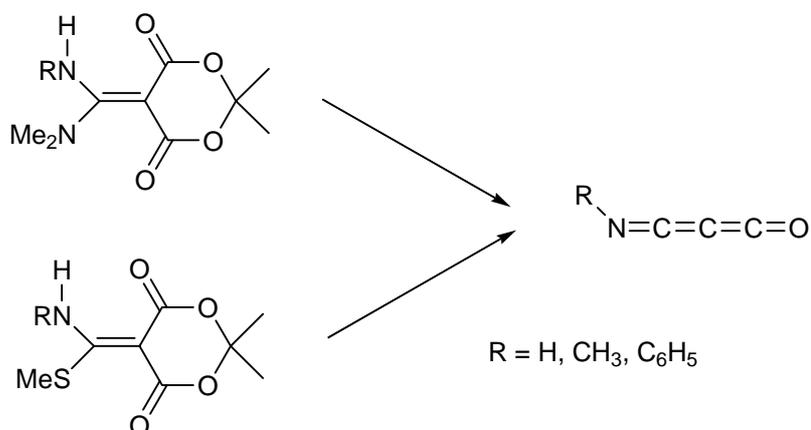
Eine interessante Verbindung, die vor kurzem aus Plumbylenen hergestellt wurde, ist das Cyclotriplumban  $\text{Pb}_3(2,4,6\text{-Et}_3\text{C}_6\text{H}_2)_6$ , das die erste homonukleare cyclische Bleiverbindung ist.<sup>[73,83]</sup> Die Pb-Pb-Bindungen in diesem Cyclotriplumban sind keine normalen  $\sigma$ -Bindungen, sondern es handelt sich hier um Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen (Schema 2).



**Schema 2:** Schema der Blei-Blei-Bindungen in Cyclotriplumban.

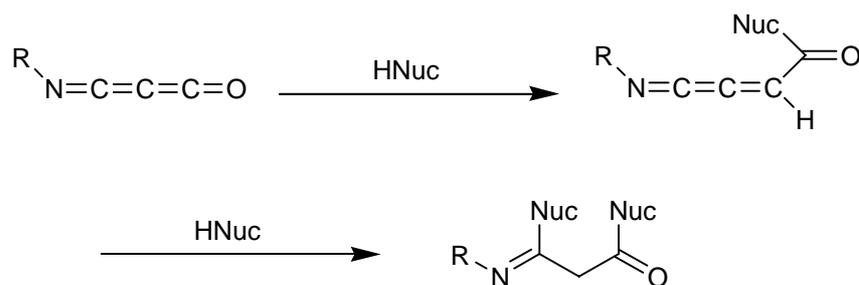
Arbeiten zu dem Stammsystem  $Pb_3H_6$  existierten bereits, wurden allerdings auf einem aus heutiger Sicht unzureichendem Niveau berechnet. DFT und störungstheoretische Berechnungen sollten die vorhanden Ergebnisse erweitern, außerdem sollten Untersuchungen auch mit größeren (und damit mehr dem Experiment entsprechenden) Substituenten durchgeführt werden.

Ein gänzlich anderes reaktives System bilden Iminopropadienone, die erstmalig 1992 von Wentrup et al. durch Vakuumblitzthermolyse synthetisiert wurden.<sup>[84,85,86,87]</sup> Als Precursor für die Iminopropadienone werden zum Beispiel Derivate der Meldrumsäure benutzt (Schema 3).



**Schema 3:** Darstellung von Iminopropadienonen aus Derivaten der Meldrumsäure.

Diese Verbindungen sind in Gegenwart von Nucleophilen wie sekundären Aminen sehr reaktionsfreudig. Die nucleophile Addition eines Amins erfolgt in den meisten Fällen zunächst an der Keten-Funktion des Iminopropadienons, anschließend kann ein weiteres Amin an der Imin-Funktion des Iminopropadienons addieren (Schema 4).<sup>[88,89]</sup> Diese Verbindung und ihre Reaktionen sind auf theoretischem Niveau noch wenig untersucht.<sup>[90,91,92,93]</sup>



**Schema 4:** Addition eines Nucleophils an ein Iminopropadienon.

Die Addition von  $\text{NMe}_2$  an die Iminopropadienone sollte mit verschiedenen theoretischen Methoden untersucht werden. Der Reaktionsmechanismus sollte Aufschluss darüber geben, welche Produkte durch die Additionen zu erwarten sind und ob und wie unterschiedliche Substituenten R den Reaktionsmechanismus verändern. Zusätzlich wurde eine Möglichkeit gesucht, die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von Iminopropadienonen möglichst genau vorherzusagen, um so die Identifizierung von unbekanntem Iminopropadienonen zu erleichtern.

## 2. Anorganische Systeme

Die in dieser Arbeit untersuchten reaktiven Systeme der Gruppe 14 lassen sich in anorganische und organische System unterteilen. Ein Großteil der Systeme sind anorganisch und werden in diesem Kapitel behandelt. Die Iminopropadienone als Vertreter organischer Verbindungen, folgen im dritten Kapitel.

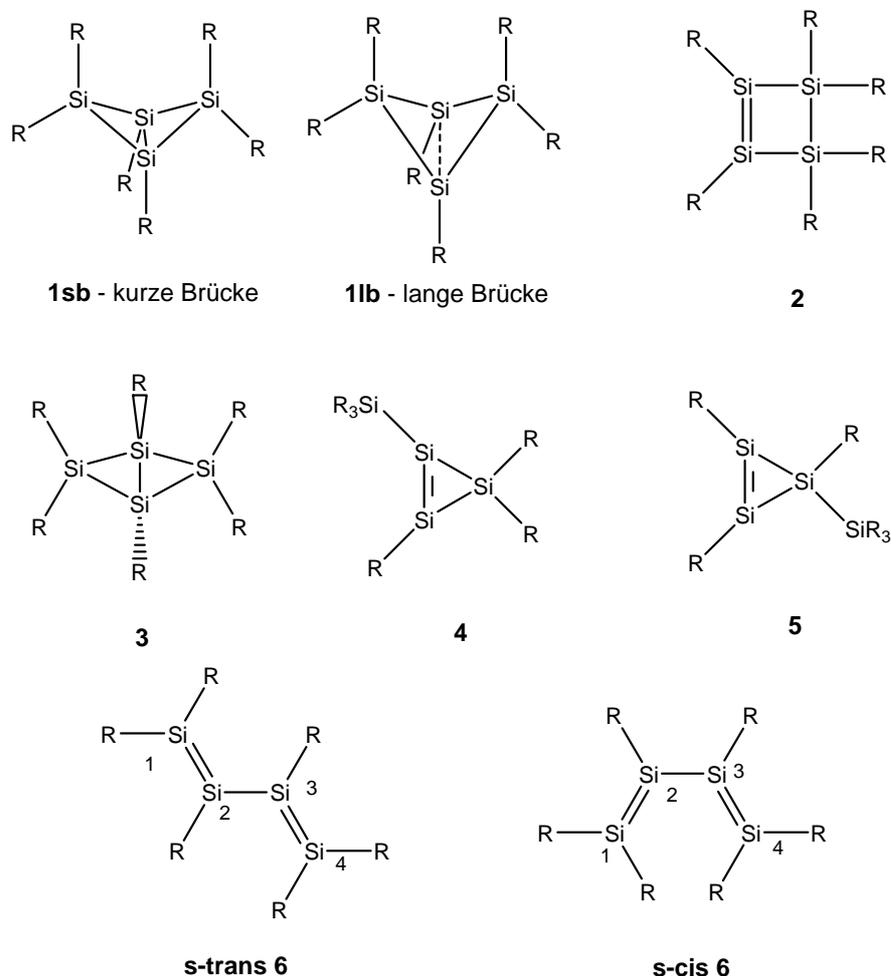
Je schwerer die Gruppe 14-Elemente werden, umso schwerer sind in der Regel auch die Synthesen der entsprechenden Systeme. Mit Hilfe der Computerchemie ist es möglich, diese Systeme zu untersuchen und so Vorhersagen zu treffen, die entsprechende Synthesen zum Beispiel vereinfachen können. Die Aufklärung von Reaktionsmechanismen und/oder die Erklärung, warum ein System entsprechend reagiert, ist daher sehr wichtig und eine Motivation für die folgenden Arbeiten, in denen Strukturen, die im Arbeitskreis von Prof. Weidenbruch synthetisiert wurden, untersucht werden.

### 2.1 Die Isomere von Si<sub>4</sub>R<sub>6</sub>

In den letzten Jahren konnten mehrere Si<sub>4</sub>R<sub>6</sub>-Isomere mit diversen Substituenten synthetisiert werden. In Abbildung 1 finden sich diese Isomere wieder, sowie einige weitere, die noch nicht synthetisiert werden konnten. Die Isomere **1sb**, **2**, **4** und **5** sind schon seit längerem bekannt.<sup>[94,95,96]</sup> **11b** konnte bisher nicht synthetisiert werden, allerdings gelang es kürzlich Kira et al. mit einem 1,3-Disilabicyclo[1.1.0]butanderivat ein Molekül zu synthetisieren, das **11b** sehr ähnlich ist und die auch die Charakteristika eines Isomers mit langer Bindung aufweist.<sup>[97,98]</sup> Das *s-cis* **6** Isomer konnte 1997 erstmalig von Weidenbruch et al. mit dem Substituenten 2,4,6-Triisopropylphenyl (TIP) synthetisiert werden.<sup>[77]</sup> Obwohl Müller für Si<sub>4</sub>H<sub>6</sub> vorhersagt, dass nicht nur **1** stabiler sein sollte als *s-cis* **6**, sondern auch das *s-trans* **6** Isomer,<sup>[106]</sup> konnte *s-trans* **6** bislang nicht synthetisiert werden. Das Isomer **3** mit planarem Si<sub>4</sub>-Gerüst ist ebenfalls noch ein rein hypothetisches Isomer, da auch diese Verbindung bisher nicht isoliert werden konnte.

Die bicyclische Verbindung **1** war bereits öfter Ziel theoretischer Untersuchungen, da für diese Struktur zwei Bindungsdehnungsisomere vorhergesagt wurden. Diese Bindungsdehnungsisomere unterscheiden sich nur in der Länge der Brückenbindung.<sup>[99,100,101,102,103,104,105,106,107]</sup> Aber nicht nur die Bindungsdehnungsisomerie wurde theoretisch untersucht, auch Reaktionen und Eigenschaften der anderen Isomere waren bereits in der Vergangenheit von Interesse. So wurde die Potentialenergiefläche von Si<sub>4</sub>H<sub>6</sub> auf dichtefunktionaltheoretischem Niveau (B3LYP/6-311+G(d,p)) berechnet und mögliche Reaktionspfade für die Isomerisierung der bicyclischen Strukturen **1** zum monocyclischen Isomer **2** beschrieben.<sup>[106]</sup>

Die vor kurzem erfolgte Synthese von *s-cis* **6** ließ vermuten, dass der Substituent R einen entscheidenden Einfluss auf die relativen Stabilitäten der Isomere von  $\text{Si}_4\text{R}_6$  hat. Daher sollte die Potentialenergiefläche dieser Isomere mit dichtefunktionaltheoretischen Methoden untersucht werden und hier insbesondere der Einfluss des Substituenten R.



R=H, Me, Ph, 2,6-Dimethyl-phenyl (DMP), 2,6-Diisopropyl-phenyl (DIP)

**Abbildung 1:** Isomere Strukturen von  $\text{Si}_4\text{R}_6$  (sb = short bridge, lb = long bridge).

### 2.1.1 Rechenmethoden/Basisätze

Untersuchungen auf semiempirischen Niveau wurden mit AM1 und PM3 durchgeführt. Die Rechnungen auf dichtefunktionaltheoretischem (B3LYP) und störungstheoretischen (MP2) Niveau wurden mit Gaussian 98 mit dem Basissatz 6-31G(d)<sup>[42,108,109]</sup> vorgenommen und für  $\text{Si}_4\text{H}_6$  und  $\text{Si}_4\text{Me}_6$  wurde zusätzlich 6-311+G(d,p)<sup>[43,110,111,112]</sup> benutzt. Es wurden zunächst sowohl spin-beschränkte (RB3LYP) als auch spin-unbeschränkte (UB3LYP) Methoden benutzt, und es konnte gezeigt werden, dass keine der optimierten Geometrien einen signifikanten Triplett-Charakter hat, so dass alle folgenden Rechnungen nur mit RB3LYP durchgeführt wurden. Die B3LYP-Energien

wurden mit skalierten Nullpunktsenergien korrigiert, dabei wurde für B3LYP/6-31G(d) der Skalierungsfaktor 0.9806<sup>[113]</sup> und für B3LYP/6-311+G(d,p) der Skalierungsfaktor 0.98<sup>[114,115]</sup> genutzt. Populationsanalysen mittels der AIM-Rechnungen erfolgten mit den aus der B3LYP/6-31G(d)-Rechnung erhaltenen Wellenfunktionen. Die im Folgenden bestimmten Energien stammen, sofern nicht anders erwähnt, aus B3LYP/6-31G(d)-Rechnungen.

### 2.1.2 Relative Energien der Si<sub>4</sub>R<sub>6</sub>-Isomere

Tabelle 1 kann man die relativen Energien von Si<sub>4</sub>R<sub>6</sub> mit verschiedenen Substituenten R entnehmen. Der Einfluss der Substituenten ist deutlich sichtbar, da einige Isomere mit bestimmten Substituenten nicht existieren. So findet sich mit R = H das Isomer **1sb** nicht, unabhängig von der Wahl der Methode. **1lb** ist also das einzig existente Tetrasilabicyclo[1.1.0]butan für diesen Substituenten. Es wurde in der Literatur bereits postuliert, dass sterisch anspruchsvolle Substituenten **1sb** stabilisieren<sup>[100,101]</sup> und dies lässt sich hier erkennen, wenn man zum Methylsubstituenten geht, mit dem sich ein lokales Minimum für **1sb** auf der Potentialenergiefläche finden lässt; mit steigendem sterischem Anspruch des Substituenten, steigt die Stabilität von **1sb** gegenüber **1lb**. Mit R = Phenyl sind die Energien von **1sb** und **1lb** fast gleich und mit R = 2,6-Dimethylphenyl (DMP) ist **1sb** das einzige Tetrasilabicyclo[1.1.0]butan.

**Tabelle 1:** Nullpunktsenergiekorrigierte Energien aus B3LYP/6-31G(d)-Rechnungen von Si<sub>4</sub>R<sub>6</sub>-Isomeren in kJ/mol (in Klammern Ergebnisse von B3LYP/6-311+G(d,p)-Rechnungen); --: nicht gefunden; n. b. : nicht bestimmt.

	H	Me	Ph	DMP	Me <sup>a</sup>
<b>1sb</b>	--	14.9 (13.3)	2.3	0.0	--
<b>1lb</b>	0.0 (0.0)	0.0 (0.0)	0.0	--	0.0
<b>2</b>	13.4 (10.4)	-3.4 (-8.4)	-11.4	--	15.2
<b>3</b>	45.5 (45.5)	52.5 (51.9)	79.7	n.b.	56.1
<b>4</b>	91.3 (88.3)	50.9 (46.8)	n.b.	n.b.	65.3
<b>5</b>	109.8 (105.7)	79.1 (75.2)	n.b.	n.b.	98.1
<i>s-trans</i> <b>6</b>	149.0 (143.0)	144.0 (141.7)	122.9	78.2	189.7
<i>s-cis</i> <b>6</b>	146.0 (140.8)	142.3 (137.8)	128.1	81.2	184.0

<sup>a</sup> MP2/6-31G(d)-Werte

Das Isomer **2** ist mit sterisch mäßig anspruchsvollen Substituenten (R=Me, Ph) das energetisch stabilste. Die beiden offenkettigen Strukturen *s-trans* **6** und *s-cis* **6** liegen energetisch 130-150 kJ/mol höher als **1lb**. Dies ändert sich erst mit dem sehr großen DMP-Substituenten, mit dem **1lb** nicht existent ist und die Energielücke zwischen **1** und

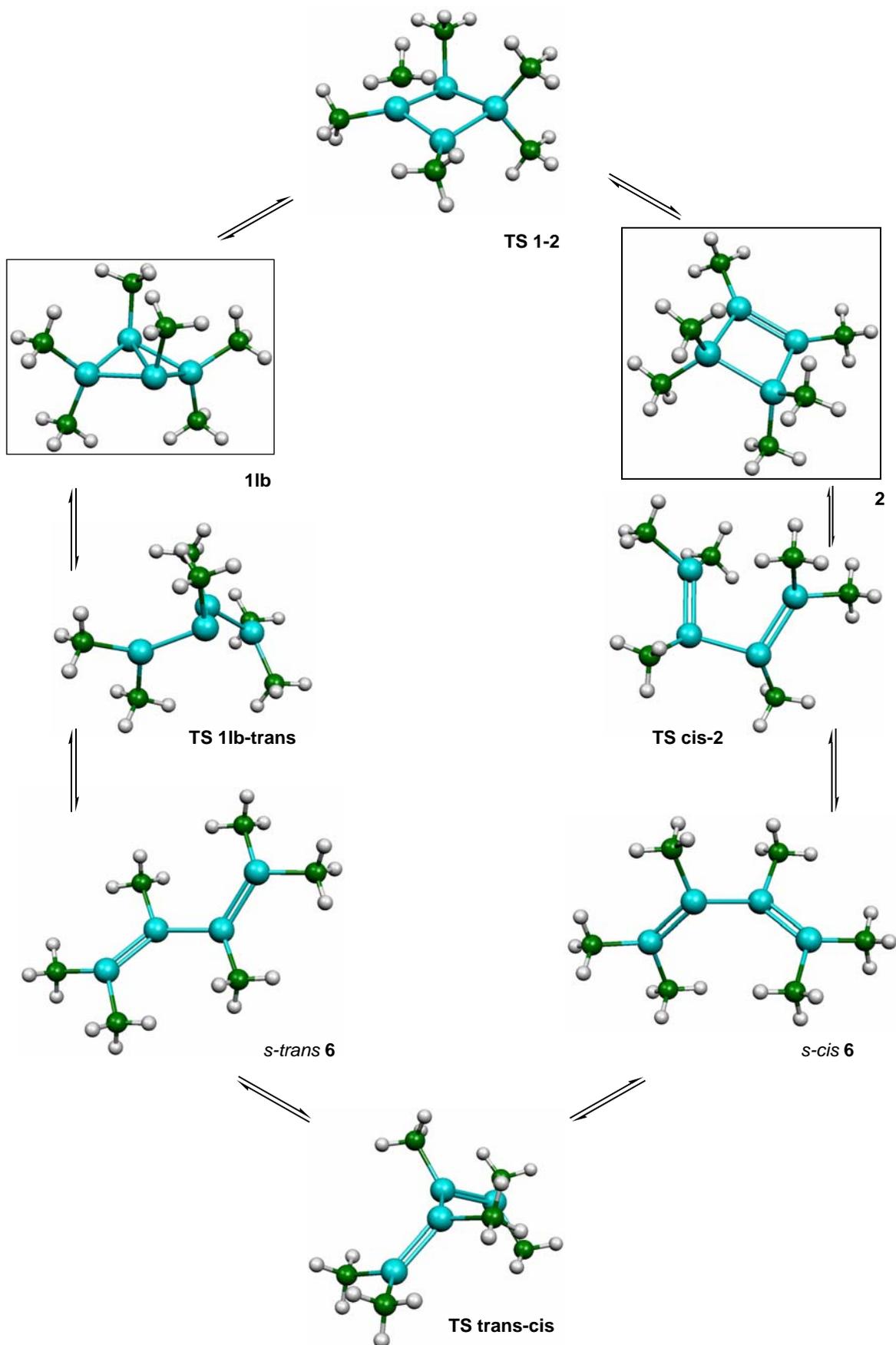
den offenkettigen Strukturen auf 80 kJ/mol sinkt. **2** ist, unabhängig vom Substituenten R, immer energetisch stabiler als **4** und **5**. Dies entspricht anderen Arbeiten, die aussagen, dass Silicium bei sterisch anspruchslosen Substituenten bevorzugt Vierringe bildet, da in Dreiringen stärkere Ringspannungen vorliegen.<sup>[103]</sup>

DFT-Rechnungen für R = H, Me mit einem größeren Basissatz (6-311+G(d,p) [Zahlen in Klammern in Tabelle 1]) bestätigen die genannten Ergebnisse. Ähnliches gilt für die MP2/6-31G(d)-Rechnungen, bei denen allerdings **2** nicht das stabilste Isomer ist, sondern **1lb**, und **1sb** nicht gefunden werden konnte.

Der sterisch anspruchsvollste Substituent, der in DFT-Rechnungen eingesetzt werden konnte, ist DMP. Größere Systeme konnten nur noch mit semiempirischen Methoden berechnet werden. Von den verwendeten Methoden war nur PM3 in der Lage, mit den DFT-Methoden vergleichbare Ergebnisse zu liefern. Mit AM1 war es nicht möglich, die energetische Reihenfolge zu reproduzieren (siehe Anhang). Die PM3-Ergebnisse (Tabelle 2) zeigen für **1** die gleichen Substituenteneinflüsse wie in den DFT-Rechnungen, also dass sterisch anspruchsvolle Substituenten **1sb** gegenüber **1lb** stabilisieren. Deutliche Unterschiede ergeben sich allerdings durch die Unterschätzung von **1lb**, so dass **2** für R = H und **1sb** für R = Me und Ph die bevorzugten Strukturen sind. Experimentell konnte *s-cis* **6** nur mit dem sehr großen Substituenten TIP synthetisiert werden. Mit der Semiempirik war es möglich, die Si<sub>4</sub>R<sub>6</sub> Isomere auch mit R = 2,6-Diisopropylphenyl (DIP) zu untersuchen. Mit diesen Substituenten existieren viele Isomere nicht mehr. Das vorher stabilste Isomer **1sb** ist jetzt das instabilste mit über 160 kJ/mol Abstand zu *s-trans* **6**. Das cisoide Isomer *s-cis* **6** ist fast 60 kJ/mol stabiler als *s-trans* **6**, was sehr gut mit dem experimentellen Ergebnis übereinstimmt. Nur das hypothetische Isomer **3**, das bislang noch nicht synthetisiert werden konnte, liegt energetisch noch etwas niedriger als *s-cis* **6**.

**Tabelle 2:** PM3-berechnete relative Energien von Si<sub>4</sub>R<sub>6</sub>-Isomeren in kJ/mol; -- : nicht gefunden.

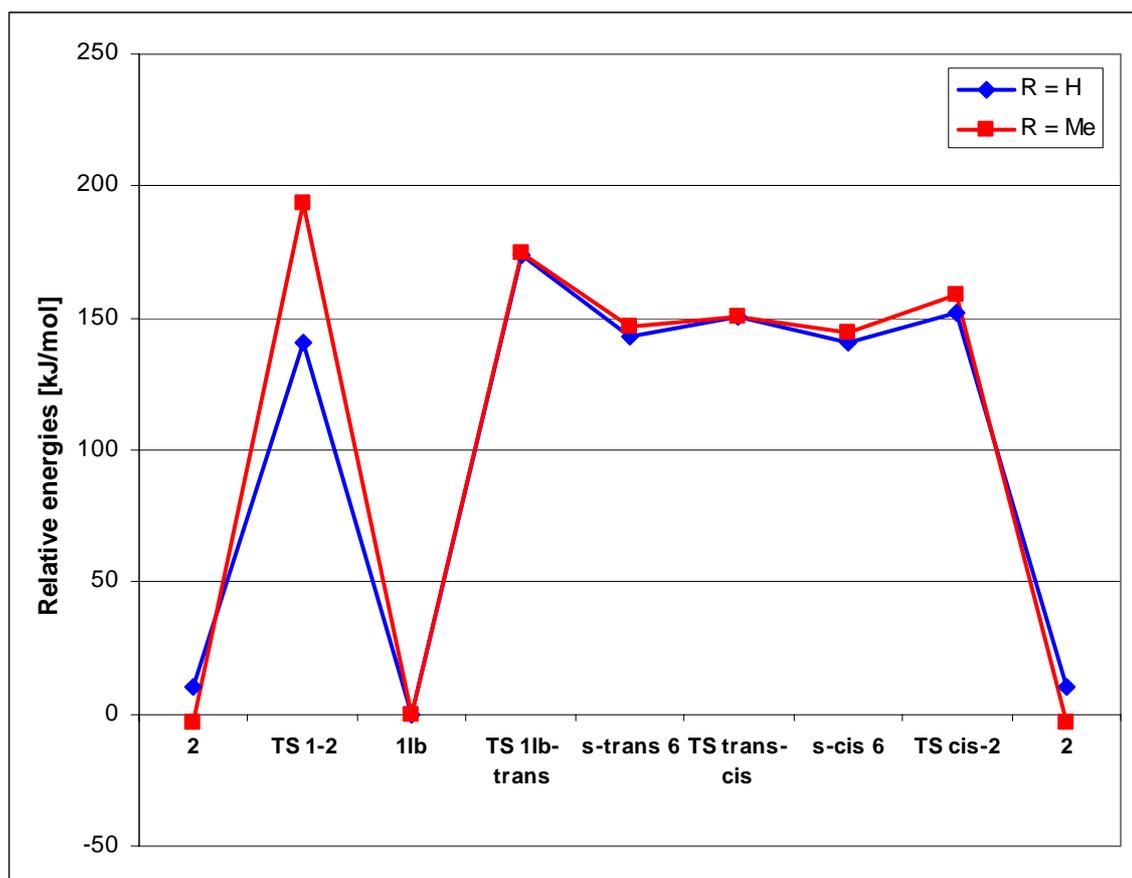
	H	Me	Ph	DMP	DIP
<b>1sb</b>	--	-6.7	-15.9	0.0	0.0
<b>1lb</b>	0.0	0.0	0.0	--	--
<b>2</b>	-28.0	-2.1	-15.9	69.4	--
<b>3</b>	32.6	51.0	35.6	23.8	-245.1
<b>4</b>	75.3	101.6	92.4	149.8	--
<b>5</b>	80.7	100.0	89.5	176.5	--
<i>s-trans</i> <b>6</b>	133.9	150.6	142.6	170.7	-162.0
<i>s-cis</i> <b>6</b>	135.1	158.1	147.2	142.6	-218.8



**Abbildung 2:** Isomerisierung von **1b** zu **2**, mehrstufiger Mechanismus (unterer Weg) und 1,2-Methyl-Verschiebung (oberer Weg) über **TS 1-2** (B3LYP/6-31G(d)-Strukturen).

2.1.3 Isomerisierungen bei Si<sub>4</sub>R<sub>6</sub>

Kira et al. zeigten 1996, dass **1** mit R = *tert*-BuMe<sub>2</sub>Si bei Raumtemperatur und im Dunkeln zu **2** isomerisiert, dass **2** also, in Übereinstimmung mit unseren Ergebnissen, die stabilere Verbindung ist.<sup>[116]</sup> Diese Reaktion ließ sich auch umkehren, **2** isomerisiert unter Lichteinfluss zurück zu **1**. Der Isomerisierungsweg der Stammverbindung Si<sub>4</sub>H<sub>6</sub> wurde von Müller untersucht.<sup>[106]</sup> Er zeigte, dass die Isomerisierung über eine 1,2-H-Verschiebung stattfindet und nicht über eine mehrstufige Isomerisierung von **1** zu *s-trans* **6** über *s-cis* **6** zu **2**. Die Isomerisierung von Si<sub>4</sub>Me<sub>6</sub> wurde in dieser Arbeit mit B3LYP/6-31G(d) untersucht (Abbildung 2,Abbildung 3). Die Energiebarriere für eine direkte Isomerisierung über eine 1,2-Methylgruppenverschiebung von **1** zu **2** beträgt 194 kJ/mol, die höchste Energiebarriere bei der mehrstufigen Isomerisierung beträgt 175 kJ/mol. Diese höchste Energiebarriere wird für die Ringöffnung beim Isomer **1** benötigt, um sich zu *s-trans* **6** umzuwandeln. Die Rotation von *s-trans* **6** zu *s-cis* **6** und der Ringschluss zur Bildung von **2** benötigen geringere Aktivierungsenergien.



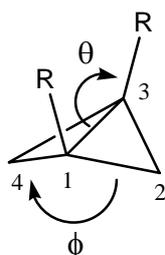
**Abbildung 3:** Energieprofil für die Isomerisierung von Si<sub>4</sub>R<sub>6</sub>-Isomer **1** zu **2** (R =H, Me): Direkte Isomerisierung über eine 1,2-Methylverschiebung (bzw. 1,2-H-Verschiebung) oder über einen mehrstufigen Reaktionspfad (Ergebnisse stammen aus B3LYP/6-31G(d)-Rechnungen).

Diese Ergebnisse zeigen eine Bevorzugung des mehrstufigen Reaktionsweges mit  $R = \text{Me}$ . Experimentelle Ergebnisse für  $R = \text{tert-BuMe}_2\text{Si}$  sprechen zwar für eine 1,2-Verschiebung des Substituenten, allerdings ist bekannt, dass Silylgruppen eher als Methylgruppen in der Lage sind, sich umzulagern.<sup>[117]</sup> Der geringe Unterschied von 19 kJ/mol zwischen mehrstufiger und direkter Isomerisierung und die experimentellen Ergebnisse lassen keine endgültige Antwort zu, welcher Weg für  $R = \text{Me}$  der bevorzugte ist, allerdings sprechen die DFT-Ergebnisse eher für den mehrstufigen Mechanismus.

#### 2.1.4 Räumlicher Bau

##### 2.1.4.1 **1sb** und **1lb**

Die Isomere **1sb** und **1lb** unterscheiden sich hauptsächlich in der Länge ihrer Brückenbindungen und im Winkel  $\theta$ , also dem Winkel zwischen dem Substituenten an der Brückenbindung und den Brückensiliciumatomen (Abbildung 4, Tabelle 3, Tabelle 4). Während die Brückenbindungslänge bei **1lb** unabhängig vom Substituenten R bei 2.86 Å liegt, variiert diese Bindung bei **1sb** zwischen 2.43 Å ( $R = \text{DMP}$ ) und 2.51 Å ( $R = \text{Ph}$ ). Mit steigendem sterischen Anspruch steigt der Winkel  $\theta$  für **1lb** von 92° für  $R = \text{H}$  auf 110° für  $R = \text{Ph}$  an und für **1sb** von 137° für  $R = \text{Me}$  auf 151° für  $R = \text{DMP}$  an. Man sieht, dass  $\theta$  für **1lb** stärker ansteigt als für **1sb**, hier ist zu beachten, dass nur die Werte für  $R = \text{Me}$  und  $\text{Ph}$  direkt zu vergleichen sind. Der Anstieg von  $R = \text{Me}$  zu  $R = \text{Ph}$  beträgt mit 6° doppelt so viel für **1lb** als für **1sb**. Dies ist jedoch nicht weiter überraschend, da hier die Substituenten R sich deutlich näher kommen als in **1sb** und eine sterische Abstoßung verhindert wird, indem sich der Winkel  $\theta$  aufweitet (Abbildung 5). Die restlichen Strukturparameter von Isomer **1** verändern sich nur wenig bei den unterschiedlichen Substituenten R. Ein Vergleich PM3-optimierter Strukturen mit den DFT-optimierten Strukturen zeigt gute Übereinstimmungen bei den Bindungslängen und Bindungswinkeln.



**Abbildung 4:** Definition der Winkel  $\theta$  (1-3-R) und  $\Phi$  (2-1-3-4) in **1**.

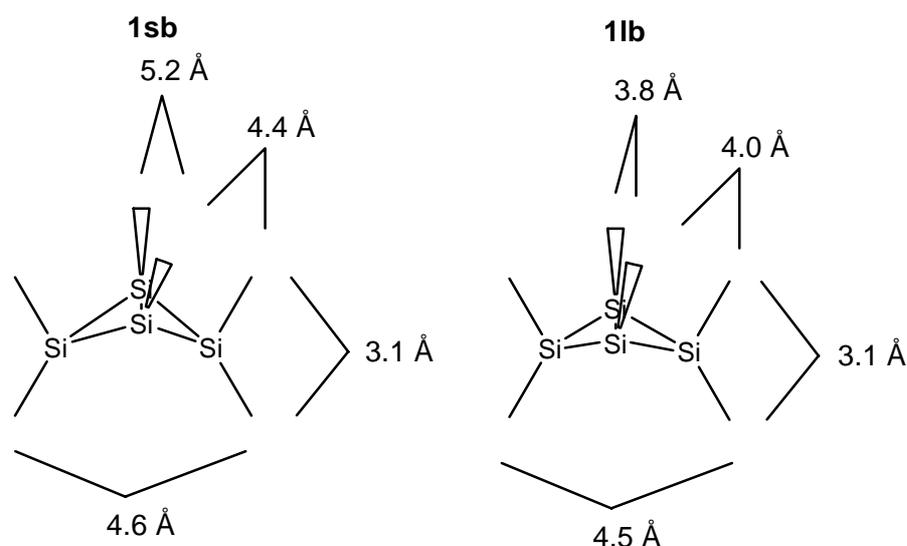
**Tabelle 3:** Ausgewählte Strukturdaten von **1sb** mit verschiedenen Substituenten R (B3LYP/6-31G(d) Ergebnisse, PM3-Ergebnisse jeweils in Klammern).

	Me	Ph	DMP	DIP
<i>Bindungslänge (Å)</i>				
Si1-Si2	2.311 (2.404)	2.307 (2.412)	2.332 (2.460)	(2.559)
Si1-Si3 (Brücke)	2.441 (2.387)	2.519 (2.399)	2.426 (2.389)	(2.384)
Si1-Si4	2.311 (2.404)	2.308 (2.420)	2.349 (2.457)	(2.597)
Si3-Si2	2.311 (2.404)	2.307 (2.424)	2.354 (2.419)	(2.589)
Si3-Si4	2.311 (2.404)	2.308 (2.407)	2.335 (2.426)	(2.571)
<i>Bindungswinkel (°)</i>				
Si4-Si1-Si2	100.1 (93.1)	101.1 (98.2)	101.1 (97.4)	(103.7)
Si4-Si1-Si3	58.1 (60.2)	56.9 (59.9)	58.5 (60.1)	(62.0)
Si1-Si4-Si3	63.7 (59.5)	66.2 (59.6)	62.4 (58.6)	(55.0)
θ (Si1-Si3-R)	136.9 (144.2)	140.0 (145.2)	150.4 (143.4)	(140.7)
<i>Diederwinkel (°)</i>				
Φ (Si2-Si1-Si3-Si4)	129.1 (113.5)	134.4 (121.1)	128.8 (120.4)	(124.8)
Si1-Si2-Si4-Si3	110.7 (92.4)	118.5 (98.6)	109.0 (96.9)	(96.8)
Si4-Si1-Si2-Si3	42.1 (52.9)	37.6 (48.5)	42.6 (50.2)	(48.2)

**Tabelle 4:** Ausgewählte Strukturdaten von **11b** mit verschiedenen Substituenten R (B3LYP/6-31G(d) Ergebnisse, PM3-Ergebnisse jeweils in Klammern).

	H	Me	Ph
<i>Bindungslängen (Å)</i>			
Si1-Si2	2.335 (2.389)	2.342 (2.414)	2.345 (2.421)
Si1-Si3 (Brücke)	2.860 (2.781)	2.860 (2.780)	2.864 (2.792)
Si1-Si4	2.335 (2.389)	2.339 (2.414)	2.344 (2.423)
Si3-Si2	2.335 (2.389)	2.339 (2.414)	2.338 (2.424)
Si3-Si4	2.335 (2.389)	2.342 (2.414)	2.343 (2.421)
<i>Bindungswinkel (°)</i>			
Si4-Si1-Si2	96.8 (97.1)	98.0 (96.6)	97.4 (102.0)
Si4-Si1-Si3	52.2 (54.4)	52.4 (54.8)	52.3 (54.8)
Si1-Si4-Si3	75.5 (71.2)	75.3 (70.3)	75.3 (70.4)
θ (Si3-Si1-R)	92.2 (95.8)	103.7 (101.7)	110.1 (112.3)
<i>Diederwinkel (°)</i>			
Φ (Si2-Si1-Si3-Si4)	142.2 (134.4)	144.7 (131.9)	143.6 (143.9)
Si1-Si2-Si4-Si3	134.6 (123.2)	137.1 (119.9)	135.0 (132.6)
Si4-Si1-Si2-Si3	29.2 (35.8)	27.5 (37.8)	28.2 (29.5)

Ein weiterer Unterschied bei **1sb** und **1lb** ist der Diederwinkel  $\Phi$  (der Winkel, den die beiden „Flügel“ miteinander bilden)), der zwar relativ substituentenunabhängig ist, allerdings liegt er für **1sb** zwischen 129° und 134° und für **1lb** zwischen 142° und 145°. Dieser Winkel ist maßgebend für die Abstände der Substituenten R an den Fragmenten der bicyclischen Struktur zu den Substituenten an den Brückenatomen. Je flacher das System ist (also je größer  $\Phi$  ist), desto geringer ist der Abstand der Substituenten (Abbildung 5). Aufgrund des größeren Winkels  $\Phi$  und des kleineren Winkels  $\theta$  ist **1lb** deutlich anfälliger für sterische Einflüsse als **1sb**. Im Gegensatz dazu zeigt der kleinere Winkel Si1-Si4-Si3 in **1sb** (**1sb**: 64°, **1lb**: 76°), dass die Ringspannung in **1sb** deutlich höher ist als in **1lb**. Sterische Effekte und Ringspannung wirken in der Struktur **1** gegeneinander, so dass die Wahl von R bestimmt, welches Isomer bevorzugt wird (oder ob ein Isomer überhaupt existiert). Mit sterisch wenig anspruchsvollen Gruppen dominiert die Ringspannung das System und so wird **1lb** bevorzugt, für R = H existiert **1sb** nicht einmal. Mit sterisch sehr anspruchsvollen Substituenten wie DMP ändert sich dies: Hier existiert **1lb** nicht mehr, da hier die sterischen Abstoßungen zu stark werden. Aus dem gleichen Grund werden **3** und *s-cis* **6** verglichen mit **1** deutlich stabiler mit R = DIP.

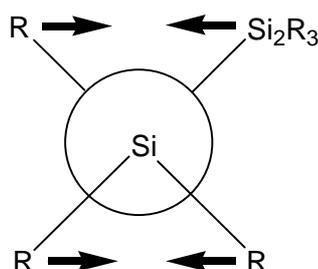


**Abbildung 5:** Abstände der Methylgruppen in Si<sub>4</sub>Me<sub>6</sub>: Sowohl die Abstände der Substituenten an den Brückenatomen als auch die Abstände der Substituenten an den „Flügeln“ zu denen an den Brückenatomen sind bei **1lb** geringer als bei **1sb**.

#### 2.1.4.2 *s-cis* **6** und *s-trans* **6**

Die Bindungen der offenkettigen Strukturen werden nur wenig durch den Substituenten R beeinflusst. Die Si=Si-Doppelbindungslänge liegt zwischen 2.16 Å und 2.20 Å und die zentrale Si-Si-Bindungslänge zwischen 2.28 Å und 2.31 Å. Während die Bindungswinkel ebenfalls nur wenig durch die Substituenten beeinflusst werden, variiert der Diederwinkel Si1-Si2-Si3-Si4 deutlich. Das unsubstituierte *s-trans* **6** ist planar, die Einführung sterisch etwas anspruchsvollerer Substituenten (Me, Ph) führt zu einer Pyramidalisierung der

Siliciumatome, die mit Einführung der sehr großen Gruppe DMP wieder nahezu verschwindet (Tabelle 5). Diese Pyramidalisierung wirkt sich direkt auf die Diederwinkel aus, die die Substituenten an Si1 und Si2 zueinander bilden. Stehen diese Substituenten trans zueinander, ist die Auswirkung der Pyramidalisierung eher gering, da sie jeweils gleichgerichtet ist (Abbildung 6). Die entsprechenden Diederwinkel (R1-Si1-Si2-Si3, R2-Si1-Si2-R3) weichen so nur wenig von 180° ab.



**Abbildung 6:** Veränderung der Positionen der Substituenten von *s-trans* **6** bzw. *s-cis* **6** bei Erhöhung der Pyramidalisierung der entsprechenden Siliciumatome: trans-ständige Substituenten bewegen sich jeweils beide mit oder gegen den Uhrzeigersinn, cis-ständige bewegen sich in unterschiedliche Richtungen (Projektion erfolgt entlang der Si=Si-Doppelbindung).

