



DISSERTATION

C-C-Kupplungen an späten Übergangsmetallkomplexen

ausgeführt zum Zwecke der Erlangung des akademischen Grades eines Doktors
der technischen Wissenschaften

unter der Leitung von

a. o. Univ.-Prof. Dr. Karl Kirchner

Institut für angewandte Synthesechemie 163/AC

eingereicht an der Technischen Universität Wien

Fakultät für Technische Chemie

von

DI Georg Dazinger

Matr. Nr. 9426128

1190 Wien Kreindlgasse 8

Wien, am 6.2.2006 *DI Dazinger*

Kurzfassung der Dissertation

Der Reaktionsmechanismus der Bildung von Pyridin und substituierten Pyridinderivaten aus Alkinen $RC\equiv CH$ ($R = H, CH_3, COOMe$) und Nitrilen RCN ($R = H, Cl, CH_3, COOMe$) an $CpRuCODCl$, $Cp^*RuCODCl$, $CpRhCOD$ und $CpCoCOD$ wurde mit DFT/B3LYP berechnet. Im zweiten Teil der vorliegenden Arbeit wurde die Bildung von Cyclobutadien und 1,2-disubstituierten Cyclobutadienderivaten $C_4H_2R_2$ ($R = (CH_3)_3Si, C(CH_3)_2OH$), welche in der Koordinationssphäre von $CpRuCl$ -, Cp^*RuCl -, $CpCo$ - und $CpRh$ -Fragmenten stattfindet, untersucht. Im dritten Teil dieser Arbeit wurde schließlich ausgehend von Allylcarbenkomplexen $[CpRu(=CH-(\eta^3-CHCHCH-PR_2NHR))]^+$ ($R = H, CH_3$), die Bildung von η^3 -Phosphaallyl- η^2 -enaminkomplexen $[RuCp(\eta^3-(P,C,C)-PR_2CH=CH-\eta^2-(C,C)-CH=CHNHR)]^+$ und η^1 -Phosphaallyl- η^3 -azaallylkomplexen $[RuCp(\eta^1-(P)-PR_2CH=CH-\eta^3-(C,C,N)-CHCHNHR)]^+$ mit DFT/B3LYP Methoden untersucht.

Abstract (english version):

The mechanism $CpRuCODCl$, $Cp^*RuCODCl$, $CpRhCOD$ und $CpCoCOD$ -catalysed reaction of alkynes $RCCH$ ($R = H, CH_3, COOMe$), and nitriles RCN ($R = H, Cl, CH_3, COOMe$) has been calculated by means of DFT/B3LYP. Moreover, the formation of cyclobutadiene and substituted derivatives $C_4H_2R_2$, ($R = (CH_3)_3Si, C(CH_3)_2OH$) mediated by the $CpRuCl$ -, Cp^*RuCl -, $CpCo$ -, und $CpRh$ -fragments has been investigated. In the last part of this study, the reactivity of $[CpRu(=CH-(\eta^3-CHCHCH-PR_2NHR))]^+$ ($R = H, CH_3$) has been explored including the formation of η^3 -phosphaallyl- η^2 -enamine complexes $[RuCp(\eta^3-(P,C,C)-PR_2CH=CH-\eta^2-(C,C)-CH=CHNHR)]^+$ via cleavage of the P-N-bond and the conversion to $[RuCp(\eta^1-(P)-PR_2CH=CH-\eta^3-(C,C,N)-CHCHNHR)]^+$.

DANKSAGUNG

Univ. Prof. Dr. Karl Kirchner danke ich für die interessante Themenstellung, die mir einen tiefen Einblick in das faszinierende Gebiet der Chemie gewährt hat, für die gute Motivation, und für die Erkenntnis, wie wichtig Spaß an und in den Naturwissenschaften ist.

DI Dr. Sonja Pavlik danke ich für unzählige geschnorrte Zigaretten, für vielfachen Trost und Rat. Und ich danke ihr für ihre Freundschaft.

DI Dr. Eva Becker danke ich für noch mehr geschnorrte Zigaretten, für Diskussionen über Theorie und Wirklichkeit, für die Definition des Wortes Rückgrad und für ihre Freundschaft.

DI Dr. Christina Standfest-Hauser und Prof. DDr. Valentin Sapunov danke ich für viele schöne Gespräche.

Der kulinarischen Aktionsgemeinschaft DI Julia Wiedermann, DI Wolfgang Lackner, Verena Stingl, Msc. David-Benito Garragori, Martin Pollak, Marta Rodrigues, Florian Jantscher und Vladica Bocokic danke ich für die Gestaltung der Mittagspausen.

Der besondere Dank gilt meinen Eltern.

Der Donnerstagabendrunde danke ich, dass sie jeden Donnerstagabend für mich da ist.

*So viele Jahre sind vergangen,
und es ist auch bloß jetzt.*

Hermes Phettberg

VERWENDETE ABKÜRZUNGEN:

Å	Angstrom
a.u.	Atomic Units
B3LYP	Becke-3-Lee-Yang-Parr-Funktional
CI	Configuration Interaction
COD	Cyclooctadien
Cp	Cyclopentadien
Cp*	Pentamethylcyclopentadien
DFT	Dichtefunktionaltheorie
E	Energie
eV	Elektronenvolt
FMO	Fragment(molekül)orbitale
GTO	Gaussian-Type-Orbitals
GS	Ground-state
HF	Hartree-Fock
kcal	Kilokalorien
L	Coligand
LCAO	Linear Combination of Atomic Orbitals
LDA	Local Density Approximation
LSDA	Local Spin Density Approximation
M	Metall
MO	Molekülorbital
M_x	Masse von x
PES	Potential Energy Surface
r_x	Abstand von x
r_{xy}	Abstand zwischen x und y
STO	Slater- Type- Orbitals
TS	Transition-State
Trp	Trispyrazolylborat
V	Potential

X.....Substituent

Z_x.....Ladung von x

INHALTSVERZEICHNIS

1.	EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG	1
2.	ALLGEMEINER TEIL	4
2.1	DIE SCHRÖDINGERGEICHUNG	4
2.1.1	DER HAMILTON-OPERATOR	5
2.1.2	DIE WELLENFUNKTION Ψ	6
2.1.2.1	Bedingungen an die Wellenfunktion	6
2.1.2.2	Näherungen für Ψ ; selbstkonsistente Rechnungen	6
2.1.3	DIE LCAO-THEORIE	9
2.2	AB INITIO-METHODEN	11
2.2.1	DIE HARTREE-FOCK-METHODE	11
2.2.2	DIE DICHTEFUNKTIONALTHEORIE (DFT)	14
2.2.2.1	Das B3LYP-Funktional	16
2.3	SEMIEMPIRISCHE METHODEN	17
2.3.1	DIE EXTENDED HÜCKEL-METHODE	17
2.3.1.1	Die Hückel- Methode	17
2.3.1.2	Die Erweiterung zur Extended Hückel-Methode	18
2.4	VERWENDETE COMPUTERPROGRAMME	19
2.4.1	DFT-BERECHNUNGEN	19
2.4.2	EXTENDED HÜCKEL-BERECHNUNGEN	20
2.4.2.1	Fragmentorbitalanalyse	20
2.5	ANWENDUNG UND RELEVANZ THEORETISCH-CHEMISCHER METHODEN	20
2.5.1	ANWENDUNG	20
2.5.2	RELEVANZ	24
3.	DIE ÜBERGANGSMETALL-KATALYSIERTE SYNTHESE VON PYRIDIN	27
3.1	EINLEITUNG	27
3.2	PYRIDIN - SYNTHESE AN RUTHENIUM - KOMPLEXEN	29
3.2.1	REAKTIONSWEGE I, II UND III, INITIIERUNG	33
3.2.1.1	Bindungsverhältnisse in B^I und B^{II}	36
3.2.2	REAKTIONSWEG I	38
3.2.3	REAKTIONSWEG II	42
3.2.4	REAKTIONSWEG IV	45

3.2.5	REAKTIONSWEG V	49
3.2.5.1	Reaktionsweg Vb	51
3.2.6	REAKTIONSWEG VI	53
3.2.7	REAKTIONSWEG VII	55
3.2.8	SIDE-ON UND END-ON KOORDINATION	58
3.2.9	REAKTIONSWEGE VIII UND IX	60
3.2.10	REAKTIONSWEG X	64
3.2.11	ELEKTRONISCHE UNTERSCHIEDE ZWISCHEN DER KOORDINATION VON NCCH_3 NCCOOME	65
3.2.11.1	Die intrafragmentarische Wechselwirkung	66
3.2.11.2	Die interfragmentarische Wechselwirkung	67
3.2.11.3	Conclusio	72
3.2.12	WARUM $\text{CPRU}(\text{CY-C}_4\text{H}_4)\text{CL}$ MIT RCCH ($\text{R} = \text{COOME}$) DIREKT IN D^{VII} FÄLLT, MIT RCN ABER VORERST IN C^{VI} – ORBITALANALYSE DER ÜBERGANGSZUSTÄNDE	72
3.3	PYRIDIN – SYNTHESE AN RHODIUM-KOMPLEXEN	76
3.3.1	REAKTIONSWEGE XI UND XII, INITIIERUNG	77
3.3.2	REAKTIONSWEG XI	79
3.3.2.1	Side – on und end – on Koordination von HCN	84
3.3.3	REAKTIONSWEG XII	84
3.4	PYRIDIN – SYNTHESE AN KOBALT – KOMPLEXEN	87
3.4.1	REAKTIONSWEGE XIII UND XIV, INITIALISIERUNG	88
3.4.2	REAKTIONSWEG XIII	90
3.4.2.1	Die unterschiedlichen Geometrien der Cp-Rhoda – und Cp-Cobaltacyclen B^{XI} und B^{XIII} , elektronische Ursachen	93
3.4.3	REAKTIONSWEG XIV	95
3.5	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	97
4.	SYNTHESE VON CYCLOBUTADIEN AN ÜBERGANGSMETALLKOMPLEXEN	100
4.1	CYCLOBUTADIEN – SYNTHESE AN RUTHENIUM	103
4.1.1	SYNTHESE VON UNSUBSTITUIERTEM CYCLOBUTADIEN AN CPRUCL	103
4.1.1.1	Der von Vollhardt et. al. vorgeschlagene Reaktionsmechanismus	103
4.1.1.2	Eine reaktionsmechanistische Alternative	106
4.1.1.3	Bindungsverhältnisse in $\text{TS}_{\text{BK}}^{\text{I}}$	107
4.1.2	SYNTHESE VON PROPARGYLALKOHOL-SUBSTITUIERTEN CYCLOBUTADIEN AN $\text{CP}^{\text{I}}\text{RUCL}$ - FRAGMENTEN	110
4.1.2.1	Warum ist $\text{TS}_{\text{BK}}^{\text{XV}}$ günstiger als $\text{TS}_{\text{BK}}^{\text{I}}$?	113
4.1.3	SYNTHESE VON SIME_3 -SUBSTITUIERTEM CYCLOBUTADIEN AN $\text{CP}^{\text{I}}\text{RU}$ -KOMPLEXEN	115

4.2	SYNTHESE VON CYCLOBUTADIEN AN RHODIUM-KOMPLEXEN	117
4.2.1	SYNTHESE VON UNSUBSTITUIERTEM CYCLOBUTADIEN AN CPRH	117
4.2.1.1	Der von Vollhardt et. al. vorgeschlagene Reaktionsmechanismus	117
4.2.1.2	Der alternative Reaktionsmechanismus	119
4.2.2	SYNTHESE VON 1,2-DISILLYLCYCLOBUTADIEN AN CPRH	122
4.2.2.1	Der von Vollhardt et. al. vorgeschlagene Reaktionsweg mit $R_2 = SiH_3$	123
4.2.2.2	Der alternative Mechanismus, mit SiH_3 als Substituenten	124
4.3	CYCLOBUTADIEN-SYNTHESE AN COBALT-KOMPLEXEN	126
4.3.1	DER VON VOLLHARDT ET. AL. VORGESCHLAGENE REAKTIONSMECHANISMUS FÜR KOBALT	127
4.3.2	DER ALTERNATIVE REAKTIONSWEG FÜR KOBALT	128
4.4	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	129
5.	AMINOPHOSPHINKOMPLEXE	130
5.1	EINLEITUNG	130
5.2	MECHANISMUS DER P-N-BINDUNGSBRECHUNG	133
5.3	DIE BILDUNG VON AZAALLYLKOMPLEXEN	137
5.4	DIE H-MIGRATION	139
5.5	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	142
6.	ZUSAMMENFASSUNG	144

1. EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG

Die mittels Dichtefunktionaltheorie numerisch lösbare Schrödingergleichung ermöglicht die Simulation chemischer Reaktionsabläufe. Dieses Verfahren findet in zunehmendem Maße in der modernen Chemie Anwendung. Es gewährt, über die Ermittlung von Reaktionsmechanismen, einen tieferen Einblick in die Chemie. Das so erlangte Verständnis dient wiederum der Verbesserung zukunftsweisender Synthesestrategien.

Die Synthese von substituierten Pyridinderivaten stellt eines der wichtigsten Gebiete der organischen und der metallorganischen Chemie dar. In der Pharmazie sind Pyridinderivate wichtige Ausgangsstoffe für Medikamente aller Art. Vermittels metallorganischer Katalysatoren konnten substituierte Pyridinderivate aus Alkinen und Nitrilen synthetisiert werden.

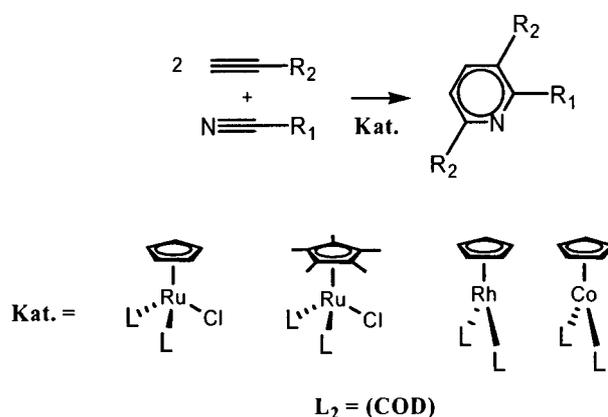


Abbildung 1:

Die berechneten Katalysezyklen; die eingesetzten Katalysatoren

Da der Mechanismus dieser Reaktion bislang nicht geklärt werden konnte, sollte dieser in der vorliegenden Arbeit mit quantenchemischen Methoden (DFT/B3LYP) untersucht werden. Als Katalysatoren wurden die in Abbildung 1 gezeigten Komplexe zur Berechnung gewählt, wobei $\text{CpRu}(\text{COD})\text{Cl}$, $\text{CpRh}(\text{COD})$ und $\text{CpCo}(\text{COD})$ idealisiert modellierte, bis auf vernachlässigte Substituenten am Cp im Experiment angewandten Komplexen entsprechende Verbindungen darstellen, mit $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{COD})\text{Cl}$ wurde hingegen ein realer Komplex als Katalysator untersucht. Um den Einfluss der Substituenten zu eruieren, wurden auch diese variiert, R_1 wurde als H, Cl, CH_3 und COOMe gesetzt, R_2 wurde als H und COOMe

modelliert. Aufgrund der vorliegenden Berechnungen sollte schließlich ein plausibler Reaktionsmechanismus vorgeschlagen werden.

Im nächsten Teil sollte eine zur Synthese von Pyridinderivaten konkurrierende Reaktion, nämlich die Bildung von substituiertem Cyclobutadien, mit quantenchemischen Methoden untersucht werden. Diese Reaktion tritt für sterisch anspruchsvolle Substituenten R_2 am Alkin auf, die die Koordination eines weiteren Nitrils am eingesetzten Komplex verhindern.

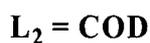
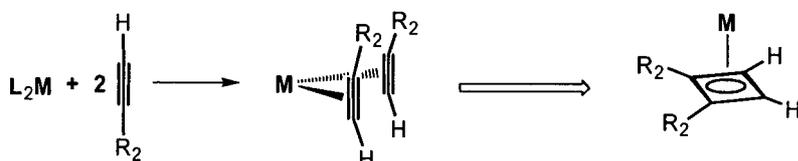


Abbildung 2:

Die berechnete Bildung von η^4 -Cyclobutadienylkomplexen; die M sind die eingesetzten Komplexfragmente

Abbildung 2 zeigt die modelliert für CpRu-, CpCo- und CpRh-Fragmente berechnete Reaktion, die Substituenten R_2 wurden mit H und SiH_3 gewählt. Reale Reaktionen wurden für das Cp* RuCl -Fragment berechnet, hierfür wurden die R_2 gleich $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ und $\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$ gesetzt. Verschiedene vorgeschlagene Reaktionsmechanismen sollten anhand der aus den Berechnungen erhaltenen Ergebnisse diskutiert werden.

Im letzten Teil sollte die Reaktivität neuartiger kationischer Aminophosphinkomplexe untersucht werden.

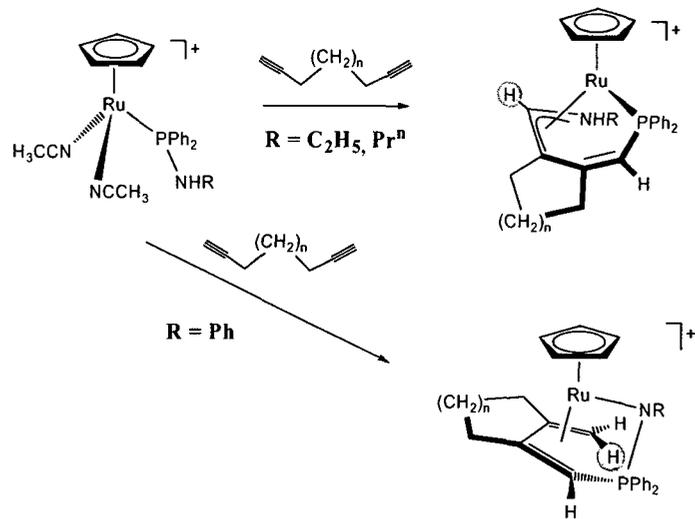


Abbildung 3:

Reaktionen von $[\text{CpRu}(\text{PPh}_2\text{NHR})(\text{CH}_3\text{CN})_2]^+$ mit Diinen (experimentelle Ergebnisse)

In Abhängigkeit vom Substituenten R zeigte der $[\text{CpRu}(\text{PPh}_2\text{NHR})(\text{CH}_3\text{CN})_2]^+$ bei Reaktion mit Diinen ($n = 1, 2$; Abbildung 3) unterschiedliches Verhalten: Für positiv induktive R wie Ethyl oder andere Alkylreste trat eine Umlagerung zum η^1 -Phosphallyl- η^3 -Azaallyl-Komplex ein, waren die Reste am Stickstoff jedoch elektronenziehender Natur wie Phenyl, so war eine Migration des H zu beobachten. Anhand modellierter Komplexe sollten Gründe für dieses Verhalten untersucht, und die Reaktionsmechanismen aufgeklärt werden.

2. ALLGEMEINER TEIL

Durch die Entwicklung schnellerer Computer gewannen die auf der Schrödinger-Gleichung basierenden Rechenverfahren zunehmend an Bedeutung. Sie ermöglichen die Berechnung der elektronischen Struktur und der Energie von relativ komplexen Molekülen. Mit Hilfe neuer Algorithmen und Methoden, die Lösung der Schrödinger-Gleichung zu approximieren, werden zuweilen sehr gut mit dem Experiment übereinstimmende Daten erhalten. Ältere, semiempirische Methoden konnten bereits auf schwächeren Computern verwendet werden. Zu ihnen zählt u. a. die bis heute verwendete Extended Hückel-Methode, welche Ionisationspotentiale in die Berechnung einfließen lässt und diese dadurch vereinfacht. Unter den ab initio-Methoden, welche nur auf quantenphysikalischen Vorgaben beruhen, setzte sich in der metallorganischen Chemie die DFT (Dichtefunktionaltheorie) durch. Die alternative Hartree-Fock-Methode liefert unzureichende Ergebnisse, da sie zwar die Austauschenergie exakt, aber die Austausch-Korrelationsenergie nicht berücksichtigt, die Hartree-Fock-CI-Methode, welche unter allen numerischen Methoden die genaueste ist, stellt auch für heutige Computer einen zu großen Aufwand dar.

In der DFT wird die Austauschenergie und die Austausch-Korrelationsenergie durch Funktionale genähert, die von der Elektronendichte abhängen. Neuere Funktionale wie das B3LYP sind Hybridfunktionale, die ältere DFT-Funktionale und Hartree-Fock berechnen und mischen.