Bei den cis zueinander stehenden Substituenten wirkt sich die Pyramidalisierung in verschiedene Richtungen aus, so dass hier eine deutliche Veränderung sichtbar ist. Je stärker die Pyramidalisierung, desto deutlicher sind die Diederwinkel von 0° verschieden. Bei *s-trans* **6** zeigt sich die stärkste Pyramidalisierung an Si2 mit R = Ph von 8.4°, und hier ist der Diederwinkel R2-Si1-Si2-Si3 mit 41° auch am höchsten. Für R = H liegen alle Substituenten nicht pyramidalisiert vor, entsprechend sind auch die Diederwinkel der Substituenten zueinander planar. Auch der Diederwinkel Si1-Si2-Si3-Si4 lässt sich direkt auf die Abknickwinkel an den Si=Si-Doppelbindungen zurückführen: liegen keine vor, ist auch dieser Winkel planar. *s-cis* **6** besitzt schon im unsubstituierten Fall Pyramidalisierungen an den Siliciumatomen, die π-Delokalisation scheint hier eine weniger wichtige Rolle zu spielen als in den Kohlenstoffanaloga dieser Verbindung (die Si=Si-Doppelbindung ist deutlich schwächer als die C=C-Doppelbindung). Die Pyramidalisierung von *s-cis* **6** wird geringer mit sterisch anspruchsvoller werdenden Substituenten und wie beim *s-trans* **6** liegt sie mit der DMP-Gruppe nahezu bei 0°. Auch hier können die Diederwinkel der Substituenten zueinander wie bei *s-trans* **6** direkt über die Pyramidalisierung erklärt werden. Nur beim Diederwinkel Si1-Si2-Si3-Si4 gelingt dies nicht direkt. Hier muss zusätzlich beachtet werden, dass die Substituenten R3 und R4 sehr nahe aneinander stehen. Sterisch sehr anspruchsvolle Substituenten sorgen dafür, dass dieser Diederwinkel größer wird. Hier wirken also sterischer Anspruch der Substituenten und die geringer werdende Pyramidalisierung der Siliciumatome gegeneinander, so dass auch mit R = DMP ein Diederwinkel von 31° erreicht wird,

obwohl die Pyramidalisierung bei nahezu 0° liegt. Vergleicht man die DFT-Daten von *s-cis* **6** mit R = DMP erhält man bereits gute Übereinstimmungen mit den experimentellen Werten für R = TIP (Tabelle 6). Lediglich einige Winkel sind noch geringer als mit dem TIP-Substituenten, dies lässt sich aber mit dem geringeren sterischen Anspruch von DMP gegenüber TIP erklären.

**Tabelle 5:** Ausgewählte Strukturdaten von *s-trans* **6** mit verschiedenen Substituenten R (B3LYP/6-31G(d)-Ergebnisse).

	H	Me	Ph	DMP
<i>Bindungslängen (Å)</i>				
Si=Si	2.157	2.186	2.202	2.178
Si2-Si3	2.275	2.298	2.301	2.305
<i>Bindungswinkel (°)</i>				
Si1-Si2-Si3	124.0	122.2	118.9	123.9
Si2-Si3-Si4	124.0	122.2	119.5	123.9
<i>Diederwinkel (°)</i>				
Si1-Si2-Si3-Si4	180.0	-138.2	-155.4	-178.6
R1-Si1-Si2-Si3	180.0	-175.2	-160.9	-179.0
R1-Si1-Si2-R3	0.0	27.1	-14.1	-2.8
R2-Si1-Si2-R3	180.0	178.7	-172.1	178.3
R2-Si1-Si2-Si3	0.0	-23.6	41.1	2.1
<i>Pyramidalisierung (°)</i>				
Si1/Si4	0.0	5.5	3.3	0.0
Si2/Si3	0.0	3.6	8.4	0.1

Es ist bekannt, dass die unterschiedliche Pyramidalisierung von Siliciumatomen bei Doppelbindungen in einem direkten Zusammenhang mit der Singulett-Triplettenergielücke der entsprechenden Silylene steht.<sup>[70]</sup> Hohe Energieunterschiede begünstigen die Art der Doppelbindung und bewirken so auch stärkere Pyramidalisierungen. Vergleicht man die Energielücken bei den verschiedenen Substituenten, fällt schnell auf, dass dies auch hier gilt. Die Pyramidalisierung bei *s-trans* **6** liegt mit R = H, DMP bei fast 0°, die entsprechenden Singulett-Triplettenergielücken liegen bei 84 bzw. 82 kJ/mol. Mit R = Methyl, Phenyl ist die Pyramidalisierung größer, und auch die Singulett-Triplettenergielücken der entsprechenden Silylene liegen mit 104 bzw. 111 kJ/mol deutlich höher. Prinzipiell kann man diesen Trend auch bei *s-cis* **6** sehen, wobei allerdings eine Ausnahme bei R = H zu finden ist, da hier trotz einer geringen Singulett-Triplettenergiebarriere eine hohe Pyramidalisierung auftritt. Hier zeigt sich, dass die Pyramidalisierung zwar einen hohen

Einfluss durch diese Energielücke erfährt, aber andere Effekte wie Elektronegativität, sterischer Anspruch und elektronische Effekte ebenfalls Einfluss haben müssen.

**Tabelle 6:** Ausgewählte Strukturdaten von *s-cis* **6** mit verschiedenen Substituenten R (B3LYP/6-31G(d)-Ergebnisse).

	H	Me	Ph	DMP	TIP <sup>a</sup>
<i>Bindungslängen (Å)</i>					
Si=Si	2.193	2.188	2.198	2.173	2.175
Si2-Si3	2.305	2.314	2.303	2.308	2.321
<i>Bindungswinkel (°)</i>					
Si1-Si2-Si3	121.3	116.1	118.7	125.2	135.0
Si2-Si3-Si4	121.3	116.1	118.7	125.6	135.0
<i>Diederwinkel (°)</i>					
Si1-Si2-Si3-Si4	62.4	-100.7	85.1	31.4	51.0
R1-Si1-Si2-Si3	179.3	-176.8	-175.7	180.0	-157.3
R1-Si1-Si2-R3	39.7	-31.4	34.9	-5.5	25.0
R2-Si1-Si2-R3	180.0	176.2	-168.0	-178.9	-164.8
R2-Si1-Si2-Si3	-40.4	30.8	-18.7	6.5	12.9
<i>Pyramidalisierung (°)</i>					
Si1/Si4	11.5	5.2	3.5	0.2	0.6
Si2/Si3	12.2	9.7	7.0	0.2	0.0

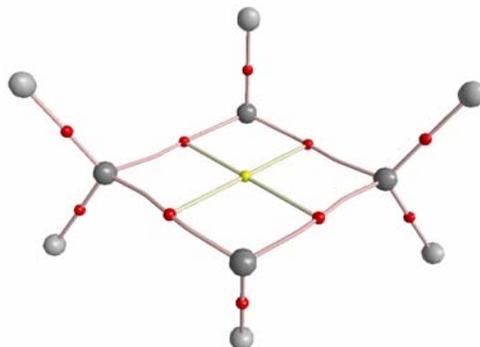
<sup>a</sup> experimentelle Ergebnisse für R = TIP<sup>[7]</sup>

#### 2.1.4.3 Berechnete Strukturen für **2** bis **5**

Der unsubstituierte Vierring **2** hat eine planare Ringstruktur, die Wasserstoffatome an den Doppelbindungen stehen ekliptisch zueinander. Mit sterisch anspruchsvolleren Gruppen R wird diese ekliptische Stellung energetisch ungünstiger, der Ring verliert daher seine planare Struktur. Mit DFT-Methoden war es nicht möglich, Struktur **2** mit R = DMP als Substituenten als lokales Minimum auf der Potentialenergiefläche zu finden. Ähnlich wie bei **2** verzerren die Strukturen **4** und **5** zunehmend mit größer werdenden Substituenten R, zusätzlich verlängern sich die Si-Si-Bindungen deutlich.

Die Berechnungen von Isomer **3** weisen mit Längen zwischen 2.93 Å und 3.03 Å noch längere Brückenbindungen auf als **1b**. Laut NBO-Analyse besteht zwischen den Siliciumatomen noch eine Bindung, allerdings sprechen die Bindungslängen gegen eine solche. AIM-Analysen von **3** zeigen keinen bindungskritischen Punkt zwischen den Brückenatomen (Abbildung 7) und legen so nahe, dass es sich um eine sehr schwache Bindung handelt, wenn überhaupt eine vorhanden ist (diese Struktur könnte, wie die

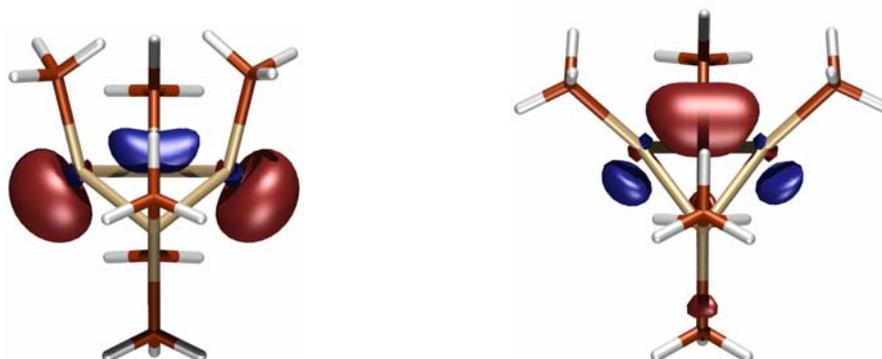
Struktur **1b**, ein Singulett-Biradikal sein, näheres dazu in Kapitel 2.1.5). Die Isomere **2-5** zeigen ansonsten kaum Einflüsse durch die Substituenten.



**Abbildung 7:** AIM-Ergebnisse für Isomer **3** ( $\text{R} = \text{H}$ ), die roten Punkte stellen bindungskritische Punkte dar, der gelbe Punkt im Zentrum ist ein ringkritischer Punkt.

### 2.1.5 Bindungsdehnungsisomerie in Struktur 1

Wenn zwei Isomere existieren, die sich nur in einer Bindungslänge unterscheiden, spricht man auch von Bindungsdehnungsisomerie.<sup>[107]</sup> Diese Isomere müssen Minima auf der Potentialenergiefläche aufweisen und bei Raumtemperatur stabil sein. Dies trifft im Fall von Struktur **1** nicht vollständig zu. Zwar wurden **1sb** und **1lb** als Minima auf der Potentialenergiefläche gefunden, experimentell war es bislang jedoch nur möglich **1sb** zu synthetisieren (wobei die Brückenatome mit *tert*-Butyl substituiert sind, während die äußeren Siliciumatome 2,6-Diethylphenyl tragen).<sup>[94]</sup> Die DFT-Rechnungen sagen die Existenz von **1sb** und **1lb** für mittelgroße Substituenten voraus.



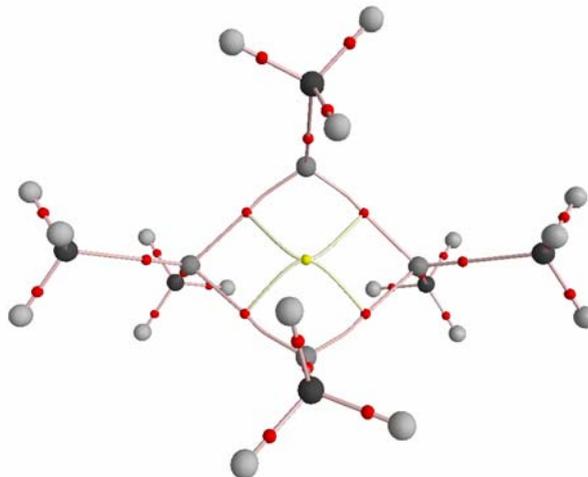
**Abbildung 8:** HOMO von **1lb** (links) und **1sb** (rechts) mit  $\text{R} = \text{Me}$ .

Um die Bindungssituation in **1** genauer zu untersuchen, wurden NBO-Analysen an **1sb** und **1lb** durchgeführt. In beiden Fällen werden die Brückenbindungen fast ausschließlich

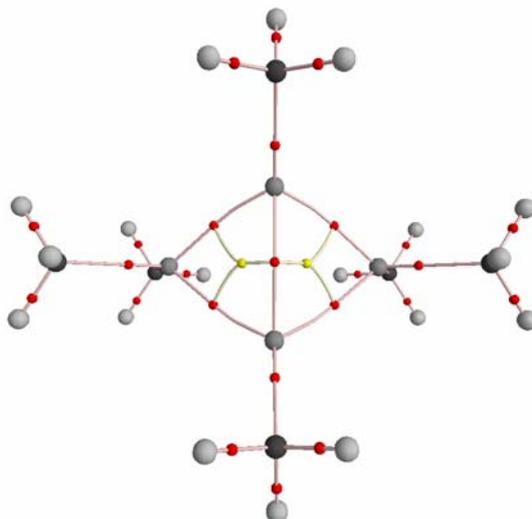
von p-Orbitalen gebildet, trotzdem gibt es deutliche Unterschiede. Die beiden p-Orbitale in **1lb** werden leicht durch ein s-Orbital polarisiert und bilden die Bindung, indem die kleineren Orbitallappen wechselwirken und nicht die größeren. Die Orbitallappen sind außerdem  $30^\circ$  von der Bindungsachse weggedreht. Diese Art Bindung wird auch als inverse  $\sigma$ -Bindungen bezeichnet ( Abbildung 8).

Der Winkel der nahezu unpolarisierten p-Orbitale in **1sb** relativ zur Bindungsachse beträgt  $40^\circ$ , diese Bindung hat also ein leicht stärkeren  $\pi$ -Charakter als die entsprechende Bindung bei **1lb**. Die längere Si-Si-Bindung und der inverse Charakter der Bindung in **1lb** zeigen, dass es sich hier nur um schwache Si-Si-Wechselwirkungen handelt.

Schleyer hat **1lb**  $\text{Si}_4\text{H}_6$  als Biradikal im Singulett-Zustand beschrieben.<sup>[100]</sup> Eine AIM-Analyse von **1lb** findet für die Brückenbindung keinen bindungskritischen Punkt (Abbildung 9) und nur einen ringkritischen Punkt für die gesamte Verbindung (R = H, Me, Ph). **1lb** ist nach dieser Analyse kein bicyclisches System, was Schleyers Beschreibung weiter bestätigt. Für **1sb** konnte hingegen ein bindungskritischer Punkt für die Brückenbindung und zusätzlich zwei ringkritische Punkte gefunden werden, so dass bestätigt wird, dass **1sb** eine bicyclische Struktur ist (Abbildung 10).



**Abbildung 9:** Darstellung von Ergebnissen aus der AIM-Analyse für **1lb** (R = Me), rote Punkte sind bindungskritische Punkte, gelbe ringkritische Punkte.



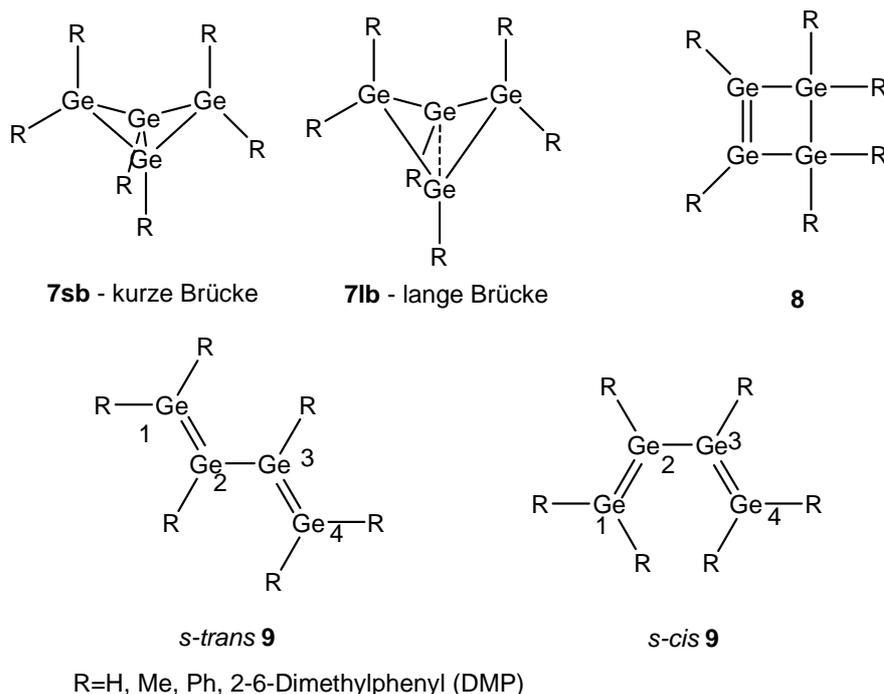
**Abbildung 10:** Darstellung von Ergebnissen aus der AIM-Analyse für **1sb** ( $\text{R} = \text{Me}$ ), rote Punkte sind bindungskritische Punkte, gelbe ringkritische Punkte.

### 2.1.6 Fazit

Die relativen Energien von  $\text{Si}_4\text{R}_6$ -Strukturen werden stark durch den Substituenten R beeinflusst. Dies zeigt sich insbesondere bei der Frage, ob es eine Bindungsdehnungsisomerie für Struktur **1** gibt (**1sb** und **1lb**). Hier wirken Sterik und Ringspannung einander entgegen, je nach Wahl des Substituenten kann so beeinflusst werden, welches Isomer bevorzugt wird (bzw. ob es überhaupt gebildet wird). Kleine Substituenten R bevorzugen **1lb**, während große Substituenten diese Struktur instabil werden lassen. Mit steigendem sterischem Anspruch von R kehrt sich die Stabilität der  $\text{Si}_4\text{R}_6$ -Isomere um, und so werden die vormals stabilsten Isomere, nämlich das Tetrasilabicyclo[[1.1.0]butan und das Tetrasilacyclobuten, zu den instabilsten und die offenkettigen Tetrasilabuta-1,3-diene, *s-cis* **6** und *s-trans* **6**, zu den stabilsten. Der Reaktionspfad für die Isomerisierung von **1** zu **2** für  $\text{R} = \text{Methyl}$  scheint über einen mehrstufigen Mechanismus abzulaufen, und nicht über eine direkte 1,2-Methylgruppenverschiebung. Ein Vergleich der berechneten *s-cis* **6** Anordnung ( $\text{R} = \text{DMP}$ ) zeigt bereits sehr gute Übereinstimmungen mit den experimentellen Werten des TIP-substituierten *s-cis* Tetrasilabuta-1,3-diens.

## 2.2 Die Isomere von Ge<sub>4</sub>R<sub>6</sub>

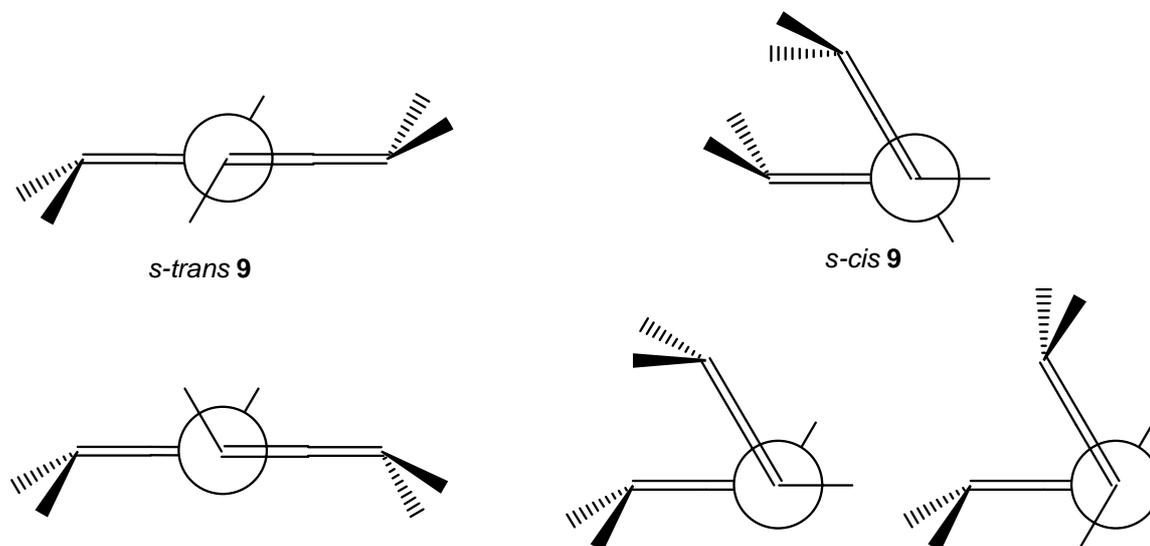
Während inzwischen zahlreiche experimentelle und theoretische Untersuchungen zu Siliciumverbindungen vorliegen, hat die Germaniumchemie bei weitem nicht diesen Stand erreicht. Die ersten Arbeiten zu den Ge<sub>4</sub>R<sub>6</sub>-Strukturen waren theoretischer Natur und zeigten auf HF-Niveau, dass das Bicyclo[1.1.0]tetragermabutan **7lb** mit langer Brückenbindung für R = H gegenüber der Verbindung **7sb** mit kurzer Brückenbindung energetisch bevorzugt ist (Abbildung 11).



**Abbildung 11:** Isomere Strukturen von Ge<sub>4</sub>R<sub>6</sub>.

Wie auch **1lb** ist **7lb** ein Singulett-Biradikal<sup>[105,118]</sup> (von Grützmacher werden diese Art Verbindungen auch als Biradikaloide bezeichnet),<sup>[119]</sup> und es gibt wie bei den homologen Siliciumverbindungen **1lb** und **1sb** einige theoretische Diskussionen über die Bindungsdehnungsisomerie zu diesen Strukturen.<sup>[107]</sup> Weitere theoretische Arbeiten beschäftigen sich mit den Isomeren **8** und *s-cis* **9** bzw. *s-trans* **9** (R = H).<sup>[120]</sup> Sehr wichtig bei der Betrachtung von *s-trans* **9** und *s-cis* **9** ist die Stellung der Substituenten R zueinander. Da Germaniumdoppelbindungen starke Abknickwinkel der Substituenten aufweisen, gibt es verschiedene Anordnungen, die von *s-cis* **9** bzw. *s-trans* **9** eingenommen werden können (Abbildung 12). Diese Abknickwinkel sind auch der Grund warum *s-cis* **9** keine klassische cis-Form aufweist, sondern nur eine cisoide. Die stabilste Verbindung von *s-trans* **9** hat eine Anordnung, in der alle Substituenten (auch R<sub>3</sub> und R<sub>4</sub>) trans zueinander stehen, während die energetisch günstigste Variante von *s-cis* **9** endständige GeR<sub>2</sub>-Gruppen aufweist, die einander zugewandt sind.

2000 gelang es, das erste  $\text{Ge}_4\text{R}_6$ -Isomer zu synthetisieren. *s-cis* **9** konnte mit  $\text{R} = \text{TIP}$  dargestellt werden und war gleichzeitig das erste Molekül mit einem konjugierten  $\text{Ge}=\text{Ge}$ -Doppelbindungssystem.<sup>[78]</sup>



**Abbildung 12:** Energetisch stabilste offenkettige Isomere von  $\text{Ge}_4\text{R}_6$  (oben) und die weiteren möglichen Isomere (unten) (Die Projektion erfolgt entlang der zentralen  $\text{Ge}-\text{Ge}$ -Einfachbindung).

### 2.2.1 Rechenmethoden/Basissätze

Die Rechnungen wurden mit Gaussian 98 durchgeführt. Die Dichtefunktionalmethode B3LYP wurden sowohl restricted als auch unrestricted angewandt. Es konnte allerdings gezeigt werden, dass die untersuchten Verbindungen keinen signifikanten Triplettcharakter besitzen. Als Basissätze wurden Pople's Basissatz 6-31G(d)<sup>[42,108,109]</sup> (im weiteren Verlauf von Kapitel 2.2 auch als 6-31G(d)-alt bezeichnet) und zusätzlich für  $\text{Ge}_4\text{H}_6$  und  $\text{Ge}_4\text{Me}_6$  6-311+G(d,p)<sup>[43,110,111,112,121]</sup> eingesetzt. Außerdem wurden die neu entwickelten Basissätze 6-31G(d) und 6-31+G(d) für Elemente der dritten Reihe ausgewertet.<sup>[122]</sup> Um die berechneten Nullpunktenergien zu korrigieren, wurde für B3LYP/6-31G(d)-Rechnungen der Skalierungsfaktor 0.9806<sup>[113]</sup> und für B3LYP/6-311+G(d,p)-Rechnungen sowie für die B3LYP-Rechnungen mit den neuen Basissätzen 6-31G(d) bzw. 6-31+G(d) der Faktor 0.98<sup>[113,114]</sup> benutzt. Populationsanalysen erfolgten mit dem in Gaussian 98 integrierten NBO 3.1 und der Software AIM 2000, indem Wellenfunktionen aus B3LYP-Rechnungen mit dem neuen Basissatz 6-31G(d) untersucht wurden.

### 2.2.2 Evaluierung der Basissätze

Zusätzlich zu den gut bekannten 6-31G Basissätzen wurde kürzlich für Elemente der dritten Reihe ein neuer Basissatz entwickelt. Unglücklicherweise trägt auch dieser Basissatz den Namen 6-31G und wird in Gaussian 03 anstelle des bekannten Basissatz angewandt. Zunächst wurden die Isomere von Ge<sub>4</sub>H<sub>6</sub> und Ge<sub>4</sub>Me<sub>6</sub> mit den in 2.2.1 erwähnten Basissätzen untersucht und die Ergebnisse miteinander verglichen, um die relative Performance der Basissätze zu evaluieren. Unter der Annahme, dass man mit dem Triple Zeta Basissatz 6-311+G(d,p) die besten Ergebnisse erhält, ist es offensichtlich, dass der alte Basissatz 6-31G(d) für die Untersuchung der Ge<sub>4</sub>R<sub>6</sub>-Isomere am wenigsten geeignet ist (vergleiche dazu Tabellen 7 und 8 und im Anhang die Tabellen A2 – A11). Die *cis* und *trans* Isomere **9** sind für Ge<sub>4</sub>H<sub>6</sub> um 40 kJ/mol destabilisiert, für Ge<sub>4</sub>Me<sub>6</sub> sogar um 80 kJ/mol für die *trans*-Verbindung, relativ zur energetisch stabilsten Struktur **7lb**. Der neue Basissatz liefert lediglich einen Unterschied von 10 kJ/mol und ist damit in diesem Zusammenhang deutlich besser als der alte 6-31G(d). Die Ergebnisse des alten 6-31G(d) verbessern sich beim Isomer **8** etwas und die neuen Basissätze 6-31G(d) und 6-31+G(d) geben für **8** vergleichbare Ergebnisse mit systematischen Unterschieden im Vergleich zum TZ-Basissatz von 5-8 kJ/mol.

**Tabelle 7:** B3LYP-berechnete relative Energien (+ΔZPVE) von Ge<sub>4</sub>H<sub>6</sub>-Isomeren in kJ/mol mit verschiedenen Basissätzen (--: nicht gefunden).

	6-31G(d)-alt	6-31G(d)	6-31+G(d)	6-311+G(d,p)
<b>7sb</b>	83.8	--	--	--
<b>7lb</b>	0.0	0.0	0.0	0.0
<b>8</b>	38.1	58.9	58.6	50.4
<i>s-trans</i> <b>9</b>	179.8	142.8	141.9	135.2
<i>s-cis</i> <b>9</b>	174.0	144.2	143.5	136.5

**Tabelle 8:** B3LYP-berechnete relative Energien (+ΔZPVE) von Ge<sub>4</sub>Me<sub>6</sub>-Isomeren in kJ/mol mit verschiedenen Basissätzen (--: nicht gefunden).

	6-31G(d)-alt	6-31G(d)	6-31+G(d)	6-311+G(d,p)
<b>7sb</b>	63.0	--	82.8	--
<b>7lb</b>	0.0	0.0	0.0	0.0
<b>8</b>	30.0	35.3	33.6	29.1
<i>s-trans</i> <b>9</b>	212.0	134.2	133.1	128.3
<i>s-cis</i> <b>9</b>	--	139.6	138.8	134.0

Vergleicht man die Strukturdaten für Ge<sub>4</sub>R<sub>6</sub> für die verschiedenen Basissätze (siehe Anhang), erkennt man, dass 6-311+G(d,p) und die neuen 6-31G(d) bzw. 6-31+G(d) sehr ähnliche Ergebnisse liefern. Die Bindungslängen unterscheiden sich nur um 1 - 2 pm und die Winkel (Bindungswinkel und Dieederwinkel) nur um 0.1 – 3°. Die Unterschiede zwischen neuen 6-31G(d) und neuen 6-31+G(d) sind vernachlässigbar und liegen zwischen 0-1.3 pm bei den Bindungslängen und 0 – 0.6° bei den Winkeln. Der alte 6-31G(d)-Basissatz zeigt teilweise deutliche Unterschiede verglichen mit dem TZ-Basissatz (3 – 8 pm bei den Bindungslängen und 0.2 – 50° bei den Winkeln). Diese Ergebnisse legen nahe, dass für die Untersuchungen der Isomere von Ge<sub>4</sub>R<sub>6</sub> der neue Basissatz 6-31G(d) genutzt werden sollte, da er verlässlichere Strukturdaten liefert und dies bei deutlich geringeren Rechenaufwand als die Basissätze 6-311+G(d,p) und dem neuen 6-31+G(d). Im Folgenden wird der Begriff 6-31G(d) für den neu entwickelten Basissatz benutzt. Alle Energien und Strukturdaten beziehen sich, solange nichts anderes erwähnt wird, auf diesen Basissatz.

### 2.2.3 Relative Energien der Ge<sub>4</sub>R<sub>6</sub>-Isomere

Nachdem ein geeigneter Basissatz ausgewählt worden war, können die relativen Energien der Isomere verglichen werden. Die entsprechenden Daten findet man in den Tabellen 7, 8 und 9 mit den Substituenten R = H, Me, Ph und DMP. Als erstes fällt dabei auf, dass **7sb** nicht als lokales Minimum auf der Potentialenergiehyperfläche gefunden wurde. Nagase hat beide bicyclischen Strukturen **7sb** und **7lb** auf dem HF-Niveau mit einem relativ kleinen Basissatz finden können.<sup>[123]</sup>

**Tabelle 9:** B3LYP/6-31G(d)-berechnete relative Energien (+ΔZPVE) von Ge<sub>4</sub>R<sub>6</sub>-Isomeren in kJ/mol (--: nicht gefunden).

	Ge <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	Ge <sub>4</sub> Me <sub>6</sub>	Ge <sub>4</sub> Ph <sub>6</sub>	Ge <sub>4</sub> DMP <sub>6</sub>
<b>7sb</b>	--	--	--	--
<b>7lb</b>	0.0	0.0	0.0	0.0
<b>8</b>	58.9	35.3	26.6	-14.7
<i>s-trans</i> <b>9</b>	142.8	134.2	124.9	-7.4
<i>s-cis</i> <b>9</b>	144.2	139.6	127.4	4.6

In dieser Arbeit konnte **7sb** nur mit dem alten Basissatz 6-31G(d) gefunden werden, da dieser aber nach der Evaluierung deutliche Fehler aufweist, kann man das Auftreten dieses Isomers auch als Artefakt interpretieren, das durch den unzureichenden Basissatz entsteht. Die Tatsache, dass **7sb** weder bei den Rechnungen mit dem TZ-Basissatz noch mit den neuen 6-31G(d)-Basissatz nicht als Minimum auf der Potentialenergiehyperfläche gefunden wurde, steht in einem starken Gegensatz zu den

vorherigen Untersuchungen an Si<sub>4</sub>R<sub>6</sub>, bei denen die bicyclischen Strukturen stark abhängig von dem jeweils gewählten Substituenten waren.

Die Struktur mit der langen Brückenbindung **7**i**b** ist für kleine und mittlere Gruppen R die energetisch stabilste. Das Tetragermacyclobuten **8** liegt in fast allen Fällen energetisch etwas höher und nur für R = DMP liegt es niedriger als **7**i**b**. Der Energieunterschied zwischen **7**i**b** und den offenkettigen Strukturen *s-trans* **9** und *s-cis* **9** von 140 kJ/mol für R = H verringert sich mit ansteigendem sterischen Anspruch der Substituenten und verschwindet für R = DMP sogar ganz. Für **9** wurden nur die energetisch günstigsten Anordnungen beachtet (Abbildung 12), da Rechnungen zeigen, dass dies unabhängig vom Substituenten R immer die selben Konformere sind. Unsere Ergebnisse stellen *s-trans* **9** als energetisch leicht bevorzugt vor *s-cis* **9** dar, was mit vorherigen Arbeiten übereinstimmt.<sup>[120]</sup> Die beobachteten Verläufe der relativen Energien sind den bei Si<sub>4</sub>R<sub>6</sub> beobachteten Trends sehr ähnlich. Der sterisch sehr anspruchsvolle Substituent DMP, der als realistisches Modell für den experimentell genutzten Substituenten TIP angesehen werden kann, verringert den Energieunterschied der Isomere auf einen Bereich von 20 kJ/mol verglichen mit den 140 kJ/mol für R = H. Die sterisch sehr anspruchsvollen Gruppen wirken wie eine strukturdefinierende Gruppe, da sie die cyclischen Verbindungen **7** und **8** destabilisieren und man kann erwarten, dass noch größere Substituenten die offenkettigen Strukturen noch stärker bevorzugen (siehe Kapitel 2.2.4), so wie es das Experiment mit der Bildung von *s-cis* **9** für R = TIP zeigt.

#### 2.2.4 Räumlicher Bau

Wie bereits erwähnt, sind die 6-31G(d)-Rechnungen nahezu identisch mit den Ergebnissen der 6-311+G(d,p)-Rechnungen. Mit steigendem sterischen Anspruch des Substituenten R verlängern sich alle Bindungen in **7**i**b**. Die Brückenbindung verlängert sich von 3.14 Å über 3.15 Å und 3.24 Å auf 3.25 Å für die Substituenten Wasserstoff, Methyl, Phenyl und Dimethylphenyl (Tabelle 10). Phenyl- und DMP-Substituenten verlängern auch die Ge-Ge-Bindungen des Germaniumgerüsts. Während der Großteil der restlichen Variablen unabhängig von der Substitution bleibt, ändern sich die Winkel  $\Phi$  und  $\theta$  bei unterschiedlicher Substitution deutlich (die Definition der Winkel  $\Phi$  und  $\theta$  ist analog den Si<sub>4</sub>R<sub>6</sub>-Isomeren, siehe hierzu auch Abbildung 4). Der Diederwinkel  $\Phi$  variiert von 142° (R = DMP) bis 150° (R = Ph) und  $\theta$  liegt zwischen 87° (R = H) und 118° (R = DMP). Diese beiden Winkel sind wichtige Indikatoren für den Grad der sterischen Abstoßung in **7**i**b**. Analog zu Struktur **1** gilt hier: je flacher das System ist (je größer  $\Phi$  ist), desto kleiner ist der Abstand zwischen den Substituenten an den „Flügeln“ (Ge<sub>2</sub> und Ge<sub>4</sub>) und den Substituenten an den Brückenatomen (Ge<sub>1</sub> und Ge<sub>3</sub>). Erhöht sich der Winkel  $\theta$ , erhöht sich auch der Abstand zwischen den Substituenten an den Brückenatomen und damit verringert sich die sterische Abstoßung. Das Isomer **7**i**b** hat

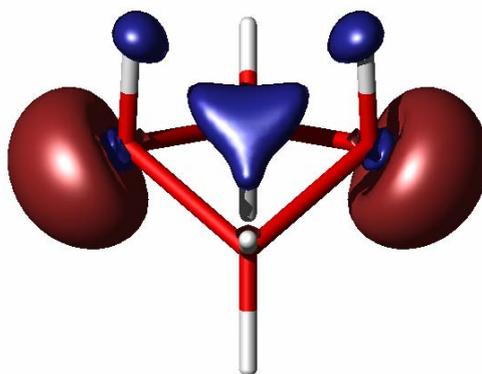
sowohl größer Winkel  $\Phi$  als auch kleinere Winkel  $\theta$  als **7sb**, und man sollte somit erwarten, dass **7lb** nur für kleine und mittlere Gruppen R bevorzugt ist. Das ist analog zu den Si<sub>4</sub>R<sub>6</sub>-Isomeren, für die mit großen Gruppen R **1sb** verglichen mit **1lb** die bevorzugte Struktur wird. Bei **7lb** ist es jedoch so, dass diese Gruppen sowohl die Brückenbindungs­länge, als auch den Winkel  $\theta$  vergrößern und den Winkel  $\Phi$  mit dem sehr großen Substituenten DMP wieder verkleinern. Die bicyclische Germaniumstruktur ist also verglichen mit der entsprechenden bicyclischen Siliciumstruktur deutlich flexibler, da bei dieser sowohl Bindungs­länge als auch der Winkel  $\Phi$  nahezu unabhängig vom Substituenten R sind. **7lb** kann also die entstehende sterische Abstoßung deutlich besser kompensieren als **1lb**.

**Tabelle 10:** Ausgewählte Strukturdaten von **7lb** mit verschiedenen Substituenten R (B3LYP/6-31G(d)-Ergebnisse, B3LYP/6-311+G(d,p)-Ergebnisse in Klammern).

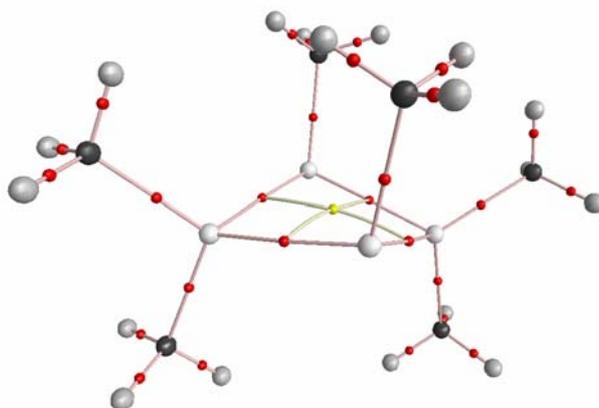
	H	Me	Ph	DMP
<i>Bindungslängen (Å)</i>				
Ge1-Ge3 (Brücke)	3.137 (3.123)	3.152 (3.165)	3.235	3.254
Ge1-Ge2	2.479 (2.472)	2.490 (2.494)	2.502	2.585
Ge1-Ge4	2.479 (2.472)	2.490 (2.494)	2.507	2.623
Ge3-Ge2	2.479 (2.472)	2.490 (2.494)	2.498	2.513
Ge3-Ge4	2.479 (2.472)	2.490 (2.493)	2.501	2.460
<i>Bindungswinkel (°)</i>				
Ge4-Ge1-Ge2	94.8 (94.4)	96.0 (95.5)	94.7	93.4
Ge4-Ge1-Ge3	50.7 (50.8)	50.7 (50.6)	49.7	49.7
Ge1-Ge4-Ge3	78.5 (78.4)	78.5 (78.8)	80.5	79.4
$\theta$ (Ge3-Ge1-R)	87.0 (87.7)	97.3 (96.8)	103.8	117.5
<i>Diederwinkel (°)</i>				
$\Phi$ (Ge2-Ge1-Ge3-Ge4)	143.8 (143.6)	147.3 (146.2)	149.5	142.2
Ge1-Ge2-Ge4-Ge3	138.4 (138.1)	142.0 (141.0)	145.5	137.3
Ge4-Ge1-Ge2-Ge3	27.3 (27.5)	24.8 (25.6)	22.9	28.3

Die Ringspannungen von Siliciumringen und Germaniumringen unterscheiden sich deutlich. Es konnte gezeigt werden, dass Vierringe bei Germanium gegenüber Dreiringen noch deutlicher bevorzugt werden als bei Silicium.<sup>[105,123,124]</sup> Wegen ihrer Flexibilität ist **7lb**, das eigentlich einen Vierring darstellt, gegenüber **7sb** (zwei Dreiringe) deutlich bevorzugt, da es sowohl sterische Abstoßung kompensieren kann als auch geringere Ringspannungsenergien aufweist. Die Nichtexistenz von **7sb** als lokales Minimum auf der Potentialenergiefläche spricht dafür, dass es keine Bindungsdehnungs­isomerie bei Ge<sub>4</sub>R<sub>6</sub>-Isomeren gibt. NBO-Analysen zeigen, dass die

Brückenbindung in **71b**, genau wie in **11b**, durch die Überlappung der kleineren Orbitallappen von p-Orbitalen entsteht (Abbildung 13). Es handelt sich also auch hier um eine inverse  $\sigma$ -Bindung. Eine AIM-Analyse zeigt außerdem, dass es zwischen den Brückenatomen Ge1 und Ge3 keinen bindungskritischen Punkt gibt und dass **71b** nur einen ringkritischen Punkt hat (Abbildung 14). **71b** kann also analog zu der entsprechenden Siliciumstruktur als Biradikaloid bezeichnet werden.