2.1 DIE SCHRÖDINGERGLEICHUNG

Die Schrödinger-Gleichung¹

$$H\Psi = E\Psi \quad [1]$$

wobei H für den Hamilton-Operator, E für die Energie und Ψ für die Wellenfunktion steht, ist eine Differentialgleichung einer Welle zur Beschreibung eines Teilchens.² Da auch das Elektron dem Welle-Teilchen-Dualismus unterworfen ist, liefert die Schrödinger-Gleichung (unter Berücksichtigung des Spins und etwaiger relativistischer Effekte durch die Diracsche Gleichung) eine Beschreibung dieses Teilchens. Die durch die Schrödinger-Gleichung

¹ Schrödinger, E.; *Ann. Physik*, 1926, 79, 361.

prinzipiell ermöglichte exakte Berechnung elektronischer Strukturen und der Energien von Molekülen beschränkt sich aber auf Eielektronensysteme, da die Schrödingergleichung für Mehrelektronensysteme, aufgrund der Elektron-Elektron Abstoßung, unlösbar ist. Es existieren aber Verfahren, die eine approximative Lösung ermöglichen.

2.1.1 Der Hamilton-Operator

Der vollständige Hamilton- Operator für ein System mit m Kernen und n Elektronen lautet:

$$H = -\sum_{a=1}^m \frac{1}{2} \frac{1}{M_a} \nabla_a^2 - \sum_{i=1}^n \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{a=1}^m \sum_{i=1}^n \frac{Z_a}{r_{ai}} + \sum_{i < j} \sum \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{a < b} \sum \frac{Z_a Z_b}{r_{ab}} \quad [2]$$

wobei

$$-\sum_{a=1}^m \frac{1}{2} \frac{1}{M_a} \nabla_a^2$$

für die kinetische Energie aller m Atomkerne steht, der Term ∇^2 ist die Summe der zweiten Ableitung nach den Ortskoordinaten, M_a ist die Masse des Atomkerns a .

$$-\sum_{i=1}^n \frac{1}{2} \nabla_i^2$$

steht für die kinetische Energie aller n Elektronen;

$$-\sum_{a=1}^m \sum_{i=1}^n \frac{Z_a}{r_{ai}}$$

für die potentielle Energie der Kern-Elektron-Anziehung; Z_a ist die Ladung des Atomkerns a , r_{ai} ist der Abstand zwischen Elektron i und Atomkern a ;

$$+\sum_{i < j} \sum \frac{1}{r_{ij}}$$

steht für die potentielle Energie der Elektron-Elektron-Abstoßung, wobei r_{ij} der Abstand des Elektrons i zum Elektron j ist.

$$\sum_{a < b} \sum \frac{Z_a Z_b}{r_{ab}}$$

schließlich steht für die Kern-Kern-Abstoßung. r_{ab} ist der Abstand des Kerns a zum Kern b .

Die Anwendung dieses Operators H in der Schrödingergleichung würde in einer ungeheuer komplexen Differentialgleichung resultieren. Neben der prinzipiellen Unlösbarkeit wegen der

² Schwarz, K, Skriptum zur Vorlesung „Einführung in die theoretische Chemie“.

Elektron-Elektron-Abstoßung steigert die Berücksichtigung der kinetischen Energie der Atomkerne und die Berücksichtigung der Kern-Kern-Abstoßung die Komplexität abermals. Diese beiden letzten Terme werden aber in der *Born-Oppenheimer-Näherung* eliminiert. Die Born-Oppenheimer-Näherung³ geht davon aus, dass die, im Vergleich zu jener der Elektronen, viel langsamere Bewegung der Atomkerne und auch die Kern-Kern-Abstoßung vernachlässigbar ist. Somit vereinfacht sich der Hamilton-Operator zu

$$H = -\sum_{i=1}^n \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{a=1}^m \sum_{i=1}^n \frac{Z_a}{r_{ai}} + \sum_{i < j} \sum \frac{1}{r_{ij}}. \quad [3]$$

Alle im Weiteren beschriebenen Näherungsverfahren gehen von der Born-Oppenheimer-Näherung aus.

2.1.2 Die Wellenfunktion Ψ

2.1.2.1 Bedingungen an die Wellenfunktion

Um sinnvolle Lösungen der Schrödingergleichung zu erhalten, muss Ψ folgende drei Bedingungen erfüllen:

1. Ψ muss eindeutig sein.
2. Ψ muss stetig sein.
3. Ψ muss normierbar sein,

d.h. $\int \Psi^* \Psi d\tau = \text{endlich}$, und somit auch auf 1 normierbar. Dies ist notwendig, da die Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines Elektrons im gesamten Raum gleich 1 sein muss. Ψ muss aber nicht notwendigerweise reell sein, die Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines Elektrons hingegen schon, weshalb Ψ mit der konjugiert komplexen Funktion Ψ^* multipliziert wird. $d\tau$ ist das Differential über die Raumkoordinaten.

2.1.2.2 Näherungen für Ψ ; selbstkonsistente Rechnungen

Für die Berechnung von Mehrelektronensystemen muss für Ψ eine approximative Funktion $\Psi^{[1]}$ (des Näherungsschrittes 1) konstruiert werden, die iterativ berechnet werden kann. Solche Funktionen enthalten Koeffizienten, die nach jedem iterativen Schritt geändert werden können. Üblicherweise werden die $\Psi^{[1]}$ als Funktion der Atomorbitale oder Hybridorbitale χ beschrieben, nämlich als eine Linearkombination der χ (siehe Kap.2.1.3), mit geeignet angenäherten χ :

³ Born, M.; Oppenheimer, J. R.; *Ann. Physik.*, **1927**, *84*, 361.

$$\Psi_k^{[1]} = c_{1k}^{[1]} \chi_1 + c_{2k}^{[1]} \chi_2 + \dots + c_{nk}^{[1]} \chi_n \quad [4]$$

Hierbei sind die $c_k^{[1]}$ die (möglichst sinnvoll) gewählten Koeffizienten des ersten Näherungsschrittes, $\Psi_k^{[1]}$ ist das k-te Molekülorbital des ersten Näherungsschrittes. Es sei zwischen $\Psi^{[1]}$ und $\Psi_k^{[1]}$ unterschieden, denn eine Ψ -Funktion muss nicht zwangsläufig einem Molekülorbital identisch sein, sondern kann auch als Mehrelektronenfunktion $\Psi(1,2,\dots,n)$ konstruiert werden, wie etwa im Hartree-Fock-Verfahren, welches das Ψ als Produkt aller Ψ_k ansetzt.

Ziel ist, die Funktionen den tatsächlichen Orbitalen, und die aus diesen Funktionen berechneten Eigenwerte (vor allem die Energien) den realen Energien so gut wie möglich anzupassen. Das *Variationsprinzip* besagt, dass die für approximative Funktion $\Psi^{[m]}$ des m-ten Näherungsschrittes die aus der Schrödingergleichung berechnete Energie immer höher ist als die reale Energie. Die approximative Energie stellt demnach immer eine obere Schranke für die reale Energie dar. Darum kann nach jenen Koeffizienten von $\Psi^{[m]}$ gesucht werden, für die die Energie am kleinsten ist. Um diese zu finden, wird die Energie nach den Koeffizienten abgeleitet und gleich null gesetzt (siehe Kap.2.1.3). Die $\Psi^{[m]}$ fließen in die iterative Rechnung ein, und ermöglichen ein genaueres Berechnen der Energie. Das Potential V des Hamilton-Operators H hängt von $\Psi^{[m]}$ ab, es ist also ein $V(\Psi^{[m]})$. Somit werden bei iterativen Methoden die $\Psi^{[1]}$ der ersten, geschätzten Näherung in V eingesetzt. Die Schrödingergleichung wird gelöst, es ergibt sich eine Energie E und ein besser angenähertes $\Psi^{[2]}$ der zweiten Näherung. Dieses wird wiederum in V eingesetzt, usw, bis E und $\Psi^{[m]}$ konvergieren, und sich von ihrer letzten Näherung nicht mehr wesentlich unterscheiden. Man spricht von einer *selbstkonsistenten Rechnung*. Wie $V(\Psi^{[m]})$ modelliert wird, hängt von der angewandten Näherung für den Hamilton-Operator ab. (siehe Kap.2.2 und 2.3)

2.1.2.2.1 Slater-Type-Orbitals (STOs)

Die Slater-Type-Orbitals⁴ sind die in CACAO angewandten, mathematisch wenig aufwendigen Orbitalfunktionen, um χ zu nähern:

$$\chi(r, \theta, \phi) \propto r^{n-1} \exp(-\zeta r) * Y(\theta, \phi) \quad [5]$$

⁴ Hehre, W. J.; Stewart, R. F.; Pople, A.; *J. Chem. Phys.*, **1969**, *51*, 2657.

Die Ausdrücke in der Klammer sind die in Polarkoordinaten ausgedrückten Parameter von χ , r ist der Radius zum Koordinatenursprung, ζ ist ein Exponentialkoeffizient der Radialfunktion, n steht für die Hauptquantenzahl des betrachteten Orbitals, Y ist die für das Wasserstoffatom gelöste Kugelflächenfunktion, θ und φ sind Winkelparameter.

2.1.2.2.2 Gaussian-Type-Orbitals (GTOs)

Die Gaussian-Type-Orbitals sind die in Gaussian98 angewandten Näherungen von χ :

$$\chi_*(x, y, z) \propto x^i y^j z^k \exp(-\alpha r) \quad [6]$$

x , y und z sind die in kartesischen Koordinaten ausgedrückten Parameter von χ ;

i , j und k sind ganze Zahlen, durch deren Variation die Kugelflächenfunktionen approximiert werden. α ist ein Exponentialkoeffizient der Radialfunktion.

Im Gegensatz zu den STOs sind die GTOs stetige Funktionen, deren Vorteil in der guten mathematischen Handhabbarkeit liegt, deren Stetigkeit aber wirkt sich nachteilig aus, da Punkte wie das Zentrum eines s-Orbitals, ein spitz zulaufendes Maximum, nur unzureichend dargestellt werden können. In Gaussian98 werden mehrere χ_{*i} mit unterschiedlichen α_i zu einem χ summiert, um die Approximation zu verbessern:

$$\chi = k_1 \chi_{*1} + k_2 \chi_{*2} + \dots + k_n \chi_{*n} \quad [7]$$

Die k sind hierbei Koeffizienten. Die Zahl der solcherart summierten χ_i hängt von der Art und von der Qualität des Basissatzes ab.

2.1.2.2.3 Der Basissatz 6-31G**

Der Basissatz 6-31g** ist ein Satz von GTOs, in welchem die Spinpolarisierung der s-Orbitale durch Addition von p-Funktionen und die Spinpolarisierung der p-Orbitale durch Addition von d-Funktionen berücksichtigt werden^{5,6}. Der Name des Basissatzes verweist auf die Anzahl der den Basissatz konstituierenden GTOs. 6 GTOs modellieren ein s-Orbital, je drei GTOs modellieren ein sp-Hybridorbital, von welchen insgesamt vier vorhanden sind (ein GTO für das s-, drei für das p-Orbital), und je ein weiteres GTO modelliert eine von drei zusätzlichen sp-Hybridfunktionen. Um die Spinpolarisierung berücksichtigen zu können, besteht der Basissatz zusätzlich aus p-Funktionen, die mit den s-Funktionen kombinieren können und weiteren d-Funktionen, die mit den p-Funktionen kombinieren können.