**Abbildung 13:** HOMO von **71b** mit R = H.



**Abbildung 14:** Darstellung der AIM-Ergebnisse für **71b** mit R = Me, rote Punkte bilden bindungskritische Punkte, gelbe ringkritische Punkte.

Isomer **8** ( $\text{Ge}_4\text{H}_6$ ) besitzt ein planares Germaniumgerüst und die Wasserstoffatome stehen ekliptisch zueinander (Tabelle 11). Mit anwachsendem sterischen Anspruch der Substituenten R verliert der Germaniumring zunehmend seinen planaren Aufbau. Die Pyramidalisierung der Substituenten an den Doppelbindungen nimmt deutlich auf  $14^\circ$  für R = Ph zu und zeigt damit die zunehmende Verzerrung der Struktur. Allgemein zeigt **8** einen geringen Einfluss durch die Substituenten, nur für R = DMP ist eine deutliche Verlängerung der Ge-Ge-Einfachbindung (Ge3-Ge4) und eine verringerte Pyramidalisierung an den Atomen Ge1 und Ge2 erkennbar.

**Tabelle 11:** Ausgewählte Strukturen von **8** mit verschiedenen Substituenten R (B3LYP/6-31G(d)-Ergebnisse, B3LYP/6-311+G(d,p)-Ergebnisse in Klammern).

	<b>H</b>	<b>Me</b>	<b>Ph</b>	<b>DMP</b>
<i>Bindungslängen (Å)</i>				
Ge1=Ge2	2.269 (2.258)	2.318 (2.297)	2.333	2.291
Ge1-Ge4	2.451 (2.444)	2.483 (2.472)	2.488	2.507
Ge4-Ge3	2.476 (2.473)	2.502 (2.497)	2.523	2.687
Ge3-Ge2	2.451 (2.444)	2.483 (2.472)	2.488	2.507
<i>Bindungswinkel (°)</i>				
Ge2-Ge1-Ge4	92.4 (92.5)	91.1 (91.5)	90.0	93.2
Ge1-Ge2-Ge3	92.4 (92.5)	91.1 (91.5)	90.0	93.2
Ge1-Ge4-Ge3	87.6 (87.5)	86.9 (87.0)	85.7	84.4
Ge4-Ge3-Ge2	87.6 (87.5)	86.9 (87.0)	85.8	84.4
<i>Diederwinkel (°)</i>				
Ge3-Ge4-Ge2-Ge1	0.0 (0.0)	158.6 (161.6)	148.9	156.6
Ge2-Ge3-Ge4-Ge1	0.0 (0.0)	14.3 (12.2)	20.8	15.1
<i>Pyramidalisierung (°)</i>				
Ge1/Ge2	0.0 (0.0)	9.7 (7.2)	14.0	5.8

**Tabelle 12:** Ausgewählte Strukturen von *s-trans* **9** mit verschiedenen Substituenten R (B3LYP/6-31G(d)-Ergebnisse, B3LYP/6-311+G(d,p)-Ergebnisse in Klammern).

	<b>H</b>	<b>Me</b>	<b>Ph</b>	<b>DMP</b>
<i>Bindungslängen (Å)</i>				
Ge=Ge	2.344 (2.325)	2.361 (2.349)	2.391	2.366
Ge2-Ge3	2.455 (2.438)	2.474 (2.465)	2.492	2.491
<i>Bindungswinkel (°)</i>				
Ge1-Ge2-Ge3	114.6 (115.4)	112.3 (112.7)	112.8	115.1
Ge2-Ge3-Ge4	114.6 (115.4)	112.3 (112.6)	111.5	115.4
<i>Diederwinkel (°)</i>				
Ge1-Ge2-Ge3-Ge4	180.0 (180.0)	180.0 (180.0)	-179.6	171.0
<i>Pyramidalisierung (°)</i>				
Ge1/Ge4	21.4 (18.8)	15.6 (15.0)	12.3	10.8
Ge2/Ge3	27.6 (25.3)	26.2 (25.5)	33.4	21.7

Da bekannt ist, dass die *trans*-Abknickung der Substituenten an Germanium-Doppelbindungen direkt mit der Singulett-Triplettübergangsenergie der entsprechenden Germylene zusammenhängt, wurde diese für Germylene mit R = H, Methyl, Phenyl und DMP berechnet (siehe auch Kapitel 2.1.4.3). Die Singulett-Triplett-Lücke ist für R = H mit 110 kJ/mol am geringsten, die entsprechende Pyramidalisierung in **8** ist mit 0° ebenfalls am geringsten. Die höchste Pyramidalisierung ergibt sich für R = Ph und hier findet sich mit 128 kJ/mol auch die höchste Energielücke zwischen Singulett- und Triplett-Zustand für GePh<sub>2</sub>. Für R = Methyl und DMP liegt diese Lücke bei 120 kJ/mol, die Pyramidalisierungen der Substituenten in Struktur **8** liegen bei 10° für R = Methyl und bei 6° für R = DMP, die leichten Unterschiede entstehen durch den deutlich höheren sterischen Anspruch von DMP. Auch wenn die Doppelbindung in **8** nicht exakt durch die hier berechneten Germylene gebildet wird, sind auch hier die Einflüsse des Substituenten auf die Singulett-Triplett-Energielücke wohl der Hauptgrund für die unterschiedlich starke Pyramidalisierung. Der beobachtete Einfluss des DMP-Substituenten auf die Strukturen von **7** und **8**, hauptsächlich die Verlängerung der Ge-Ge-Bindungen und die Entwicklung der relativen Energien mit steigendem sterischen Anspruch von R, rechtfertigen die Vorhersage, dass sterisch noch anspruchsvollere Gruppen R die Existenz von **7** und **8** verhindern werden.

Wie auch die offenkettige Siliciumstruktur *s-trans* **6** zeigt *s-trans* **9** keinen signifikanten Einfluss durch die Substituenten (Tabelle 12). Lediglich die Ge-Ge-Bindungen verlängern sich mit größer werdenden Substituenten R leicht. Wieder zeigt nur der sterisch anspruchsvollste Substituent DMP einen deutlichen Einfluss auf die Struktur: Mit R = H, Me und Ph hat *s-trans* **9** einen Diederwinkel Ge1-Ge2-Ge3-Ge4 von 180°, mit R = DMP liegt dieser Winkel bei 171°, das Germaniumgerüst verliert also seine Planarität. Außerdem ist die Pyramidalisierung an den Germaniumatomen stark von der Art der Substituenten abhängig. Sehr große Substituenten R verringern die Pyramidalisierung an Ge1 und Ge4 von 21° für R = H auf 11° für R = DMP. Für Ge2 und Ge3 kann kein solcher Trend entdeckt werden, hier variieren die Werte um 27°. Ein Vergleich der Pyramidalisierungen mit den oben berechneten Singulett-Triplett-Energielücken liefert auch einen Grund für dieses Verhalten: die Werte für R = Me und DMP sollten demnach auf vergleichbarem Niveau liegen, was sie mit 26° und 22° auch tun, und für R = Ph sollte ein höherer Wert erreicht werden was mit 33° ebenfalls der Fall ist. Einzig die Pyramidalisierung bei R = H fällt etwas aus der Reihe, da sie deutlich höher ausfällt, als von der Energielücke her zu erwarten war. Dieser Effekt zeigte sich allerdings auch schon bei der cisoiden Siliciumstruktur *s-cis* **6**. Hier scheinen noch andere Effekte wie Elektronegativität, sterischer Anspruch und elektronische Effekte einen deutlichen Einfluss zu haben.

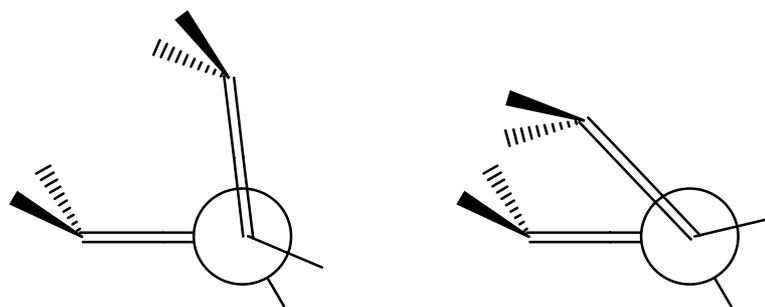
Die Bindungslängen in *s-cis* **9** werden durch R ebenfalls nur gering beeinflusst. Der Bindungswinkel Ge1-Ge2-Ge3 bzw. Ge2-Ge3-Ge4 steigt von 116° auf 122° und ist damit etwas kleiner als der experimentell erhaltene von 136°, wobei zu beachten ist, dass experimentell der sterisch noch anspruchsvollere Substituent 2,4,6-Triisopropylphenyl eingesetzt wurde.

**Tabelle 13:** Ausgewählte Strukturen von *s-cis* **9** mit verschiedenen Substituenten R (B3LYP/6-31G(d)-Ergebnisse, B3LYP/6-311+G(d,p)-Ergebnisse in Klammern).

	H	Me	Ph	DMP	TIP <sup>a</sup>
<i>Bindungslängen (Å)</i>					
Ge=Ge	2.348 (2.328)	2.360 (2.345)	2.380	2.361	2.357/2.344
Ge2-Ge3	2.457 (2.442)	2.486 (2.480)	2.490	2.495	2.458
<i>Bindungswinkel (°)</i>					
Ge1-Ge2-Ge3	117.7 (117.9)	115.5 (115.0)	117.3	122.1	136.2
Ge2-Ge3-Ge4	117.7 (117.9)	115.5 (115.0)	117.3	122.1	135.0
<i>Diederwinkel (°)</i>					
Ge1-Ge2-Ge3-Ge4	71.1 (71.6)	23.9 (16.4)	35.6	45.8	22.5
R-Ge2-Ge3-R	-44.0 (-38.9)	81.4 (89.0)	80.1	58.8	72.7
<i>Pyramidalisierung (°)</i>					
Ge1/Ge4	21.9 (20.0)	16.8 (15.1)	12.4	12.2	13.4/14.8
Ge2/Ge3	26.9 (23.7)	23.7 (23.9)	16.6	20.4	14.2/14.6

<sup>a</sup> Experimentelle Ergebnisse für R = TIP<sup>[78]</sup>

Der Diederwinkel Ge1-Ge2-Ge3-Ge4 verändert sich bei unterschiedlichen Substituenten R signifikant. Diese Änderungen lassen sich primär mit dem unterschiedlichen sterischen Anspruch der Substituenten an Ge2 und Ge3 erklären. Der Diederwinkel R-Ge2-Ge3-R ist ein gutes Maß für den sterischen Anspruch, da hier der geringste R-R-Abstand vorliegt. Für R = H ist dieser Winkel mit 44° am geringsten, da hier die kleinsten sterischen Abstoßungen auftauchen können. Folglich ist zu erwarten, dass der Diederwinkel Ge1-Ge2-Ge3-Ge4 am größten ist, was mit 71° auch der Fall ist. Mit größer werdenden Substituenten R wird auch der Diederwinkel R-Ge2-Ge3-R größer, um eine sterische Hinderung möglichst gering zu halten. Dies wiederum bewirkt einer Verkleinerung des Diederwinkels Ge1-Ge2-Ge3-Ge4, die dazu führt das sich die endständigen Substituenten näher kommen (Abbildung 15).



**Abbildung 15:** Schematische Darstellung von *s-cis* **9** bei verschiedenen Diederwinkeln R-Ge2-Ge3R: bei kleinem Winkel wird der Diederwinkel Ge1-Ge2-Ge3-Ge4 sehr groß (links), bei großem Winkel ist der Diederwinkel Ge1-Ge2-Ge3-Ge4 kleiner (Projektion entlang der Ge2-Ge3-Bindung).

Sowohl eine Substitution mit Methyl- als auch mit Phenylgruppen steigert die sterische Abstoßung in dieser Struktur deutlich. Als eine Folge davon steigt auch der Diederwinkel R-Ge2-Ge3-R auf  $80^\circ$  und der Diederwinkel Ge1-Ge2-Ge3-Ge4 sinkt auf  $30^\circ$  ab. Zunächst würde man mit DMP etwas ähnliches erwarten, allerdings zeigen die Rechnungen das der Winkel DMP-Ge2-Ge3-DMP wieder kleiner wird ( $59^\circ$ ) und der Diederwinkel Ge1-Ge2-Ge3-Ge4 mit  $46^\circ$  wieder größer. Wahrscheinlich liegt das sowohl an der Abstoßung zwischen den Substituenten an Ge2 und Ge3 als auch an der Abstoßung zwischen den Substituenten an den terminalen Germaniumatomen Ge1 und Ge4. Die Diederwinkel R-Ge2-Ge3-R und Ge1-Ge2-Ge3-Ge4 entstehen also durch das Entgegenwirken der sterischen Abstoßungen der terminalen Substituenten gegen die gleichen Kräfte an den inneren Substituenten. Die unterschiedliche Pyramidalisierung der Germaniumatome mit verschiedenen Substituenten spielt hier wahrscheinlich auch eine Rolle, da durch sie die Abstände der Substituenten zueinander ebenfalls etwas variieren. Die Unterschiede in den Pyramidalisierungen sind jedoch insgesamt eher gering, die sterischen Einflüsse der Substituenten sollten daher deutlich überwiegen.

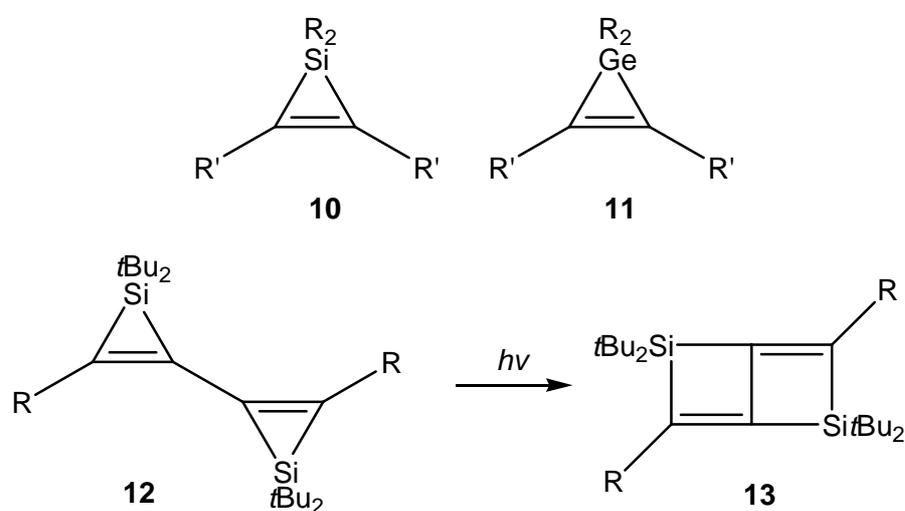
Obwohl die generelle Übereinstimmung der Strukturen unseres besten Modells  $\text{Ge}_4\text{DMP}_6$  mit den experimentellen Ergebnissen von  $\text{Ge}_4\text{TIP}_6$  recht gut ist, kann der Diederwinkel Ge1-Ge2-Ge3-Ge4 nur mit leichten Abweichungen reproduziert werden. Trotzdem stellt erst DMP ein gutes Modell dar, um die experimentellen Werte mit dem Substituenten TIP darzustellen. Andere Substituenten wie Phenyl oder Methyl sind dafür ungeeignet. Dies war auch schon beim analogen Siliciumsystem der Fall, bei dem wir aber in der Lage waren, mit semiempirischen Berechnungen noch realistischere Systeme zu analysieren. Für das Germaniumsystem sollte dies auch geschehen, allerdings war es nicht möglich, mit AM1 oder PM3-Rechnungen zuverlässige Ergebnisse zu erhalten. Sowohl die Strukturen als auch die relativen Energien wichen sehr stark von den DFT-Ergebnissen ab.

### 2.2.5 Fazit

Mit Hilfe des neu entwickelten Basissatzes für Germanium (6-31G(d) bzw. 6-31+G(d)), der sich in der Evaluierung als deutlich verlässlicher als der entsprechende alte Basissatz (6-31G(d)-alt) erwiesen hat, konnte gezeigt werden, dass Stabilitäten und Strukturen der Ge<sub>4</sub>R<sub>6</sub>-Isomere zu einem hohen Grad vom Substituenten R abhängen. Prinzipiell zeigen die Germaniumstrukturen die gleichen Trends wie die entsprechenden Siliciumisomere. Struktur **7** ist zunächst die stabilste Struktur, wird mit steigendem sterischen Anspruch von R jedoch energetisch immer ungünstiger. Die Energielücke zwischen den offenkettigen Strukturen und den cyclischen Strukturen wird immer geringer und ist mit R = DMP nicht mehr vorhanden und im Falle von *s-trans* **9** sogar umgekehrt worden, was sehr gut mit experimentellen Arbeiten übereinstimmt. Die Rechnungen zeigen außerdem kein Minimum auf der Potentialenergiehyperfläche für **7sb** und weisen so darauf hin, dass nur **7lb** existiert und so keinerlei Bindungsdehnungsisomerie vorliegen sollte.

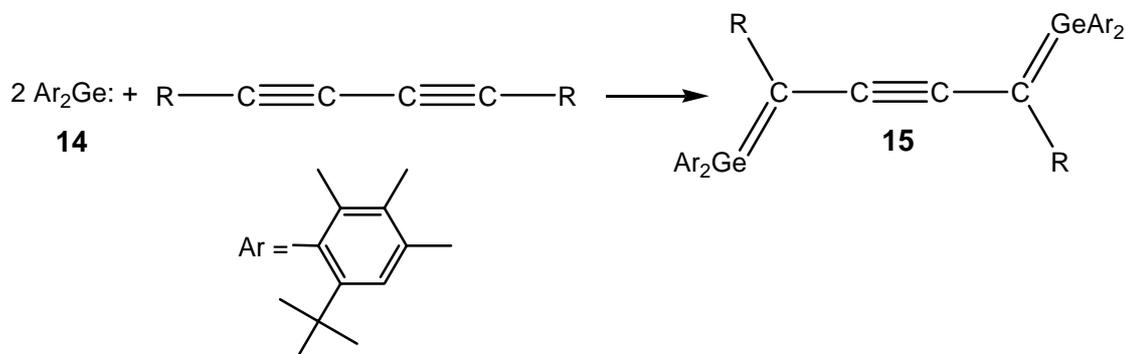
### 2.3 Die Addition von Silylenen und Germylenen an Diacetylene

Die Silacyclopropene (Silirene) **10**<sup>[79,125,126,127,128,129,130,131,132,133]</sup> und Germacyclopropene (Germirene) **11**<sup>[134,135,136,137,138,139]</sup> sind seit langem bekannt und gut charakterisiert. Sie werden hauptsächlich durch Cycloadditionen von sterisch anspruchsvollen Silylenen  $R_2Si$ : bzw. Germylenen  $R_2Ge$ : an die Dreifachbindung von Acetylenen dargestellt. Konjugierte Diacetylene reagieren mit photochemisch hergestelltem Di-*tert*-butylsilylen ebenfalls in einer Cycloaddition der Silylene an die Dreifachbindungen. Dabei entstehen die C-C-verknüpften Bissilirene **12**,<sup>[79]</sup> die zwar thermisch stabil sind, sich aber unter Lichteinwirkung zu 2,5-Disilabicyclohexadienen **13** umwandeln.<sup>[79,140,141]</sup>



**Abbildung 16:** Silirene, Bissilirene und Umlagerung eines Bissilirens unter Lichteinfluss .

Anders ist dies bei der Reaktion von Diarylgermylenen **14** mit Diacetylenen, bei der nicht die erwarteten Bisgermirene entstehen, sondern acetylenverbrückte Bisgermaethene mit konjugierten  $Ge=C$ -Doppelbindungen.<sup>[80,81]</sup>



**Abbildung 17:** Reaktionen von Diarylgermylenen mit Diacetylenen.

Obgleich Carbene und Silylene schon lange als reaktive Intermediate bekannt waren, gelang es erst in den neunziger Jahren des vorigen Jahrhunderts, das erste thermisch stabile Diaminocarben<sup>[142]</sup> und Diaminosilylen<sup>[143]</sup> zu isolieren und zu charakterisieren. Beide Teilchen sind vom Imidazol-2-yliden-Typ und verdanken ihre Stabilität den  $6\pi$ -Elektronensystem gebildet aus der C=C-Doppelbindung und den freien Elektronenpaaren an den Stickstoffatomen. Inzwischen sind überraschend beständige Carbene mit gesättigtem Fünfring und sogar offenkettige Moleküle hinzugekommen, deren Stabilitäten auf Ylid-Ylen-Gleichgewichten zwischen den Stickstoffatomen und den Carbenkohlenstoffatom basieren.<sup>[144,145,146,147,148]</sup>

Zu den gut untersuchten Reaktionsweisen der Carbene und ihrer schweren Analoga gehören Dimerisierungen,<sup>[149]</sup> [2+1]-Cycloadditionen oder auch Insertionen in polare Bindungen. Während Cycloadditionen der Carbenanaloga an den C=C-Doppelbindungen von Olefinen wohlbekannt sind,<sup>[150]</sup> liegen nur wenige Angaben ihrer entsprechenden Umsetzungen mit Acetylenen vor.<sup>[151,152]</sup> Beide Reaktionen verlaufen exotherm, allerdings wird bei den Cycloadditionen an Acetylene mehr Wärme freigesetzt.<sup>[153,154,155,156,157,158]</sup>

Motiviert durch die experimentell beobachteten unterschiedlichen Produkte bei der Addition von Silylenen und Germylenen an Diacetylene und dem Mangel an theoretischen Studien zur Addition an Acetylene bzw. Diacetylene erfolgte eine dichtefunktionaltheoretische Untersuchung dieser Reaktionen. Dazu wurden Substituenteneffekte und mechanistische Details der Reaktion genauer betrachtet.

### 2.3.1 Rechenmethoden/Basissätze

Alle Strukturen wurden auf DFT-Niveau mit dem Hybridfunktional B3LYP und dem Basissatz 6-31G(d)<sup>[42,108,109]</sup> optimiert. Dazu wurde das Programmpaket Gaussian 98 eingesetzt. Energien wurden mit dem Basissatz 6-31+G(d)<sup>[42,43,108,109,112]</sup> von den B3LYP/6-31G(d)-optimierten Strukturen berechnet. Die relativen Energien wurden zusätzlich mit skalierten Nullpunktsenergien korrigiert (Skalierungsfaktor 0.9806).<sup>[113]</sup> CCSD(T)-Optimierungen mit dem Basissatz 6-311G(d)<sup>[110,111,121]</sup> für einige Systeme wurden zur Überprüfung der Verlässlichkeit der DFT-Rechnungen durchgeführt. Der neue 6-31G(d)-Basissatz für Germanium<sup>[122]</sup> wurde ebenfalls evaluiert. NBO-Populationsanalysen erfolgten mit dem in Gaussian 98 integrierten NBO 3.1.

### 2.3.2 Evaluierung der genutzten Basissätze

Im Laufe der Arbeiten sind verschiedene Basissätze zum Einsatz gekommen. Anfänglich wurden alle Strukturen mit dem alten Basissatz 6-31G(d) optimiert. Da sich aber in den parallel laufenden Arbeiten zu den  $\text{Ge}_4\text{R}_6$ -Isomeren zeigte, dass der neue Basissatz für Germanium bessere Strukturen und Energien liefert (siehe auch Kapitel 2.2), wurde auch hier zum Teil dieser neue Basissatz eingesetzt. Die so optimierten Strukturen unterschieden sich nur minimal von den mit dem alten Basissatz optimierten Strukturen. Die Energien waren systematisch etwas niedriger, aber änderten nichts an der energetischen Reihenfolge der untersuchten Isomere. Da die Untersuchungen mit dem alten Basissatz bereits vollständig waren, wurde aufgrund der minimalen Abweichungen durch den neuen Basissatz für Germanium für dieses Problem darauf verzichtet, alle Strukturen neu zu berechnen. Alle Daten im Kapitel 2.3 beziehen sich daher auf den alten Basissatz 6-31G(d) bzw. 6-31+G(d).

Da in dieser Arbeit auch Reaktionsmechanismen mit schwachen Wechselwirkungen untersucht wurden und dafür diffuse Funktionen im Zusammenhang mit B3LYP durchaus bessere Ergebnisse liefern können,<sup>[159]</sup> wurden Energien mit dem Basissatz 6-31+G(d) von 6-31G(d)-optimierten Strukturen berechnet. Es zeigte sich, dass die Energien systematisch 0.5-2 kJ/mol niedriger liegen. Ansonsten zeigten sie aber keine Veränderungen in den energetischen Reihenfolgen der untersuchten Strukturen.

### 2.3.3 Relative Energien und Strukturen

Die oben erwähnten experimentellen Beobachtungen legen nahe, dass die Addition von Silylenen oder Germylenen an Dreifachbindungen über unterschiedliche Reaktionswege verläuft. Während Silylene an Diacetylene addieren und C-C-verknüpfte Bissilirene **16** (E=Si) bilden, addieren Germylene an Diacetylene unter Bildung der acetylenverbrückten Bisgermaethene **17** (E=Ge). Um dieses Verhalten im Detail untersuchen zu können, wurden die Reaktionen aus Abbildung 18 berechnet. Beide Produkte, Bissilirene bzw. Bisgermirene **16** und Bissilaethene bzw. Bisgermaethene **17**, wurden mit verschiedenen Substituenten R und R' optimiert. Die Carbenanaloga wurden im Singulettzustand berechnet, nachdem sichergestellt wurde, dass dies der Grundzustand ist.



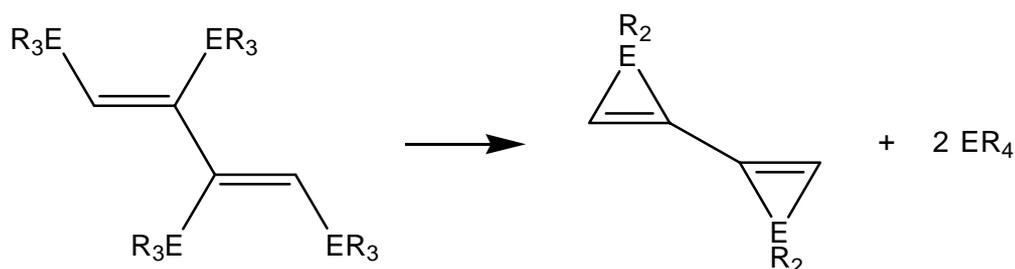
**Tabelle 14:** Relative Energien von **16** und **17** für die Addition von Silylenen und Germylenen ER<sub>2</sub> an Diacetylene mit verschiedenen Gruppen R' in kJ/mol (B3LYP/6-31+G(d)//B3LYP/6-31G(d)-Ergebnisse, in Klammern CCSD(T)/6-311G(d)-Ergebnisse).

ER <sub>2</sub>	R' = H		Me		Et		n-Bu		Ph		t-Bu	
	<b>16</b>	<b>17</b>	<b>16</b>	<b>17</b>	<b>16</b>	<b>17</b>	<b>16</b>	<b>17</b>	<b>16</b>	<b>17</b>	<b>16</b>	<b>17</b>
SiH <sub>2</sub>	0	27.1(44.3)	0	70.0	0	74.2	0	74.9	0	84.9	0	74.7
SiMe <sub>2</sub>	0	36.9	0	83.2	0	76.2	0	75.6	0	93.7	0	113.0
GeH <sub>2</sub>	0	<b>-14.1(-26.3)</b>	0	20.0	0	14.7	0	5.1	0	20.9	0	24.9
GeMe <sub>2</sub>	0	<b>-17.4</b>	0	21.4	0	15.8	0	10.6	0	33.5	0	44.2

**Tabelle 15:** Relative Energien von **16** und **17** für die Addition von Silylenen und Germylenen ER<sub>2</sub> an Diacetylene (R' = Me) mit verschiedenen Gruppen R in kJ/mol (B3LYP/6-31+G(d)//B3LYP/6-31G(d)-Ergebnisse).

ER <sub>2</sub>	R=H		Me		Ph		2-t-Bu-Ph	
	<b>16</b>	<b>17</b>	<b>16</b>	<b>17</b>	<b>16</b>	<b>17</b>	<b>16</b>	<b>17</b>
SiR <sub>2</sub>	0	70.0	0	83.2	0	80.4	0	39.9
GeR <sub>2</sub>	0	20.0	0	21.4	0	50.6	0	<b>-24.9</b>

Diese Energiedifferenz kann hauptsächlich mit unterschiedlichen Ringspannungen erklärt werden. Mit der isodesmischen Reaktion in Abbildung 19 wurde die Ringspannung berechnet, und es zeigte sich, dass sie für die cyclische Siliciumverbindung für R = H 100 kJ/mol und für R = Me 160 kJ/mol niedriger liegt als für die cyclische Germaniumverbindung.

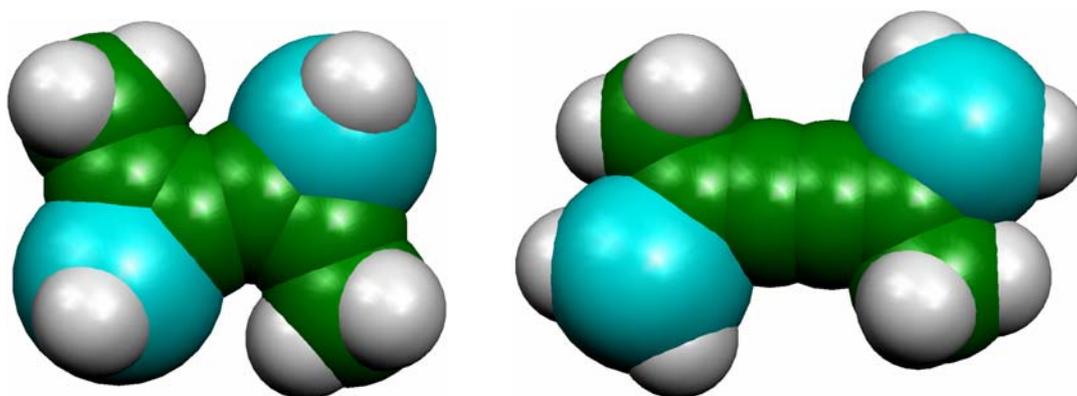


**Abbildung 19:** Isodesmische Reaktion zur Bestimmung der unterschiedlichen Ringspannungen in Bissilylenen und Bisgermylenen.

Als nächstes wurde untersucht, welchen Einfluss der Substituent R' an den Diacetylenen auf die Reaktion hat. Wie man Tabelle 14 entnehmen kann, haben terminale Alkyl- und Arylsubstituenten R' nur wenig Einfluss darauf, welches Produkt bevorzugt wird, und die Energiedifferenz zwischen **16** und **17** liegt in allen Fällen um 80 (18) kJ/mol für E = Si (Ge), mit **16** als bevorzugter Struktur. Mit Wasserstoff als Substituent wird diese

Energielücke um 35 kJ/mol abgesenkt, für  $E = \text{Ge}$  wird so das Bisgermaethen **17** die bevorzugte Struktur.

In Abbildung 20 erkennt man, dass sich die Substituenten R und R' in **17** deutlich näher kommen als in **16** und dass die Substituenten am Silicium (und auch am Germanium) jeweils verschiedene Orientierungen aufweisen. Daher wird **17** mit kleineren Substituenten R' bevorzugt sein, während große Substituenten wie *tert*-Butyl die Struktur **16** bevorzugen. Eine einzige kleine Ausnahme bildet die Addition von  $\text{SiH}_2$  an Di-*tert*-butyldiacetylen: die Abstände in diesem Molekül sind noch so groß, dass die Energien sich nur wenig von denen mit  $\text{R}' = \text{n-Butyl}$  unterscheiden, der im Vergleich zum n-Butyl größere sterische Anspruch der *tert*-Butylgruppe kann also keinen Einfluss auf die relativen Energien zeigen.

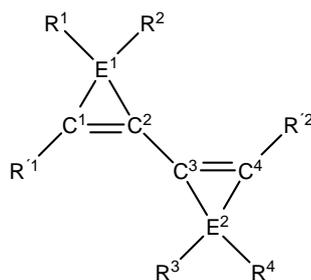


**Abbildung 20:** Kalottenmodelle von **16** (links) und **17** (rechts) aus B3LYP/6-31G(d)-Rechnungen ( $E = \text{Si}$ ,  $R = \text{H}$ ,  $R' = \text{Methyl}$ ): man erkennt deutlich, dass die Abstände von R und R' mit 4.203 Å bei **16** größer sind als in **17** mit 2.802 Å.

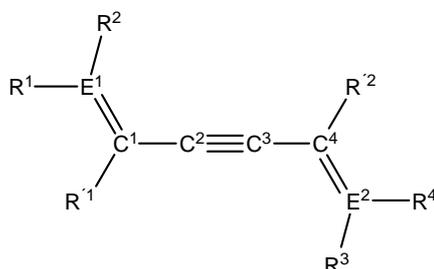
Der Einfluss des Substituenten R an den Carbenanaloga auf die Reaktion wurde ebenfalls untersucht, und es zeigte sich, dass kleine und mittlere Substituenten R die energetische Reihenfolge von **16** und **17** nur minimal verändern (Tabelle 15). Die Bissilirene sind mit 80 kJ/mol die bevorzugten Strukturen. Die Differenzen zwischen Bissilirenen und Bissilaethenen ist auch hier deutlich höher als die Energiedifferenz zwischen Bisgermirenen und Bisgermaethenen, die zwischen 20 und 50 kJ/mol liegt. Erst die sterisch sehr anspruchsvolle 2-*tert*-Butylphenyl-Gruppe, die als Modell für die experimentell genutzte Gruppe 2-*tert*-Butyl-4,5,6-trimethylphenyl dient, zeigt eine signifikante energetische Absenkung von **17** um 40 - 60 kJ/mol gegenüber **16**, wodurch das Bisgermaethen die bevorzugte Struktur wird. Die Bissilirene und Bisgermirene sind mit diesem Substituenten stark überladen, und die Si-Si- bzw. Ge-Ge-Abstände (5.06 und 5.18 Å) sind deutlich kürzer als in den entsprechenden Bissilaethenen und Bisgermaethenen (6.59 und 6.64 Å). Daher sollten aus sterischen Gründen die Bissilaethene bzw. Bisgermaethene die bevorzugten Strukturen sein.

Die Tabellen 16 und 17 enthalten ausgewählte Strukturdaten der sterisch am wenigsten ( $R = R' = H$ ) und der am stärksten beladenen Strukturen ( $R = 2\text{-tert-Butyl-Ph}$ ,  $R' = \text{Me}$ ) **16** und **17**. Diese Daten liefern allerdings keine weiteren Hinweise, warum sich die Thermodynamik der Reaktion von Germylenen und Silylenen mit Diacetylenen so stark unterscheidet. Die Strukturen verändern sich trotz deutlich unterschiedlich starken sterischen Ansprüchen der Substituenten entweder kaum, oder gar nicht.

**Tabelle 16:** Ausgewählte Strukturinformationen für B3LYP/6-31G(d)-optimierte Bissilirene und Bisgermirene **16**.



	E=Si		E=Ge	
	R=H	R'=H	R=2- <i>t</i> -Bu-Ph	R'=Me
<i>Bindungslängen (Å)</i>				
R <sup>1</sup> -E <sup>1</sup>	1.485	1.539	1.918	1.973
E <sup>1</sup> -C <sup>1</sup>	1.824	1.912	1.827	1.914
E <sup>1</sup> -C <sup>2</sup>	1.838	1.925	1.851	1.937
C <sup>1</sup> -C <sup>2</sup>	1.342	1.335	1.352	1.345
C <sup>2</sup> -C <sup>3</sup>	1.443	1.430	1.453	1.434
<i>Bindungswinkel (°)</i>				
R <sup>1</sup> -C <sup>1</sup> -C <sup>2</sup>	135.2	135.3	139.0	136.5
E <sup>1</sup> -C <sup>1</sup> -C <sup>2</sup>	69.1	70.2	69.4	70.5
E <sup>1</sup> -C <sup>2</sup> -C <sup>1</sup>	67.9	69.1	67.5	68.6
C <sup>1</sup> -E <sup>1</sup> -C <sup>2</sup>	43.0	40.7	43.1	40.9
R <sup>1</sup> -E <sup>1</sup> -R <sup>2</sup>	111.1	114.7	110.2	110.9
C <sup>1</sup> -C <sup>2</sup> -C <sup>3</sup>	137.6	138.5	138.2	140.0
<i>Diederwinkel (°)</i>				
E <sup>1</sup> -C <sup>2</sup> -C <sup>3</sup> -E <sup>2</sup>	-179.4	179.9	179.5	152.1
R <sup>1</sup> -E <sup>1</sup> -C <sup>2</sup> -C <sup>3</sup>	76.6	78.6	81.9	99.5
R <sup>1</sup> -E <sup>1</sup> -C <sup>1</sup> -C <sup>2</sup>	104.7	103.7	115.6	121.5

**Tabelle 17:** Ausgewählte Strukturinformationen für B3LYP/6-31G(d)-optimierte Bissilaethene und Bisgermaethene **17**.

	E=Si R=H R'=H	E=Ge R=H R'=H	E=Si R=2- <i>t</i> -Bu-Ph R'=Me	E=Ge R=2- <i>t</i> -Bu-Ph R'=Me
<i>Bindungslängen (Å)</i>				
R <sup>1</sup> -E <sup>1</sup>	1.477	1.529	1.894	1.949
E <sup>1</sup> -C <sup>1</sup>	1.741	1.806	1.754	1.813
C <sup>1</sup> -C <sup>2</sup>	1.395	1.385	1.404	1.394
C <sup>2</sup> -C <sup>3</sup>	1.229	1.230	1.229	1.231
<i>Bindungswinkel (°)</i>				
R <sup>1</sup> -E <sup>1</sup> -R <sup>2</sup>	117.0	117.1	125.8	129.4
E <sup>1</sup> -C <sup>1</sup> -C <sup>2</sup>	126.8	125.5	120.9	118.9
R <sup>1</sup> -C <sup>1</sup> -C <sup>2</sup>	116.8	117.9	116.1	117.3
C <sup>1</sup> -C <sup>2</sup> -C <sup>3</sup>	179.5	173.9	178.0	174.9
<i>Diederwinkel (°)</i>				
E <sup>1</sup> -C <sup>1</sup> -C <sup>4</sup> -E <sup>2</sup>	180.0	-179.7	-179.8	179.8

Die gefundenen Ergebnisse stimmen sehr gut mit den experimentellen Resultaten überein. Die im realen Experiment durchgeführten Additionen von photochemisch generierten Silylenen an Diacetylene führten zur Bildung von Bissilirenen, Bissilaethene konnten dabei nie entdeckt werden.<sup>[79]</sup> Die Reaktion von Bis(2-*tert*-Butyl-4,5,6-trimethylphenyl)germylen mit Alkyl- bzw. Aryl-1,3-substituierten Diacetylenen führt zu acetylenverbrückten Bisgermaethenen. Das sagen auch die Rechnungen voraus, in denen nur sterisch stark beladene Germylene zu **17** als bevorzugter Struktur führen (nach den Rechnungen führen auch die Reaktionen von Methyl- und Wasserstoffsubstituierten Germylenen an Butadiin zu **17**, allerdings ist dies experimentell nicht nachvollziehbar). Um eine Reaktion zu finden, bei der ein Bissilaethen die bevorzugte Struktur ist, wurden die Substituenten R und R' ausgewählt, die die Silaethene bzw. Germaethene am deutlichsten bevorzugen. Die Addition von Bis(2-*tert*-butylphenyl)silylen an Butadien führte dann zwar zur niedrigsten hier gefundenen

Energielücke zwischen **16** und **17** (E = Si), trotzdem blieb das Bissiliren mit 13 kJ/mol bevorzugt vor dem entsprechenden Bissilaethen. Daher scheint die Synthese von **17** mit E = Si aussichtslos.