⁵ (a) McClean, A. D.; Chandler, G. S.; *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 5639; (b) Krishnan, R.; Binkley, J. S.; Seeger, R.; Pople, J. A.; *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 650; (c) Wachters, A. . H.; *Chem. Phys.* **1970**, *52*, 1033; (d) Hay, J. P. J.; *Chem. Phys.* **1977**, *66*, 4377.

2.1.2.2.4 Der Basissatz sdd

Der für die Zentralatome Ru und Fe verwendete Basissatz sdd⁷ setzt sich zusammen aus einem Satz von s-Funktionen, aus zwei Sätzen von sp-Funktionen, aus welchen vier sp-Hybride modelliert werden, sowie aus zwei Sätzen von d-Funktionen, aus welchen fünf d-Orbitale modelliert werden. Für das eine s-Orbital stehen drei primitive Gauß-Funktionen zur Verfügung, für jedes der vier sp-Hybridorbitale, sowie für jedes der fünf d-Orbitale stehen sechs (pro Set drei) primitive Gauß-Funktionen zur Verfügung.

2.1.3 Die LCAO-Theorie

Die LCAO-Theorie (Linear Combination of Atomic Orbitals) beschreibt die Molekülorbitale als Linearkombination von Atomorbitalen. Das k -te Molekülorbital Ψ_k wird somit durch

$$\Psi_k = c_{k1}\chi_1 + c_{k2}\chi_2 + c_{k3}\chi_3 + \dots + c_{kn}\chi_n \quad [8]$$

beschrieben, wobei c Koeffizienten sind und χ die Atomorbitale.

Mit der LCAO-Theorie steht ein Instrument zur Lösung der Schrödingergleichung für Moleküle zur Verfügung. Es wird wie folgt vorgegangen:

Die Energie E ergibt sich aus

$$E = \frac{\int \Psi_k^* H \Psi_k d\tau}{\int \Psi_k^* \Psi_k d\tau} \quad [9]$$

Weiters folgt aus den Normierungsbedingungen

$$\int \chi_i^* \chi_j d\tau = 1 \text{ und } \int \Psi_k^* \Psi_k d\tau = 1 \quad [10]$$

die ausmultiplizierte Form, indem [8] in den Zähler von [9] eingesetzt wird:

$$\int \Psi_k^* \Psi_k d\tau = c_{k1}^2 + c_{k2}^2 + \dots + c_{kn}^2 + 2c_{k1}c_{k2} \int \chi_1^* \chi_2 d\tau + \dots + 2c_{k1}c_{kn} \int \chi_1^* \chi_n d\tau + \dots + 2c_{kn-1}c_{kn} \int \chi_{n-1}^* \chi_n d\tau \quad [11]$$

wobei der Ausdruck $\int \chi_i^* \chi_j d\tau$ *Überlappungsintegral* oder S_{ij} genannt wird. S_{ij} ist die Überlappung zwischen Atomorbital χ_i und Atomorbital χ_j , und als solches ein Maß für die

⁶ (a) Raghavachari, K.; Trucks, G. W.; *J. Chem. Phys.* **1989**, *91*, 1062; (b) Binning, R. C.; Curtiss, L. A.; *J. Comput. Chem.* **1995**, *103*, 6104; (c) M. P. McGrath, L. Radom, *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 511.

⁷ (a) Haeusermann, U.; Dolg, M.; Stoll, H.; Preuss, H.; *Mol. Phys.*, **1993**, *78*, 1211; (b) Kuechle, W.; Dolg, M.; Stoll, H.; Preuss, H.; *J. Chem. Phys.*, **1994**, *100*, 7535; (c) Leininger, T.; Nicklass, A.; Stoll, H.; Dolg, M.; Schwerdtfeger, P.; *J. Chem. Phys.*, **1996**, *105*, 1052.

Intensität der Wechselwirkung zweier Atomorbitale miteinander. Für $j = i$ gilt daher $S_{ij}=1$, da dieser Ausdruck die Überlappung eines Orbitals mit sich selber darstellt, für ein zum Orbital i orthogonales Orbital j , d.h. für Orbitale mit unterschiedlichen Magnetquantenzahlen gilt: $S_{ij} = 0$, da zwischen diesen keine Überlappung vorliegt. Für alle anderen i und j kann S_{ij} Werte zwischen -1 und 1 annehmen.

Analog ergibt sich ausmultipliziert, indem [8] in den Nenner von [9] eingesetzt wird:

$$\int \Psi_k^* H \Psi_k d\tau = c_{k1}^2 \int \chi_1^* H \chi_1 d\tau + \dots c_{kn}^2 \int \chi_n^* H \chi_n d\tau + 2c_{k1}c_{k2} \int \chi_1^* H \chi_2 d\tau + \dots 2c_{kn-1}c_{kn} \int \chi_{n-1}^* \chi_n d\tau \quad [12]$$

wobei der Ausdruck $\int \chi_i^* H \chi_j d\tau$ für $i \neq j$ mit H_{ij} abgekürzt wird, für $i = j$ wird er folglich mit H_{ii} abgekürzt.

Diese ausmultiplizierten Ausdrücke können nun in die Gleichung für E eingesetzt werden. Gemäß der *Variationsmethode* werden nun jede Koeffizienten c_{ik} gesucht, für die die Energie E einen minimalen Wert annimmt. Also:

$$\frac{\partial E}{\partial c_{1k}} = \frac{\partial E}{\partial c_{2k}} \dots = \frac{\partial E}{\partial c_{nk}} = 0 \quad [13]$$

Daraus ergibt sich das Gleichungssystem [14]⁸:

$$\begin{aligned} (H_{11} - ES_{11})c_{k1} + (H_{12} - ES_{12})c_{k2} \dots + (H_{1m} - ES_{1m})c_{km} &= 0 \\ (H_{21} - ES_{21})c_{k1} + (H_{22} - ES_{22})c_{k2} \dots + (H_{2m} - ES_{2m})c_{km} &= 0 \\ &\dots \\ (H_{m1} - ES_{m1})c_{k1} + (H_{m2} - ES_{m2})c_{k2} \dots + (H_{mm} - ES_{mm})c_{km} &= 0 \end{aligned}$$

oder in der Determinantenschreibweise als Determinante der *Hamilton-Matrix H*:

⁸ Albright, Th. A, Burdett, J. K, Whangbo, M. H.: *Orbital Interactions in Chemistry*, John Wiley and Sons, 1985

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} & \dots & H_{1m} - ES_{1m} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - ES_{22} & \dots & H_{2m} - ES_{2m} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ H_{m1} - ES_{m1} & H_{m2} - ES_{m2} & \dots & H_{mm} - ES_{mm} \end{vmatrix} = 0 \quad [15]$$

oder in der Kurzschreibweise:

$$|H_{ij} - ES_{ij}| = 0 \quad [16]$$

Daraus lassen sich nun die Energien E_i für bekannte H_{ij} berechnen, und für eine Energie E_i lassen sich mit der Normierungsbedingung

$$\int \Psi_k^* \Psi_k d\tau = \sum_i \sum_j c_{ik} S_{ij} c_{jk} = 1 \quad [17]$$

schließlich die Koeffizienten berechnen.

Nun stellt sich die Frage nach den Werten der H_{ij} , die für die Lösung der obigen Determinante bekannt sein müssen. Neben der Born- Oppenheimer- Näherung erfährt der Hamilton-Operator H weitere Näherungen, mit welchen die H_{ij} , dann die Determinante der Hamilton-Matrix H ausgerechnet werden kann. Diese werden in *ab initio-Methoden* durch numerische Integration ermittelt oder durch physikalische Erfahrungswerte ersetzt (*semiempirische Methoden*).

2.2 AB INITIO-METHODEN

Ab initio-Methoden sind die genauesten und aufwendigsten Methoden zur Lösung der Schrödingergleichung. „Ab initio“ bedeutet übersetzt „von Beginn an“, d.h., dass die Rechnung nicht durch empirische Werte vereinfacht wird, sondern die Schrödingergleichung als Ausgangspunkt hat. Im Rahmen dieser Arbeit wurde das ab initio- Programmpaket Gaussian98 und Gaussian03^{26,27} verwendet.

2.2.1 Die Hartree-Fock-Methode

Die Hartree-Fock-Methode⁹ geht von Ψ als einer Mehrelektronenfunktion aus:

⁹ Pople, J. A., Nesbet, R. K.; *J. Chem. Phys.* **1954**, *22*, 4852.

$$\Psi = Au_1(1)u_2(2)\dots u_n(n) \quad [18]$$

A ist hierbei ein Antisymmetrieoperator, um den Spin zu berücksichtigen, die u_i sind die Einzelelektron-Wellenfunktionen der Elektronen i . A generiert die Mehrelektronenfunktion Ψ der Form

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} u_1(1) & u_1(2) & \dots & u_n(n) \\ u_2(1) & u_2(2) & \dots & u_2(n) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ u_n(1) & u_n(2) & \dots & u_n(n) \end{vmatrix} \quad [19]$$

Die Determinante wird als Slater-Determinante bezeichnet und gewährleistet die Erfüllung des Pauliprinzips, da, wie gefordert,

$$\Psi(1,2,\dots,n) = -\Psi(2,1,\dots,n) \quad [20].$$

Durch das Vertauschen zweier Elektronen ändert Ψ das Vorzeichen, und der Spin ist berücksichtigt.

Die Funktionen u sind hierbei zusammengesetzt aus Raumfunktionen Θ und Spinfunktionen α :

$$u_j(i) = \Theta(i)\alpha_j(i) \quad [21]$$

Durch Dividieren durch u kann die Mehrelektronen- Schrödingergleichung in Einelektronengleichungen

$$H_i u_i = \varepsilon_i u_i \quad [22]$$

mit H_i als Hamilton-Operator für ein Elektron und ε_i als Energie separiert werden.

Der Hamilton-Operator wird angenähert als:

$$H_i = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + V_i \quad [23].$$

mit

$$V_i = -\frac{Z}{r_i} + \sum_j \int u_j^*(j) \frac{1}{r_{ij}} u_j(j) d\tau_j - \frac{\sum_j \delta m_{s_i} m_{s_j} \int u_i^*(i) u_j^*(j) \frac{1}{r_{ij}} u_j(j) u_i(j) d\tau_j}{u_i^*(i) u_i(i)} \quad [24].$$

Hierbei ist

$-\frac{Z}{r_i}$ der Operator für die Anziehung zwischen Kern und Elektron;

$\sum_j \int u_j^*(j) \frac{1}{r_{ij}} u_j(j) d\tau_j$ ist der Operator für die Summe der Elektron-Elektron-Abstoßung, und entspricht dem sphärisch gemittelten Potential, welches auf das Elektron j wirkt; über alle Elektronen summiert. Auch das Potential des Elektrons im eigenen Feld wird hier addiert, dies stellt einen Fehler dar.

Der Ausdruck

$$\frac{\sum_j \delta m_{s_i} m_{s_j} \int u_i^*(i) u_j^*(j) \frac{1}{r_{ij}} u_j(i) u_i(j) d\tau_j}{u_i^*(i) u_i(i)}$$
 ist die *Austausch-Wechselwirkung*. Dieser Term

ergibt sich bei der Berücksichtigung des Spins, d.h. durch die Anwendung des Asymmetrieoperators A . Bei Mehrelektronensystemen resultiert, wie sich zeigen lässt, eben dieser Term aus der Herleitung der Schrödingergleichung. Die Hartree-Fock-Methode berücksichtigt folglich diese in der klassischen Physik nicht interpretierbare Größe *exakt*. Weiters wird in ihr das Potential des Elektrons im eigenen Feld wieder abgezogen, und somit der oben beschriebene Fehler korrigiert.

Für jedes Elektron k ergibt sich somit ein anderer Hamilton-Operator H_k , aus diesem müssen eigene $(H_{ij})_k$ und ein eigenes Säkulargleichungssystem für jedes Elektron

$$|(H_{ij})_k - ES_{ij}| = 0 \quad [25]$$

gebildet werden. Für die aus einem dieser Säkulargleichungssysteme errechnete tiefste Energie ε_k werden die Koeffizienten für $u_k(k)$ errechnet. In Iterationsschritten kann somit bis zur Selbstkonsistenz fortgefahren werden.

Die Hartree-Fock-Methode berücksichtigt zwar die Austausch-Wechselwirkung exakt, die Austausch-Korrelations-Energie wird aber vollkommen vernachlässigt. Die Säkulargleichungssysteme $|(H_{ij})_k - ES_{ij}| = 0$ ergeben neben den für die niedrigste Energie berechneten $u_k(k)$ weitere $u_k(k)'$ für höhere Energien, die aber nicht berücksichtigt werden und für sich keinen physikalischen Sinn haben. In der analytischen Hartree-Fock-Methode nach

Roothan und Hall^{10,11,12} werden die $u_k(k)$ als Linearkombinationen von Basisfunktionen angesetzt. Dies ermöglichte die Anwendung dieser Theorie auf kompliziertere Probleme, wie sie in der für die Chemie relevanten Vielteilchenphysik, die sich mit der Berechnung von Molekülen beschäftigt, vorkommen. In der Hartree-Fock CI-Methode, CI steht für *Configuration Interaction*, wird die Wellenfunktion des Elektrons k mit einem Basissatz aus $u_k(k)$ und den $u_k(k)'$ berechnet, die $u_k(k)'$ fließen in kleinen Koeffizienten in die neue Wellenfunktion ein, senken die Energie abermals und verbessern somit, gemäß dem Variationsprinzip, die Näherung. Diese Energiedifferenz entspricht der Austausch-Korrelations-Energie. Solch eine Rechnung wäre aber für metallorganische Moleküle extrem aufwendig, und ist selbst mit heutiger Computertechnologie nicht möglich. Die Dichtefunktionaltheorie ermöglicht mit weitaus ökonomischeren Methoden eine Berücksichtigung der Austausch-Korrelations-Energie.

2.2.2 Die Dichtefunktionaltheorie (DFT)

Die Dichtefunktionaltheorie^{13,14,15} eliminiert physikalisch irrelevante Informationen, indem sie die Einzelelektron- Wellenfunktionen durch die Gesamtelektronendichte ρ ersetzt.

Hohenberg und Kohn stellten drei Postulate auf:

1. Eine gegebene Grundzustandsdichte determiniert eine Grundzustandswellenfunktion und damit alle Eigenschaften eines N-Elektronen (Fermionen)-Systems.
2. Für ein N-Elektronensystem in einem externen Potential $V_{ext}(r)$ existiert ein davon unabhängiges Funktional der Dichte, welches den Grundzustand determiniert.
3. Das Einelektronen- Anregungsspektrum und die Green's Funktion, welche es determiniert, sind nur Funktionen der Dichte.

Die Energie setzt sich nach Hohenberg- Kohn zusammen aus:

$$E = \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + F[\rho] \quad [26]$$

V_{ext} ist ein externes Potential (die Elektron-Kern-Anziehung),

¹⁰ Roothan, C. C. J.; *Rev. Mod. Phys.*, **1951**, *23*, 69.

¹¹ Roothan, C. C. J.; *Rev. Mod. Phys.*, **1960**, *32*, 179.

¹² Hall, C. C. J.; *Proc. Royal Soc. A.*, **1951**, *205*, 541.

¹³ Kohn, W, Becke, A.D, Parr, R.G. *J. Phys. Chem.*, **1996**, *100*, 12974.

¹⁴ Hohenberg, P.; Kohn, W.; *Phys. Rev.*, **1964**, *136*, 864.

¹⁵ Kohn, W.; Sham, L. J.; *Phys. Rev. A*, **1965**, *140*, 1133.

$F[\rho]$ ist ein von V_{ext} unabhängiges Funktional der Elektronendichte.

Der Begriff „Funktional“ weist auf die tatsächliche, aber unbekannte Funktion der Elektronendichte hin, welche durch ein dieser Funktion ähnliches Funktional ersetzt wird. Das Funktional muß keine physikalische Relevanz besitzen, d.h. es existieren für die Berechnung gewisser Probleme Funktionale, die quantenmechanische Prinzipien verletzen, und dennoch überaus effektiv sind. Kohn und Sham entwickelten diese Gleichung weiter zu:

$$E = T_0[\rho] + \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + E_{xc}[\rho] \quad [27]$$

wobei

$$T_0[\rho]$$

die kinetische Energie ist,

$$\int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r}$$

das Potential, welches sich aus der Kern-Elektron-Anziehung ergibt,

$$\frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}'$$

ist die Elektron-Elektron-Abstoßung, und

$$E_{xc}[\rho]$$

ist die Austausch-Korrelations-Energie.

Die Strategie der DFT liegt in der Trennung in große, schwach veränderliche und kleine, aber stark veränderliche Terme. Die ersten drei Terme sind wesentlich größer als die Austausch-Korrelationsenergie, die Variation konzentriert sich aber auf diese.

Die Einelektronengleichung der DFT lautet:

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{Z}{\vec{r}} + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \frac{\partial E_{xc}}{\partial \rho(\vec{r})} \right) \Phi_k = \varepsilon_k \Phi_k \quad [28]$$

wobei jeder einzelne Term in derselben Reihenfolge der analoge Operator für die obigen Energien ist. Damit können die H_{ijk} numerisch, und $|H_{ijk} - \varepsilon_k S_{ij}| = 0$ berechnet werden. Im Vergleich zur Hartree Fock-Methode, berücksichtigt die DFT sowohl Austausch-Energie, als auch Austausch-Korrelationsenergie, aber beide nur genähert. Es gilt für $E_{xc}[\rho]$ geeignete

Funktionale zu finden, deren Eignung durch experimentelle Daten bestätigt werden können. Insofern ist die DFT streng genommen keine ab initio-Methode. Neuere Funktionale sind Hybridfunktionale, die verschiedene (ältere) Funktionale mischen. Diese haben sich in der metallorganischen Chemie als sehr erfolgreich erwiesen.

2.2.2.1 Das B3LYP-Funktional

Das nach Becke, Lee, Yang und Parr benannte B3LYP-Funktional¹⁶ ist ein aus älteren Funktionalen wie LYP^{17,18} und PW91^{19,20,21} weiterentwickeltes Hybridfunktional, welches zu den Effektivsten in der metallorganischen Chemie zählt. Alle in dieser Arbeit kommentierten ab-initio-Berechnungen wurden ausschließlich mit dem B3LYP-Funktional durchgeführt. Es berechnet zum einen die exakte Austauschenergie, wie sie bei Hartree-Fock vorkommt, zum anderen berechnet sie die Austausch-Korrelationsenergie mit dem LSDA-Funktional, mixt diese beiden Energien, und addiert zwei Gradientenkorrekturterme. Das aus dem LDA-Funktional²² abgeleitete LSDA-Funktional lautet unabgekürzt „Linear-Spin-Density-Approximation“, und nähert die Austausch-Korrelationsenergie linear über jene eines homogenen Elektronengases an.

Becke beschreibt das LSDA-Funktional als ein Funktional, welches Tendenzen aufweist, Bindungen zu überschätzen, und führte die „Half and Half“-Theorie ein, die das arithmetische Mittel zwischen der Austausch-Energie und der aus mit dem LSDA-Funktional berechneten Energie bildet. Die Idee, die exakte Austauschenergie in das Funktional einfließen zu lassen, beruht darauf, dass diese in E_{xc} die bei weitem größte Energie ist. Die „Half and Half“-Theorie wurde im Weiteren zum B3LYP-Funktional modifiziert:

$$E_{xc} = E_{xc}^{LSDA} + a_0 + (E_x^{exact} + E_x^{LSDA}) + a_x \Delta E_x^{B88} + a_c \Delta E_c^{PW91} \quad [29]$$

Hierbei ist

E_{xc}^{LSDA} die nach dem LSDA-Funktional berechnete Austausch-Korrelations-Energie,

E_x^{exact} die exakte Austausch-Energie,

ΔE_x^{B88} die Becke-1988-Gradientenkorrektur,

¹⁶ Becke A.D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98* (2), 1372.

¹⁷ Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G.; *Phys. Rev. B*, **1988**, *37*, 785.

¹⁸ Miehlich, B.; Savin, A.; Stoll, H.; Preuss, H.; *Chem. Phys. Lett.*, **1989**, *157*, 785.

¹⁹ Perdew, J. P.; Burke, K.; Wang, Y.; *Phys. Rev. B*, **1996**, *54*, 16533.

²⁰ Perdew, J. P.; Chevary, A.; Vosko, S. H.; Jackson, K. A.; Pederson, M. R.; Singh D. J.; Fiolhais; *Phys. Rev. B*, **1992**, *46*.