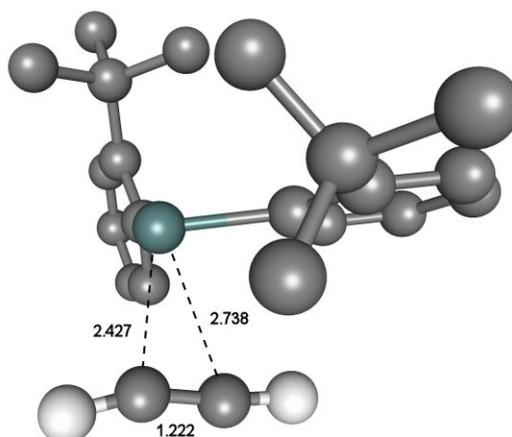
Die Umlagerung von **12** zum 2,5-Disilabicyclohexadien **13** unter photolytischen Bedingungen kann ebenfalls anhand der thermodynamischen Stabilität erklärt werden (Abbildung 17). Die Modellverbindung 1,4-Dimethyl-2,5-disilabicyclohexadien (R = H, R' = Me) ist in den Rechnungen 87 kJ/mol stabiler als das entsprechende Bissiliren **16**. Dies gilt im verstärkten Maße auch für das hypothetische Germaniumgegenstück, das 136 kJ/mol stabiler ist als das entsprechende Bisgermiren.

#### 2.3.4 Reaktionsmechanismus

Wenn man die hier beschriebenen unterschiedlichen experimentellen Ergebnisse betrachtet, könnte man, vom mechanistischen Blickwinkel gesehen, vermuten, dass sich die Additionen von Carbenanaloga an ungesättigte Verbindungen stark unterscheiden. Es ist sowohl von experimentellen<sup>[154,155,156,160,161,162,163,164]</sup> als auch von theoretischen<sup>[151,152]</sup> Untersuchungen bekannt, dass Silylene, die als Substituenten Wasserstoff oder Alkylgruppen tragen, an Ethen oder Ethin in einem konzertierten Mechanismus ohne Aktivierungsenergie addieren. Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Rechnungen zeigen das gleiche Bild, da weder ein Übergangszustand noch ein intermediärer  $\pi$ -Komplex zwischen einem Silylen und den  $\pi$ -Bindungen der Diacetylene gefunden werden konnte. Wenn man zusätzlich noch betrachtet, wie stark exotherm die Reaktion verläuft (ca. 400 kJ/mol), entspricht dies auch dem Hammond-Prinzip. Dieses Prinzip besagt, dass der Übergangszustand dem weniger stabilen Reaktionspartner ähnlich ist. Hier ist die Reaktion so stark exotherm, dass zwischen Übergangszustand und den Edukten kein Unterschied mehr besteht. Die Addition eines Carbenanalogons an Ethin soll hier als Modell für die Addition an Diacetylen dienen.

Wie bereits erwähnt, sind die Reaktionen mit Germylenen weniger exotherm. Dass Germylene weniger reaktiv sind als Silylene, ist hinreichend bekannt, und ebenfalls bekannt ist, dass sie eher dazu neigen,  $\pi$ -Komplexe mit den Doppelbindungen von Ethenen zu bilden.<sup>[157,158]</sup> In der Literatur wurden solche Komplexe mit Acetylenen bisher nicht beschrieben, wenn das Germylen mit Wasserstoff oder Methyl substituiert war. Mit dem sterisch sehr anspruchsvollen 2-*tert*-Butylphenyl als Substituenten war es in dieser Arbeit erstmals möglich, einen  $\pi$ -Komplex zu finden (Abbildung 21), der energetisch 0.3 kJ/mol niedriger liegt als die Reaktanden. Die wichtigsten Abstände in dieser Struktur sind die Germanium-Kohlenstoff-Abstände, die bei 2.427 Å und 2.738 Å liegen. Beide Abstände sind 0.3 Å länger als in dem GeH<sub>2</sub>-Ethen-Komplex,<sup>[154]</sup> was aber bei dieser sterisch deutlich anspruchsvolleren Gruppe zu erwarten war. Auffällig ist jedoch, dass

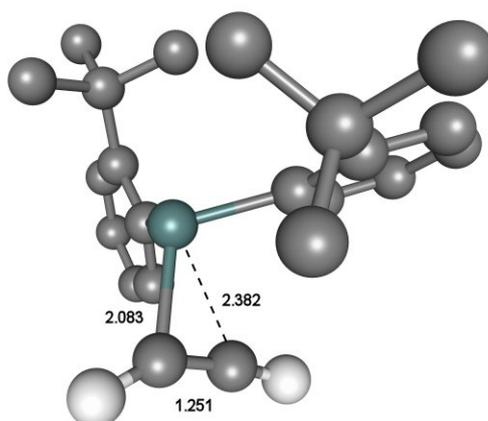
diese Abstände  $0.7 \text{ \AA}$  kürzer sind als im  $\text{Ge}(\text{CH}_3)_2$ -Ethen-Komplex.<sup>[157]</sup> Die Winkel C-Ge-C und Ge-C-C stimmen mit den Winkeln der bereits bekannten Komplexe überein.



**Abbildung 21:** B3LYP/6-31G(d) optimierter  $\pi$ -Komplex zwischen Bis(2-*tert*-butylphenyl)germylen (Wasserstoffatome wurden aus Übersichtsgründen weggelassen) und Ethin, Ge-C-Abstände in  $\text{\AA}$ . Der C-Ge-C-Winkel beträgt  $26.5^\circ$ .

Es gibt also deutliche Unterschiede zwischen der Addition an Ethen und Ethin. Diese Studie zeigt, dass sperrige Substituenten benötigt werden, um  $\pi$ -Komplexe finden zu können. Das zeigt, wie flach das Minimum dieses Intermediates ist. Wenn man Beschränkungen für die Ge-C-C-Winkel in die Rechnungen einführt, findet man auch für  $R = \text{H}, \text{Me}$  einen  $\pi$ -Komplex, der aber sofort zum entsprechenden Germiren kollabiert, wenn diese Beschränkungen aufgehoben werden. Dies gilt genauso für intermediäre  $\pi$ -Komplexe bei den Siliciumverbindungen, bei denen ebenfalls ein  $\pi$ -Komplex gefunden werden kann, wenn man den Winkel Si-C-C einschränkt.

Der Übergangszustand, der Intermediat und Germiren verbindet (Abbildung 22), liegt energetisch  $1.7 \text{ kJ/mol}$  höher als der  $\pi$ -Komplex. Diese geringe Aktivierungsbarriere bestätigt die flache Potentialenergiehyperfläche und begründet so die Schwierigkeiten, den  $\pi$ -Komplex und die entsprechenden Übergangszustände für sterisch wenig anspruchsvoll substituierte Systeme zu finden. Die beiden Ge-C-Abstände von  $2.083$  und  $2.382 \text{ \AA}$  bestätigen den asynchronen Charakter dieser Addition. Diese Werte sind fast die gleichen wie die des  $\text{Ge}(\text{CH}_3)_2$ -Ethen-Übergangszustands und sind nur  $0.1 \text{ \AA}$  länger als die im kleinen  $\text{GeH}_2$ -Ethen-System. Der größere Ge-C-C-Winkel beträgt fast  $90^\circ$  (der Winkel im  $\text{GeH}_2$ -Ethen-System beträgt  $76^\circ$ ) und weist ebenfalls auf einen asynchronen Mechanismus hin.

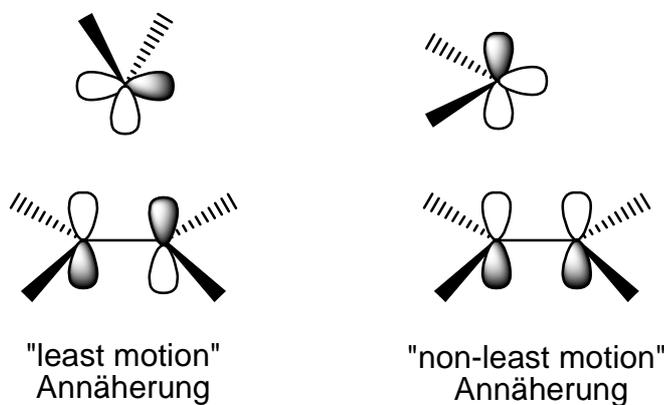


**Abbildung 22:** B3LYP/6-31G(d) optimierter Übergangszustand zwischen Bis(2 *tert*-Butylphenyl)germylen (Wasserstoffatome wurden aus Übersichtsgründen weggelassen) und Ethin, Ge-C- und C-C-Abstände in Å. Die Ge-C-C-Winkel liegen bei 87.5° und 60.9°, der C-Ge-C-Winkel beträgt 31.6°.

Die Komplexe zwischen Silylenen/Germylenen und Systemen mit Mehrfachbindungen können prinzipiell verschiedene elektronische Strukturen aufweisen. Ein Singulett-Carben (und auch die entsprechenden schwereren Carbenanaloga) können sowohl als Elektrophil als auch als Nukleophil reagieren. Daher sind auch zwei verschiedene Orbitalwechselwirkungen denkbar: die Wechselwirkung zwischen dem freien Elektronenpaar des Carbens (Carbenanalogons) (HOMO) und dem leeren  $\pi^*$ -Orbital (LUMO) des Ethens bzw. Ethins, welches dem Zustand einer symmetrieverbotenen Reaktion entspricht, in dem die Orbitale und Substituenten schon fast in ihrer endgültigen Position stehen und kaum noch bewegt bzw. rotiert werden müssen („least motion“), und als zweite Möglichkeit die Wechselwirkung eines besetzten  $\pi$ -Orbitals der Mehrfachbindung (HOMO) mit dem freien p-Orbital (LUMO) des Carbens (Carbenanalogons). Diese zweite Möglichkeit entspricht dem Übergangszustand einer symmetrieerlaubten Reaktion, bei dem das Carbenanalogon noch rotiert werden muss, bevor es seine endgültige Position erreicht hat („non least motion“).

Die NBO-Analyse zeigt, dass Elektronendichte im Intermediat vom Germylen zum Acetylen verschoben wird. Dies ist nicht unerwartet, wenn man den elektropositiven Charakter sowohl von Silicium als auch von Germanium betrachtet. Diese Elektronendichtenverschiebung zeigt sich noch verstärkter im Übergangszustand. Zum Vergleich: Im entsprechenden  $\pi$ -Komplex zwischen  $\text{CH}_2$  und Acetylen wird der erwartete Ladungstransfer vom Carben beobachtet. Sowohl die Struktur des intermediären  $\pi$ -Komplexes und des Übergangszustandes als auch die Populationsanalysen sprechen für diese „non least motion“-Annäherung, also für das elektrophile Verhalten der Germylene

und Silylene (Für Silicium gilt dies zumindest in den Komplexen mit festgehaltenen Bindungswinkeln).



**Abbildung 23:** Vereinfachtes Schema der Orbitalwechselwirkungen für die symmetrieverbotene „least motion“- (oder  $\sigma$ -) und die erlaubte „non least motion“ (oder  $\pi$ -) Annäherung eines Carbens bzw. Carbenanalogons an ein  $\pi$ -System.

Obwohl der Silicium- $\pi$ -Komplex nicht existiert, scheint die Addition von Germylenen und Silylenen dem gleichen Mechanismus zu folgen, da die die Carbenanaloge sich in beiden Fällen elektrophil an das Acetylen annähern und dabei eine Orientierung relativ zur Dreifachbindung wählen, die sehr einem  $\pi$ -Komplex ähnelt (Abbildung 21). Prinzipiell sollte ausgehend vom Intermediat entweder **16** oder **17** gebildet werden. Es ist aber auch möglich, dass zunächst immer **16** gebildet wird und **17** durch eine anschließende Ringöffnung entsteht. Tabelle 16 kann man entnehmen, dass die Ge-C-Bindung zum zentralen Kohlenstoff etwas verlängert ist im Vergleich zur Ge-C-Bindung zum terminalen Kohlenstoff, diese Bindung sollte also etwas leichter zu spalten sein. Wie erwähnt ist die Potentialenergiehyperfläche bei diesen System sehr flach, und es ist daher nicht eindeutig möglich, den Reaktionsmechanismus aufzuklären. Entscheidend für die Reaktion und damit welches Produkt gebildet wird, ist die Thermodynamik.

### 2.3.5 Fazit

Vor allem der Substituent an Silylenen bzw. Germylenen bestimmt, welches Produkt bei der Addition an Diacetylene gebildet wird. Für die meisten Substituenten R gilt, dass die Bissilirene bzw. Bisgermirene bevorzugt sind, erst für R = *tert*-Butylphenyl sind die acetylenverbrückten Bisgermaethene die bevorzugten Produkte. Die genaue Aufklärung des Reaktionsmechanismus bei dieser Addition erwies sich als sehr schwierig, da die Potentialenergiehyperfläche bei dieser Reaktion sehr flach verläuft. Rechnungen für die

Addition von Germylen an Acetylen mit R = *tert*-Butylphenyl (als Modell für die Addition an Diacetylen) ergaben erstmalig einen Übergangszustand und ein Intermediat für diese Reaktion. Das Intermediat liegt energetisch lediglich 0.3 kJ/mol niedriger als die Edukte, die Energie des Übergangszustand liegt 1.7 kJ/mol über dem Intermediat. Populationsanalysen zeigen, dass die Addition wahrscheinlich über eine „non-least-motion“-Annäherung stattfindet.

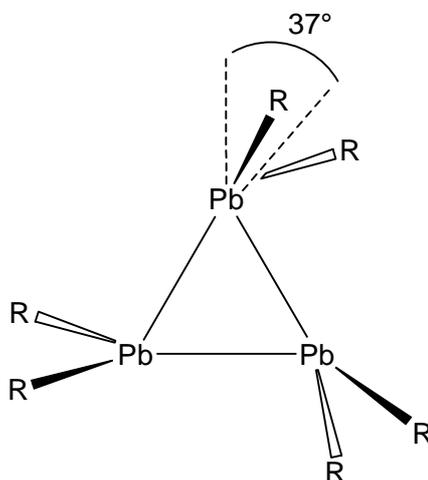
## 2.4 Cyclotriplumbane

Die theoretische Untersuchung von Verbindungen mit schweren Elementen des Periodensystems beinhaltet besondere Schwierigkeiten, da hier auf relativistische Effekte geachtet werden muss<sup>[165,166]</sup> und gerade bei Elementen der 6. Periode tauchen diese Effekte in einem erhöhten Maß auf. Diese führen dazu, dass das 6s-Orbital im Vergleich zum 6p-Orbital energetisch zu niedrig liegt, um sich an einer Bindung zu beteiligen. Dies wurde bereits 1979 durch Pitzer und Pyykkö mit relativistischen Effekten erklärt.<sup>[167,168]</sup>

Aus der Schrödingergleichung kann man ableiten, dass die Radien der Valenzorbitale mit steigender Hauptquantenzahl unterschiedlich stark ansteigen. In der Gruppe 14 ist der Unterschied der Radien beim Kohlenstoff noch sehr gering und steigt bis zu einem Maximum beim Blei an.<sup>[150]</sup> Aufgrund relativistischer Effekte und der d-Block Kontraktion ist dieser Anstieg un stetig. Mit steigender Masse der Kerne erhöht sich durch den immer stärker geladenen Kern die Anziehungskraft auf die Elektronen, die dadurch beschleunigt und in ihrer relativen Masse erhöht werden. Der Effekt wirkt dabei stärker auf die s-Orbitale als auf die p-Orbitale. Dies hat einen starken Einfluss unter anderem auf die Ionisierungspotentiale und die Elektronegativität und damit auch auf die Art der chemischen Bindung. Durch die Spin-Bahn-Kopplung kommt es zu einer weiteren Aufteilung der p-Orbitale in  $p_{1/2}$  und  $p_{3/2}$ . Dieser Effekt ist in der 6. Periode schon so stark, dass der Unterschied der Radien zwischen s und  $p_{1/2}$  so groß ist wie der Unterschied zwischen  $p_{1/2}$  und  $p_{3/2}$ .<sup>[165]</sup> Diese unterschiedliche Ausdehnung der Orbitale ist einer der Gründe, warum der Energieunterschied zwischen Singulett- und Triplett-Zustand der Carbenanaloge von Kohlenstoff zu Blei immer weiter zugunsten des Singuletts verschoben wird.

Während homonukleare Doppelbindungen zwischen Silicium-, Germanium- und Zinn-Atomen schon seit einiger Zeit bekannt sind,<sup>[71,73,82]</sup> ist es erst vor wenigen Jahren gelungen, die ersten Diplumbe mit kurzer Pb-Pb-Doppelbindung zu isolieren.<sup>[72,169,170]</sup> Die Bindungslänge dieser Doppelbindung lag mit 2.90 – 3.05 Å etwas über der typischen Pb-Pb-Einfachbindung, die zum Beispiel in Hexaphenyldiplumban 2.844 Å beträgt.<sup>[171]</sup> In Übereinstimmung mit theoretischen Berechnungen an der Stammverbindung  $H_2Pb=PbH_2$ <sup>[172,173,174]</sup> sprechen die experimentellen Bindungslängen und die ausgeprägten Abknickwinkel der Substituenten dafür, dass die Doppelbindung aus zwei Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen zwischen dem besetzten  $6s^2$ -Orbital und dem leeren p-Orbital eines benachbarten Bleiatoms gebildet wird. Ein analoger, wenn auch weniger ausgeprägter Effekt, ist bei Silicium, Germanium und Zinn zu beobachten

Vor kurzen konnte das Cyclotriplumban **18** als erste homocyclische Verbindung aus Bleiatomen synthetisiert werden (Abbildung 24).<sup>[83]</sup> Die Blei-Blei-Abstände dieser Verbindung betragen gemittelt 3.18 Å, die Substituenten sind mit 37° deutlich aus ihrer idealen Position herausgedreht. Dies spricht dafür, dass die die Bindungen auch hier über Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen gebildet werden.



**18**, R = 2,4,6-Et<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>

**Abbildung 24:** Erstes isoliertes Cyclotriplumban.

Die Strukturdaten von Verbindung **18** stimmen nur eingeschränkt mit den theoretischen Daten früherer Rechnungen an der Stammverbindung Pb<sub>3</sub>H<sub>6</sub> überein.<sup>[175]</sup> Obwohl nur sterisch nicht anspruchsvolle Substituenten genutzt wurden, sind die Blei-Blei-Bindungen mit 3.231 Å länger und die Abknickwinkel der Substituenten mit 51° deutlich größer. Die Anwendung der Hartree-Fock-Methode, die weder relativistische noch Elektronenkorrelation berücksichtigt, die Benutzung relativ kleiner Basissätze und die Berechnung nur der wasserstoffsubstituierten Spezies erlauben keine verlässlichen Schlussfolgerungen. Um nun relativistische Effekte und Elektronenkorrelation in die Betrachtung der Cyclotriplumbane einzubeziehen und auch um die Effekte größerer Substituenten auf die Blei-Bleibindungen zu betrachten, sollten neue Rechnungen an den Cyclotriplumbanen durchgeführt werden.

#### 2.4.1 Rechenmethoden/Basissätze

Alle Rechnungen wurden mit Gaussian 03 durchgeführt. Dabei kamen die Hartree-Fock-Methode, die DFT-Methode B3LYP, die störungstheoretische Methode MP2 und die Coupled Cluster Methode CCSD(T) zur Anwendung. Als Basissätze wurden Poples 6-31G(d)<sup>[42,108]</sup> für C und H eingesetzt und für Blei die Stuttgart/Dresden ECP (effective core potentials, siehe auch Kapitel 1.1.4) (SDD) mit dem dazugehörigen DZ

Valenzbasissatz mit einer polarisierenden d-Funktion.<sup>[176,177]</sup> Diese Kombination wird im Folgenden auch als **I** bezeichnet. Zu Vergleichszwecken wurden für Blei auch die ECP aus LANL2DZ und der dazugehörige DZ Valenzbasissatz benutzt,<sup>[178]</sup> diese Kombination wird im Folgenden auch als **II** bezeichnet. Um den Einfluss des Basissatzes noch besser vergleichen zu können, wurden außerdem Rechnungen mit dem „correlation consistent“ TZ Valenzbasissatz mit drei polarisierenden d-Funktionen und einer polarisierenden f-Funktion und den ECP aus cc-pVTZ-PP für Blei genutzt,<sup>[179,180]</sup> für C und H kamen 6-311G(2d,2p)<sup>[110,112]</sup> zum Einsatz; diese Kombination wird im Folgenden auch als **III** bezeichnet. Angegebene Energien wurden nullpunktskorrigiert. Die nachfolgenden Ergebnisse, stammen aus MP2/I-Rechnungen, solange nichts anderes erwähnt ist. Die AIM-Analysen erfolgen an den Wellenfunktionen der MP2/I-Rechnungen (Es wurden zu Vergleichszwecken auch Cyclotrigermane und Cyclotristannane berechnet, Basissatz für Ge war dabei 6-31G(d),<sup>[122]</sup> für Sn ECP und Valenzbasissatz SDD<sup>[181,182]</sup>).

#### 2.4.2 Strukturen

Die Strukturen von  $Pb_3R_6$  mit  $R = H, Me$  und  $Ph$  wurden mit verschiedenen Methoden und Basissätzen optimiert (Tabelle 18). Die Pb-Pb-Bindungslängen werden durch die HF-Methode deutlich überschätzt, unabhängig davon, welche Pseudopotentiale für Blei benutzt werden. Dies zeigt sich in einem Vergleich der HF-Werte mit den experimentell erhaltenen Werten und den Werten aus coupled cluster-Rechnungen für die kleinen Substituenten, für die es keine experimentellen Daten gibt. Die HF-Methode ist deshalb für die Untersuchung von Cyclotriplumbanen nicht geeignet.

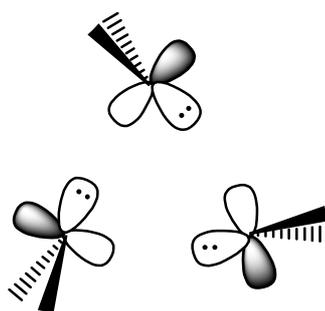
Durch eine Erhöhung des sterischen Anspruchs der Substituenten wird die Pb-Pb-Bindung verlängert. Die Werte der MP2-Berechnungen liegen sehr nahe an denen der CCSD(T)-Rechnungen. Werte aus DFT-Rechnungen mit dem Hybridfunktional B3LYP unterscheiden sich nur wenig von den MP2-Rechnungen für  $R = H$ , vergrößert man aber den Substituenten  $R$ , neigt auch B3LYP dazu, die Blei-Blei-Bindungslängen zu überschätzen. So sind zum Beispiel die Bindungslängen im Hexaphenyltriplumban 0.1 Å länger als in den MP2-Rechnungen. Die MP2-Rechnungen ergeben für  $R = Ph$  mit 3.216 Å die kürzesten Pb-Pb-Bindungen und stimmen so am besten mit den experimentellen Werten überein, die mit 3.18 Å sogar noch kürzer sind, obwohl sie sterisch noch anspruchsvollere Substituenten aufweisen. Der Vergleich von SDD und LANL2DZ und den zugehörigen Valenzbasissätzen zeigt, dass beide sehr ähnliche Werte ergeben. In den störungstheoretischen Rechnungen liefert SDD etwas kürzere Bindungsabstände, in den HF- und DFT-Rechnungen liefert LANL2DZ die kürzeren Abstände. Da SDD prinzipiell besser sein sollte, da zumindest eine polarisierende d-Funktion im Valenzbasissatz vorhanden ist, wird SDD in dieser Arbeit bevorzugt. Die Basissatzkombination **III**, die auch für Blei einen TZ-Valenzbasissatz aufweist und

prinzipiell besser sein sollte, verringert in MP2 und CCSD(T)-Rechnungen die Blei-Blei-Bindungen auf unter 3 Å. Der Vergleich mit experimentell ermittelten Blei-Blei-Bindungen zeigt, dass diese Werte generell als deutlich zu niedrig eingeschätzt werden müssen. Weiterhin ist der TZ-Basissatz stark abhängig von den genutzten Pseudopotentialen, Rechnungen mit SDD als ECP anstelle von cc VTZ-PP führen mit Bindungslängen von 3.26 Å bei coupled cluster-Rechnungen (R = H) zu deutlich zu langen Blei-Blei-Bindungen. Die Ergebnisse mit der Basissatz-Kombination **III** sind also mit Vorsicht zu behandeln. Insgesamt scheint **I** am ausgewogensten zu sein, und wird daher bei allen späteren Rechnungen ausschließlich genutzt.

**Tabelle 18:** Ausgewählte geometrische Eigenschaften von  $\text{Pb}_3\text{H}_6$ ,  $\text{Pb}_3(\text{CH}_3)_6$ ,  $\text{Pb}_3\text{Ph}_6$  und **18** mit verschiedenen theoretischen Methoden bzw. aus experimentellen Ergebnissen.

Struktur	Methode	Pb-Pb Bindungslänge	Abknickwinkel
$\text{Pb}_3\text{H}_6$	HF/I	3.270 Å	49.9°
	HF/II	3.269 Å	50.8°
	B3LYP/I	3.165 Å	50.9°
	B3LYP/II	3.142 Å	51.7°
	B3LYP/III	3.158 Å	52.5°
	MP2/I	3.132 Å	50.3°
	MP2/II	3.140 Å	51.6°
	MP2/III	2.972 Å	51.1°
	CCSD(T)/I	3.161 Å	51.4°
	CCSD(T)/III	3.026 Å	51.1°
$\text{Pb}_3(\text{CH}_3)_6$	HF/I	3.336 Å	44.5°
	HF/II	3.352 Å	45.1°
	B3LYP/I	3.215 Å	43.5°
	B3LYP/II	3.182 Å	42.6°
	MP2/I	3.161 Å	43.8°
	MP2/II	3.192 Å	44.2°
	MP2/III	2.986 Å	44.8°
$\text{Pb}_3\text{Ph}_6$	HF/I	3.579 Å	49.2°
	B3LYP/I	3.310 Å	47.1°
	MP2/I	3.216 Å	50.2°
$\text{Pb}_3(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)_6$	B3LYP/I	3.364 Å	35.0°
	B3LYP/I	3.185 Å (festgehalten)	31.2°
<b>18</b>	experimentell	3.185 Å	37.0°

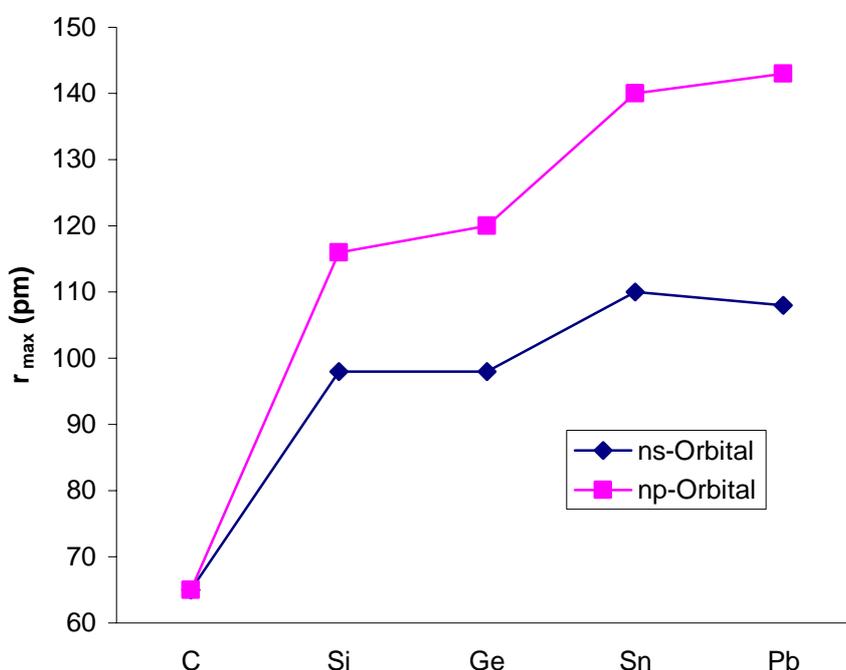
Die Abknickwinkel der Substituenten werden für die Kombination **1** mit  $50^\circ$  berechnet für  $R = H$  und  $Ph$  und für  $R = Me$  mit  $\sim 44^\circ$  etwas kleiner berechnet. Dies ist eine geringere Abweichung von dem experimentellen Wert von  $37^\circ$ , der aber auch mit einem sterisch deutlich anspruchsvolleren Substituenten  $R$  ( $2,4,6-Et_3C_6H_2$ ) erreicht wird. Berechnet man mittels der B3LYP-Methode (MP2-Methoden waren aufgrund der Größe des Systems nicht durchführbar) das Modellsystem  $Pb_3(2,4,6-Me_3C_6H_2)_6$  verringert sich der Abknickwinkel der Substituenten auf  $35^\circ$ . Dieser Wert stimmt sehr gut mit dem experimentell erhaltenen Wert überein, und es zeigt sich, dass die Phenylgruppe kein geeignetes Modell ist, um die geometrischen Daten für die sterisch anspruchsvollere Triethylphenylgruppe nachzuvollziehen. Um zu zeigen, warum die Substituenten beim Cyclotriplumban aus ihrer „idealen“ Position abgelenkt sind, muss man sich die an dem Pb-Pb-Kontakt beteiligten Orbitale ansehen. Die gefundenen langen Pb-Pb-Bindungen und die Ergebnisse der Populationsanalysen zeigen deutlich, dass diese „Bindungen“ nicht durch Überlappungen von hybridisierten Orbitalen entstehen können, vielmehr sind sie Wechselwirkungen zwischen zwei Plumbylenen. Plumbylene kommen normalerweise nur im Singulettzustand vor, wobei das freie Elektronenpaar fast ausschließlich vom 6s-Orbital gebildet wird. Dies wird durch NBO-Populationsanalysen von verschiedenen MP2-optimierten  $PbR_2$ -Strukturen bestätigt, die zeigen, dass der Anteil des 6s-Orbitals am freien Elektronenpaar bei mehr als 85% liegt, unabhängig vom Substituenten  $R$ . Wie man es auch erwarten sollte, liegt das unbesetzte p-Orbital nahezu orthogonal ( $92^\circ$  für  $PbH_2$  und  $Pb(CH_3)_2$  und  $95^\circ$  für  $PbPh_2$ ) zum freien Elektronenpaar. Um nun die Überlappung zwischen den  $6s^2$  und dem leeren 6p-Orbital im Cyclotriplumban zu maximieren, müssen sich die  $PbR_2$ -Einheiten etwas angewinkelt zueinander anordnen (Abbildung 25).



**Abbildung 25:** Schema der Wechselwirkungen der Blei-Blei-Bindungen in Cyclotriplumbanen.

Diese Art der Bindung ähnelt sehr den Doppelbindungen, wie sie von schweren Homologen der Gruppe 14 gebildet werden, bei denen die gleichen Wechselwirkungen und trans-Abknickwinkel auftreten. Die kleineren Abknickwinkel in **18** und  $Pb_3(2,4,6-Me_3C_6H_2)_6$  ergeben sich aus dem Bestreben zur maximalen Überlappung der Orbitale und dem sterischen Anspruch des Substituenten  $R$ .

Dass Plumbylene ausschließlich im Singulettzustand vorliegen, kann unter anderem auf die relativistische Kontraktion der 6s-Orbitale zurückgeführt werden.<sup>[166]</sup> Es ist bekannt, dass mit steigender Ordnungszahl der Unterschied der Radien von s- und p-Orbital in der Gruppe 14 zunimmt (Abbildung 26).<sup>[183]</sup> Dieser Effekt bewirkt, dass eine Hybridisierung dieser Orbitale zunehmend ungünstiger wird. Für die schweren Homologen ist dies sogar so ungünstig, dass man vom „inert-pair-Effekt“ spricht. Studien von Schleyer und Kaupp sprechen dafür, dass auch die partielle Ladung an den Atomen einen Einfluss auf die Hybridisierung hat. s-Orbitale werden durch positive Ladungen stärker kontrahiert als p-Orbitale; der Unterschied in den Radien dieser Orbitale steigt also mit ansteigender Ladung und lässt so wiederum eine Hybridisierung ungünstiger werden.<sup>[184]</sup>



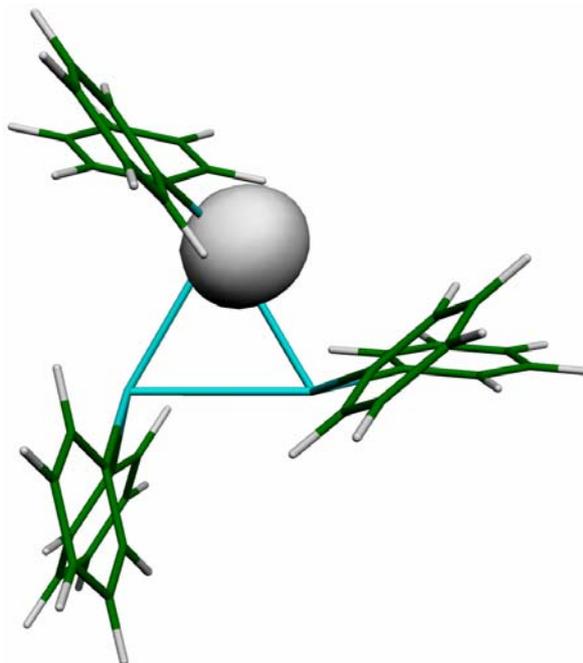
**Abbildung 26:** Berechnete Radien der Valenz ns- und np-Orbitale von Elementen der Gruppe 14.<sup>[150,183]</sup> In dieser Abbildung wird die Spin-Bahn-Kopplung außer acht gelassen, die zu weiteren Unterschieden der Radien der s und p-Orbitale führt, und zusätzlich zu einer Aufspaltung der p-Orbitale in  $p_{1/2}$ - und  $p_{3/2}$ -Orbitale.<sup>[165]</sup>

Aus der Literatur ist bekannt, dass die Abknickwinkel der Substituenten bei Doppelbindungen der schwereren Homologen der Gruppe 14 mit der Singulett-Triplett-Energielücke der entsprechenden Carbenanaloge korrelieren.<sup>[70]</sup> Eine große Lücke bedeutet einen großen Abknickwinkel der Substituenten. Um zu prüfen, ob es auch einen Zusammenhang zwischen Singulett-Triplett-Lücke und dem Abknickwinkel der Substituenten im Cyclotriplumban gibt, wurden diese Lücken für die korrespondierenden Plumbylene berechnet. Die Lücke steigt von 133 kJ/mol für  $\text{PbH}_2$  über 145 kJ/mol für  $\text{Pb}(\text{CH}_3)_2$  auf 168 kJ/mol für  $\text{PbPh}_2$ . Die Abknickwinkel zeigen diesen Trend jedoch nicht,

da sie vom Wasserstoff zur Methylgruppe hin abnehmen, von der Methylgruppe zur Phenylgruppe aber wieder zunehmen. Offensichtlich sind andere Effekte entscheidend für den Abknickwinkel der Substituenten im Cyclotriplumban,

#### 2.4.3 Populations- und Bindungsanalysen der Blei-Blei-Bindungen

Wie bereits erwähnt, zeigen NBO-Analysen, dass die Blei-Blei-Bindungen durch Wechselwirkungen zwischen einem besetzten Orbital und einem unbesetzten p-Orbital eines benachbarten Bleiatoms gebildet werden, wobei das besetzte Orbital das vorherige freie Elektronenpaar des entsprechenden Plumbylens ist. Die Hybridisierung dieses Molekülorbitals in der trimeren Struktur ist jedoch, abhängig vom Substituenten R, unterschiedlich. Der Anteil des s-Orbitals am freien Elektronenpaar im Plumbylen beträgt über 85%. Das bindungsbildende Orbital im Hexaphenylcyclotriplumban besteht zu 81% aus dem s-Orbital, die Hybridisierung hat sich also kaum verändert (Abbildung 27).



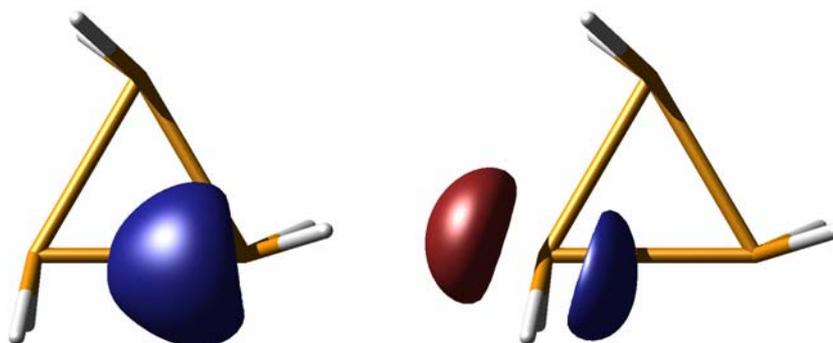
**Abbildung 27:** Bindungsbildendes Orbital in  $\text{Pb}_3\text{Ph}_6$ , die fast spherische Form des Orbitals zeigt, dass der p-Anteil in diesem Orbital sehr gering ist.

Bei kleineren Substituenten ist die Zusammensetzung des ehemaligen freien Elektronenpaars deutlich unterschiedlich. Das s/p-Verhältnis sinkt ab, da es zu einer Hybridisierung des „inerten“ 6s-Orbitals mit den 6p-Orbitalen kommt. Im Trimer besteht das bindungsbildende Orbital (also das entsprechende freie Elektronenpaar des Plumbylens) nur noch zu 40% aus dem s-Orbital, die besetzten Orbitale liegen so formal zwischen sp- und sp<sup>2</sup>-Hybridorbitalen (Tabelle 19 und Abbildung 28). Dieses Ergebnis ist insofern überraschend, wenn man an das Lehrbuchwissen über den „inert-pair-Effekt“<sup>[185]</sup> denkt, nach dem keine Hybridisierung stattfinden sollte.

**Tabelle 19:** NLMO-Analyse der Hybridisierungen in Cyclotriplumbanen und Plumbylenen.

Struktur	Pb-R s/p Verhältnis	„freies Elektronenpaar“ s/p Verhältnis <sup>a</sup>
PbH <sub>2</sub>	8/92	85/15
Pb <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	29/71	43/57
Pb(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	6/94	88/12
Pb <sub>3</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub>	31/69	38/62
PbPh <sub>2</sub>	7/93	87/13
Pb <sub>3</sub> Ph <sub>6</sub>	9/91	81/19

<sup>a</sup> s/p-Anteile des ehemaligen Lonepairs, das im Trimer die Blei-Blei-Bindung bildet.



**Abbildung 28:** Bindungsbildende Orbitale in Pb<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, die Blei-Blei-Bindung wird durch Wechselwirkungen eines besetzten sp-Hybridorbitals (links) mit einem unbesetzten p-Orbital eines benachbarten Bleiatoms gebildet (rechts).