²¹ Perdew, J. P.; Chevary, A.; Vosko, S. H. Jackson, K. A.; Pederson, M. R.; Singh D. J.; Fiolhais; *Phys. Rev. B*, **1993**, *48*.

ΔE_c^{PW91} ²³ die Gradientenkorrektur nach Perdew und Wang aus dem Jahr 1991,

die a sind Koeffizienten, wobei $a_0 = 0.20$, $a_x = 0.72$, und $a_c = 0.81$. Die Werte für a wurden durch über den Vergleich mit experimentellen Daten optimiert.

2.3 SEMIEMPIRISCHE METHODEN

Neben den ab initio-Methoden stellen semiempirische Methoden eine weitere Möglichkeit zur näherungsweise Berechnung der Schrödingergleichung dar. Semiempirische Methoden ersetzen die in ab initio-Methoden numerisch zu berechnenden Ausdrücke teilweise durch physikalische Erfahrungswerte. Der mathematische Aufwand sinkt dadurch beträchtlich; während eine ab-initio-Berechnung eines Moleküls etwa von der Größe der hier behandelten, einige Stunden benötigt, finden semiempirische Methoden Lösungen für die Eigenwerte und die Wellenfunktionen in wenigen Sekunden. Da aber die quantenmechanischen Ausdrücke in diesen physikalischen Erfahrungswerten einen bisweilen schlecht zureichenden Ersatz finden, wird die Geschwindigkeit zu Lasten der Genauigkeit und der Richtigkeit gesteigert. Dennoch erscheint der Einsatz semiempirischer Methoden legitimiert, zumal die auf diesem Prinzip arbeitenden Programme über Analysemethoden verfügen, die noch bei keinem ab initio-basierten Programm zu finden sind, zum Beispiel die FMO-Analyse (siehe Kap.2.4.2.1)

2.3.1 Die Extended Hückel-Methode

2.3.1.1 Die Hückel- Methode

Die Hückel-Methode stellt eine einfache und insbesondere in der organischen Chemie beliebte Methode dar, um qualitative Erkenntnisse über die elektronische Struktur von Molekülen zu erhalten. Sie ist die Grundlage der Extended Hückel-Methode. Wieder werden Koeffizienten für die Atomorbitale errechnet, die Atomorbitale mit diesen multipliziert und zu den Molekülorbitalen Ψ_k linearkombiniert. Von der Hamilton-Matrix ausgehend, geht sie folgende Näherungen²⁴ ein:

1. Die σ -Bindungen werden vernachlässigt.
2. Die Überlappungsintegrale S_{ij} werden vernachlässigt.
3. Die Integrale H_{ii} werden alle gleich α gesetzt.

²² Ziegler, T.; *Chem. Rev.*, **1991**, *91*, 651.

²³ Perdew J., Wang Y., *Phys. Rev. B* **1992** *45*, 13244.

4. Die Integrale H_{ij} werden null gesetzt, wenn Atome i und j durch keine Bindung verbunden sind.

5. Die Integrale H_{ij} werden gleich β gesetzt, wenn die Atome i und j durch eine Bindung verbunden sind.

6. Die Antisymmetrie der Wellenfunktionen wird nicht berücksichtigt.

α und β sind negative Energien, es gilt: $|\alpha| > |\beta|$.

Durch obige Näherungen ergeben sich Matrizen, die sich für Verbindungen aus der organischen Chemie zumeist händisch berechnen lassen, für die metallorganische Chemie lassen sich mit der Hückel-Methode allerdings keine befriedigenden Ergebnisse erzielen.

2.3.1.2 Die Erweiterung zur Extended Hückel-Methode

Die Extended Hückel-Methode²⁵ basiert auf der einfachen Hückel-Methode, im Unterschied zu dieser berücksichtigt sie aber alle Valenzelektronen, sowohl die an σ -, als auch die an π -Bindungen Beteiligten. Als Basisset dienen Slater-Type Orbitals (STOs). Für diese lassen sich dann die Überlappungsintegrale S_{ij} zwischen Atomorbital χ_i und Atomorbital χ_j berechnen. Mit den Überlappungsintegralen S_{ij} wird die Hamilton-Matrix

$$H = \begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} & \dots & H_{1n} \\ H_{21} & H_{22} & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ H_{n1} & \dots & \dots & H_{nn} \end{pmatrix} \quad [30]$$

aufgestellt: In der Extended Hückel-Methode werden alle H_{ii} dem Ionisationspotential eines Elektrons aus dem Atomorbital i gleichgesetzt; die H_{ij} werden als

$$H_{ij} = KS_{ij}(H_{ii} + H_{jj})\frac{1}{2} \quad [31]$$

angenähert, wobei K ein mit $K = 1.75$ gewählter Koeffizient ist. Diese Näherung wird damit begründet, dass die Wechselwirkungsenergie bei größerem Überlappungsintegral S_{ij} ebenfalls größer werden sollte. Der Wert von K ergibt sich experimentell: Bei obigem Wert wird mit der Extended Hückel- Theorie die Energiedifferenz der Torsion des Ethans um die C – C – Achse um 120° exakt beschrieben.

²⁴ Schmidtke H.H., *Quantenchemie*, VCH- Verlag, 1994

Somit kann die Determinante

$$|H_{ij} - S_{ij}E| = 0 \quad [32]$$

gelöst werden; mit der Normierungsbedingung

$$\int \Psi_k^* \Psi_k d\tau = \sum_i \sum_j c_i S_{ij} c_j = 1 \quad [33]$$

können schließlich Energien und Koeffizienten berechnet werden.

2.4 VERWENDETE COMPUTERPROGRAMME

2.4.1 DFT-Berechnungen

Für Dichtefunktional-Berechnungen von Molekülen wurden die Programmpakete Gaussian98²⁶ und Gaussian03²⁷ verwendet. Die Strukturen wurden mit dem Berny-Algorithmus²⁸ optimiert. Ebenso konnten NMR-Verschiebungen²⁹ und die Frequenzanalyse³⁰, Letztere zur Verifizierung eines Grund-oder Übergangszustandes, mit Gaussian98 und Gaussian03 berechnet werden. Übergangszustände wurden nach der Transit-Guided Quasi-Newton Methode³¹ (STQN), entwickelt von Schlegel et. al., ermittelt. Mit dem in Gaussian03

²⁵ R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.*, 1963, (39), 1397.

²⁶ Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Zakrzewski, V. G.; Montgomery, J. A., Jr.; Stratmann, R. E.; Burant, J. C.; Dapprich, S.; Millam, J. M.; Daniels, A. D.; Kudin, K. N.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Tomasi, J.; Barone, V.; Cossi, M.; Cammi, R.; Mennucci, B.; Pomelli, C.; Adamo, C.; Clifford, S.; Ochterski, J.; Petersson, G. A.; Ayala, P. Y.; Cui, Q.; Morokuma, K.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Cioslowski, J.; Ortiz, J. V.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Gomperts, R.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Gonzalez, C.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B. G.; Chen, W.; Wong, M. W.; Andres, J. L.; Head-Gordon, M.; Replogle, E. S.; Pople, J. A. *Gaussian 98*, revision A.9; Gaussian, Inc.: Pittsburgh, PA, 1998.

²⁷ Gaussian03, Revision B.04, M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, J.A. Montgomery, 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, and J.A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.

²⁸ Schlegel, H. B.; *J. Comp. Chem.*, 1982, 3, 214.

²⁹ Cheeseman, J. R.; Trucks, G. W.; Frisch, M. J.; *J. Chem. Phys.*, 1996, 104, 5497.

³⁰ Bauschlicher, C. W.; Partridge, J. R.; Partridge, H.; *J. Chem. Phys.*, 1993, 103, 1788.

³¹ (a) Peng, C.; Ayala, P. Y.; Schlegel, H. B.; Frisch, M. J.; *J. Comp. Chem.*, 1996, 17, 49; (b) Peng, C.; Schlegel, H. B.; *Israel J. Chem.*, 1994, 33, 449.

implementierten Programm NBO³² konnten weiters die natürlichen Ladungen berechnet werden.

2.4.2 Extended Hückel-Berechnungen

In der vorliegenden Arbeit wurde das Programm CACAO³³ verwendet, welches auf der Extended Hückel-Methode basiert. Dieses Programm diente zur Erstellung von Orbitalschemen und zur Fragmentorbitalanalyse.

2.4.2.1 Fragmentorbitalanalyse

Die FMO-Analyse betrachtet nicht die Wechselwirkungen zwischen einzelnen Atomen, sondern die Wechselwirkungen zwischen bestimmten Molekülfragmenten. Die FMO-Analyse berechnet jedes Fragment als eigenes und isoliertes Molekül, erhält daraus die FMOs, (diese sind also mit den MOs der einzelnen Fragmente identisch), und errechnet im Weiteren die MOs des gesamten Moleküls nicht als Linearkombinationen der AOs, sondern als Linearkombinationen der FMOs. Mathematisch betrachtet, entspricht das dem Wechsel der einer Matrix zugrunde liegenden Basis. Die FMO-Analyse ermöglicht dem Chemiker, die entscheidenden Wechselwirkungen des Moleküls zu subsumieren und einfacher zu interpretieren.

2.5 ANWENDUNG UND RELEVANZ THEORETISCH-CHEMISCHER METHODEN

2.5.1 Anwendung

Der Reaktionsmechanismen untersuchende Theoretische Chemiker ist an der Auffindung von Grundzuständen und Übergangszuständen interessiert. Aus ihnen lässt sich ein

³² (a) Carpenter, J. E.; Weinhold, F.; *J. Mol. Struct. (Theochem)* **1988**, *169*, 41; (b) Carpenter, J. E.; *PhD thesis*, University of Wisconsin (Madison WI), **1987**; (c) Foster, J. P.; Weinhold, F.; *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7211; (d) Reed, A. E.; Weinhold, F.; *J. Chem. Phys.* **1983**, *78*, 4066; (e) Reed, A. E.; Weinhold, F.; *J. Chem. Phys.* **1983**, *78*, 1736; (f) Reed, A. E.; Weinstock, R. B. Weinhold, F.; *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 735; (g) Reed, A. E. Curtiss, L. A.; Weinhold, F.; *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899; (h) Weinhold, F.; Carpenter, J. E.; *The Structure of Small Molecules and Ions*, Plenum, **1988**, 227.

Reaktionsablauf simulieren. Voraussetzung hierfür ist, dass sie im selben energetischen Tal der Potential Energy Surface (PES) miteinander verbunden sind und einen Reaktionsweg ergeben.