Eine Methode, um die Bindungen zwischen den Bleiatomen als schwache Wechselwirkungen auszuweisen, ist die Berechnung der Bindungsdissoziationsenergien (BDE) der Reaktion  $\text{Pb}_3\text{R}_6 \rightarrow 3 \text{PbR}_2$ . Hier muss aber darauf geachtet werden, dass nicht die reinen BDE berechnet werden, sondern der Beitrag der entfallenden Ringspannung in dem Wert berücksichtigt wird. Die Werte der Bindungsdissoziationsenergien, errechnet durch MP2/I- bzw. B3LYP/I-Rechnungen, unterscheiden sich sehr stark. Während die B3LYP-BDE von 130 kJ/mol für R = H auf 73 kJ/mol für R = Ph deutlich sinken, gilt dies für die MP2-Ergebnisse nicht. Hier sind die Werte für R = H und R = Me nahezu identisch (H: 134 kJ/mol, Me: 133 kJ/mol) und steigen mit R = Ph auf 151 kJ/mol an. Dies lässt sich leicht erklären, wenn man die schlechte Berechnung der Blei-Blei-Bindungslängen durch B3LYP betrachtet. Die Bindungen werden mit R = Ph deutlich zu lang eingeschätzt und damit erklären sich die geringen BDE. Die Bindungsdissoziationsenergie für R = H der CCSD(T)/I-Rechnung beträgt 122 kJ/mol und stimmt gut mit dem Ergebnis der MP2-Rechnungen überein. Die CCSD(T)/III-Rechnungen weisen BDE von 185 kJ/mol auf. Dieser sehr hohe Wert lässt sich mit dem geringen Blei-Blei-Abstand erklären, die zu festeren Bindungen und damit zu höheren BDE führen. Vergleicht man die BDE der

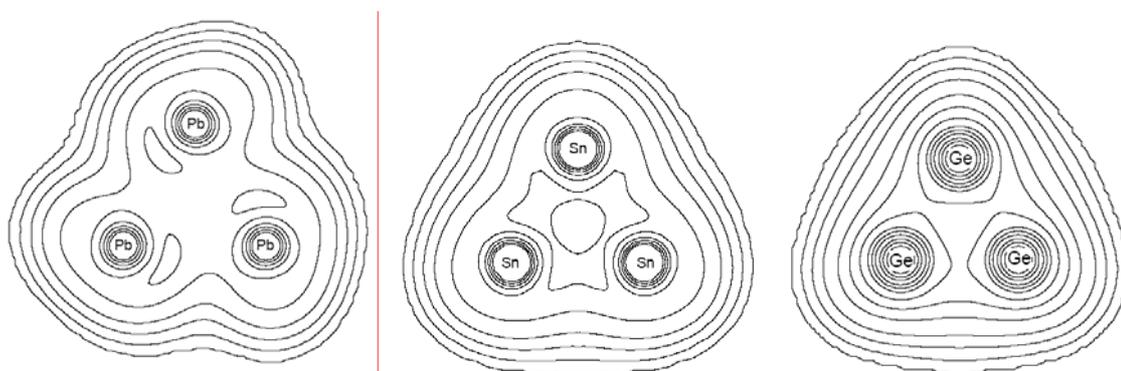
analogen wasserstoffsubstituierten Dreiringe der Gruppe 14 aus MP2-Rechnungen (Basissatz für H, C, Si und Ge 6-31G(d), Valenzbasissatz/ECP für Zinn aus SDD) erkennt man, wie schwach die Bindungen im Cyclotriplumban sind (Tabelle 20), da sie die mit Abstand geringsten BDE aufweisen.

**Tabelle 20:** Bindungsdissoziationsenergien der Reaktion  $E_3H_6 \rightarrow EH_2$  mit  $E = C, Si, Ge, Sn, Pb$  in kJ/mol (MP2/I-Rechnungen).

Bindungsdissoziationsenergie	
$C_3H_6^{a,b}$	1152
$Si_3H_6^b$	583
$Ge_3H_6^b$	556
$Sn_3H_6$	450
$Pb_3H_6$	134

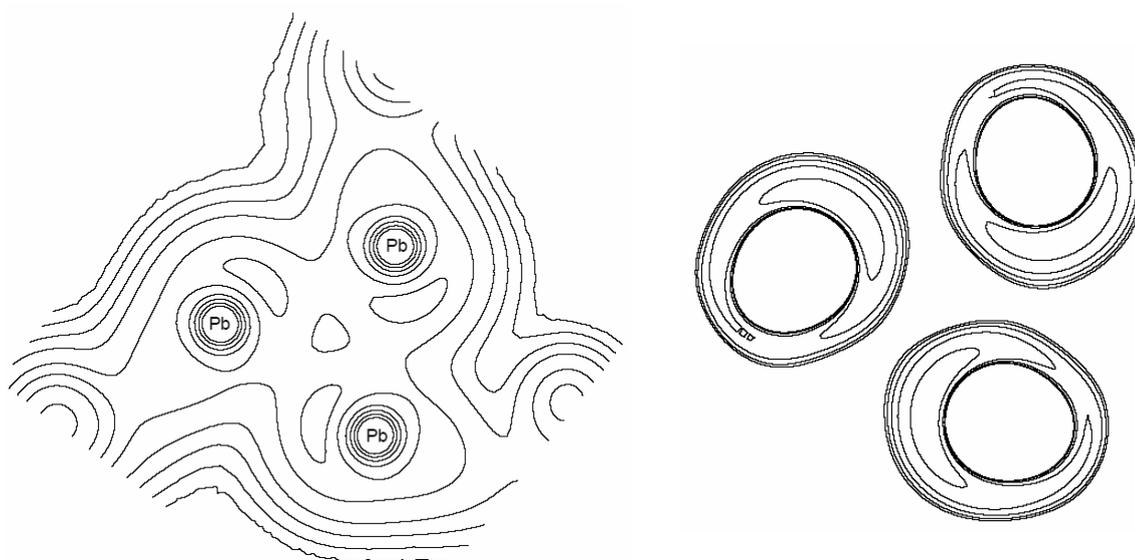
<sup>a</sup>  $CH_2$  wurde als Triplett berechnet; <sup>b</sup> für das Zentralatom wurde 6-31G(d) als Basissatz eingesetzt.

Eine Populationsanalyse mit der Atoms-in-Molecules-Methode zeigt bei den Cyclotriplumbanen für alle untersuchten Substituenten R bindungskritische Punkte zwischen den Bleiatomen. Allerdings weist die Verteilung der Elektronendichte  $\rho$  der Cyclotriplumbane charakteristische Unterschiede zu den Verteilungen bei den analogen Cyclotristannanen und Cyclotrigermanen auf. Während beim Cyclotristannan ( $Sn_3H_6$ ) die Elektronendichte zwischen den Zinnatomen gleichmäßig verteilt ist, konzentriert sich beim Cyclotriplumban ( $Pb_3H_6$ ) die Elektronendichte auf die Region, die das ehemalige freie Elektronenpaar der einzelnen Plumblyeneinheiten eingenommen hätte (Abbildung 29). Der Konturplot des Cyclotrigermans zeigt ebenfalls eine symmetrische Verteilung der Elektronendichte zwischen den Germaniumatomen.



**Abbildung 29:** Konturplot der Elektronendichte  $\rho$  aus AIM-Analysen von MP2/I-Wellenfunktionen von  $Pb_3H_6$  (links),  $Sn_3H_6$  (Mitte) und  $Ge_3H_6$  (rechts).

Leider gibt auch die AIM-Analyse keine Hinweise darauf, warum es zu unterschiedlichen Hybridisierungen der s- und p-Orbitale bei  $\text{Pb}_3\text{H}_6$  und  $\text{Pb}_3\text{Ph}_6$  kommt. Auch beim  $\text{Pb}_3\text{Ph}_6$  kommt es zu einer Konzentration der Elektronendichte in den Bereichen des ehemaligen freien Elektronenpaares der Plumblyleneinheiten. Zusätzlich gibt es im Zentrum des Rings eine Stelle mit niedriger Elektronendichte  $\rho$ , die mit den längeren Blei-Blei-Bindungen erklärt werden kann.



**Abbildung 30:** Konturplot der Elektronendichte  $\rho$  (links) und von  $\nabla^2\rho$  (Laplacian der Elektronendichte  $\rho$ , angezeigt werden so Bereiche ansteigender Elektronendichte) (rechts) von  $\text{Pb}_3\text{Ph}_6$ . Konzentrationen der Elektronendichte liegen im direkten Umfeld der Bleiatome.

#### 2.4.4 Fazit

Um die Struktur und die Bindungssituation in  $\text{Pb}_3\text{R}_6$  reproduzieren zu können, bedarf es eines angemessenen hohen theoretischen Levels und einer verlässlichen Basissatz/ECP-Kombination. Die Substitution hat einen ausgeprägten Einfluss auf die Struktur, und erst die MP2-Rechnungen zeigen gute Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen. Außerdem zeigte sich, dass Phenylgruppen keine ausreichenden Modelle sind, um die Abknickwinkel in **18** wiederzugeben: Nur die sterisch sehr anspruchsvolle Trimethylphenylgruppe gibt den korrekten Abknickwinkel wieder. Der Abknickwinkel selber ergibt sich aus der Art der Blei-Blei-Bindung: die Bindung bildet sich durch schwache Wechselwirkungen von freien Elektronenpaaren in Plumblylenen mit leeren p-Orbitalen von benachbarten Bleiatomen. Um eine maximale Überlappung zu erreichen, müssen sich die Plumblyleneinheiten etwas aus ihrer „idealen“ Position herausdrehen. Der Abknickwinkel kann hier nicht, wie in den Doppelbindungssystemen, mit der Singulett-Triplett-Lücke korreliert werden.

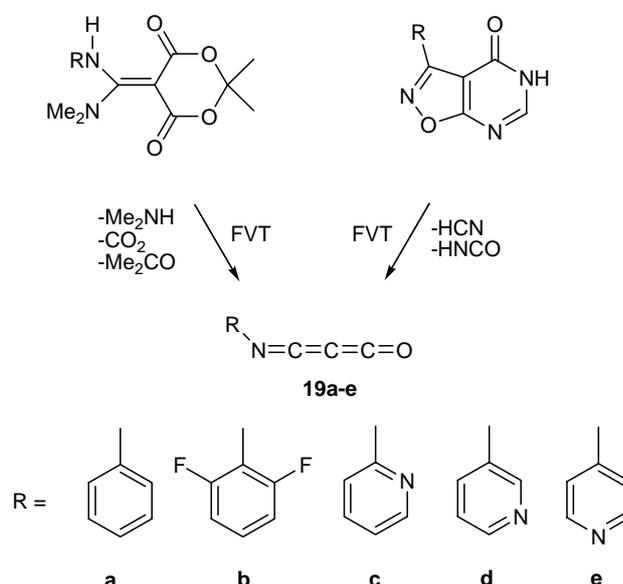
Eine wichtige Beobachtung ist die Hybridisierung der ehemaligen freien Elektronenpaare im Cyclotriplumban  $Pb_3R_6$ . Abhängig vom Substituenten werden Hybridorbitale gefunden, die lediglich zu 40% aus dem s-Orbital gebildet werden. Sowohl Wasserstoff- als auch Methylgruppen zeigen diesen Effekt, der im Gegensatz zum „inert-pair-Effekt“ steht, während Phenylgruppen den erwarteten hohen s-Anteil im besetzten bindungsbildenden Orbital zeigen.

### 3. Untersuchungen an reaktiven organischen Systemen

In diesem Kapitel sollen Iminopropadienone, eine relativ neue Klasse von Heterokumulenen, untersucht werden. Die Iminopropadienone sind ohne sterisch abschirmende Substituenten in Gegenwart von Nukleophilen sehr reaktive organische Systeme und aufgrund der stark kumulierten Doppelbindungen eine große Herausforderung für computerchemische Untersuchungen.

#### 3.1 Aminierung von Iminopropadienonen

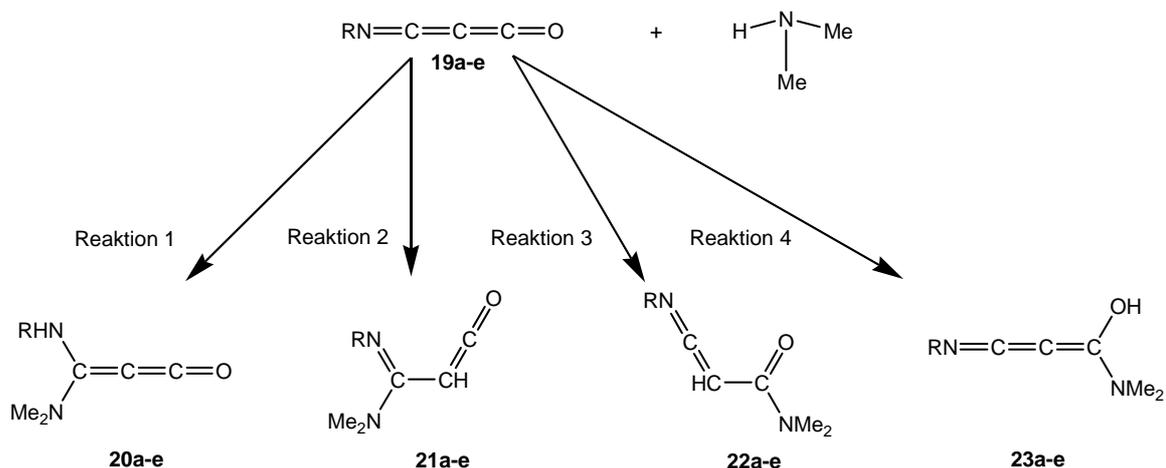
Iminopropadienone  $R-N=C=C=C=O$  werden meist durch Vakuumblitzthermolyse (Flash Vacuum Thermolysis, FVT)<sup>[186]</sup> aus Derivaten der Meldrumsäure oder aus Isoxazolpyrimidinonen hergestellt (Abbildung 31).<sup>[84,85,86,87,88,89,93]</sup>



**Abbildung 31:** Darstellung der Iminopropadienone **19a-e** durch FVT.

Die ersten Verbindungen dieser Art ( $R = \text{Me}, \text{Ph}$ ) konnten bei Temperaturen von 180 K isoliert werden.<sup>[84]</sup> Mit  $R = 2,6\text{-Difluorophenyl}$  oder  $2,6\text{-Diethylphenyl}$  gelang die Isolierung bei 170 bis 220 K.<sup>[187]</sup> Durch Einführung sterisch noch anspruchsvollerer Gruppen wurde die Isolierung auch bei höheren Temperaturen möglich, und es konnten so auch Strukturen bei Raumtemperatur isoliert werden ( $R = \text{Neopentyl}, \text{Mesityl}$  und  $o\text{-tert-Butylphenyl}$ ).<sup>[93]</sup> Ohne große Gruppen  $R$  haben Iminopropadienone den Charakter von reaktiven Intermediaten.<sup>[88]</sup> Nukleophile, wie Dimethylamin, addieren an Iminopropadienone entweder erst an die  $C=O$ -Gruppe oder an die  $C=N$ -Gruppe.<sup>[84,85,88,89,93,187]</sup> Es existieren einige wenige theoretische Untersuchungen zu den Iminopropadienonen, in denen die Strukturen mit verschiedenen Methoden (MP2/6-31G(d), B3LYP/6-31G(d,p)) optimiert und auch theoretische IR-Spektren berechnet wurden.<sup>[87,90,91]</sup> Eine erste Untersuchung des Reaktionsmechanismus der

Addition von Dimethylamin an *N*-Phenyliminopropadienon mit der HF-Methode und der DFT-Methode B3LYP (beide mit 6-31G(d)) erfolgte in der Diplomarbeit von Berssen.<sup>[92]</sup> Es gibt formal vier mögliche Reaktionspfade, jeweils zwei Additionen an die Iminfunktion und die Ketenfunktion, die sich jeweils darin unterscheiden, wo der Wasserstoff addiert (Abbildung 32). Die Rechnungen zeigen, dass **22a** das thermodynamisch stabilste Produkt ist.



**Abbildung 32:** Addition von Dimethylamin an Iminopropadienone.

Experimentell wurde die Reaktion untersucht, indem langsam die Temperatur eines auf einem Kühlfinger bei 50 K abgeschiedenen Reaktionsgemisches von Iminopropadienonen mit Dimethylamin erhöht wurde und fortlaufend IR-Spektren gemessen wurden. Bei 50 K sollten gar keine oder nur sehr langsame Reaktionen stattfinden. Aufgrund des Versuchsaufbaus kann es jedoch zu einer vorgelagerten Gasphasenreaktion kommen. Bereits bei der Herstellung der entsprechenden Kumulene **19** wird auch Dimethylamin in einem hohen Überschuss zugeleitet, damit **19** und Dimethylamin gleichzeitig am Kühlfinger ausgefroren werden können.<sup>[188]</sup>

Die einzelnen IR-Signale konnten mit Hilfe von DFT-Rechnungen einzelnen Strukturen zugeordnet werden, und man erhält so Informationen über Produkte und Intermediate, die während der Reaktion gebildet werden. Zu Beginn der Untersuchung konnte im IR-Spektrum für fast alle Reaktionen (Ausnahme  $\text{R} = \text{a}$ ) die Bildung von Produkt **21** beobachtet werden (Tabelle 21). Für  $\text{R} = \text{b}, \text{d}$  wurden auch bei den Starttemperaturen schon Spuren von **22** nachgewiesen.

**Tabelle 21:** Bei der Untersuchung des Reaktionsgemisches von **19** mit Dimethylamin beobachtete Strukturen im IR-Spektrum (in Klammern stehende Strukturen zeigten nur schwache IR-Signale).<sup>[188]</sup>

	R = a	R = b	R = c	R = d	R = e
Beginn der Untersuchungen	--	<b>21d (22d)</b>	<b>21c</b>	<b>21d (22d)</b>	<b>21e</b>
Intermediat beobachtet	nein	ja	nein	ja	ja
Produkt	<b>22a</b>	<b>22b (21b)</b>	<b>21c (22c)</b>	<b>22d (21d)</b>	<b>21e und 22e</b>

Mit Erhöhung der Reaktionstemperatur zeigt sich eine Änderung im IR-Spektrum des Reaktionsgemisches. Mit ausreichend hoher Temperatur bildet sich für R = Phenyl **22a** als Produkt, es gibt keinerlei Hinweise für ein Intermediat oder Produkt **21a** im IR-Spektrum des Reaktionsgemisches. Für R = **b, d** ist mit Erhöhung der Temperatur fast nur noch Produkt **22** zu sehen, **21** ist nur noch in Spuren vorhanden, für R = **c** und **e** ist weiterhin **21** das vorherrschende Produkt, allerdings zeigen sich auch IR-Banden für Produkt **22**.<sup>[188]</sup> Intermediate lassen sich nur für mit den Substituenten **b, d** und **e** beobachten.

### 3.1.1 Rechenmethoden/Basisätze

Strukturoptimierungen wurden mit der HF-Methode, der DFT-Methode B3LYP und der MP2-Methode durchgeführt. HF- und B3LYP-Energien wurden mit skalierten Nullpunktsenergien korrigiert (HF: 0.9135;<sup>[113]</sup> B3LYP: 0.9806<sup>[113]</sup>). Zusätzlich kam für die Reaktion von Dimethylamin an *N*-Phenylpropadienon die Methode G2(SVP, MP2)<sup>[189]</sup> zum Einsatz. Die Rechnungen erfolgten mit dem Pople'schen Basissatz 6-31G(d)<sup>[42,108,109]</sup> und 6-311+G(3df,2p)<sup>[43,110,112]</sup> und wurden mit der Software Gaussian 98 durchgeführt. Die Solvens-Rechnungen wurden mit Gaussian 03 über die PCM-Methode (Polarizable Continuum Model)<sup>[190,191,192]</sup> mit dem Lösungsmittel Acetonitril ( $\epsilon = 36.64$ ) durchgeführt. Auch hier wurden die B3LYP-Energien mit skalierten Nullpunktsenergien korrigiert.

### 3.1.2 Addition von Dimethylamin an Iminopropadienone in der Gasphase

Basierend auf den Ergebnissen von Berssen wurde ein Schema erstellt, in dem alle Intermediate und Zwischenstufen, die es bei der Addition von Dimethylamin an *N*-Phenyliminopropadienon geben sollte, erfasst sind (Abbildung 33). Wie schon aus den vorherigen Arbeiten bekannt, finden sich für die Rechnungen auf höherem theoretischem Niveau nur für die Reaktionen 1 und 2 ein zweistufiger Mechanismus in der Gasphase (Tabelle 22). Nur die HF-Methode findet die Übergangszustände **TSa-3a** und **TSb-4a** sowie die Intermediate **Int-3a** und **Int-4a**.

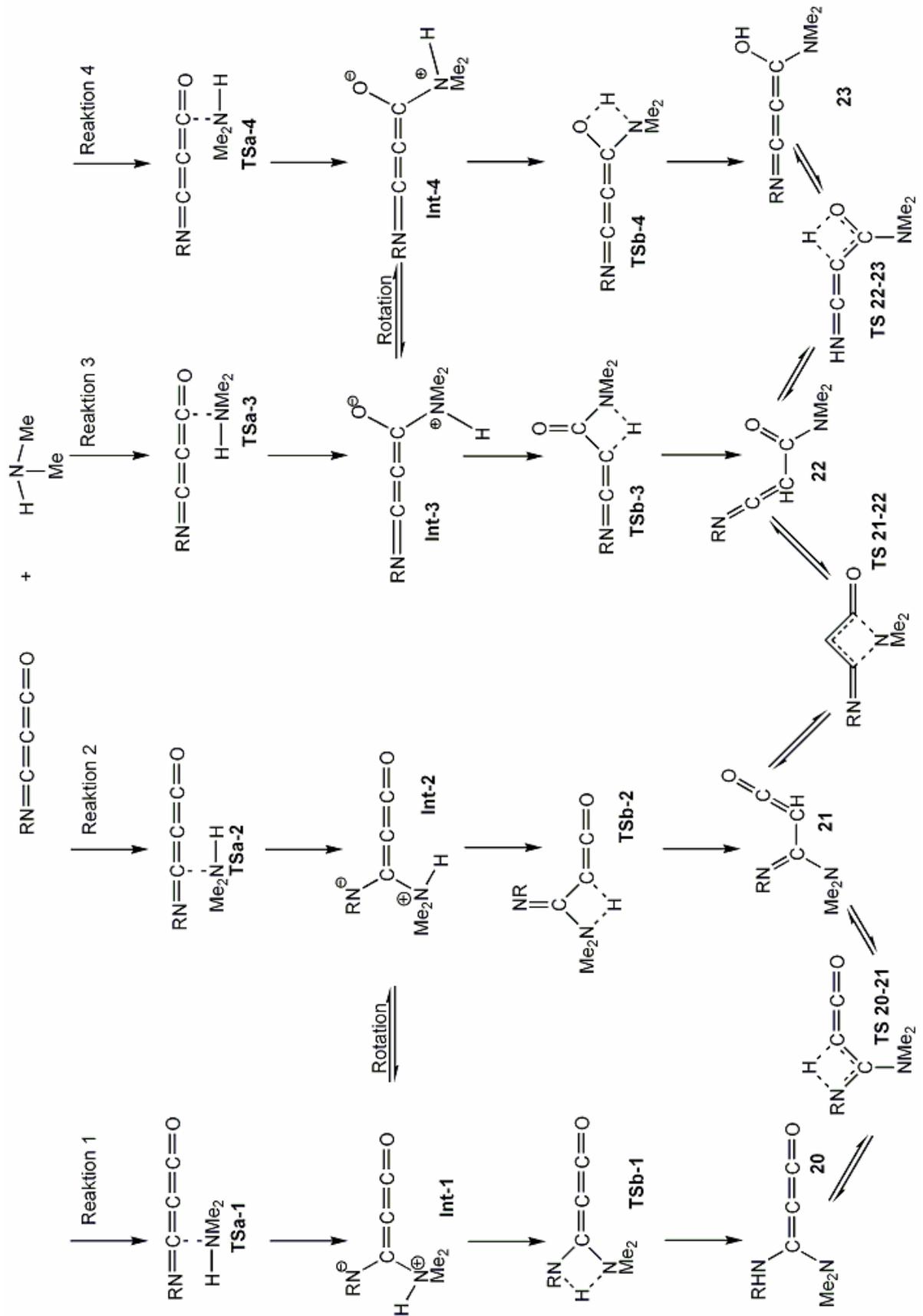


Abbildung 33: Schema des Reaktionsmechanismus der Addition von Dimethylamin an Iminopropadienone.

Ein Vergleich der Methoden zeigt, dass die MP2-Rechnungen den G2(MP2, SVP)-Rechnungen sehr ähnliche Werte liefern, was aber nicht weiter verwundert, da diese Methode stark auf den MP2-Werten basiert. Sowohl die HF- als auch die B3LYP-Energien liegen deutlich höher als die G2(MP2, SVP)-Energien. Im Fall von **TSb-1a** und **TSb-2b** ist dieser Unterschied besonders hervorstechend, da hier mit G2(MP2, SVP) und MP2 Werte erreicht werden, die gerade mal halb so hoch sind, wie die B3LYP-Energien.

**Tabelle 22:** Relative Energien der Intermediate, Übergangszustände und Produkte bei der Addition von Dimethylamin an Ph-N=C=C=C=O in kJ/mol (HF/6-31G(d)- und B3LYP/6-31G(d)-Energien jeweils mit skalierten Nullpunktsenergien korrigiert, --: nicht gefunden).

Struktur	HF/6-31G(d)	B3LYP/6-31G(d) <sup>[a]</sup>	MP2/6-31G(d)	G2(MP2, SVP)
Ph-N=C=C=C=O				
+	0.0	0.0	0.0	0.0
HNMe <sub>2</sub>				
<b>TSa-1a</b>	76.2	33.0	13.1	17.3
<b>Int-1a</b>	48.4	26.0	-24.9	-18.2
<b>TSb-1a</b>	147.7	89.2	49.1	43.7
<b>20a</b>	-51.3	-56.5	-89.6	-96.5
<b>TSa-2a</b>	77.1	34.1	13.0	18.8
<b>Int-2a</b>	52.2	28.6	-18.9	-14.0
<b>TSb-2a</b>	137.1	95.5	59.6	48.0
<b>21a</b>	-107.8	-93.3	-118.9	-122.1
<b>TSa-3a</b>	71.2	--	--	--
<b>Int-3a</b>	70.5	--	--	--
<b>TSb-3a</b>	163.7	117.9	103.5	89.5
<b>22a</b>	-152.8	-118.9	-141.2	-142.7
<b>TSa-4a</b>	75.2	--	--	--
<b>Int-4a</b>	75.3	--	--	--
<b>TSb-4a</b>	199.8	142.5	127.7	102.6
<b>23a</b>	-1.2	-8.0	-16.5	-33.7
<b>TS 20-21a</b>	129.9	87.8	61.2	44.0
<b>TS 21-22a</b>	-16.2	-32.7	-69.1	-68.7

<sup>a</sup> Ergebnisse aus der Diplomarbeit von Berssen (außer **TS20-21a** und **TS 21-22a**)<sup>[92]</sup>

Auch die Energieberechnungen auf hohem theoretischem Niveau bringen keine neuen Erkenntnisse für den Reaktionsmechanismus. Die thermodynamische Reihenfolge der Produkte mit G2(MP2, SVP) bleibt bestehen, **22** liegt energetisch 143 kJ/mol niedriger

als die Edukte und ist damit das stabilste Produkt, **21** ist das zweitstabilste (122 kJ/mol). Für alle Reaktionen ist die Wasserstoffübertragung (**TSb**) der Schritt mit der höchsten Aktivierungsenergie. Die höchste Aktivierung wird mit 103 kJ/mol für **TSb-4a** benötigt, so dass Reaktion 4 die energetisch ungünstigste ist, da auch das Produkt das thermodynamisch instabilste der vier Reaktionen ist. Die zweithöchste Barriere gibt es bei der Reaktion 3 (**TSb-3a**: 90 kJ/mol), die zum thermodynamisch stabilsten Produkt führt.

Sucht man den Weg des geringsten Widerstands in den G2(MP2, SVP)-Rechnungen (also den Weg der geringsten Energiebarrieren) müsste sich zunächst Produkt **20** bilden, da hier die geringsten Barrieren überwunden werden müssen. **20** müsste dann über eine Imin-Enamin-Umlagerung (**TS 20-21**) **21** bilden. Durch einen 1,3-Shift der Dimethylgruppe (**TS 21-22**) könnte dann das stabilste Produkt **22** gebildet werden. Experimentell spricht jedoch alles für einen anderen Reaktionsmechanismus, da nur **22a** während bzw. nach der Reaktion beobachtet werden konnten. Additionen an andere Kumulene zeigen zwar als Produkt auch Struktur **21**, **20** wird jedoch in keiner der untersuchten Additionsreaktionen gefunden. Ein weiteres Problem ist die Tatsache, dass **Int-3a** bei den hier durchgeführten Rechnungen nicht als Minimum auf der Potentialenergiefläche gefunden wird. Die geringe Übereinstimmung mit dem Experiment zeigt hier schon, dass die Gasphasenrechnungen zur Lösung dieses Problems nicht geeignet sind. Was man jedoch anhand dieser Rechnungen und den experimentellen Ergebnissen sagen kann ist, dass die Reaktionswege 1 und 4 für die Additionen unwahrscheinlich sind, da die daraus entstehenden Produkte experimentell nicht nachgewiesen werden konnten und weil sie nach den Rechnungen auch thermodynamisch nicht bevorzugt sein sollten. Im Folgenden werden nur Vergleiche von Reaktion 2 und 3 durchgeführt.

Es ist bekannt, dass 2,6-Difluorphenyl substituierte Iminopropadienone keine ausgeprägten Präferenzen für die Keten- oder Iminfunktion haben.<sup>[187]</sup> Auch für die Additionsreaktion an **19b** sollte der Reaktionsmechanismus mit Rechnungen in der Gasphase genauer untersucht werden. Da gezeigt werden konnte, dass MP2/6-31G(d)-Rechnungen verlässliche und vor allem mit G2(MP2, SVP) vergleichbare Energien für diese Moleküle liefern, wurde hier auf die aufwändigeren G2-Rechnungen verzichtet.

Tabelle 23 kann man entnehmen, dass die Ergebnisse sehr den Ergebnissen der Addition von Dimethylamin an *N*-Phenyliminopropadienon ähneln. Für Intermediate und Übergangszustände gelten die gleichen Trends wie bei der Additionsreaktion an **19a**; der einzige Unterschied liegt in der Tatsache, dass das Intermediat **Int-3b** gefunden werden konnte. Bei den relativen Energien der Produkte fällt ein wesentlicher Unterschied auf:

Während **22a** thermodynamisch deutlich das stabilste Produkt war, liegen **22b** und **21b** energetisch sehr nah beieinander und **21b** ist mit -136 kJ/mol das stabilste Produkt. Vergleicht man diese Ergebnisse mit den experimentellen Daten, fallen auch hier Unterschiede auf. Bei der Reaktion an **19b** sollten nach diesen Rechnungen sowohl Produkt **21b** als auch **22b** gebildet werden, da sie energetisch nur geringfügig auseinanderliegen. Experimentell findet man bei der Addition von Dimethylamin aber nur geringe Mengen **21b**, es wird hauptsächlich **22b** gebildet.<sup>[187]</sup>

**Tabelle 23:** Relative Energien der Intermediate, Übergangszustände und Produkte bei der Addition von Dimethylamin an  $C_6H_4F_2-N=C=C=C=O$  in kJ/mol aus MP2/6-31G(d)-Rechnungen.

Struktur	MP2/6-31G(d)
$C_6H_3F_2-N=C=C=C=O$	
+	0.0
$HNMe_2$	
<b>TSa-2b</b>	12.6
<b>Int-2b</b>	-34.0
<b>TSb-2b</b>	76.9
<b>21b</b>	-136.0
<b>TSa-3b</b>	(11.7) <sup>[a]</sup>
<b>Int-3b</b>	-15.1
<b>TSb-3b</b>	101.5
<b>22b</b>	-133.7
<b>TS 21-22b</b>	-77.4

<sup>[a]</sup> Übergangszustand konnte nur mit einem festen C-N-Abstand von 1.95 Å gefunden werden

Die Präferenz für **22b** ist mit der Thermodynamik der MP2/6-31G(d)-Rechnungen nicht nachzuvollziehen. Auch hier zeigen die Gasphasenrechnungen also große Diskrepanzen im Vergleich zum Experiment; sie scheinen also für dieses Problem nicht geeignet zu sein.

### 3.1.3 Addition von Dimethylamin an Iminopropadienone im Lösungsmittelfeld

Ein Bestandteil des Reaktionsmechanismus bei der Addition ist das Zwitterion (**Int**), das für einige Reaktionen in Gasphase nicht als lokales Minimum auf der Potentialenergiehyperfläche zu bestimmen war. Außerdem zeigten die Gasphasenrechnungen auch nur geringe Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen. Eine theoretische Untersuchung im Lösungsmittelfeld (Acetonitril ( $\epsilon = 36.64$ )) sollte

bessere Ergebnisse liefern, vor allem weil die Intermediate dadurch deutlich stabilisiert werden sollten. Da in den vorhergegangenen Untersuchungen die DFT-Rechnungen schon die gleichen Trends zeigten wie die MP2-Rechnungen, werden die Rechnungen im Lösungsmittelfeld nur mit der DFT-Methode B3LYP untersucht, um den Rechenaufwand für diese Untersuchungen deutlich zu verringern.

Tabelle 24 zeigt die Ergebnisse dieser Untersuchungen für die Addition von Dimethylamin an **19**. Sofort fällt auf, dass nun auch **TSa-3a** und **Int-3a** als Minimum auf der Potentialenergiehyperfläche gefunden werden können, während **TSa-3b** weiterhin nicht gefunden wird. Berechnet man einen zu **TSa-3b** analogen Übergangszustand mit einem festen Abstand von 2.15 Å (dieser Wert wurde gewählt, da er so einem Abstand entspricht, der auch bei anderen **TSa-3**-Strukturen beobachtet wurde) zwischen C und N, erhält man eine Energiebarriere von 16 kJ/mol relativ zu den Edukten. Dieser Wert liegt im Erwartungsbereich für diesen Übergangszustand. Für alle Reaktionen ist die Bildung von **Int-3** die kinetisch bevorzugte. In den meisten Fällen ist die Bildung von **Int-3** sogar deutlich günstiger, lediglich für R = **d** liegen **TSa-2** und **TSa-3** energetisch nah beieinander, trotzdem ist **TSa-3d** noch bevorzugt gegenüber **TSa-2d**.

**Tabelle 24:** Relative Energien der Intermediate, Übergangszustände und Produkte der Reaktionen 2 und 3 bei der Addition von Dimethylamin an **19a** und **19b** in kJ/mol aus B3LYP/6-31G(d)-Rechnungen im Lösungsmittelfeld (PCM, Lösungsmittel ist Acetonitril).

Struktur	R = a	R = b	R = c	R = d	R = e
<b>19</b>					
+	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
HNMe <sub>2</sub>					
<b>TSa-2</b>	33.2	30.5	30.7	27.9	27.1
<b>Int-2</b>	8.8	-1.9	3.2	-0.4	-3.5
<b>TSb-2</b>	96.5	89.0	80.4	90.3	86.9
<b>21</b>	-68.7	-83.2	-81.6	-79.2	-86.2
<b>TSa-3</b>	19.5	(16) <sup>[a]</sup>	15.1	14.3	11.3
<b>Int-3</b>	11.2	6.0	1.8	9.9	-1.5
<b>TSb-3</b>	111.9	108.4	111.1	108.8	107.7
<b>22</b>	-117.3	-118.4	-118.4	-118.0	-116.6
$\Delta$ <b>TSb</b>	15.4	19.4	30.7	18.5	20.8
$\Delta$ Produkt	48.6	35.2	36.8	38.8	30.4

<sup>[a]</sup> Übergangszustand konnte nur mit einem festen C-N-Abstand von 2.15 Å gefunden werden

Anders sieht es aus, wenn man die Wasserstoffübertragung (**TSb**) betrachtet, die auch den Schritt mit der höchsten Barriere darstellt. Hier ist immer die Reaktion 2 die kinetisch

bevorzugte Reaktion. Thermodynamisch gesehen wird jedoch in allen Fällen das günstigste Produkt durch Reaktion 3 gebildet. Der Abstand zwischen **21** und **22** schwankt zwischen fast 50 kJ/mol (**22a-21a**) und 30 kJ/mol (**22e-21e**). Des Weiteren kann man der Tabelle entnehmen, dass die meisten Intermediate in einer endothermen Reaktion gebildet werden. Nur **Int-2b**, **Int-2d**, **Int-2e** und **Int-3e** zeigen einen geringen Energiegewinn im Vergleich zu den Edukten. Ein Vergleich mit dem Experiment zeigt, dass sich nur für genau diese Substituenten Intermediate im Reaktionsgemisch beobachten lassen. Eine genaue Zuordnung, um welches Intermediat es sich handelt, ist jedoch nicht möglich, da sich auch in den Rechnungen die Haupt-IR-Banden von **Int-2** und **Int-3** nur minimal unterscheiden.

Auch die anderen experimentellen Beobachtungen in Tabelle 21 lassen sich mit den hier gefundenen theoretischen Daten erklären. Die bei der vorgelagerten Gasphasenreaktion gebildeten Produkte sollten in einer kinetisch kontrollierten Reaktion entstanden sein. Zwar reagieren die Edukte bei relativ hohen Temperaturen, allerdings wird die Reaktion durch die schnelle Abkühlung gequenchet, so dass nur hauptsächlich kinetisch kontrollierte Reaktionsprodukte zu finden sein sollten. Für alle untersuchten Reaktionen ist der Reaktionsweg 2 die kinetische bevorzugte Variante, im Experiment zeigt sich dann auch für fast alle Substituenten R, dass **21** gebildet wird und dass so die Addition an die Iminfunktion die kinetisch bevorzugte ist. Eine Ausnahme bildet das phenylsubstituierte Kumulen **19a**, für das keine vorgelagerte Gasphasenreaktion beobachtet wird. Die Energiedifferenz zwischen den Produkten **21a** und **22a** ( $\Delta$ Produkt) ist mit 49 kJ/mol die höchste der hier untersuchten Produkte. Hier ist zu erwarten, dass deshalb **21a** nicht beobachtet werden kann. Gleichzeitig ist die Differenz zwischen den Aktivierungsenergien der Wasserstoffübertragungen mit 15 kJ/mol die geringste, und dies sollte auch ein Grund sein, warum **21a** nicht gebildet wird.

Für alle anderen Substituenten sollte zunächst die kinetisch günstigere Reaktion erfolgen, und somit **21** gebildet werden. Mit steigender Temperatur sollte dann **22** ebenfalls gebildet werden, und je nach Differenz zwischen den Übergangszuständen **TSb-2** und **TSb-3** und der Differenz zwischen den Produkten **21** und **22** wird dann entweder **21** oder **22** verstärkt im Reaktionsgemisch vorhanden sein. Die Werte von  $\Delta$ **TSb** für R = **d** mit 19 kJ/mol und  $\Delta$ Produkt mit 39 kJ/mol sprechen dafür, dass hier hauptsächlich **22d** gebildet werden sollte und **21d** nur in geringeren Mengen vorhanden ist. Bei R = **c** spricht der hohe  $\Delta$ **TSb**-Wert, der mit 31 kJ/mol der höchste der hier untersuchten Verbindungen ist und die mit 80 kJ/mol geringste Barriere für die Wasserstoffübertragung (Reaktion 2) aller hier untersuchten Reaktion dafür, dass weiterhin hauptsächlich **21b** gebildet wird. Die Werte für R = **b** und **e** liegen zwischen den vorherigen Ergebnissen, bei **b** ist aufgrund des höheren  $\Delta$ Produkt-Werts zu

erwarten, das hauptsächlich **22b** gebildet wird, während bei R = 4-Pyridyl eher **21e** erwartet werden kann.

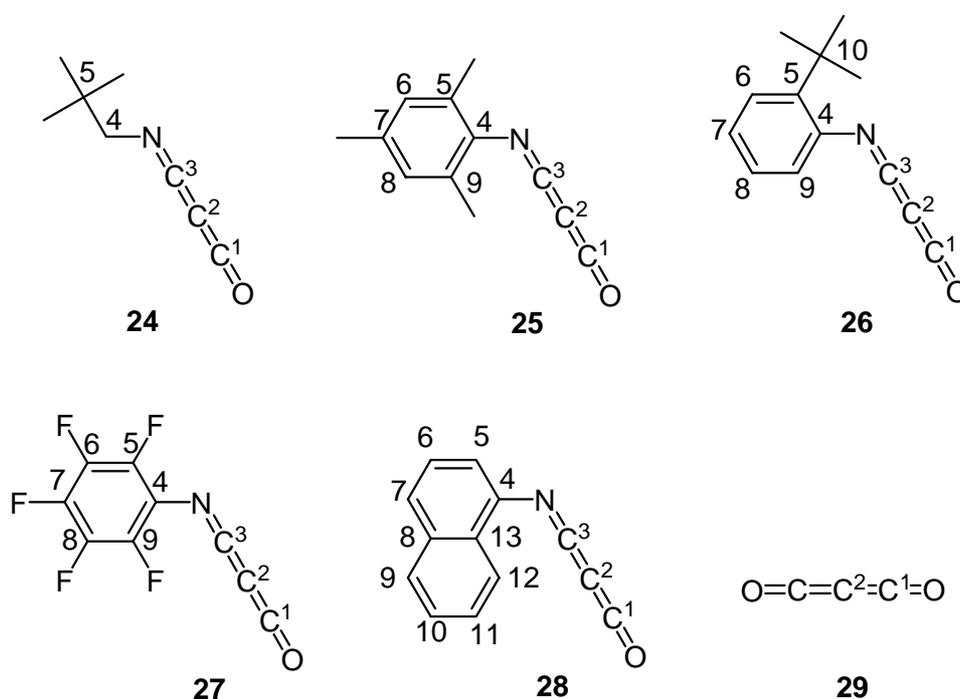
Übereinstimmend mit dem Experiment zeigen die Rechnungen, dass die Addition an die Iminfunktion die kinetisch bevorzugte Reaktion ist. Für die meisten Substituenten R ist die Addition jedoch thermodynamisch gesteuert, nur wenn  $\Delta TSb$  groß genug und die thermodynamische Bevorzugung von **22** gegenüber **21** nicht so ausgeprägt ist, erhält man das Produkt **21**. Man sieht also, dass die Rechnungen im Lösungsmittelfeld gut mit den experimentellen Ergebnissen übereinstimmen.

#### 3.1.4 Fazit

Die Untersuchungen zeigen, dass die Berechnungen in der Gasphase nur wenig geeignet sind, um die komplexe Additionsreaktion an Kumulene zu untersuchen. Auch die fehlenden Intermediate in den Gasphasenrechnungen sprechen dafür, dass andere Untersuchungsmethoden gewählt werden müssen. Mit Berechnungen in einem Lösungsmittelfeld (Acetonitril,  $\epsilon = 36.64$ ) war es möglich, alle Intermediate als Minima auf der Potentialenergiehyperfläche zu finden. Zusätzlich konnten auch fast alle Übergangszustände **TSa** gefunden werden (Ausnahme **TSa-3b**). Die Berechnungen zeigen in guter Übereinstimmung mit dem Experiment, dass Reaktion 2 die kinetisch bevorzugte Reaktion ist. Die Wasserstoffübertragung **TSb** ist hier der ausschlaggebende Schritt der Reaktion, da für ihn die höchste Energiebarriere überwunden werden muss. **TSb-2** ist in allen untersuchten Fällen geringer als **TSb-3**. Reaktion 2 ist zwar die kinetisch bevorzugte Reaktion, allerdings bildet sich über Reaktion 3 das thermodynamisch deutlich bevorzugtere Produkt **22**. Welches Produkt letztendlich gebildet wird, entscheidet sich zum einen über den Grad der Bevorzugung des Produktes und zum anderen über den Unterschied in der Energiebarriere bei der Wasserstoffübertragung. Hohe  $\Delta TSb$  und geringe energetische Unterschiede bei den Produkten führen so zu **21**, während geringe  $\Delta TSb$  und hohe Unterschiede in den Produkten zu **22** führen.

### 3.2 Theoretische $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von Iminopropadienonen

Wie bereits in Kapitel 3.1 beschrieben, sind die Iminopropadienone  $\text{R}-\text{N}=\text{C}=\text{C}=\text{O}$  eine relativ neue Klasse von Verbindungen. Iminopropadienone, die einfache Alkylsubstituenten aufweisen, sind nur bei sehr tiefen Temperaturen stabil genug, um spektroskopisch untersucht zu werden. Mit sterisch anspruchsvolleren Substituenten werden die Iminopropadienone stabiler und können auch bei Raumtemperatur isoliert und spektroskopisch untersucht werden. So konnten bereits  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren für  $\text{R} =$  Neopentyl **24**, Mesityl **25** und *o*-*tert*-Butylphenyl **26** aufgenommen werden.<sup>[93]</sup> Weiterhin konnten  $^{13}\text{C}$ -NMR(DEPT)-Spektren für  $\text{R} =$  Pentafluorphenyl **27** und  $\alpha$ -Naphthyl- **28** aufgenommen werden.<sup>[193]</sup>



**Abbildung 34:** Untersuchte Iminopropadienone und  $\text{C}_3\text{O}_2$ .

Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von **24** – **26** zeigen charakteristische Kohlenstoffresonanzen bei -4 bis -11 ppm (zentraler Kumulenkohlenstoff,  $\text{C}^2$ ), bei 108 - 112 ppm ( $\text{C}=\text{N}$ ,  $\text{C}^3$ ) und bei 130 – 133 ppm ( $\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{C}^1$ ). Die Iminopropadienone sind formal Monoimine von Kohlenstoffsuboxid ( $\text{C}_3\text{O}_2$ ), daher wurden auch Vergleiche mit den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren dieser Verbindung durchgeführt. Es gibt zwei Angaben in der Literatur zu  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren, einmal mit Signalen bei -14.6 und 129.8 ppm<sup>[194]</sup> und einmal bei -14.6 und 127.7 ppm,<sup>[195,196]</sup> wobei letzteres für einen Feststoff gilt. Hier werden nur Vergleiche mit dem ersten Datensatz angestellt.

### 3.2.1 Rechenmethoden und Basissätze

In dieser Arbeit kamen die HF-Methode, die DFT-Methode B3LYP und die störungstheoretische Methode nach Möller-Plesset (MP2) zur Anwendung. Alle Rechnungen wurden mit Gaussian 98 durchgeführt. Als Basissätze wurden 6-31G(d)<sup>[42,108,109]</sup> und 6-311+G(d,p)<sup>[43,110,112]</sup> benutzt. Alle Strukturen **24** - **29** wurden auf verschiedenen theoretischen Niveaus optimiert (für Details siehe unten und in den Tabellen). Nachdem per Frequenzrechnungen alle Strukturen als lokale Minima bestätigt waren, wurden die relativen chemischen Verschiebungen mit der in Gaussian 98 integrierten GIAO (Gauge Including (oder Invariant) Atomic Orbital)-Methode bestimmt.<sup>[197,198,199]</sup> Als Referenz wurde TMS (Tetramethylsilan) benutzt. Eine AIM-Analyse wurde mit den Wellenfunktionen aus den B3LYP/6-31+G(d)/MP2/6-31G(d)-Rechnungen durchgeführt.

### 3.2.2 Ergebnisse

Um sowohl eine verlässliche als auch eine effiziente theoretische Methode zur Berechnung der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von Iminopropadienonen zu finden, wurden alle Strukturen mit verschiedenen Kombinationen von NMR-Singlepoint-Rechnungen mit diversen Strukturen untersucht. Die relativen  $^{13}\text{C}$ -Verschiebungen für **24** – **28** finden sich in den Tabellen 25 – 29. Die Ergebnisse sind aufgeteilt in NMR-Daten für den Kumulenteil und NMR-Daten für den Substituententeil R, da diese Teile getrennt betrachtet werden sollen.

Die Berechnung der chemischen Verschiebungen der Arylsubstituenten (**25** – **28**) zeigen keine signifikanten Abhängigkeiten von der Methode. Fast alle Kombinationen, die hier benutzt wurden, sind in der Lage, die Signale mit einer Genauigkeit von 2 ppm zu bestimmen. Etwas anders sieht dies mit der Neopentylgruppe in **24** aus, bei der nur mit DFT-NMR-Methoden, basierend auf B3LYP oder MP2-Strukturen, eine Genauigkeit von 2 ppm erreicht werden konnte. Die HF-Rechnungen zeigen deutlich höhere gemittelte Fehler.

Der deutlich schwieriger zu berechnende Teil ist sicherlich der Kumulenteil mit seinem Doppelbindungssystem. Experimentell liegen die  $^{13}\text{C}$ -Signale des äußersten Kohlenstoffatoms  $\text{C}^1$  (C=O) für alle Verbindungen nahezu gleich, nämlich im Bereich von 129 – 133 ppm. Dies gilt genauso für die berechneten Verschiebungen, die innerhalb einer gewählten Methode nur geringfügige Unterschiede aufweisen. Einzige Ausnahme bildet hier das Alkyliminopropadienon **24**, bei dem alle theoretischen Signale des Carbonylkohlenstoffs ins Hochfeld verschoben sind. Das zentrale Kohlenstoffatom  $\text{C}^2$  hat relative Verschiebungen zwischen +11 und -11 ppm, für Kohlenstoffsuboxid liegt der Wert sogar bei -15 ppm. Das Signal des C=N-Kohlenstoffs variiert um ca. 10 ppm. Es

fällt auf, dass keine der gewählten Methoden in der Lage ist, die <sup>13</sup>C-Signale des Kumulenteils mit hoher Genauigkeit zu berechnen. Es gibt Methoden, wie zum Beispiel HF mit einem kleinem Basissatz für die NMR-Rechnung an B3LYP- oder MP2-optimierten Strukturen, die in der Lage sind, die NMR-Spektren von **24** – **26** sehr genau wiederzugeben, die aber deutliche Schwierigkeiten mit dem Pentafluorphenyliminopropadienon **27** haben. Auf der anderen Seite hat der gut ausgewertete Ansatz B3LYP/6-31+G(d,p)//MP2/6-31(d), der schon oft erfolgreich angewendet werden konnte,<sup>[200,201,202]</sup> die besten Ergebnisse für die untersuchten Komponenten erzielt. Diese Methode beschreibt das elektronisch sehr interessante Molekül **27** recht genau. Trotzdem verschiebt dieses theoretische Niveau die Verschiebungen des zentralen Kohlenstoffatoms ins Tieffeld, während das Imino- und das Carbonylsignal ins Hochfeld verschoben werden (Ausnahme das C<sup>1</sup>-Atom in **27**). Das theoretische Niveau B3LYP/6-31+G(d,p)//MP2/6-31G(d) berechnet auch die NMR-Eigenschaften des Kumulenteils von **28** mit Abstand am besten. Dieses Niveau weist einen geringen systematischen Fehler auf, während bei anderen Niveaus die Fehler mehr variieren und nicht systematisch sind. Daher kann sie auch als Methode der Wahl bezeichnet werden, wenn man die <sup>13</sup>C-NMR-Signale von Iminopropadienonen berechnen will. Bemerkenswert ist die Tatsache, dass die vom Rechenaufwand her aufwendigste Methode der MP2-GIAO-Rechnung von **24** den größten gemittelten Fehler aller untersuchten Kumulenteile ergibt.

**Tabelle 25:** Experimentelle und berechnete <sup>13</sup>C-NMR chemische Verschiebungen  $\delta$  (ppm) von **24**, relativ zu TMS.

	C <sup>1</sup>	C <sup>2</sup>	C <sup>3</sup>	C <sup>4</sup>	C <sup>5</sup>	C <sub>Me</sub>	C <sub>Me</sub>	C <sub>Me</sub>
Experiment <sup>a</sup>	130.0	-11.0	108.5	57.5	33.9	27.1	27.1	27.1
HF/6-31G(d)// HF/6-31G(d)	119.0	-24.0	98.9	<b>11.2</b>	50.5	26.7	25.2	24.2 24.2 <b>4.4</b>
HF/6-31+G(d,p)// HF/6-31G(d)	120.9	-22.1	100.0	<b>9.6</b>	49.1	28.1	25.5	24.1 24.1 <b>4.4</b>
HF/6-31G(d)// B3LYP/6-31G(d)	126.1	-12.3	115.3	<b>4.0</b>	50.3	26.2	25.1	24.5 24.5 <b>4.4</b>
HF/6-31+G(d,p)//B3LYP/6-31G(d)	127.6	-10.6	116.8	<b>3.7</b>	51.2	27.2	25.4	24.4 24.4 <b>4.0</b>
B3LYP/6-31G(d)//B3LYP/6-31G(d)	108.7	-8.3	94.5	<b>12.7</b>	56.4	33.3	27.2	26.6 26.6 <b>0.9</b>
B3LYP/6-31+G(d,p)//B3LYP/6-31G(d)	112.9	-3.3	98.8	<b>11.5</b>	58.7	35.7	27.0	27.2 27.2 <b>1.1</b>
HF/6-31G(d)// MP2/6-31G(d)	130.1	-8.9	118.2	<b>4.0</b>	51.1	24.4	25.4	25.0 25.0 <b>4.4</b>
HF/6-31+G(d,p)// MP2/6-31G(d)	131.5	-7.8	119.8	<b>5.3</b>	52.1	28.8	25.7	24.9 24.9 <b>3.3</b>
B3LYP/6-31+G(d,p)//MP2/6-31G(d)	115.4	-1.5	99.5	<b>11.0</b>	59.7	33.4	27.2	27.6 27.7 <b>0.8</b>
MP2/6-31G(d)// MP2/6-31G(d)	108.4	-0.4	93.9	<b>15.6</b>	60.3	31.4	28.4	28.0 28.0 <b>1.7</b>

Die erste fett gedruckte Zahl gibt den Durchschnittsfehler pro Kohlenstoffatom für den Kumulenteil an (ppm), die zweite den Fehler für den Substituenten R.

<sup>a</sup> gelöst in CDCl<sub>3</sub><sup>[93]</sup>

**Tabelle 26:** Experimentelle und berechnete <sup>13</sup>C-NMR chemische Verschiebungen  $\delta$  (ppm) von **25**, relativ zu TMS.

	C <sup>1</sup>	C <sup>2</sup>	C <sup>3</sup>	C <sup>4</sup>	C <sup>5</sup>	C <sup>6</sup>	C <sup>7</sup>	C <sup>8</sup>	C <sup>9</sup>	C <sub>Me</sub>	C <sub>Me</sub>	C <sub>Me</sub>
Experiment <sup>a</sup>	132.5	-6.8	111.6	126.2	135.0	128.8	137.3	128.8	135.0	18.6	21.1	18.6
HF/6-31G(d)//HF/6-31G(d)	123.7	-21.9	102.5	122.6	135.5	125.9	137.0	125.6	135.5	19.4	20.4	19.3
HF/6-31+G(d,p)//HF/6-31G(d)	125.2	-20.1	104.8	123.7	137.9	125.2	140.4	125.3	137.8	18.8	20.2	18.7
HF/6-31G(d)//B3LYP/6-31G(d)	131.1	-12.9	114.7	126.0	139.5	127.1	137.4	126.9	135.7	19.6	20.4	19.5
HF/6-31+G(d,p)//B3LYP/6-31G(d)	132.4	-11.3	117.2	126.9	141.9	126.5	140.6	126.3	137.9	19.1	20.2	18.9
HF/6-31G(d)//MP2/6-31G(d)	135.6	-8.9	119.1	126.7	139.9	127.6	137.6	127.4	135.5	20.0	20.7	19.6
HF/6-31+G(d,p)//MP2/6-31G(d)	137.0	-7.8	121.9	127.6	142.2	127.1	140.8	126.9	137.7	19.5	20.5	19.1
B3LYP/6-31+G(d,p)//MP2/6-31G(d)	121.8	2.8	105.2	124.0	133.2	125.3	134.2	125.6	137.8	21.4	22.7	21.5

Die erste fett gedruckte Zahl gibt den Durchschnittsfehler pro Kohlenstoffatom für den Kumulenteil an (ppm), die zweite den Fehler für den Substituenten R.

<sup>a</sup> gelöst in CDCl<sub>3</sub><sup>[93]</sup>

**Tabelle 27:** Experimentelle und berechnete <sup>13</sup>C-NMR chemische Verschiebungen  $\delta$  (ppm) von **26**, relativ zu TMS.

	C <sup>1</sup>	C <sup>2</sup>	C <sup>3</sup>	C <sup>4</sup>	C <sup>5</sup>	C <sup>6</sup>	C <sup>7</sup>	C <sup>8</sup>	C <sup>9</sup>	C <sup>10</sup>	C <sub>Me</sub>	C <sub>Me</sub>	C <sub>Me</sub>
Experiment <sup>a</sup>	132.6	-3.8	107.6	128.6	144.9	127.2	126.8	127.5	130.4	35.0	29.7	29.7	29.7
HF/6-31G(d)//HF/6-31G(d)	125.0	-17.4	107.3	127.2	141.9	125.7	126.1	125.2	130.4	30.1	29.2	26.1	26.1
HF/6-31+G(d,p)//HF/6-31G(d)	126.7	-15.1	109.7	129.2	144.9	126.7	126.9	125.9	130.8	31.7	29.5	26.3	26.3
HF/6-31G(d)//B3LYP/6-31G(d)	133.5	-7.7	118.3	130.4	142.9	126.6	126.7	126.4	133.1	29.8	29.1	26.7	26.7
HF/6-31+G(d,p)//B3LYP/6-31G(d)	134.9	-5.5	120.7	132.4	145.7	127.5	127.4	127.0	133.1	31.3	29.3	26.8	26.8
HF/6-31G(d)//MP2/6-31G(d)	137.7	-4.9	120.5	130.6	143.0	127.1	127.4	127.3	134.0	27.7	29.6	26.9	26.9
HF/6-31+G(d,p)//MP2/6-31G(d)	139.1	-3.3	123.1	132.7	145.9	127.9	128.1	127.8	134.2	29.3	29.8	27.1	27.1
B3LYP/6-31+G(d,p)//MP2/6-31G(d)	123.3	3.8	106.9	128.5	141.9	123.9	122.6	124.5	130.7	37.9	31.9	29.8	29.8

Die erste fett gedruckte Zahl gibt den Durchschnittsfehler pro Kohlenstoffatom für den Kumulenteil an (ppm), die zweite den Fehler für den Substituenten R.

<sup>a</sup> gelöst in CDCl<sub>3</sub><sup>[93]</sup>

**Tabelle 28:** Experimentelle und berechnete <sup>13</sup>C-NMR chemische Verschiebungen  $\delta$  (ppm) von **27**, relativ zu TMS.

	C <sup>1</sup>	C <sup>2</sup>	C <sup>3</sup>	C <sup>4</sup>	C <sup>5</sup>	C <sup>6</sup>	C <sup>7</sup>	C <sup>8</sup>	C <sup>9</sup>	
Experiment <sup>a</sup>	129.3	11.0	100.0	110.2	141.8	137.1	138.1	137.1	141.8	
HF/6-31G(d)// HF/6-31G(d)	128.1	-8.1	117.6	<b>12.6</b>	109.8	138.2	133.6	136.6	141.8	<b>2.2</b>
HF/6-31+G(d,p)// HF/6-31G(d)	129.5	-6.0	119.8	<b>12.3</b>	110.9	138.5	133.8	136.4	142.3	<b>2.2</b>
HF/6-31G(d)// B3LYP/6-31G(d)	134.2	-2.9	119.7	<b>12.8</b>	113.3	141.0	137.1	139.5	145.4	<b>1.6</b>
HF/6-31+G(d,p)//B3LYP/6-31G(d)	135.3	-0.9	121.8	<b>13.2</b>	114.2	141.1	137.1	139.1	145.8	<b>1.7</b>
HF/6-31G(d)// MP2/6-31G(d)	138.9	1.3	123.7	<b>14.3</b>	114.4	141.1	138.1	140.1	145.8	<b>2.1</b>
HF/6-31+G(d,p)// MP2/6-31G(d)	125.8	2.7	140.2	<b>15.0</b>	115.3	141.2	138.2	139.7	146.2	<b>2.3</b>
B3LYP/6-31+G(d,p)//MP2/6-31G(d)	123.8	9.5	109.3	<b>5.4</b>	111.3	142.1	139.7	140.7	148.3	<b>2.5</b>

Die erste fett gedruckte Zahl gibt den Durchschnittsfehler pro Kohlenstoffatom für den Kumulenteil an (ppm), die zweite den Fehler für den Substituenten R.

<sup>a</sup> gelöst in CDCl<sub>3</sub><sup>[193]</sup>

**Tabelle 29:** Experimentelle und berechnete <sup>13</sup>C-NMR chemische Verschiebungen  $\delta$  (ppm) von **28**, relativ zu TMS.

	C <sup>1</sup>	C <sup>2</sup>	C <sup>3</sup>	C <sup>4</sup>	C <sup>5</sup>	C <sup>6</sup>	C <sup>7</sup>	C <sup>8</sup>	C <sup>9</sup>	C <sup>10</sup>	C <sup>11</sup>	C <sup>12</sup>	C <sup>13</sup>	
Experiment <sup>a</sup>	124.3	6.9	110.2	133.8	126.6	124.6	124.7	137.7	126.1	123.9	125.6	123.7	127.6	
HF/6-31G(d)// HF/6-31G(d)	124.1	-20.1	101.7	<b>11.9</b>	124.2	124.4	123.1	126.3	132.0	126.1	125.4	125.6	127.8	<b>2.4</b>
HF/6-31+G(d,p)// HF/6-31G(d)	125.7	-18.0	104.1	<b>10.8</b>	126.4	124.5	123.8	127.1	134.9	127.1	126.2	126.6	130.6	<b>2.4</b>
HF/6-31G(d)// B3LYP/6-31G(d)	133.4	-7.8	118.5	<b>10.7</b>	128.7	128.3	124.8	126.6	133.1	126.7	126.5	125.9	124.4	<b>1.9</b>
HF/6-31+G(d,p)//B3LYP/6-31G(d)	134.7	-5.6	120.9	<b>11.2</b>	130.8	128.0	125.4	127.2	135.9	127.5	127.1	126.8	124.9	<b>2.0</b>
HF/6-31G(d)// MP2/6-31G(d)	137.9	-4.5	121.5	<b>12.1</b>	129.3	129.0	125.9	127.2	133.1	127.6	127.4	126.9	125.4	<b>2.4</b>
HF/6-31+G(d,p)// MP2/6-31G(d)	139.2	-2.8	123.9	<b>12.8</b>	131.5	128.5	126.5	127.8	136.2	128.4	128.1	127.7	125.8	<b>2.5</b>
B3LYP/6-31+G(d,p)//MP2/6-31G(d)	123.4	6.6	105.3	<b>2.0</b>	128.5	126.3	123.5	123.6	132.3	124.6	123.0	123.7	122.5	<b>1.9</b>

Die erste fett gedruckte Zahl gibt den Durchschnittsfehler pro Kohlenstoffatom für den Kumulenteil an (ppm), die zweite den Fehler für den Substituenten R.

<sup>a</sup> gelöst in CDCl<sub>3</sub><sup>[193]</sup>

Der Einfluss des Basissatzes kann Tabelle 25 entnommen werden. Wenn man bei einer gegebenen Struktur die Größe des Basissatzes erhöht, zum Beispiel in dem man von 6-31G(d) zu 6-31+G(d,p) geht, führt dies zur Vorhersage einer geringen Tieffeldverschiebung der Kumulensignale (1 - 2 ppm) innerhalb der HF-Methode. Bei der B3LYP-Methode fällt dieser Effekt noch mehr auf, die Verschiebung beträgt hier 4 ppm. Diesen Effekt kann man auch in Tabelle 30 erkennen. In der Literatur finden sich drei aktuelle Berichte von berechneten  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von Kohlenstoffsuboxid, die ebenfalls in Tabelle 30 zu finden sind.<sup>[203,204,205]</sup> Wie bereits oben erwähnt, werden die Daten nur mit den zuerst veröffentlichten experimentellen NMR-Daten verglichen.<sup>[194]</sup>

**Tabelle 30:** Experimentelle und berechnete  $^{13}\text{C}$ -NMR chemische Verschiebungen  $\delta$  (ppm) von  $\text{C}_3\text{O}_2$ , relativ zu TMS.

	$\text{C}_1$	$\text{C}_2$	
Experiment (1975)	129.7	-14.6	
HF/6-31G*// HF/6-31G*	122.6	-24.8	<b>8.1</b>
HF/6-31+G**// HF/6-31G*	124.4	-24.6	<b>6.9</b>
HF/6-311+G(3df,2p)// HF/6-31G*	136.3	-27.8	<b>8.8</b>
HF/6-31G*// B3LYP/6-31G*	125.8	-18.4	<b>3.9</b>
HF/6-31+G**// B3LYP/6-31G*	126.8	-16.7	<b>2.6</b>
B3LYP/6-31G*// B3LYP/6-31G*	108.8	-18.1	<b>15.1</b>
B3LYP/6-31+G**// B3LYP/6-31G*	112.8	-15.6	<b>11.6</b>
B3LYP/6-311+G(3df,2p)// B3LYP/6-31G*	125.2	-18.4	<b>4.3</b>
HF/6-31G*// MP2/6-31G*	131.2	-15.6	<b>1.3</b>
HF/6-31+G**// MP2/6-31G*	132.7	-15.6	<b>2.3</b>
HF/6-311+G(3df,2p)// MP2/6-31G*	144.7	-17.9	<b>11.1</b>
B3LYP/6-31G*// MP2/6-31G*	112.7	-11.0	<b>12.5</b>
B3LYP/6-31+G**// MP2/6-31G*	113.2	-8.9	<b>12.9</b>
VWN//TZ2P// BP86/TZP <sup>a</sup>	123.5	-11.7	<b>5.1</b>
BP86//TZ2P// BP86/TZP <sup>a</sup>	122.8	-10.1	<b>6.1</b>
VWN/VII(ADF)// BP86/TZP <sup>b</sup>	123.3	-16.4	<b>4.9</b>
BP86/ VII(ADF)// BP86/TZP <sup>b</sup>	122.5	-15.6	<b>5.1</b>
SAOP//TZ2P// BP86/TZP <sup>c</sup>	121.1	-13.4	<b>6.1</b>
KT2//TZ2P// KT2/TZP <sup>c</sup>	122.2	-12.6	<b>5.7</b>

Die fetten Zahlen geben den Durchschnittsfehler pro Kohlenstoffatom an (ppm) (bezogen auf das Experiment von 1975<sup>[194]</sup>)

<sup>a</sup> Lit [203]

<sup>b</sup> Lit [204]

<sup>c</sup> Lit [205]

Das auffälligste Ergebnis dieser Untersuchungen am Kohlenstoffsuboxid ist die Tatsache, dass alle DFT-Methoden, also auch die mit sehr großen Basissätzen, mehr oder weniger starke Probleme haben, die chemischen Verschiebungen verlässlich zu berechnen. Es hat den Anschein, dass hier ein systematischer Fehler vorliegt. Die meisten Signale für das  $\text{C}^1$ -Atom sind zu klein, die chemische Verschiebung des  $\text{C}^2$ -Atoms schwankt 5 – 13 ppm um die experimentellen Werte. Erweiterte Basissätze und/oder andere DFT-Funktionale (zum Beispiel VWN oder BP86) verbessern die Ergebnisse, die Werte für  $\text{C}^1$  bleiben aber zu niedrig. Die besten Ergebnisse wurden mit HF-NMR-Rechnungen mit kleinen oder mittleren Basissätzen an B3LYP- oder MP2-optimierten Strukturen erzielt. Dies ist auch nicht überraschend, wenn man bedenkt, dass keines der verwendeten Funktionale eine Abhängigkeit vom magnetischen Feld beinhaltet. Die DFT-Methoden können so also keine systematisch besseren NMR-Ergebnisse liefern als die HF-Rechnungen.

Die zu Grunde liegende Struktur der Moleküle hat ebenfalls einen Effekt auf die berechneten NMR-Signale. In den Tabellen 25 – 29 finden sich NMR-Rechnungen mittels HF/6-31G(d), die auf drei verschiedenen Strukturen basieren. Tabelle 31 kann man die relevanten Strukturdaten für **24** entnehmen.

Wahrscheinlich kann man die Verschiebungen der  $^{13}\text{C}$ -Signale von  $\text{C}^1$  und  $\text{C}^2$  zumindest teilweise mit den unterschiedlichen Bindungslängen von  $\text{C}^1=\text{O}$  und  $\text{C}^3=\text{N}$  erklären. Diese beiden Bindungen sind in den HF-Rechnungen deutlich kürzer, und die entsprechenden chemischen Verschiebungen unterscheiden sich signifikant von denen der anderen Strukturen. Verkürzt man zum Beispiel die  $\text{C}=\text{O}$ -Bindung der MP2/6-31G(d)-optimierten Struktur um 2 pm auf 117.2 pm, verändert sich die chemische Verschiebung von  $\text{C}^1$  von 130.1 ppm auf 126.1 ppm. Das  $^{13}\text{C}$ -Signal von  $\text{C}^2$  wird ebenfalls ins Hochfeld verschoben, allerdings mit einer Verschiebung von -8.9 ppm auf -11.1 ppm nicht so stark wie das  $\text{C}^1$ -Signal. Trotzdem können die Unterschiede in den Strukturen nicht vollständig die berechneten Variationen des  $\text{C}^2$ -Signals begründen. Der Effekt für den  $\text{N}=\text{C}=\text{C}=\text{O}$ -Teil ist auch hier am stärksten zu erkennen, da man sehen kann, dass die Signale für  $\text{C}^1$ ,  $\text{C}^2$  und  $\text{C}^3$  signifikant ins Tieffeld verschoben werden, wenn man von den HF-Strukturen zu den B3LYP-Strukturen und dann zu den MP2-Strukturen geht. Weiterhin ist zu erwähnen, dass Veränderungen des Winkel  $\text{N}=\text{C}=\text{C}$  oder der Länge der  $\text{C}^2=\text{C}^1$ -Bindung die berechneten chemischen Verschiebungen nicht signifikant beeinflussen.

**Tabelle 31:** Ausgewählte berechnete Bindungslängen und Bindungswinkel für **24**, außerdem berechnete  $^{13}\text{C}$ -NMR-Verschiebungen  $\delta$  für den Kumulenteil (aus HF/6-31G(d)-Rechnungen an den entsprechenden Strukturen).

	HF/6-31G(d)//		
	HF/6-31G*	B3LYP/6-31G*	MP2/6-31G*
<i>Bindungslängen (pm)</i>			
N=C <sup>3</sup>	115.7	120.1	121.4
C <sup>3</sup> =C <sup>2</sup>	129.7	129.1	129.2
C <sup>2</sup> =C <sup>1</sup>	125.3	127.2	127.6
C <sup>1</sup> =O	115.5	117.9	119.2
<i>Bindungswinkel (°)</i>			
N=C <sup>3</sup> =C <sup>2</sup>	179.1	175.0	172.9
C <sup>3</sup> =C <sup>2</sup> =C <sup>1</sup>	179.5	179.7	176.2
C <sup>2</sup> =C <sup>1</sup> =O	180.0	179.9	179.5
<i><math>^{13}\text{C}</math>-NMR-Signal (ppm)</i>			
$\delta$ C <sup>1</sup>	119.0	126.1	130.1
$\delta$ C <sup>2</sup>	-24.0	-12.3	-8.9
$\delta$ C <sup>3</sup>	98.9	115.3	118.2

Ein anderer Ansatz, um die erhaltenen Ergebnisse besser zu verstehen, ist der Vergleich der gefundenen chemischen Verschiebungen der Kumulenkohlenstoffe C<sup>1</sup>, C<sup>2</sup> und C<sup>3</sup> mit ihrer Elektronendichte  $\rho$ , die mit der atoms-in-molecules(AIM)-Methode bestimmt wurden. Es ist eine allgemein anerkannte Interpretation, dass eine höhere Elektronendichte an einem bestimmten Atom zu einer Verschiebung des entsprechenden  $^{13}\text{C}$ -Signals ins Hochfeld führt. Die verschiedenen Elektronendichten an den Atomen kann Tabelle 32 entnommen werden.

**Tabelle 32:** Elektronendichte  $\rho$  aus AIM-Rechnungen für die Kohlenstoffe C<sup>1</sup>, C<sup>2</sup> und C<sup>3</sup> der Strukturen **24** – **29** verglichen mit berechneten (B3LYP/6-31+G(d,p)//MP2/6-31G(d)) und experimentellen relativen Verschiebungen  $\delta$  (ppm).

	C <sup>1</sup>			C <sup>2</sup>			C <sup>3</sup>				
	$\rho$	$\delta$ (theo)	$\delta$ (exp)	$\rho$	$\delta$ (theo)	$\delta$ (exp)	$\rho$	$\delta$ (theo)	$\delta$ (exp)		
<b>29</b>	5.0989	113.2	129.7	<b>29</b>	5.5755	-8.9	-14.6	<b>29</b>			
<b>27</b>	5.1208	123.8	129.3	<b>27</b>	5.6191	9.5	11.0	<b>26</b>	5.2131	106.9	107.6
<b>26</b>	5.1211	123.3	132.6	<b>28</b>	5.6605	6.6	6.9	<b>24</b>	5.2146	99.5	108.5
<b>28</b>	5.1253	123.4	124.3	<b>26</b>	5.6706	3.8	-3.8	<b>25</b>	5.2213	105.2	111.6
<b>25</b>	5.1333	121.8	132.5	<b>25</b>	5.6758	2.8	-6.8	<b>28</b>	5.2265	105.3	110.2
<b>24</b>	5.1630	115.4	130.0	<b>24</b>	5.6791	-1.5	-11.0	<b>27</b>	5.2518	109.3	100.0

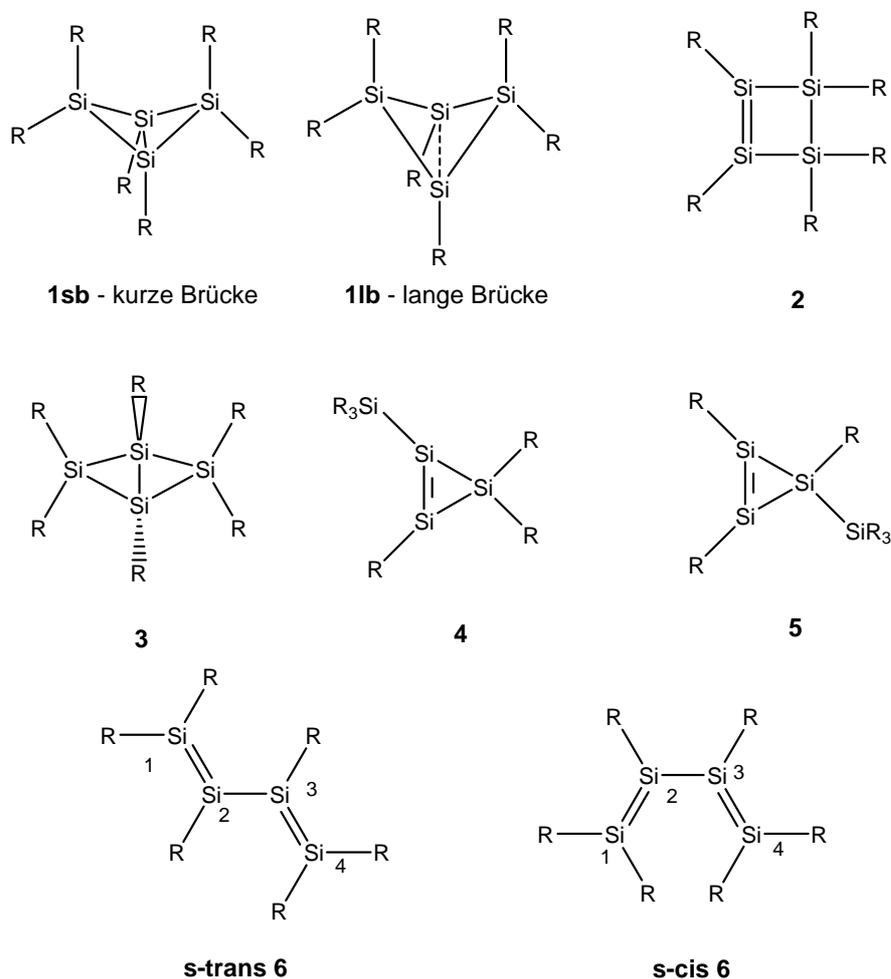
Für den Carbonylkohlenstoff und für den zentralen Kohlenstoff, C<sup>1</sup> und C<sup>2</sup>, korreliert die berechnete Elektronendichte gut mit den theoretischen chemischen Verschiebungen. So führt eine höhere Elektronendichte zu einer Hochfeldverschiebung von  $\delta$ . Am C<sup>2</sup> sieht man diesen Zusammenhang sowohl mit experimentellen als auch den theoretischen Werten. Etwas komplizierter ist die Situation am Iminkohlenstoff C<sup>3</sup>, da er aufgrund seiner Nähe zum Substituenten R von diesem beeinflusst wird. Für ähnliche aromatische Gruppen R (wie in **25**, **26** und **28**) findet man eine passende Korrelation zwischen  $\rho$  und  $\delta$ , vergleicht man die Werte aber mit den Werten des aliphatisch substituierten **24** oder den Werten von **27**, dessen Arylsubstituent sich elektronisch deutlich von den anderen Arylsubstituenten unterscheidet, gilt dieser Zusammenhang nicht mehr. Die chemischen Verschiebungen dieser beiden Verbindungen zeigen auch die höchsten Abweichungen der theoretisch vorhergesagten Signale von den experimentell erhaltenen Signalen. So sagt zum Beispiel die Elektronendichte vom C<sup>3</sup> der Verbindung **27** eine chemische Verschiebung voraus, die mehr im Bereich des experimentellen Wertes von 100 ppm liegen sollte und nicht bei den theoretisch berechneten Wert von 109 ppm. Die Werte für C<sub>3</sub>O<sub>2</sub> zeigen keine Korrelation mit den Werten der Iminopropadienone. Prinzipiell stimmen die AIM-berechneten Elektronendichten nur dann gut mit den theoretisch bestimmten chemischen Verschiebungen überein, wenn die untersuchten Strukturen sich sehr ähnlich und daher vergleichbar sind.

### 3.2.3 Fazit

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass es immer noch eine Herausforderung ist, die <sup>13</sup>C-NMR-Signale für mehrfach kumulierte Doppelbindungssysteme präzise zu berechnen. Der beste hier gefundene Ansatz ist eine Kombination verschiedener Methoden: B3LYP/6-31+G(d,p)//MP2/6-31G(d). Durch diese Kombination werden die Signale des Iminopropadienonsubstituenten sehr gut reproduziert und die chemischen Verschiebungen des Kumulenteils sind systematisch nur 5 – 10 ppm zu niedrig. Ein deutlich effizienterer Ansatz ist jedoch HF/6-31+G(d,p)//B3LYP/6-31G(d), da hier „nur“ eine DFT-optimierte Struktur benötigt wird (die Strukturoptimierung ist jeweils der zeitaufwendigste Schritt). Diese Methode gibt in vielen Fällen sogar eine bessere Beschreibung des Kumulenteils; da dies jedoch nicht immer der so ist, muss dies von Fall-zu-Fall neu ausgewertet werden.