Die PES ist eine Funktion der Energie gegen die Atomkoordinaten des untersuchten Moleküls, und besitzt folglich $3n+1$ Dimensionen (n ist die Zahl der Atome). Die Änderung einer Atomkoordinate bewirkt eine energetische Änderung des Moleküls, und stellt somit einen anderen Punkt auf der PES dar. Ausnahme hierbei sind Translationen und Rotationen des gesamten Moleküls, die die Energie des Moleküls nicht ändern (man könnte auch von physikalisch irrelevanten Dimensionen der PES sprechen).

³³ Mealli, C.; Proserpio, D. M. *J. Chem. Educ.* **1990**, *67*, 399.

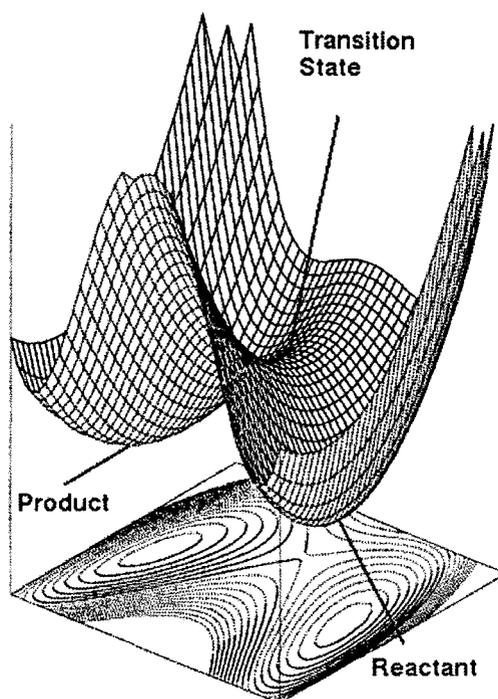


Abbildung 4:
Die PES (Potential Energy Surface)

Ein Grundzustand entspricht nun einem relativen Minimum der PES, ein Übergangszustand (auch: Transition State) einem Sattelpunkt, der bezüglich jeder Dimension, außer einer, ein Minimum darstellt, bezüglich einer Dimension, nämlich der Reaktionskoordinate, ein Maximum. Abbildung 4 zeigt eine 3-dimensionale PES. Produkte und Reaktanden liegen im relativen Minimum, der Übergangszustand im Sattelpunkt. Dieser Art müssen alle gesuchten Grund- und Übergangszustände verbunden sein, um einen Reaktionspfad zu ergeben.

Am Beginn der Errechnung eines Grund- oder Übergangszustandes steht ein experimentelles Ergebnis oder die chemische Intuition. Mit 3-dimensionalen Visualisierungsprogrammen (z.b. Chem3D) wird die Geometrie des Moleküls abgeschätzt und zur Berechnung als in kartesischen Koordinaten gespeichert. Diese Geometrie dient nun als Startpunkt einer Optimierung. Mittels der ausgewählten Theorie zur Beschreibung des Hamilton-Operators (in der hier vorliegenden Studie wurde stets DFT/B3LYP eingesetzt), und mit adäquaten Basissätzen, welche als sdd, 6-31G** und STO-3G für sehr aufwendig zu berechnende Moleküle gewählt wurden, wird die elektronische Struktur und die elektronische Energie jener ersten intuitiven Geometrie berechnet. Daraus lassen sich die inneren Kräfte des Moleküls ableiten. Diese sind zu minimieren. Hierfür ändert Gaussian03 die Geometrie des

Moleküls iterativ, bis die Konvergenzkriterien erfüllt sind: Die inneren Kräfte, und das Maß der Änderung der Geometrie müssen annähernd null sein. (Bei sehr großen Molekülen wird das zweite Konvergenzkriterium außer Kraft gesetzt, das erste dafür restrigiert.) Somit ist ein Zustand errechnet. Der Output einer optimierten Struktur zeigt die vier konvergierten Parameter Maximalkraft, durchschnittliche Kraft (der Atome innerhalb des Moleküls), Maximalabweichung und durchschnittliche Abweichung:

Item	Value	Threshold	Converged?
Maximum Force	0.000053	0.000450	YES
RMS Force	0.000010	0.000300	YES
Maximum Displacement	0.000875	0.001800	YES
RMS Displacement	0.000172	0.001200	YES

Predicted change in Energy=-8.170575D-08
 Optimization completed.
 -- Stationary point found.

Keineswegs jedoch ist garantiert, dass es sich hierbei um den gesuchten Zustand handelt. Besonders die Übergangszustände stellen zuweilen eine große Herausforderung dar.

Um einen Grund- oder Übergangszustand als solchen zu verifizieren, wird eine Frequenzanalyse des Moleküls durchgeführt. Sie simuliert IR-Schwingungen und somit die Bewegung des Moleküls auf der PES. Über die zweite Ableitung der Energie des Moleküls nach allen Koordinaten können mittels der Hesseschen Matrix die Normalschwingungen ermittelt werden. Ein Grundzustand weist nur positive Frequenzen auf, ein Übergangszustand hingegen eine negative oder virtuelle Frequenz, entsprechend dem in einer Dimension auftretenden energetischen Maximum der PES. Alle IR-Schwingungen beschreiben eine geometrische Änderung des Moleküls. Die negative Frequenz eines Übergangszustandes ist aber von besonderem Interesse: Sie entspricht jener Verformung des Moleküls die vom Edukt zum Produkt führt. Aus diesem Grunde stellen die Übergangszustände die Kinetische Verbindung zweier Grundzustände dar. Die Übergangszustände werden über die imaginäre Frequenz als die Gesuchten verifiziert, oder verworfen. In einfachen Fällen ergibt die Visualisierung der Frequenz Aufschluss über die Konnektivität des Übergangszustandes, anderenfalls wird mittels Optimierung errechnet, in welche Grundzustände der Übergangszustand fällt. In sehr schweren Fällen, in welchen die Optimierung ein zweifelhaftes Ergebnis erbringt, wird eine IRC (Intrinsic Reaction Coordinate) Berechnung durchgeführt, die den Übergangszustand in kleinen geometrischen Schritten in die

verbundenen Grundzustände überführt. In jedem Schritt wird eine Frequenzanalyse durchgeführt. Aufgrund des extremen Aufwandes stellt eine IRC-Rechnung die letzte Wahl dar. Über die IR-Analyse lassen sich unter anderem die Nullpunktsenergien und die Gibb'schen freien Enthalpien berechnen. Eine absolute Bewegungslosigkeit der Elektronen und des Moleküls ist aufgrund der Heisenberg'schen Unschärferelation unmöglich, weshalb die elektronischen Energien mittels einer über die Frequenzanalyse errechneten Korrektur zu Nullpunktsenergien modifiziert werden sollten. Ebenso lassen sich die Entropien ermitteln: Die angeregten Molekülschwingungen geben dessen Freiheitsgrade wieder, und stellen somit ein Maß für die ungerichtete Energie dar. Da aber die Moleküle in der vorliegenden Studie in der Gasphase berechnet wurden, lassen sich die durch Lösungsmiteleinfluss auftretenden entropischen Effekte nicht berücksichtigen.

2.5.2 Relevanz

Nach der Verifizierung der Zustände können chemische und elektronische Eigenschaften errechnet werden.

Theoretisch-Chemische Methoden sind zur Berechnung von NMR-Spektren prädestiniert. Die Aufspaltung der Kernspin-Niveaus wird durch das äußere Feld und durch dessen elektronische Abschirmung determiniert. Diese aber lässt sich errechnen: Die Übereinstimmung mit experimentellen Befunden ist hervorragend.

Trotz ihrer Bedeutung für die Strukturoptimierung, lässt die IR-Prädiktion zu wünschen übrig. Verschiebungen werden schlecht wiedergegeben. Die Frequenzanalyse bedient sich eines mechanischen Modells. Die Born-Oppenheimer-Näherung erweist sich als unzureichend.

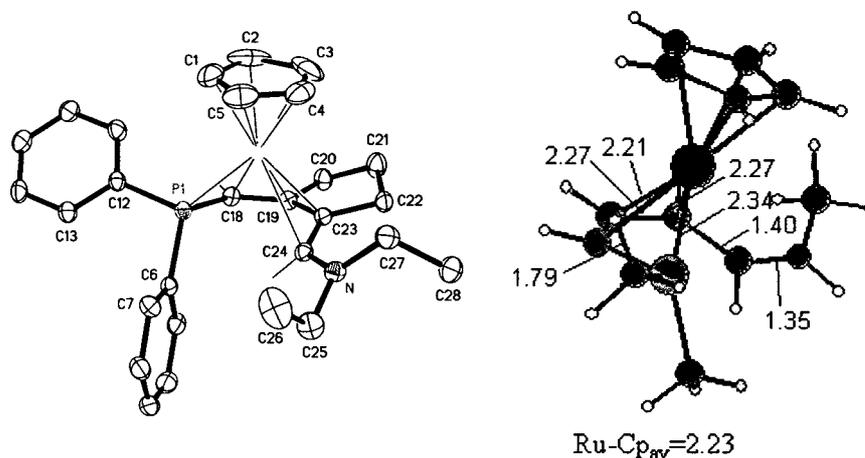


Abbildung 5:

Kristallstruktur eines Phosphaallylkomplexes (links) mit 30% Schwingungsellipsoiden. PF_6^- wurde der Übersichtlichkeit wegen nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [\AA]: Ru-C(1-5)_{av} 2.180(5), Ru-P(1) 2.2690(9), Ru-C(18) 2.231(3), Ru-C(19) 2.227(3), Ru-C(23) 2.239(4), Ru-C(24) 2.547(3), P(1)-C(18) 1.764(4), C(18)-C(19) 1.412(5), C(19)-C(23) 1.425(5), C(23)-C(24) 1.392(5), C(24)-N(1) 1.358(4). Geometrieoptimierte Struktur eines modellierten Phosphallylkomplexes (rechts).

Die Geometrien der Moleküle lassen sich zumeist sehr gut mit jenen durch Kristallstrukturdaten ermittelten vergleichen, das Beispiel in Abbildung 5 zeigt jedoch auch Grenzen auf. Um den Rechenaufwand einzuschränken wurde der Komplex rechts modelliert. Dies wirkt sich auf die Ruthenium-Phosphor-Bindung aus. Sehr gut hingegen wird etwa die Ru-C23-Bindung von 2,24 Å der Kristallstruktur wiedergegeben: Sie beträgt in der theoretischen Prädiktion 2,27 Å. Dieses Beispiel belegt weiters, dass, trotz der zwischen den Elementarzellen herrschenden Wechselwirkungen, eine gute Näherung möglich ist, und legitimiert, nasschemische Reaktionen als in der Gasphase ablaufend, zu rechnen, zumal die Wechselwirkung zwischen den Molekülen in Lösungen geringer ist, als in Feststoffen.