## 4. Zusammenfassung

### 4.1 Die Isomere von $\text{Si}_4\text{R}_6$

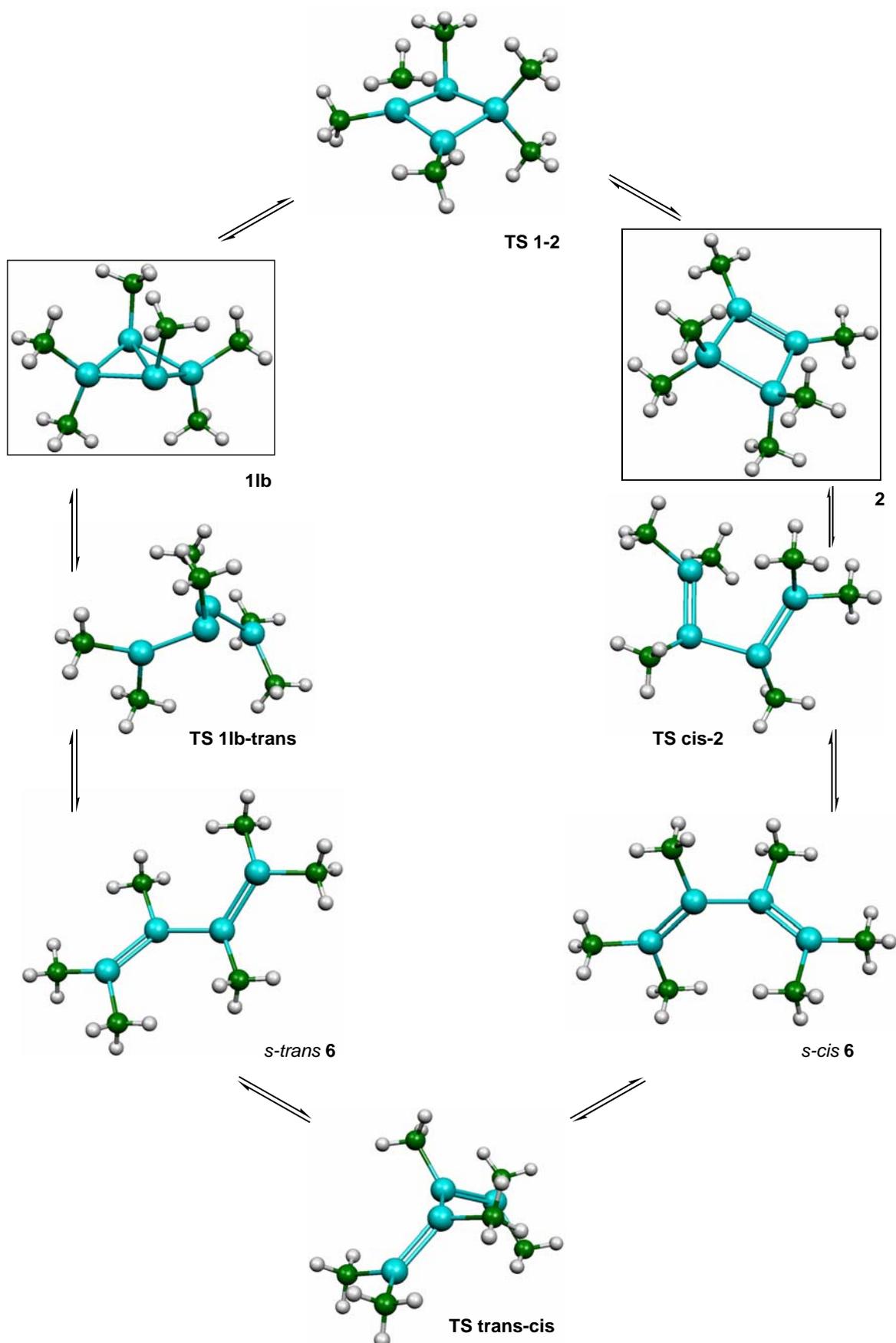


R=H, Me, Ph, 2,6-Dimethyl-phenyl (Dmp), 2,6-Diisopropyl-phenyl (Dip)

**Abbildung 35:** Isomere von  $\text{Si}_4\text{R}_6$ .

Es wurden die relativen Energien der isomeren Strukturen von  $\text{Si}_4\text{R}_6$  mit den Substituenten R = Wasserstoff, Methyl, Phenyl und 2,6-Dimethylphenyl (DMP) mit verschiedenen Methoden und Basissätzen untersucht (Abbildung 35). Dabei kamen sowohl die Dichtefunktionalmethode B3LYP und die störungstheoretische Methode MP2 als auch die semiempirische Methode PM3 zum Einsatz. Die gefundenen Ergebnisse für die wasserstoffsubstituierte Stammverbindung  $\text{Si}_4\text{H}_6$  stimmten sehr gut mit den bereits existierenden störungstheoretischen Berechnungen von Müller<sup>[106]</sup> überein. Alle benutzten Methoden konnten die Isomere in eine nahezu identische energetische Reihenfolge bringen (R = H). Das Bicyclo[1.1.0]tetrasilabutan **1lb** mit langer Brückenbindung stellt die stabilste Verbindung dar; die entsprechende Struktur mit kurzer Brückenbindung **1sb** kann mit R = H nicht als lokales Minimum auf der

Potentialenergiefläche gefunden werden. **2** ist die zweitstabilste Verbindung, erst dann folgen die Isomere **3**, **4** und **5**. Die offenkettigen Isomere *s-trans* **6** und *s-cis* **6** liegen fast 150 kJ/mol höher als **1b** (B3LYP/6-31G(d)-Rechnung). Geht man zu den B3LYP/6-31G(d)-Ergebnissen der sterisch anspruchsvolleren Substituenten Methyl, Phenyl und DMP, erkennt man deutliche Änderungen in der energetischen Reihenfolge der Isomere. Für diese Substituenten findet sich **1sb** als lokales Minimum auf der Potentialenergiefläche, **1b** und **2** sind nur noch mit R = Methyl und Phenyl zu finden und die energetisch stabilste Verbindung ist **2** vor **1b**. Das stimmt gut mit den experimentellen Ergebnissen von Kira et al. überein, nach denen **1** bei Raumtemperatur im Dunkeln zu **2** isomerisiert (R = *tert*-BuMe<sub>2</sub>Si).<sup>[95]</sup> Eine Untersuchung dieser Isomerisierung von Si<sub>4</sub>Me<sub>6</sub> mit B3LYP/6-31G(d)-Rechnungen zeigte, dass sie über einen mehrstufigen Mechanismus abläuft, bei dem die Ringstruktur aufbricht und die Isomerisierung über die offenkettigen Strukturen *s-trans* **6** und *s-cis* **6** stattfindet (Abbildung 36). Dies scheint zunächst in einem Gegensatz zu den experimentellen Werten zu stehen, nach denen die Isomerisierung über eine 1,2-Verschiebung der Substituenten stattfindet. Experimentell wurden jedoch Silylgruppen als Substituenten benutzt, von denen man weiß, dass sie leichter wandern als Methylsubstituenten.<sup>[117]</sup> Mit dem DMP-Substituenten findet sich für Struktur **1** nur noch **1sb** als lokales Minimum, die offenkettigen Strukturen *s-trans* **6** und *s-cis* **6** finden sich ebenfalls, sind aber weiterhin energetisch deutlich höher liegend als Struktur **1**, wobei *s-trans* **6** energetisch noch etwas niedriger liegt als *s-cis* **6**. Mit steigendem sterischen Anspruch des Substituenten R sinkt die Energielücke zwischen **1** und **6** deutlich. B3LYP/6-31G(d)-Rechnungen mit größeren Substituenten R als DMP waren nicht möglich. PM3-Rechnungen mit R = Diisopropylphenyl als Substituenten zeigen eine Umkehr der energetischen Reihenfolge: die Strukturen **6** sind gegenüber **1** deutlich bevorzugt und *s-cis* **6** ist nun die energetisch stabilste Struktur. Dies stimmt sehr gut mit experimentellen Ergebnissen von Weidenbruch et al. überein, die nur die *s-cis* **6**-Struktur synthetisieren und keine Spuren von *s-trans* **6** finden konnten.<sup>[77]</sup> Die DFT-Berechnung von *s-cis* **6** mit dem Substituenten DMP zeigt bereits sehr gute Übereinstimmungen mit der experimentell erhaltenen Struktur mit dem 2,4,6-Triisopropylphenylsubstituenten. Um Strukturvorhersagen für Verbindungen mit großen Substituenten treffen zu können, liefert erst DMP ein geeignetes Modell.



**Abbildung 36:** Isomerisierung von **1b** zu **2**, mehrstufiger Mechanismus und 1,2-Methyl-Verschiebung (B3LYP/6-31G(d)-Strukturen).

Bei den Strukturen **1sb** und **1lb** handelt es sich um so genannte Bindungsdehnungsisomere. Schon in vorherigen theoretischen Arbeiten wurde postuliert, dass der Substituent R einen großen Einfluss auf **1lb** und **1sb** hat. Die hier erhaltenen Ergebnisse bestätigen dies und zeigen sogar, dass bei geeigneter Wahl des Substituenten R nur jeweils **1sb** oder **1lb** erhalten wird. Je nachdem wie stark der sterische Anspruch des Substituenten ist, ist jeweils **1lb** oder **1sb** bevorzugt. Es handelt sich hier konkret um die Konkurrenz von Ringspannung und sterischer Abstoßung. In **1lb** ist die Ringspannung geringer und die sterische Abstoßung höher als in **1sb**, so dass mit steigendem sterischen Anspruch **1sb** gegenüber **1lb** immer stabiler wird.

Die Art der Brückenbindung von **1sb** und **1lb** ist sehr unterschiedlich: in **1lb** handelt es sich um eine inverse  $\sigma$ -Bindung, bei der die kleineren Orbitallappen von p-Orbitalen überlappen und so die Bindung bilden, während bei **1sb** eine normale  $\sigma$ -Bindung vorliegt (Abbildung 37). Die Brückenbindung von **1lb** ist nur sehr schwach ausgeprägt, und bei dieser Art Bindung wird auch von Biradikaloiden gesprochen.

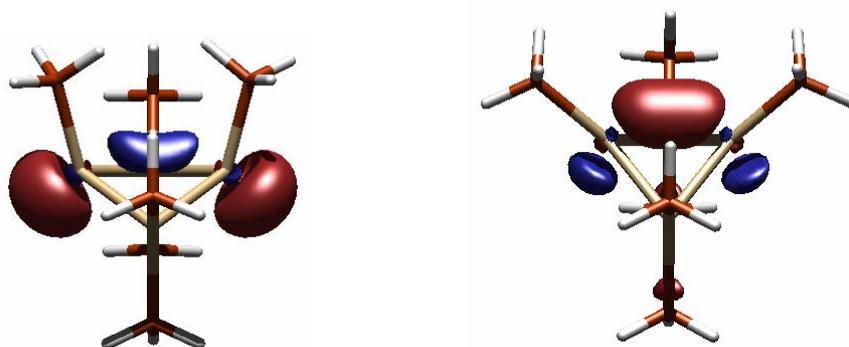


Abbildung 37: HOMO von **1lb** (links) und **1sb** (rechts) mit R = Me.

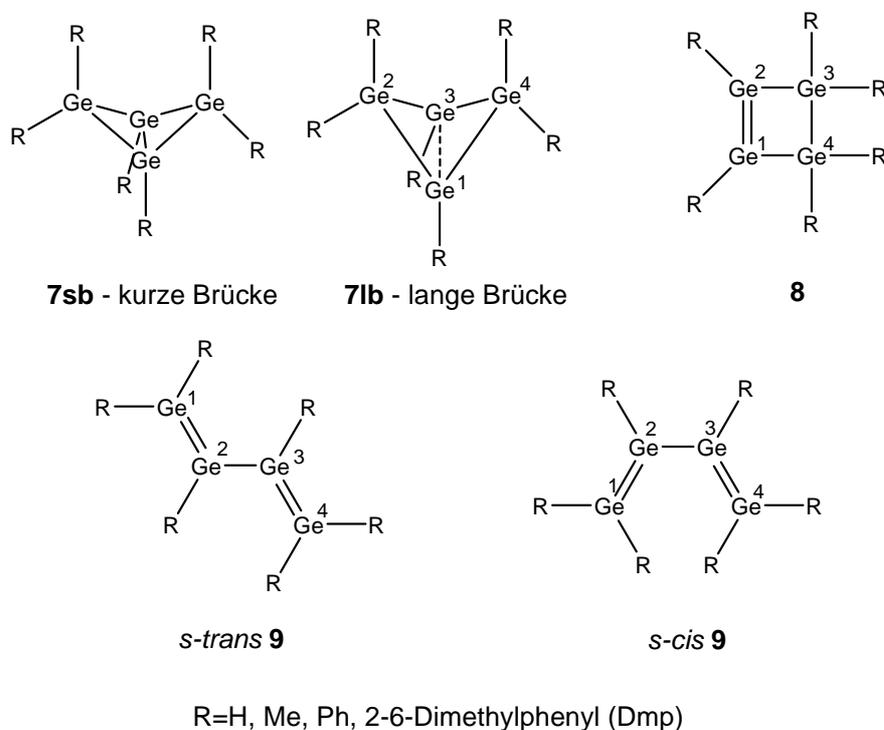
AIM-Analysen weisen für **1lb** keine Brückenbindung aus, vielmehr handelt es sich nach dieser Analyse um einen Vierring und nicht mehr um eine bicyclische Verbindung, was wieder für die Schwäche der Brückenbindung spricht, sofern überhaupt eine Bindung vorhanden ist (AIM-Analysen für **1sb** zeigen eine Brückenbindung und zwei ringkritische Punkte, so dass hier eindeutig von einer bicyclischen Struktur gesprochen werden kann).

## 4.2 Die Isomere von $\text{Ge}_4\text{R}_6$

Um die Isomere von  $\text{Ge}_4\text{R}_6$  zu untersuchen, mussten zunächst geeignete Methoden und Basissätze gefunden werden. Es zeigte sich, dass die semiempirischen Methoden AM1 und PM3 nicht geeignet für diese Untersuchungen sind. Außerdem zeigte sich, dass durch den alten Basissatz 6-31G(d)<sup>[108,109]</sup>, wie er in Gaussian 98 integriert ist, vor allem die offenkettigen Strukturen *s-trans* **9** und *s-cis* **9** nicht verlässlich berechnet werden. Erst der neue 6-31G(d)<sup>[122]</sup>, der mit Gaussian 03 benutzt werden kann und der unter anderem optimierte Basisfunktionen für das Germaniumatom beinhaltet, konnte alle Strukturen verlässlich berechnen.

Da Doppelbindungen zwischen Germaniumatomen starke Abknickwinkel der Substituenten aufweisen, mussten bei der Berechnung der offenkettigen Strukturen verschiedene Isomere von *s-cis* **9** und *s-trans* **9** beachtet werden. Übereinstimmend mit vorhergehenden Arbeiten von Trinquier<sup>[120]</sup> (für die Stammverbindung mit R = H), konnte auch für größere Substituenten R gezeigt werden, dass das energetisch stabilste *s-trans* **9** eine Konfiguration aufweist, in der alle Substituenten trans zueinander stehen und dass beim energieärmsten *s-cis* **9**-Isomer die endständigen Substituenten einander zugewandt sind.

Die Reihenfolge der Isomere von  $\text{Ge}_4\text{R}_6$  erwies sich als analog zu den  $\text{Si}_4\text{R}_6$ -Isomeren (R = H): **7lb** ist die energetisch stabilste Struktur, gefolgt von dem Vierring **8** und dann folgenden die offenkettigen Strukturen *s-trans* **9** und letztlich *s-cis* **9**.

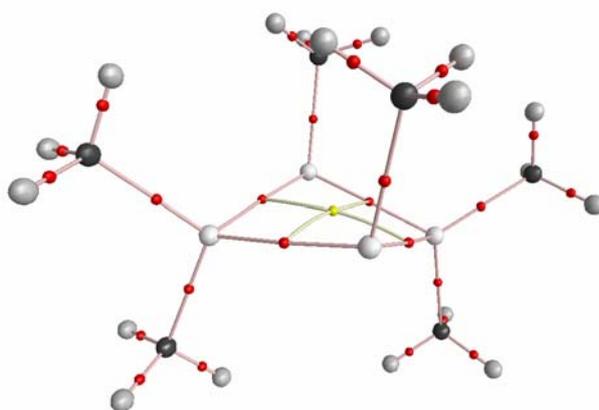


**Abbildung 38:** Isomere von  $\text{Ge}_4\text{R}_6$ .

Anders als bei den entsprechenden Siliciumisomeren wird **7sb** mit keinem der untersuchten Substituenten R als lokales Minimum auf der Potentialenergiefläche gefunden; eine Bindungsdehnungsisomerie kann also für die Struktur **7** ausgeschlossen werden.

Mit steigendem sterischen Anspruch des Substituenten R ändert sich auch die relative Lage der Isomere zueinander, Struktur **7** wird zunehmend instabiler, verglichen mit den anderen Isomeren. Die Energielücke zwischen **7** und **9** beträgt mit R = H noch über 140 kJ/mol (B3LYP/6-31G(d)) und sinkt mit größer werdenden Substituenten R in der Reihenfolge Methyl > Phenyl > DMP. Die Energielücke kehrt sich mit R = DMP zumindest für *s-trans* **9** mit -7 kJ/mol sogar um, und *s-cis* **9** liegt mit 5 kJ/mol energetisch nur noch minimal höher als **71b**. Da diese Trends analog zu den Ergebnissen für Si<sub>4</sub>R<sub>6</sub> verlaufen, ist zu erwarten dass für noch größere Substituenten R *s-cis* **9** das stabilste Isomer wird. Da bislang nur *s-cis* **9** mit R = TIP synthetisiert werden konnte,<sup>[78]</sup> entspricht diese Vorhersage auch den experimentellen Ergebnissen.

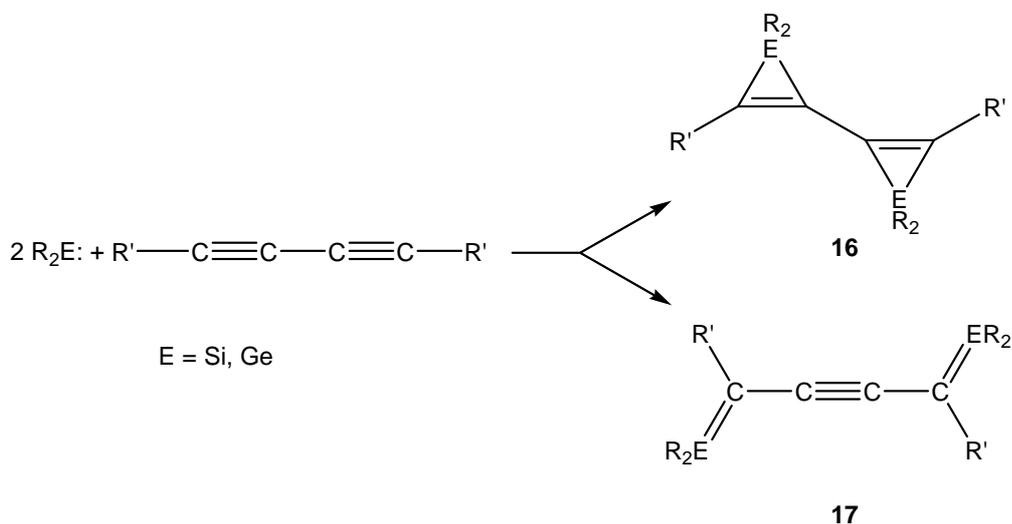
Auch bei Struktur **71b** handelt es sich um ein Biradikaloid, die Brückenbindung ist sehr schwach und wird durch eine inverse  $\sigma$ -Bindung gebildet. AIM-Analysen sprechen bei **71b** eher für einen Vierring als für eine bicyclische Struktur, da es nach ihr keine Brückenbindung gibt und nur einen ringkritischen Punkt (Abbildung 39). Vergleicht man **71b** mit **11b** fällt auf, dass das Germaniumgerüst deutlich flexibler zu sein scheint als das Siliciumgerüst: die Brückenbindungslänge für **11b** ist unabhängig vom Substituenten R nahezu konstant, während sie bei **71b** mehr variiert und so die sterische Abstoßung im System verringern kann.



**Abbildung 39:** Darstellung der AIM-Ergebnisse für **71b** mit R = Me, rote Punkte bilden bindungskritische Punkte, gelbe ringkritische Punkte.

### 4.3 Addition von Silylenen und Germylenen an Diacetylene

Die Addition von Silylenen und Germylenen wurde mittels B3LYP/6-31G(d)-Rechnungen untersucht (Abbildung 40). Dabei wurden verschiedene Substituenten sowohl am Diacetylen ( $R' = \text{H, Methyl, Ethyl, Phenyl, } n\text{-Butyl, } tert\text{-Butyl}$ ) als auch am Silylen bzw. Germylen eingesetzt ( $R = \text{H, Methyl, Phenyl, } 2\text{-}tert\text{-Butyl}$ ).



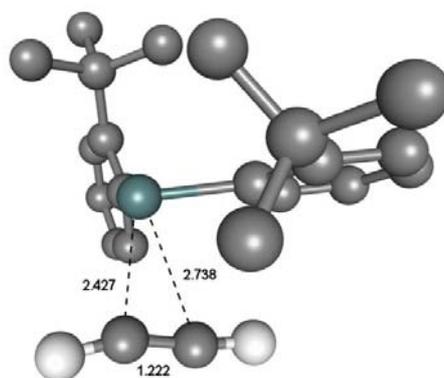
**Abbildung 40:** Additionen von Germylenen und Silylenen an Diacetylene.

Die Reaktion verläuft mit allen untersuchten Substituentenkombinationen und sowohl für Silicium als auch für Germanium signifikant exotherm. Für Silicium ist **16**, unabhängig von der Wahl der Substituenten  $R$  und  $R'$ , immer die bevorzugte Struktur. Dies ist übereinstimmend mit experimentellen Ergebnissen, nach denen bei dieser Reaktion nur Bissilirene isoliert werden konnten. Für Germanium ist **16** für die meisten Substituenten ebenfalls die bevorzugte Struktur, allerdings ist die Energielücke zwischen **16** und **17** deutlich niedriger als bei den Siliciumstrukturen. Mit dem sehr großen Substituenten *2-tert-Butylphenyl* am Germylen wird das Bisgermaethen **17** zur thermodynamisch bevorzugten Struktur und auch dies passt zu den experimentellen Daten, da bisher bei der Addition von Germylenen (mit sterisch sehr anspruchsvollen Arylsubstituenten) nur Bisgermaethene isoliert werden konnten. Diese Rechnungen erklären so die unterschiedlichen experimentellen Ergebnisse für die Addition von Silylenen und Germylenen an Diacetylene: mit entsprechenden Substituenten reagieren Silylene und Germylene zu Bissilirenen bzw. Bisgermyrenen, erst wenn das Germylen mit sterisch sehr großen Substituenten beladen ist, ist das Bisgermaethen das bevorzugte Produkt.

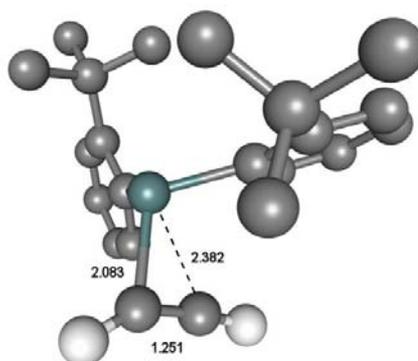
Die Reaktionsmechanismen für die Additionen von Germylenen oder Silylenen an ungesättigte Bindungen unterscheiden sich weniger, als man vom experimentellen Ausgang der oben beschriebenen Reaktionen erwarten könnte. Zudem ist bekannt, dass Silylene an Ethen oder Ethin in einem konzertierten Mechanismus ohne

Aktivierungsenergie addieren. Auch in diesen Rechnungen lässt sich kein Intermediat oder ein Übergangszustand bei der Reaktion des Silylens an das Diacetylen finden. Die Additionen von Germylenen an Mehrfachbindungen verlaufen deutlich weniger exotherm, und es sind bereits  $\pi$ -Komplexe für die Addition von Germylene an Ethen bekannt.

Anders war dies bisher für die Addition an Ethin, da bisher keine  $\pi$ -Komplexe und auch keine Übergangszustände gefunden werden konnten. Dies gelang hier erstmalig mit dem Einsatz des sterisch sehr anspruchsvollen Substituenten 2-*tert*-Butylphenyl, mit dem sowohl ein intermediärer  $\pi$ -Komplex (Abbildung 41) als auch ein Übergangszustand (Abbildung 42) für die Addition an Ethin gefunden werden konnte. Der Übergangszustand liegt nur 1.7 kJ/mol höher als der  $\pi$ -Komplex; dies zeigt wie flach die Potentialenergiefläche an diesem Minimum ist und erklärt so auch die Schwierigkeiten diesen Komplex und den Übergangszustand zu finden.

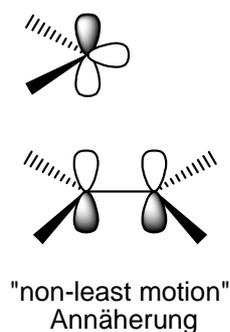


**Abbildung 41:** B3LYP/6-31G(d) optimierter  $\pi$ -Komplex zwischen einem bis(2-*tert*-Butylphenyl)germylen (Wasserstoffatome wurden aus Übersichtsgründen weggelassen) und Ethin.



**Abbildung 42:** B3LYP/6-31G(d) optimierter Übergangszustand zwischen einem bis(2-*tert*-Butylphenyl)germylen (Wasserstoffatome wurden aus Übersichtsgründen weggelassen) und Ethin.

Die Struktur des  $\pi$ -Komplexes und des Übergangszustandes sowie Daten aus der NBO-Analyse sprechen dafür, dass sich das Germylen (und auch das Silylen) elektrophil an das  $\pi$ -System des Ethin annähern. Es kommt dabei zu Wechselwirkungen des HOMO des Ethins mit dem LUMO des Germylens, so kommt es zu einem Übergangszustand, bei dem das Carbenanalogon noch gedreht werden muss, bevor es in seiner endgültigen Position steht („non-least motion“ Annäherung, Abbildung 43).



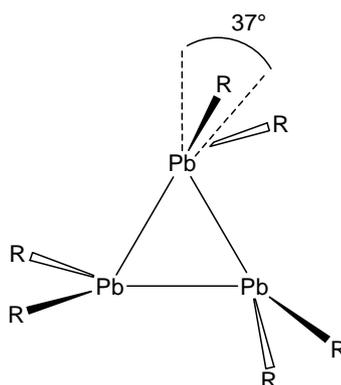
**Abbildung 43:** Vereinfachtes Schema der Orbitalwechselwirkungen für die erlaubte „non least motion“ (oder  $\pi$ -) Annäherung eines Carbens bzw. Carbenanalogons an ein  $\pi$ -System.

Vermutlich folgen die Additionen von Silylenen und Germylenen an Diacetylene dem gleichen Reaktionsmechanismus, weil sich beide elektrophil an das Acetylen annähern und dabei eine Orientierung aufweisen, die sehr einem  $\pi$ -Komplex ähnelt. Wie Struktur **17** jedoch gebildet wird, kann nicht endgültig erklärt werden, da die Daten hier sowohl Hinweise geben, dass erst ein  $\pi$ -Komplex gebildet wird und dann entweder **16** oder **17** entsteht, als auch darauf, dass zunächst immer **16** gebildet wird und erst durch anschließende Ringöffnungen **17** gebildet wird. Für diese Ringöffnung spricht die größere Ge-C-Bindungslänge zum zentralen Kohlenstoff verglichen mit der Bindung zum terminalen Kohlenstoff, die Bindung zum zentralen Kohlenstoff sollte also leichter zu spalten sein.

#### 4.4 Cyclotriplumbane

Um die Cyclotriplumbane  $\text{Pb}_3\text{R}_6$  ( $\text{R} = \text{H}$ , Methyl, Phenyl, Trimethylphenyl) zu untersuchen, wurden zunächst verschiedene Methoden, Basissätze und ECP evaluiert. Es zeigte sich schnell, dass die HF-Methode zur Untersuchung völlig ungeeignet ist. Auch die B3LYP-Methode wies Probleme bei der Berechnung dieser Struktur auf, da die Blei-Blei-Abstände deutlich zu lang berechnet werden; erst die MP2-Methode zeigte gute Ergebnisse. Für das Blei war es außerdem wichtig, ECP zu benutzen, um zumindest skalare relativistische Effekte in der Rechnung zu berücksichtigen. Die Rechnungen hier zeigten, dass sich SDD sowohl als ECP als auch als Valenzbasissatz für Blei von den hier untersuchten Basissätzen und ECP am besten für das Cyclotriplumban eignet.

Die berechnete Struktur von  $\text{Pb}_3\text{H}_6$  weicht noch deutlich von den experimentellen Daten ( $\text{R} = 2,4,6\text{-Et}_3\text{C}_6\text{H}_2$ ) ab, vor allem der Abknickwinkel ist mit  $51^\circ$  sehr groß. Dieser Abknickwinkel wird auch mit  $\text{R} = \text{Methyl}$  oder  $\text{Phenyl}$  nicht viel besser erfasst, erst mit dem großen Substituenten Trimethylphenyl (TMP) kann mit  $35^\circ$  ein Wert ermittelt werden, der gut mit dem experimentellen Wert von  $37^\circ$  übereinstimmt (Abbildung 44). Die Blei-Blei-Bindungslängen mit  $\text{R} = \text{Phenyl}$  werden ebenfalls gut wiedergegeben, wenn man mit dem Experiment vergleicht. Insgesamt lässt sich aber feststellen, dass man die Struktur nur verlässlich mit dem TMP-Substituenten nachvollziehen kann. Dass Phenyl kein geeignetes Modell liefert, um große Arylsubstituenten darzustellen, zeigte sich bereits in den vorhergegangenen Untersuchungen an den  $\text{Si}_4\text{R}_6$ - und  $\text{Ge}_4\text{R}_6$ -Isomeren, bei denen auch erst substituierte Phenylringe gute Ergebnisse bei den Strukturen lieferten.



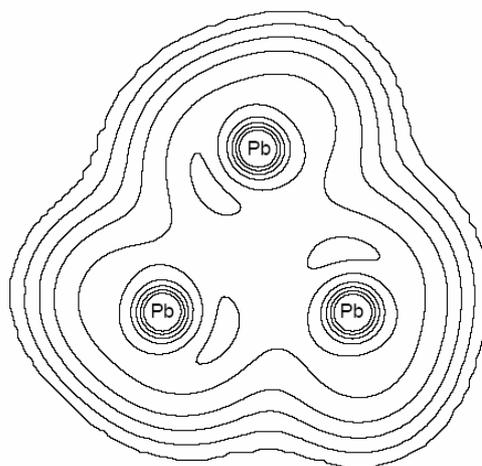
18,  $\text{R} = 2,4,6\text{-Et}_3\text{C}_6\text{H}_2$

Abbildung 44: Erstes isoliertes Cyclotriplumban.

Trotzdem liefern auch die kleineren Substituenten gute Modelle, wenn man die Blei-Blei-Bindungen analysieren will. Die Art der Blei-Blei-Bindung liefert auch die Begründung, warum die Substituenten beim Cyclotriplumban aus ihrer „idealen“ Position herausgedreht sind. Die Bindung wird von einem besetzten  $6s^2$ -Orbital gebildet, das mit

einem leeren p-Orbital eines benachbarten Bleiatoms wechselwirkt. Damit diese Orbitale maximal überlappen können, müssen sich die  $\text{PbR}_2$ -Einheiten, aus dem das Cyclotriplumban besteht, angewinkelt zueinander anordnen. NBO-Analysen zeigen überraschenderweise, dass das besetzte Orbital einer  $\text{PbH}_2$ -Einheit im  $\text{Pb}_3\text{H}_6$  kein reines s-Orbital ist, wie es noch im Plumblylen der Fall ist, sondern ein sp-Hybrid. Dies steht im Widerspruch zum inert-pair-Effekt und konnte mit den hier gesammelten Daten nicht erklärt werden. Betrachtet man  $\text{Pb}_3\text{Ph}_6$ , besteht das bindungsbildende Orbital der Plumblyleneinheit  $\text{PbPh}_2$  fast ausschließlich aus dem 6s-Orbital, und hat sich so im Vergleich zum entsprechendem Plumblylen kaum verändert. Die außergewöhnliche Blei-Blei-Bindung erkennt man auch in der Elektronendichteverteilung aus AIM-Rechnungen (Abbildung 45), da hier erkennbar ist, dass die Elektronendichte  $\rho$  nicht gleichmäßig zwischen den Bleiatomen verteilt ist.

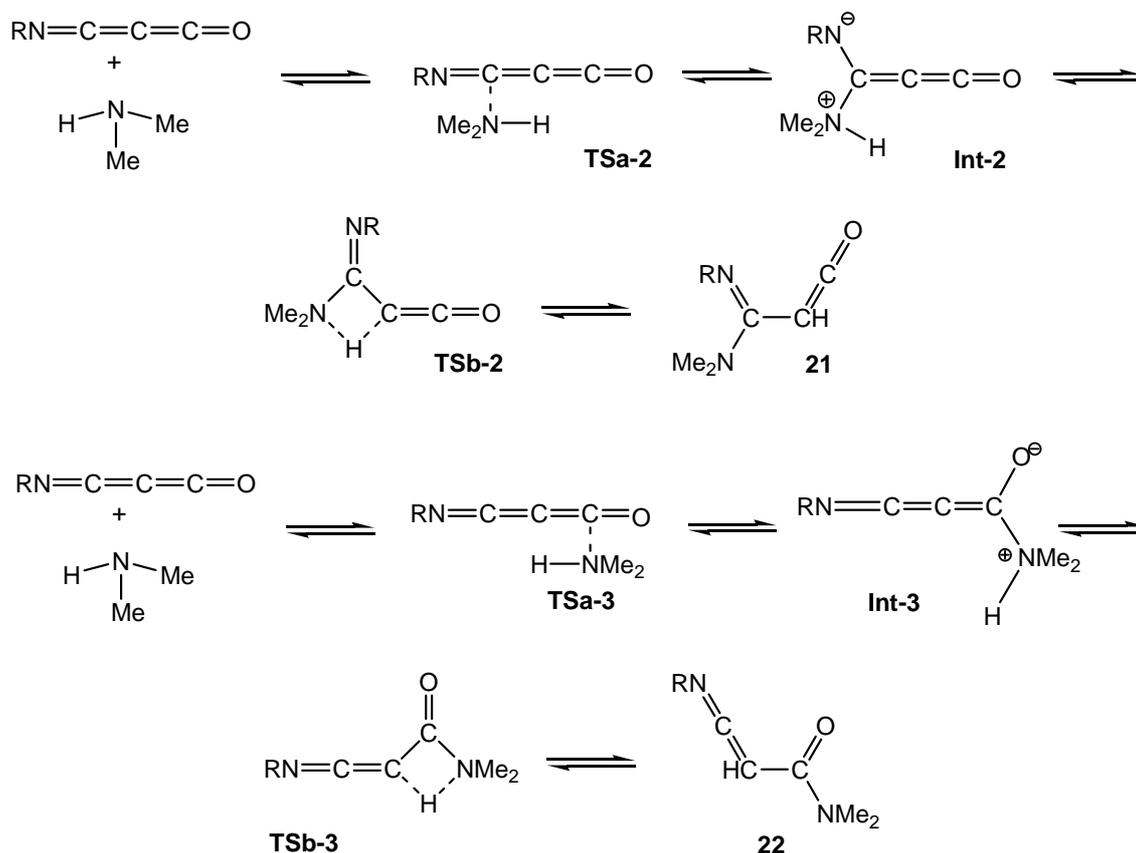
Dass es sich bei den Blei-Bleibindungen nur um schwache Wechselwirkungen handelt, zeigen die Bindungsdissoziationsenergien der Reaktion  $\text{Pb}_3\text{H}_6 \rightarrow 3 \text{PbH}_2$ , wenn man sie zum Beispiel mit den Energien der Reaktion  $\text{Sn}_3\text{H}_6 \rightarrow 3 \text{SnH}_2$  vergleicht. Die Bindungsdissoziationsenergien der Bleiverbindung sind um den Faktor 5 kleiner als die Werte der Zinnverbindung (und sogar um den Faktor 10 kleiner als die Werte des entsprechenden Cyclopropans  $\text{C}_3\text{H}_6$ ).



**Abbildung 45:** Konturplot der Elektronendichte  $\rho$  aus AIM-Analysen von MP2/1-Wellenfunktionen von  $\text{Pb}_3\text{H}_6$ .

#### 4.5 Aminierung von Iminopropadienonen

Bei der Additionsreaktion von Dimethylamin an  $R-N=C=C=C=O$  ( $R = \text{Phenyl, 2,6-Difluorphenyl, 2-Pyridyl, 3-Pyridyl, 4-Pyridyl}$ ) kann es zu zwei verschiedenen Reaktionen kommen. Zum einen kann eine Addition an die Iminfunktion erfolgen (Abbildung 46, oben) und zum anderen eine Addition an die Ketenfunktion (Abbildung 46, unten).



**Abbildung 46:** Addition von Dimethylamin an die Iminfunktion (oben) und die Ketenfunktion (unten) von  $R-N=C=C=C=O$  mit  $R = \text{Phenyl, 2,6-Difluorphenyl, 2-Pyridyl, 3-Pyridyl, 4-Pyridyl}$ .

Zunächst durchgeführte Gasphasenrechnungen erwiesen sich als ungeeignet für diese Reaktion. Untersuchungen mit DFT-Methoden (B3LYP/6-31G(d)) und der PCM-Methode (Lösungsmittel Acetonitril,  $\epsilon = 36.64$ ) zeigten, dass in allen Fällen die Wasserstoffübertragung bei der Addition an die Iminfunktion (**TSb-2**) energetisch deutlich bevorzugt gegenüber dem Übergangszustand **TSb-3** bei der Addition an die Ketenfunktion ist. Da dies jeweils der Schritt mit der höchsten Energiebarriere ist, ist die Addition an die Iminfunktion insgesamt die kinetisch bevorzugte. Produkt **22** ist für alle Substituenten  $R$  das thermodynamisch bevorzugte Produkt, allerdings schwankt die Differenz zu Produkt **21** je nach Substituent zwischen 50 ( $R = \text{Ph}$ ) und 30 kJ/mol ( $R = 4\text{-Pyridyl}$ ). Im Falle von  $R = \text{Phenyl}$  ist die Differenz zwischen **TSb-2** und **TSb-3** sehr gering und die thermodynamische Bevorzugung von **22** sehr groß. Daher sollte **21** kaum gebildet werden, und experimentell kann bei dieser Reaktion auch nur **22** beobachtet werden.

Ähnlich ist dies für R = 3-Pyridyl, bei dem **22** nach den Rechnungen das Hauptprodukt sein sollte und auch experimentell fast ausschließlich nachgewiesen wird. Für R = 2,6-Difluorphenyl und R = 4-Pyridyl kann nicht so eindeutig gesagt werden, welches Produkt gebildet wird, allerdings sollte man beim 2,6-Difluorphenyl eher **22** erwarten, während bei 4-Pyridyl wohl eher **21** entstehen sollte. Experimentell erhält man bei diesen Reaktionen dann auch jeweils beide Produkte, wobei für R = 2,6-Difluorphenyl nur wenig **21** nachgewiesen werden kann, während für R = 4-Pyridyl **21** und **22** im Spektrum nahezu gleichwertig vorhanden sind. Produkt **21** ist mit R = 2-Pyridyl zu erwarten, da hier die Differenz zwischen **TSb-2** und **TSb-3** die mit Abstand höchste ist und **TSb-2** die geringste Energiebarriere einer Wasserstoffübertragung aller untersuchten Additionen darstellt. Auch dies stimmt mit den experimentellen Untersuchungen überein. Intermediate können experimentell nur für die Substituenten 2,6-Difluorphenyl, 3-Pyridyl und 4-Pyridyl beobachtet werden. Die Rechnungen zeigen auch nur für genau diese Substituenten Intermediate, die energetisch etwas günstiger liegen als die entsprechenden Edukte. Die Addition von Dimethylamin an die hier untersuchten Heterokumulene ist sehr komplex und daher ist auch das Produktmuster schwierig zu erklären, trotzdem ist die gewählte Methode der Rechnungen im Lösungsmittelfeld in der Lage eine Erklärung zu liefern.

Mit der hier genutzten Methode zur Berechnung der Addition von Dimethylamin an Kumulene ist es möglich, die experimentellen Ergebnisse nachzuvollziehen. Es gibt allerdings noch offene Fragen. So ist zum Beispiel bekannt, dass Amine bei der Addition an Keten auch eine katalysierende Wirkung auf die eigene Reaktion haben können.<sup>[206]</sup> Ob dies auch bei der Addition an die Kumulene der Fall ist und ob so vielleicht die Energiebarrieren der Wasserstoffübertragung noch deutlich gesenkt werden können oder eine andere Bevorzugung für eine der beiden Reaktionen entsteht, bedarf noch weiterer Untersuchungen.

#### 4.6 Theoretische <sup>13</sup>C-NMR-Spektren von Iminopropadienonen

Um die <sup>13</sup>C-NMR-Spektren von Iminopropadienonen zuverlässig berechnen zu können, wurden zahlreiche Methoden und Methodenkombinationen ausgewertet. Es zeigte sich, dass gerade der Kumulenteil eine große Herausforderung darstellt, wenn man präzise <sup>13</sup>C-NMR-Verschiebungen erhalten möchte. Mit der Kombination B3LYP/6-31+G(d,p)//MP2/6-31G(d) lassen sich die besten Ergebnisse erzielen. Die <sup>13</sup>C-NMR-Verschiebungen des Substituenten werden mit dieser Methode sehr gut berechnet und die Signale des Kumulenteils nur um 5 – 10 ppm zu niedrig berechnet. Der zeitaufwendige Teil der Berechnungen ist die Strukturoptimierung auf dem störungstheoretischen Niveau. Da bei HF/6-31+G(d,p)//B3LYP/6-31G(d) nur auf DFT-

Niveau optimiert werden muss, ist diese Methode deutlich zeitextensiver. Gleichzeitig werden in vielen Fällen die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale verlässlich berechnet, allerdings muss dies für jede Struktur neu überprüft werden. Trotzdem ist diese Kombination sicherlich eine schnellere Alternative zu den B3LYP/6-31+G(d,p)//MP2/6-31G(d)-Rechnungen.

Untersucht wurde außerdem, welchen Einfluss Struktur und Basissätze auf die chemischen Verschiebungen haben. Dabei zeigte sich, dass Bindungswinkel kaum Einfluss zeigen und Bindungslängen nur in wenigen Fällen. Die Basissätze hingegen bewirken eindeutige Verschiebungen: erhöht man bei einer gegebenen Struktur die Basissatzgröße führt dies zu einer Tieffeldverschiebung der Signale. Weiterhin konnte ein Zusammenhang zwischen Elektronendichte an den Atomen mit den chemischen Verschiebungen gezeigt werden.

#### **4.7 Resümee**

In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, wie vielseitig einsetzbar vor allem die DFT-Theorie für Untersuchungen an reaktiven Systemen mit Elementen der Gruppe 14 ist. So war es möglich Strukturen und Reaktionswege von Siliciumverbindungen nachzuvollziehen und auch Germaniumsysteme konnten gut mit diesen Methoden untersucht werden. Erst bei den schweren Homologen der Gruppe 14 stößt die gängige Methode B3LYP an ihre Grenzen. Hier sind störungstheoretische Ansätze die bessere Wahl. Aber nicht nur anorganische Systeme konnten untersucht werden, auch die Untersuchungen an den Heterokumulenen gelangen auf DFT-Niveau. Das kumulierte Doppelbindungssystem der Iminopropadienone machten diese Untersuchungen sehr diffizil, trotzdem konnten gute Ergebnisse erzielt werden. Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen eindrucksvoll, wie wertvoll die Computerchemie in allen Bereichen der Chemie inzwischen geworden ist.

## 5. Anhang

### 5.1 AM1-Rechnungen von Si<sub>4</sub>R<sub>6</sub>-Strukturen

**Tabelle A1:** UHF-AM1-berechnete und B3LYP/6-31G(d)-berechnete relative Energien von Si<sub>4</sub>R<sub>6</sub>-Isomeren in kJ/mol; -- : nicht gefunden.

	H		Me	
	UHF-AM1		B3LYP/6-31G(d)	
<b>1sb</b>	--	0.0	--	14.9
<b>1lb</b>	0.0	--	0.0	0.0
<b>2</b>	-16.9	-21.7	13.4	-3.4
<b>3</b>	0.0	-1.5	45.5	52.5
<b>4</b>	30.5	40.2	91.3	50.9
<b>5</b>	34.4	34.3	109.8	79.1
<i>s-trans</i> <b>6</b>	51.5	17.5	149.0	144.0
<i>s-cis</i> <b>6</b>	50.8	22.0	146.0	142.3

### 5.2 Strukturdaten der Ge<sub>4</sub>R<sub>6</sub>-Strukturen mit verschiedenen Basissätzen

**Tabelle A2:** Ausgewählte Strukturdaten von **7lb** mit verschiedenen Basissätzen (R = H).

	6-31G(d) - alt	6-31G(d)	6-31+G(d)	6-311+G(d,p)
<i>Bindungslängen (Å)</i>				
Ge1-Ge3 (Brücke)	3.042	3.137	3.141	3.123
Ge1-Ge2	2.420	2.479	2.479	2.472
Ge1-Ge4	2.420	2.479	2.479	2.472
Ge3-Ge2	2.420	2.479	2.479	2.472
Ge3-Ge4	2.420	2.479	2.479	2.472
<i>Bindungswinkel (°)</i>				
Ge4-Ge1-Ge2	95.3	94.8	94.8	94.4
Ge4-Ge1-Ge3	51.1	50.7	50.7	50.8
Ge1-Ge4-Ge3	77.9	78.5	78.6	78.4
θ (Ge3-Ge1-R)	83.0	87.0	87.4	87.7
<i>Diederwinkel (°)</i>				
φ (Ge2-Ge1-Ge3-Ge4)	143.8	143.8	144.1	143.6
Ge1-Ge2-Ge4-Ge3	137.9	138.4	138.8	138.1
Ge4-Ge1-Ge2-Ge3	27.5	27.3	27.1	27.5

**Tabelle A3:** Ausgewählte Strukturdaten von **71b** mit verschiedenen Basissätzen (R = Me).

	<b>6-31G(d) - alt</b>	<b>6-31G(d)</b>	<b>6-31+G(d)</b>	<b>6-311+G(d,p)</b>
<i>Bindungslängen (Å)</i>				
Ge1-Ge3 (Brücke)	3.064	3.152	3.165	3.165
Ge1-Ge2	2.416	2.490	2.494	2.494
Ge1-Ge4	2.416	2.490	2.494	2.494
Ge3-Ge2	2.416	2.490	2.494	2.494
Ge3-Ge4	2.416	2.490	2.493	2.493
<i>Bindungswinkel (°)</i>				
Ge4-Ge1-Ge2	96.3	96.0	95.4	95.5
Ge4-Ge1-Ge3	50.6	50.7	50.6	50.6
Ge1-Ge4-Ge3	78.7	78.5	78.8	78.8
$\theta$ (Ge3-Ge1-R)	96.2	97.3	96.8	96.8
<i>Diederwinkel (°)</i>				
$\phi$ (Ge2-Ge1-Ge3-Ge4)	148.0	147.3	146.2	146.2
Ge1-Ge2-Ge4-Ge3	143.8	142.0	141.0	141.0
Ge4-Ge1-Ge2-Ge3	23.7	24.8	25.6	25.6

**Tabelle A4:** Ausgewählte Strukturdaten von **8** mit verschiedenen Basissätzen (R = H).

	<b>6-31G(d) - alt</b>	<b>6-31G(d)</b>	<b>6-31+G(d)</b>	<b>6-311+G(d,p)</b>
<i>Bindungslängen (Å)</i>				
Ge1=Ge2	2.226	2.269	2.269	2.258
Ge1-Ge4	2.395	2.451	2.451	2.444
Ge4-Ge3	2.414	2.476	2.478	2.473
Ge3-Ge2	2.395	2.451	2.451	2.444
<i>Bindungswinkel (°)</i>				
Ge2-Ge1-Ge4	92.2	92.4	92.4	92.5
Ge1-Ge2-Ge3	92.2	92.4	92.4	92.5
Ge1-Ge4-Ge3	87.8	87.6	87.6	87.5
Ge4-Ge3-Ge2	87.7	87.6	87.6	87.5
<i>Diederwinkel (°)</i>				
Ge3-Ge4-Ge2-Ge1	0.0	0.0	0.0	0.0
Ge2-Ge3-Ge4-Ge1	0.0	0.0	0.0	0.0
<i>Pyramidalisierung (°)</i>				
Ge1/Ge2	0.0	0.0	0.0	0.0

**Tabelle A5:** Ausgewählte Strukturdaten von **8** mit verschiedenen Basissätzen (R = Me).

	<b>6-31G(d) - alt</b>	<b>6-31G(d)</b>	<b>6-31+G(d)</b>	<b>6-311+G(d,p)</b>
<i>Bindungslängen (Å)</i>				
Ge1=Ge2	2.236	2.318	2.318	2.297
Ge1-Ge4	2.405	2.483	2.482	2.472
Ge4-Ge3	2.418	2.502	2.503	2.497
Ge3-Ge2	2.405	2.483	2.482	2.472
<i>Bindungswinkel (°)</i>				
Ge2-Ge1-Ge4	92.2	91.1	91.1	91.5
Ge1-Ge2-Ge3	92.2	91.1	91.1	91.5
Ge1-Ge4-Ge3	87.8	86.9	86.9	87.0
Ge4-Ge3-Ge2	87.8	86.9	86.9	87.0
<i>Diederwinkel (°)</i>				
Ge3-Ge4-Ge2-Ge1	0.0	158.6	158.5	161.6
Ge2-Ge3-Ge4-Ge1	0.0	14.3	14.4	12.2
<i>Pyramidalisierung (°)</i>				
Ge1/Ge2	0.0	9.7	9.7	7.2

**Tabelle A6:** Ausgewählte Strukturdaten von *s-trans* **9** mit verschiedenen Basissätzen (R = H).

	<b>6-31G(d) - alt</b>	<b>6-31G(d)</b>	<b>6-31+G(d)</b>	<b>6-311+G(d,p)</b>
<i>Bindungslängen (Å)</i>				
Ge=Ge	2.281	2.344	2.344	2.325
Ge2-Ge3	2.389	2.455	2.455	2.438
<i>Bindungswinkel (°)</i>				
Ge1-Ge2-Ge3	115.0	114.6	114.6	115.4
Ge2-Ge3-Ge4	115.0	114.6	114.7	115.4
<i>Diederwinkel (°)</i>				
Ge1-Ge2-Ge3-Ge4	180.0	180.0	180.0	180.0
<i>Pyramidalisierung (°)</i>				
Ge1/Ge4	17.2	21.4	21.4	18.8
Ge2/Ge3	27.4	27.6	27.6	25.3

**Tabelle A7:** Ausgewählte Strukturdaten von *s-trans* **9** mit verschiedenen Basissätzen (R = Me).

	<b>6-31G(d) - alt</b>	<b>6-31G(d)</b>	<b>6-31+G(d)</b>	<b>6-311+G(d,p)</b>
<i>Bindungslängen (Å)</i>				
Ge=Ge	2.308	2.361	2.364	2.349
Ge2-Ge3	2.410	2.474	2.477	2.465
<i>Bindungswinkel (°)</i>				
Ge1-Ge2-Ge3	110.6	112.3	112.2	112.7
Ge2-Ge3-Ge4	111.1	112.3	112.2	112.6
<i>Diederwinkel (°)</i>				
Ge1-Ge2-Ge3-Ge4	180.0	180.0	180.0	180.0
<i>Pyramidalisierung (°)</i>				
Ge1/Ge4	15.9	15.6	15.7	15.0
Ge2/Ge3	33.4	26.2	26.7	25.5

**Tabelle A8:** Ausgewählte Strukturdaten von *s-cis* **9** mit verschiedenen Basissätzen (R = H).

	<b>6-31G(d) - alt</b>	<b>6-31G(d)</b>	<b>6-31+G(d)</b>	<b>6-311+G(d,p)</b>
<i>Bindungslängen (Å)</i>				
Ge=Ge	2.279	2.348	2.348	2.328
Ge2-Ge3	2.390	2.457	2.457	2.442
<i>Bindungswinkel (°)</i>				
Ge1-Ge2-Ge3	111.5	117.7	117.5	117.9
Ge2-Ge3-Ge4	111.5	117.7	117.5	117.9
<i>Diederwinkel (°)</i>				
Ge1-Ge2-Ge3-Ge4	87.4	71.1	72.6	71.6
R-Ge2-Ge3-R	-27.9	-44.0	-42.9	-38.9
<i>Pyramidalisierung (°)</i>				
Ge1/Ge4	16.8	21.9	21.8	20.0
Ge2/Ge3	28.1	26.9	27.1	23.7

**Tabelle A9:** Ausgewählte Strukturdaten von *s-cis* **9** mit verschiedenen Basissätzen (R = Me).

	6-31G(d) - alt	6-31G(d)	6-31+G(d)	6-311+G(d,p)
<i>Bindungslängen (Å)</i>				
Ge=Ge	--	2.360	2.362	2.345
Ge2-Ge3	--	2.486	2.492	2.480
<i>Bindungswinkel (°)</i>				
Ge1-Ge2-Ge3	--	115.5	114.8	115.0
Ge2-Ge3-Ge4	--	115.5	114.8	115.0
<i>Diederwinkel (°)</i>				
Ge1-Ge2-Ge3-Ge4	--	23.9	16.2	16.4
R-Ge2-Ge3-R	--	81.4	90.9	89.0
<i>Pyramidalisierung (°)</i>				
Ge1/Ge4	--	16.8	16.5	15.1
Ge2/Ge3	--	23.7	24.7	23.9

**Tabelle A10:** Ausgewählte Strukturdaten von **7sb** mit dem alten 6-31G(d) Basissatz (R = H).

	6-31G(d) - alt
<i>Bindungslängen (Å)</i>	
Ge1-Ge2	2.398
Ge1-Ge3 (Brücke)	2.458
Ge1-Ge4	2.398
Ge3-Ge2	2.398
Ge3-Ge4	2.398
<i>Bindungswinkel (°)</i>	
Ge4-Ge1-Ge2	93.2
Ge4-Ge1-Ge3	59.2
Ge1-Ge4-Ge3	61.7
$\theta$ (Ge3-Ge1-R)	146.3
<i>Diederwinkel (°)</i>	
$\phi$ (Ge2-Ge1-Ge3-Ge4)	115.5
Ge1-Ge2-Ge4-Ge3	96.4
Ge4-Ge1-Ge2-Ge3	50.9

**Tabelle A11:** Ausgewählte Strukturdaten von **7sb** mit verschiedenen Basissätzen (R = Me).

	<b>6-31G(d) - alt</b>	<b>6-31+G(d)</b>
<i>Bindungslängen (Å)</i>		
Ge1-Ge2	2.402	2.454
Ge1-Ge3 (Brücke)	2.506	2.583
Ge1-Ge4	2.402	2.454
Ge3-Ge2	2.402	2.454
Ge3-Ge4	2.402	2.454
<i>Bindungswinkel (°)</i>		
Ge4-Ge1-Ge2	96.5	97.2
Ge4-Ge1-Ge3	58.6	58.2
Ge1-Ge4-Ge3	62.9	63.5
$\theta$ (Ge3-Ge1-R)	145.8	144.7
<i>Diederwinkel (°)</i>		
$\phi$ (Ge2-Ge1-Ge3-Ge4)	121.0	123.9
Ge1-Ge2-Ge4-Ge3	103.2	105.5
Ge4-Ge1-Ge2-Ge3	46.7	45.4

## 6. Literaturverzeichnis

- [1] Für eine Einführung in die Computerchemie siehe z. B. : F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*, John Wiley & Sons, Chichester, **1999** oder T. Clark, *A Handbook of Computational Chemistry. A Practical Guide to Chemical Structure and Energy Calculations*, John Wiley & Sons, New York **1985**.
- [2] N. L. Allinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 8127.
- [3] N. L. Allinger, Y. H. Yuh, J. H. Lii, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8551.
- [4] (a) E. Schrödinger, *Ann. Physik* **1926**, *79*, 361, 489; (b) E. Schrödinger, *Ann. Physik* **1926**, *80*, 437; (c) E. Schrödinger, *Ann. Physik* **1926**, *81*, 109.
- [5] M. Born, J. R. Oppenheimer, *Ann. Physik* **1927**, *84*, 457.
- [6] A. Szabo, N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry*, McGraw-Hill, **1982**.
- [7] (a) C. C. J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.* **1951**, *23*, 69; (b) G. G. Hall, *Proc. R. Soc. (London)* **1951**, *A205*, 541.
- [8] J. A. Pople, R. K. Nesbet, *J. Chem. Phys.* **1954**, *22*, 571.
- [9] (a) J. A. Pople, D. L. Beveridge, *Approximate Molecular Orbital Theory*, McGraw-Hill, New York **1970**; (b) M. J. S. Dewar, *The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry*, McGraw-Hill, New York, **1969**.
- [10] R. G. Parr, *Quantum Theory of Molecular Electronic Structure*, Benjamin, New York **1963**; (b) J. Murrell, *The Theory of the Electronic Spectra of Organic Molecules*, Methuen and Wiley, New York, **1964**.
- [11] J. A. Pople, D. L. Beveridge, P. A. Dobosh, *J. Chem. Phys.* **1967**, *47*, 2026.
- [12] (a) J. A. Pople, D. P. Santry, G. A. Segal, *J. Chem. Phys.* **1965**, *43*, 129; (b) J. A. Pople, G. A. Segal, *J. Chem. Phys.* **1965**, *43*, 136.
- [13] (a) M. J. S. Dewar, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 4899; (b) M. J. S. Dewar, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 4907.
- [14] M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy, J. J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3902.
- [15] (a) J. J. P. Stewart, *J. Comput. Chem.* **1989**, *10*, 209; (b) J. J. P. Stewart, *J. Comput. Chem.* **1989**, *10*, 221.
- [16] (a) F. Bernardi, A. Bottoni, J. J. W. McDouall, M. A. Robb, H. B. Schlegel, *Faraday Symp. Chem. Soc.* **1984**, *19*, 137; (b) R. Shepard, *Adv. Chem. Phys.* **1987**, *69*, 63.
- [17] (a) B. O. Roos, *Int. J. Quant. Chem. Symp.* **1980**, *14*, 175; (b) B. O. Roos, *Adv. Chem. Phys.* **1987**, *69*, 399.

- [18] Für eine Übersicht über CASSCF siehe (a) B. O. Roos, K. Andersson, M. P. Fülischer, P.-A. Malmqvist, L. S. Andres, K. Pierloot, M. Merchán, *Adv. Chem. Phys.* **1996**, *93*, 219; (b) M. Merchán, L. Serrano-Andres, M. P. Fülischer, B. O. Roos, in *Recent Advances in Computational Chemistry, Vol. 4*, **1999**, pp. 161.
- [19] C. Møller, M. S. Plesset, *Phys. Rev.* **1934**, *46*, 618.
- [20] B. O. Roos, K. Andersson, M. P. Fülischer, P.-A. Malmqvist, L. S. Andres, K. Pierloot, M. Merchán, *Adv. Chem. Phys.* **1996**, *93*, 216.
- [21] (a) J. Cizek, J. Paldus, *Phys. Script.* **1980**, *21*, 251; (b) R. J. Bartlett, *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 1697.
- [22] L. Brillouin, *Actualities Sci. Ind.* **1934**, *71*, 159.
- [23] J. D. Watts, R. J. Bartlett, *Int. J. of Quantum Chem.* **1993**, *S27*, 51.
- [24] G. E. Scuseria, T. J. Lee, *J. Chem. Phys.* **1990**, *93*, 5851.
- [25] K. Raghavachari, G. W. Trucks, J. A. Pople, M. Head-Gordon, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *157*, 479.
- [26] J. A. Pople, M. Head-Gordon, K. Raghavachari, *J. Chem. Phys.* **1987**, *87*, 5968.
- [27] G. E. Scuseria, H. F. Schaefer, III, *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 3700.
- [28] T. J. Lee, A. P. Rendell, P. R. Taylor, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 5463; Für eine Ausnahme siehe: M. Böhme, G. Frenking, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *224*, 195.
- [29] D. Young, *Computational Chemistry - A Practical Guide for Applying Techniques to Real World Problems*, John Wiley & Sons, Inc., New York, **2001**.
- [30] Für einen Einblick in die Dichtefunktionaltheorie siehe W. Koch, M. C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory, 2nd Edition*, Wiley-VCH-Verlag GmbH, Weinheim, **2001**.
- [31] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* **1964**, *136*, B864.
- [32] (a) L. H. Thomas, *Proc. Cam. Phil. Soc.* **1927**, *23*, 542; (b) E. Fermi, *Rend. Accad. Lincei* **1927**, *6*, 602.
- [33] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev.* **1965**, *140*, A1133.
- [34] S. J. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* **1980**, *58*, 1200.
- [35] A. D. Becke, *Phys. Rev. A: At. Mol. Opt. Phys.* **1988**, *38*, 3098.
- [36] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **1988**, *37*, 785.
- [37] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1372.
- [38] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
- [39] J. C. Slater, *Phys. Rev.* **1930**, *36*, 57.
- [40] S. F. Boys, *Proc. Roy. Soc. (London)* **1950**, *A200*, 542.

- [41] (a) G. te Velde, F. M. Bickelhaupt, S. J. A. van Gisbergen, C. Fonseca Guerra, E. J. Baerends, J. G. Snijders, T. Ziegler, *J. Comput. Chem.* **2001**, *22*, 931; b) C. Fonseca Guerra, J. G. Snijders, G. te Velde, E. J. Baerends, *Theor. Chem. Acc.* **1998**, *99*, 391.
- [42] P. C. Hariharan, J. A. Pople, *Theor. Chim. Acta* **1973**, *28*, 213.
- [43] T. Clark, J. Chandrasekhar, G. W. Spitznagel, P. v. R. Schleyer, *J. Comput. Chem.* **1983**, *4*, 294.
- [44] J. S. Binkley, J. A. Pople, W. J. Hehre, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 939.
- [45] W. J. Hehre, R. Ditchfield, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 2257.
- [46] R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 650.
- [47] (a) G. Frenking, I. Antes, M. Boehme, S. Dapprich, A. W. Ehlers, V. Jonas, A. Neuhaus, M. Otto, R. Stegmann, A. Veldkamp, S. F. Vyboishchikov, *Rev. Comput. Chem.* **1996**, *8*, 63; (b) T. R. Cundari, M. T. Benson, M. L. Lutz, S. O. Sommerer, *Rev. Comput. Chem.* **1996**, *8*, 145.
- [48] R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* **1962**, *36*, 3428.
- [49] P. O. Löwdin, *Adv. Quantum Chem.* **1970**, *5*, 185.
- [50] A. E. Reed, R. B. Weinstock, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 735.
- [51] A. E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899.
- [52] (a) R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, Clarendon Press, Oxford, **1990**; (b) R. F. W. Bader, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 893; (c) R. F. W. Bader, *Handbook of Molecular Physics and Quantum Chemistry* **2003**, *2*, 770.
- [53] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **1998**.
- [54] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. M. Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G.

- A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2004**.
- [55] M. Head-Gordon, J. A. Pople, M. J. Frisch, *Chem. Phys. Lett.* **1988**, *153*, 503.
- [56] G. D. Purvis, III, R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* **1982**, *76*, 1910.
- [57] G. E. Scuseria, C. L. Janssen, H. F. Schaefer, III, *J. Chem. Phys.* **1988**, *89*, 7382.
- [58] J. J. P. Stewart, Fujitsu Limited, Tokyo, Japan, **2002**.
- [59] M. J. S. Dewar, C. Jie, *Organometallics* **1987**, *6*, 1486.
- [60] J. J. P. Stewart, *J. Comput. Chem.* **1991**, *12*, 320.
- [61] J. Baker, *J. Comput. Chem.* **1990**, *11*, 431.
- [62] E. D. Glendening, A. E. Reed, J. E. Carpenter, F. Weinhold, NBO Version 3.1.
- [63] F. Biegler-König, J. Schönbohm, D. Bayles, *J. Comput. Chem.* **2001**, *22*, 545.
- [64] Für eine Übersicht über die Entwicklungen der Carbene und Carbenanaloge der Gruppe 14 siehe: M. Weidenbruch, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 373.
- [65] Übersicht: Y. Apeloig, in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds Part 1* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, Chichester, **1989**, pp. 57.
- [66] D. E. Goldberg, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, K. M. Thomas, A. J. Thorne, T. Fjeldberg, A. Haaland, B. E. R. Schilling, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1986**, 2387.
- [67] (a) G. Trinquier, J. P. Malrieu, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5303; (b) G. Trinquier, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2130.
- [68] T. L. Windus, M. S. Gordon, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9559.
- [69] H. Jacobsen, T. Ziegler, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3667.
- [70] W.-C. Chen, M.-D. Su, S.-Y. Chu, *Organometallics* **2001**, *20*, 564.
- [71] Einen Überblick über Doppelbindungen unter anderem in der Gruppe 14 findet man in: (a) P. P. Power, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 2939; (b) P. P. Power, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 3463.

- [72] M. Stürmann, W. Saak, H. Marsmann, M. Weidenbruch, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 145; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 187.
- [73] Ein Übersichtsartikel, der Mehrfachbindungen und cyclische Verbindungen in der Gruppe 14 behandelt, findet sich in M. Weidenbruch, *Organometallics* **2003**, *22*, 4348.
- [74] H. Grützmacher, T. F. Fässler, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 2317.
- [75] A. J. Bridgeman, L. R. Ireland, *Polyhedron* **2001**, *20*, 2841.
- [76] N. O. J. Malcolm, R. J. Gillespie, P. L. A. Popelier, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 3333.
- [77] M. Weidenbruch, S. Wilms, W. Saak, G. Henkel, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2612; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2503.
- [78] H. Schäfer, W. Saak, M. Weidenbruch, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3847; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3703.
- [79] D. Ostendorf, L. Kirmaier, W. Saak, H. Marsmann, M. Weidenbruch, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 2301.
- [80] F. Meiners, W. Saak, M. Weidenbruch, *Organometallics* **2000**, *19*, 2835.
- [81] F. Meiners, D. Haase, R. Koch, W. Saak, M. Weidenbruch, *Organometallics* **2002**, *21*, 3990.
- [82] Übersichtsartikel zu diesem Thema: M. Weidenbruch, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *646*, 39.
- [83] F. Stabenow, W. Saak, H. Marsmann, M. Weidenbruch, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10172.
- [84] T. Mosandl, C. O. Kappe, R. Flammang, C. Wentrup, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 1571.
- [85] C. Wentrup, B. E. Fulloon, D. W. J. Moloney, H. Bibas, M. W. Wong, *Pure Appl. Chem.* **1996**, *68*, 891.
- [86] D. W. J. Moloney, M. W. Wong, R. Flammang, C. Wentrup, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 4240.
- [87] H. G. Andersen, U. Mitschke, C. Wentrup, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **2001**, 602.
- [88] C. Plüg, W. Frank, C. Wentrup, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1999**, 1087.
- [89] C. Wentrup, V. V. R. Rao, W. Frank, B. E. Fulloon, D. W. J. Moloney, T. Mosandl, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 3608.
- [90] R. Flammang, Y. Van Haverbeke, M. W. Wong, A. Rühmann, C. Wentrup, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 4814.

- [91] T. Mosandl, S. Stadtmüller, M. W. Wong, C. Wentrup, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 1080.
- [92] Eva Berssen, Diplomarbeit, Universität Oldenburg, **2002**.
- [93] H. Bibas, D. W. J. Moloney, R. Neumann, M. Shtaiwi, P. V. Bernhardt, C. Wentrup, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 2619.
- [94] Isomer **1sb**: S. Masamune, Y. Kabe, S. Collins, D. J. Williams, R. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 5552.
- [95] Isomer **2**: M. Kira, T. Iwamoto, C. Kabuto, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 10303.
- [96] Isomere **4** und **5**: (a) T. Iwamoto, C. Kabuto, M. Kira, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 886; (b) M. Ichinohe, T. Matsuno, A. Sekiguchi, *Angew. Chem.* **1999**, *109*, 2331; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2194.
- [97] T. Iwamoto, D. Yin, C. Kabuto, M. Kira, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 12730.
- [98] R. Koch, M. Weidenbruch, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1941; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1861.
- [99] T. Dabisch, W. W. Schoeller, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 896.
- [100] P. v. R. Schleyer, A. F. Sax, J. Kalcher, R. Janoschek, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 374.
- [101] W. W. Schoeller, T. Dabisch, T. Busch, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 4383.
- [102] S. Nagase, T. Kudo, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 54.
- [103] J. A. Boatz, M. S. Gordon, *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 2888.
- [104] D. B. Kitchen, J. E. Jackson, L. C. Allen, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3408.
- [105] S. Nagase, *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 469.
- [106] T. Müller, in *Organosilicon Chemistry IV: From Molecules to Materials* (Hrsg.: N. Auner, J. Weis), Weinheim-VCH, Weinheim, **2000**, pp. 110.
- [107] Für einen aktuellen Review-Artikel siehe M.-M. Rohmer, M. Benard, *Chem. Soc. Rev.* **2001**, *30*, 340.
- [108] W. J. Hehre, R. Ditchfield, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 2257.
- [109] M. M. Francl, W. J. Pietro, W. J. Hehre, J. S. Binkley, M. S. Gordon, D. J. DeFrees, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1982**, *77*, 3654.
- [110] R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 650.
- [111] A. D. McLean, G. S. Chandler, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 5639.
- [112] M. J. Frisch, J. A. Pople, J. S. Binkley, *J. Chem. Phys.* **1984**, *80*, 3265.
- [113] A. P. Scott, L. Radom, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 16502.
- [114] J. Urban, P. R. Schreiner, G. Vacek, P. v. R. Schleyer, J. Q. Huang, J. Leszczynsky, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *264*, 441.

- [115] V. Martinez-Merino, M. J. Gil, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1999**, 33.
- [116] M. Kira, T. Iwamoto, C. Kabuto, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 10303.
- [117] P. G. Loncke, T. A. Gadosy, G. H. Peslherbe, *ARKIVOC* **2001**, 179.
- [118] T. Kudo, S. Nagase, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 9189.
- [119] H. Grützmacher, F. Breher, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 4178; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 4006.
- [120] G. Trinquier, C. Jouany, *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 4723.
- [121] L. A. Curtiss, M. P. McGrath, J.-P. Blaudeau, N. E. Davis, R. C. Binning, Jr., L. Radom, *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 6104.
- [122] V. A. Rassolov, M. A. Ratner, J. A. Pople, P. C. Redfern, L. A. Curtiss, *J. Comput. Chem.* **2001**, *22*, 976.
- [123] S. Nagase, M. Nakano, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 1077.
- [124] S. Nagase, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 340; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 329.
- [125] H. Hirotsu, T. Higuchi, H. Sugisawa, M. Kumada, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 726.
- [126] O. M. Nefedov, M. P. Egorov, S. P. Kolesnikov, A. M. Gal'minas, Yu. T. Struchkov, M. Yu. AnTIPin, S. V. Serada, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1986**, 1693.
- [127] F. Hojo, S. Sekigawa, T. Shimizu, W. Ando, *Organometallics* **1993**, *12*, 803.
- [128] A. Kunai, Y. Matsuo, J. Ohshita, M. Ishikawa, Y. Aso, T. Otsubo, F. Ogura, *Organometallics* **1995**, *14*, 1204.
- [129] H. Suzuki, N. Tokitoh, R. Okazaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1995**, *68*, 2471.
- [130] W. Ando, T. Shiba, K. Morihashi, O. Kikuchi, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3629.
- [131] S. Tsutsui, K. Sakamoto, C. Kabuto, M. Kira, *Organometallics* **1998**, *17*, 3819.
- [132] P. P. Gaspar, A. M. Beatly, T. Chen, T. Haile, D. Lei, W. R. Winchester, J. Bradock-Wilking, N. P. Rath, W. T. Klooster, T. F. Koetzle, S. A. Mason, A. Albinati, *Organometallics* **1999**, *18*, 3921.
- [133] D. Ostendorf, W. Saak, M. Weidenbruch, H. Marsmann, *Organometallics* **2002**, *21*, 636.
- [134] M. P. Egorov, S. P. Kolesnikov, Yu. T. Struchkov, M. Yu. AnTIPin, S. V. Sereda, O. M. Nefedov, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *290*, C27.
- [135] W. Ando, H. Ohgaki, Y. Kabe, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 723; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 659.
- [136] N. Tokitoh, K. Kishikawa, T. Matsumoto, R. Okazaki, *Chem. Lett.* **1995**, 827.

- [137] N. Fukaya, M. Ichinohe, Y. Kabe, A. Sekiguchi, *Organometallics* **2001**, *20*, 3364.
- [138] A. Sekiguchi, R. Izumi, S. Ihara, M. Ichinohe, V. Yu. Lee, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1668; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1598.
- [139] F. Meiners, W. Saak, M. Weidenbruch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 2821.
- [140] D. Ostendorf, W. Saak, M. Weidenbruch, H. Marsmann, *Organometallics* **2000**, *19*, 4938.
- [141] D. Ostendorf, W. Saak, D. Haase, M. Weidenbruch, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *636*, 7.
- [142] A. J. Arduengo, III, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361.
- [143] M. Denk, R. Lennon, R. Hayashi, R. West, A. V. Belyakov, H. P. Verne, A. Haaland, M. Wagner, N. Metzler, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2691.
- [144] A. J. Arduengo, III, H. Bock, H. Chen, M. Denk, D. A. Dixon, J. C. Green, W. A. Herrmann, N. L. Jones, M. Wagner, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6641.
- [145] A. Gobbi, G. Frenking, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9287.
- [146] C. Heinemann, T. Mueller, Y. Apeloig, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2023.
- [147] C. Böhme, G. Frenking, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2039.
- [148] Eine Übersicht findet man in: Y. Apeloig, M. Karni, in *Chemistry of Organic Silicon Compounds, Vol. 2* (Hrsg.: Y. Apeloig, M. Karni), John Wiley and Sons, Chichester, **1998**, pp. 1.
- [149] K. N. Kudin, J. L. Margrave, V. N. Khabashesku, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 744.
- [150] Eine Übersicht findet man in: M. Karni, Y. Apeloig, J. Kapp, P. v. R. Schleyer, in *Chemistry of Organic Silicon Compounds, Vol. 3* (Hrsg.: Z. Rappoport, Y. Apeloig), John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, **2001**, pp. 1.
- [151] J. A. Boatz, M. S. Gordon, L. R. Sita, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 5488.
- [152] G. Chung, M. S. Gordon, *Organometallics* **1999**, *18*, 4881.
- [153] D. A. Horner, R. S. Grev, H. F. Schaefer, III, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2093.
- [154] S. Sakai, *Int. J. Quant. Chem.* **1998**, *70*, 291.
- [155] F. Anwari, M. S. Gordon, *Isr. J. Chem.* **1983**, *23*, 129.
- [156] M. S. Gordon, W. Nelson, *Organometallics* **1995**, *14*, 1067.
- [157] M.-D. Su, S.-Y. Chu, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 11478.
- [158] R. Becerra, S. E. Boganov, M. P. Egorov, V. I. Faustov, V. M. Promyslov, O. M. Nefedov, R. Walsh, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 5079.

- [159] B. J. Lynch, Y. Zhao, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 1384.
- [160] N. Al-Rubaiey, H. M. Frey, B. P. Mason, C. McMahon, R. Walsh, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *204*, 301.
- [161] R. Becerra, H. M. Frey, B. P. Mason, R. Walsh, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 1050.
- [162] N. Al-Rubaiey, R. Walsh, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 5303.
- [163] N. Al-Rubaiey, I. W. Carpenter, R. Walsh, R. Becerra, M. S. Gordon, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 8564.
- [164] N. Al-Rubaiey, R. Becerra, R. Walsh, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 5072.
- [165] Review: W. Kutzelnigg, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 262.
- [166] Review: P. Pyykkö, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 563.
- [167] K. S. Pitzer, *Acc. Chem. Res.* **1979**, *12*, 271.
- [168] P. Pyykkö, J. P. Desclaux, *Acc. Chem. Res.* **1979**, *12*, 276.
- [169] M. Stürmann, W. Saak, M. Weidenbruch, K. W. Klinkhammer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 579.
- [170] K. W. Klinkhammer, *Polyhedron* **2002**, *21*, 587.
- [171] H. Preut, F. Huber, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, *419*, 92.
- [172] (a) G. Trinquier, F. Malrieu, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5303; (b) G. Trinquier, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2130.
- [173] H. Jacobsen, T. Ziegler, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3667.
- [174] K. W. Klinkhammer, T. F. Fässler, H. Grützmacher, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 114; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 124.
- [175] S. Nagase, *Polyhedron* **1991**, *10*, 1299.
- [176] W. Kuechle, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, *Mol. Phys.* **1991**, *74*, 1245.
- [177] M. Dolg, W. Kuechle, H. Stoll, H. Preuss, P. Schwerdtfeger, *Mol. Phys.* **1991**, *74*, 1265.
- [178] W. R. Wadt, P. J. Hay, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 284.
- [179] K. A. Peterson, *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 11099.
- [180] B. Metz, H. Stoll, M. Dolg, *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 2563.
- [181] G. Igel-Mann, H. Stoll, H. Preuss, *Mol. Phys.* **1988**, *65*, 1321.
- [182] A. Bergner, M. Dolg, W. Kuechle, H. Stoll, H. Preuss, *Mol. Phys.* **1993**, *80*, 1431.
- [183] Ergebnisse wurden entnommen aus: S. Nagase, *The Transition State* (Hrsg.: T. Fueno), Gordon and Breach, London, **1999**, 147.
- [184] M. Kaupp, P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1061.

- [185] J. E. Huheey, *Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*, 3. Auflage, Harper & Row, New York, **1983**
- [186] Übersichtsartikel über FVT und die Darstellung von Kumulenen: G. I. Yranzo, J. Elguero, R. Flammang, C. Wentrup, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 2209.
- [187] M. Shtaiwi, C. Wentrup, *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 8558.
- [188] R. Naduvile Veedu, O. J. Kokas, I. Couturier-Tamburelli, F. Borget, C. Wentrup, *J. Chem. Phys.*, eingereicht.
- [189] L. A. Curtiss, P. C. Redfern, B. J. Smith, L. Radom, *J. Chem. Phys.* **1996**, 104, 5148.
- [190] S. Miertus, E. Scrocco, J. Tomasi, *Chem. Phys.* **1981**, 55, 117.
- [191] S. Miertus, J. Tomasi, *Chem. Phys.* **1982**, 65, 239.
- [192] J. L. Pascual-Ahuir, E. Silla, J. Tomasi, R. Bonaccorsi, *J. Comp. Chem.* **1987**, 8, 778.
- [193] R. Koch, T. Bruhn, R. Naduvile Veedu, C. Wentrup, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **2004**, 686, 31.
- [194] E. A. Williams, J. D. Cargoli, A. Ewo, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1975**, 367.
- [195] A. J. Beeler, A. M. Orendt, D. M. Grant, P. W. Cutts, J. Michl, K. W. Zilm, J. W. Downing, J. C. Facelli, M. S. Schindler, W. Kutzelnigg, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 7672.
- [196] Für einen Übersichtsartikel zur Chemie des Kohlenstoffsuboxids siehe: T. Kappe, E. Ziegler, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1974**, 13, 491.
- [197] R. Ditchfield, *Mol. Phys.* **1974**, 27, 789.
- [198] K. Wolinski, J. F. Hilton, P. Pulay, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 8251.
- [199] J. R. Cheeseman, M. J. Frisch, F. J. Devlin, P. J. Stephens, *J. Phys. Chem. A* **2000**, 104, 1039.
- [200] R. Koch, B. Wiedel, C. Wentrup, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1997**, 1851.
- [201] A. Reisinger, R. Koch, C. Wentrup, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1998**, 2247.
- [202] A. Reisinger, R. Koch, P. V. Bernhardt, C. Wentrup, *Org. Biomol. Chem.* **2004**, 2, 1227.
- [203] S. Patchkovskii, J. Autschbach, T. Ziegler, *J. Chem. Phys.* **2001**, 115, 26.
- [204] J. Poater, E. van Lenthe, E. J. Baerends, *J. Chem. Phys.* **2003**, 118, 8584.
- [205] M. J. Allen, T. W. Keal, D. J. Tozer, *Chem. Phys. Lett.* **2003**, 380, 70.
- [206] K. Sung, T. T. Tidwell, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 3043.

## **Erklärung**

Hiermit versichere ich, dass ich diese Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe. Die Dissertation hat weder zu Teilen noch in Gänze einer anderen wissenschaftlichen Hochschule zur Begutachtung in einem Promotionsverfahren vorgelegen.



Oldenburg, Dezember 2005

# Lebenslauf

## Persönliche Daten

Name Torsten Bruhn  
*Geburtsdatum/-ort* 09. April 1974 in Westerstede  
*Staatsangehörigkeit* Deutsch  
*Familienstand* verheiratet

## Schulbildung

1980-1984 Grundschule Augustfehn  
1984-1986 Orientierungsstufe Apen  
1986-1993 Gymnasium Westerstede; Abitur im Juni 1994

## Wehrersatzdienst

12/94 – 12/95 Werkstätten für Behinderte in Oldenburg

## Hochschulausbildung

10/96 – 12/01 Diplomstudium Chemie an der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg, Vordiplom: 12/1998, Diplom: 12/2001  
06/01 – 12/01 Diplomarbeit: Thema: „Untersuchungen von Carbeniumionen durch Elektrospray-Ionisations-Massenspektrometrie“  
08/02 – 02/06 Promotion bei Dr. Rainer Koch und Prof. Manfred Weidenbruch an der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg: „Reaktive organische und anorganische Systeme mit Gruppe 14 Elementen – Eine computerchemische Analyse“

## Berufliche Tätigkeiten

02/02 – 07/02 Universität Oldenburg, wissenschaftliche Hilfskraft in der AG apl. Prof. Jürgen O. Metzger  
08/02 – 10/03 Universität Oldenburg, wissenschaftlicher Angestellter im Arbeitskreis Prof. Manfred Weidenbruch  
07/04 – 09/04 Universität Oldenburg, wissenschaftlicher Angestellter im Arbeitskreis Dr. Rainer Koch  
seit 11/04 Universität Oldenburg, wissenschaftlicher Angestellter im Arbeitskreis Dr. Rainer Koch