Dennoch sind den Theoretisch-Chemischen Methoden Grenzen auferlegt: Ionen mit Ladungen von mehr +2 lassen sich erfahrungsgemäß schlecht berechnen, da hier dem Lösungsmittel eine entscheidende Rolle in der Stabilisierung zukommt. Auch Self Consistent Reaction Field Methoden,³⁴ die die Dielektrizitätskonstante in die Berechnung der elektronischen Struktur einführen, schaffen nur bedingt Abhilfe. Neuartige Kombinationen Molekular-Mechanischer und Quantenmechanischer Modelle sind ein großes und wichtiges Gebiet zur besseren Modellierung solcher Probleme.

Auch die Dichtefunktionaltheorie ist gewissen Einschränkungen unterworfen: Wechselwirkungen zwischen Metallatomen eines mehrkernigen Komplexes lassen sich nicht sehr gut beschreiben³⁴, wie überhaupt die Kongruenz von DFT-Rechnungen mit dem Experiment geringer ist, als bei aufwändigeren Methoden, wie etwa störungstheoretischen Ansätzen, beispielsweise MP2 MP4, oder CASSCF (Complete Active Space Self Consistent Field) Berechnungen, die, wie Hartree-Fock CI, auch unbesetzte Orbitale zur Berücksichtigung der Korrelationsenergie heranziehen.

Eine adäquate Simulation von UV-VIS-Spektren ist ebenfalls nicht über DFT zugänglich, da die Berechnung angeregter Zustände wiederum die Berücksichtigung der unbesetzten Molekülorbitale erfordert. Eben dies wird aber von der DFT umgangen, indem ein Funktional für die Korrelationsenergie aufgestellt wird, und so die Berechnung der Configuration Interaction für elektronisch nicht angeregte Zustände verunnötigt wird.

Für Metallorganische Fragestellungen jedoch stellt die Dichtefunktionaltheorie in Kombination mit dem B3LYP-Funktional das Mittel der Wahl dar. Mit den Basissätzen 6-31G** und sdd, dem ein passendes elektronisches Kernpotential implementiert ist, existieren sehr gut geeignete Beschreibungen für die Elektronen in metallorganischen Verbindungen.

³⁴ Foresman, J.B.; Frisch, A.; *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*, 1996, Gaussian Inc.

3. DIE ÜBERGANGSMETALL-KATALYSIERTE SYNTHESE VON PYRIDIN

3.1 EINLEITUNG

Die Synthese substituierter Pyridin-Derivate ist von großer Aktualität, wie die enorme Zahl der in den letzten Jahren publizierten Forschungsarbeiten beweist. Verbindungen dieser Art weisen ein breites Anwendungsspektrum, von der Wirkstoffchemie bis zur Entwicklung neuer Kunststoffe, auf.³⁵ Die Herausforderung liegt in der Substitution an Pyridin, bei der die organische Chemie an Grenzen stößt. Der Einsatz von katalytisch aktiven Übergangsmetallen eröffnete hingegen neue, mit großem Erfolg angewandte Möglichkeiten: Die Synthese von Pyridin-Derivaten aus substituierten Alkinen und Nitrilen, die eine große Vielfalt neuer Derivate zugänglich macht. Von großer Bedeutung ist hierbei die Kenntnis über den Ablauf der Reaktion. Ein tieferes Verständnis des Reaktionsablaufes ist für die systematische Verbesserung der Katalyse unabdingbar. Der Reaktionsmechanismus der übergangsmetallvermittelten Bildung von Pyridin-Derivaten ist bislang nicht geklärt worden, insbesondere die Inhibierung durch konkurrierende Reaktionen. Im Folgenden werden plausible Reaktionsmechanismen zur Bildung von Pyridin an den Übergangsmetallen Ruthenium, Rhodium und Kobalt vorgeschlagen.

Der erste Versuch, Pyridin metallkatalysiert zu synthetisieren, datiert aus dem Jahr 1877.³⁶ Das diesem zugrunde liegende Prinzip ist die übergangsmetall-katalysierte [2+2+2] – Cycloaddition von zwei Äquivalenten Acetylen mit einem Äquivalent Nitril zu Pyridin, bei einer sehr großen Varietät von Substituenten sowohl am Acetylen wie auch am Nitril. Nach den im nächsten Jahrhundert folgenden Pionierarbeiten von Bönnemann und Wakatsuki auf dem Gebiet der Cobalt-unterstützten Pyridin-Synthese^{37,38} setzten Ingrosso et. al. CpRhL_2 (L_2

³⁵ Joule, J. A.; Mills, K.; *Heterocyclic Chemistry*, 4th ed., Blackwell: Oxford 2000.

³⁶ Ramsay, W., *Jahresber. Chem.*, **1877**, 476.

³⁷ (a) Wakatsuki, Y.; Nomura, O.; Kitaura, K.; Morokuma, K.; *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 1907, (b) Wakatsuki, Y. Yamazaki, H.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1978**, 1278.

³⁸ (a) Bönnemann, H.; Brijoux, W.; *Adv. Heterocycl. Chem.*, **1990**, *48*, 177.

(b) Bönnemann, H.; Brijoux, W., Brinkmann, R.; Meurers, W.; Mynott, R.; *J. Organomet. Chem.*, **1984**, *272*, 231.

= COD) mit Erfolg ein.³⁹ L₂ fungiert als leicht dissoziierbarer Ligand. Bevorzugt wird für L₂ COD oder (NCCH₃)₂ gewählt. In einer detaillierteren experimentellen Studie⁴⁰ aus dem Jahr 1993 wurden statt Cp monosubstituierte Cyclopentadienyl-Derivate C₅H₄R' mit R' = H, CH₃, NH₂, Cl, NO₂, CF₃, und Cp* eingesetzt, um den Einfluss induktiver und mesomerer Effekte zu prüfen. Ingrosso et. al. kamen zu dem Schluss, dass die verbesserte Wirkung des Cp*Rh gegenüber dem CpRh nicht auf sterischen, sondern auf elektronischen Effekten beruhe. Weitere experimentelle Studien an CpCoL₂-Komplexfragmenten (L₂ = (CO)₂) wurden von Saa et. al. durchgeführt⁴¹, die zeigten, dass Nitrile, mit positiv induktiven Gruppen wie CH₃ substituiert, zu besseren Ausbeuten führen. In der selben Studie wurden einzelne postulierte Intermediate für diese Reaktion berechnet, jedoch kein gesamter Reaktionsmechanismus.

An dem analogen Cp*RuL₂Cl (L₂ = (NCCH₃)₂) erwies sich die Pyridin-Synthese hingegen nur dann als erfolgreich, wenn sowohl das Acetylen als auch das Nitril mit elektrophilen Gruppen substituiert war,^{42,43} anderenfalls die Konkurrenzreaktion, die Bildung von Benzolderivaten aus drei Acetylenen, ablief. Dies ist ein wichtiger Unterschied zu den entsprechenden Rh- und Co-Katalysatoren, die eine Reaktion auch mit elektronenschiebenden Nitrilen wie NCCH₃ erlauben.

Zum Zeitpunkt des Beginnes der hier vorliegenden Studie lagen keine mit DFT oder adäquaten Theorien berechneten Reaktionsmechanismen der Synthese von Pyridin vor. Wakatsuki schlug, basierend auf der EHMO-Theorie, einen grob skizzierten Mechanismus für die Co-katalysierte Reaktion vor, jedoch waren die berechneten Intermediate nicht geometrieoptimiert.³⁷ Für CpRuL₂Cl postulierten Saa et. al. einen Reaktionsmechanismus, basierend auf experimentellen Befunden (Kap. 3.2). Der tatsächliche Mechanismus verblieb weitgehend ungeklärt. In dieser Studie wurde die Synthese von Pyridin mit theoretischen Methoden simuliert, um weiteren Aufschluss über obigen Mechanismus zu erlangen, und das grundlegende Verständnis dieser Reaktion zu vertiefen.

(c) Bönemann, H.; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1985**, *24*, 248.

³⁹ Cioni, P.; Diversi, P.; Ingrosso, G.; Lucherini, A.; Ronca, P.; *J. Mol. Catal.*, **1987**, *40*, 337.

⁴⁰ Diversi, P.; Ermini, L.; Ingrosso, G.; Lucherini, A.; *J. Organomet. Chem.*, **1993**, *447*, 291.

⁴¹ (a) Varela, J.A.; Castedo, L.; Saa, C.; *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 12147, (b) Varela, J.A.; Saa, C.; *Chem. Rev.*, **2003**, *103*, 3787, (c) Varela, J.A.; Castedo, L.; Saa, C.; *J. Org. Chem.*, **1997**, *62(12)*, 4189, (d) Varela, J.A.; Saa, C.; *Org. Lett.*, **1999**, *1(13)*, 2141.

⁴² Varela, J. A.; Castedo, L.; Saa, C.; *J. Org. Chem.*, **2003**, *68*, 8595.

⁴³ (a) Yamamoto, Y.; Itoh, K.; *Chem. Commun.*, **2001**, 1102, (b) Yamamoto, Y.; Itoh, K.; *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6189.

Die für die Synthese von Pyridin postulierten Reaktionsmechanismen wurden anhand modellierter und realer Moleküle überprüft und verglichen, und gesamte, plausible Reaktionsmechanismen für die [2+2+2]-Cycloaddition von divers substituierten Nitrilen und 2 Äquivalenten Acetylen an CpRhL_2 , CpCoL_2 , und CpRuL_2Cl mit $\text{L}_2 = \text{COD}$ mit DFT/B3LYP berechnet; als Basissätze wurden für Co, Rh und Ru sdd und das entsprechende ECP verwendet, für alle anderen Atome der 6-31G** Basissatz. Alle Geometrien wurden, wenn nicht anders angegeben, mit dem Berny-Algorithmus optimiert. Für alle optimierten Strukturen wurde eine Frequenzanalyse durchgeführt, um die gefundenen Strukturen zu verifizieren. Übergangszustände wurden durch Errechnung eines negativen Eigenwertes der Hesse'schen Matrix als solche verifiziert, und anhand der virtuellen Frequenz als Sattelpunkt zwischen den entsprechenden Grundzuständen charakterisiert, in unklaren Fällen, in welchen die virtuelle Frequenz den Übergangszustand nicht eindeutig charakterisierte, wurde dieser mittels IRC-Algorithmen überprüft. Weiters wurden die Reaktionsmechanistiken, die hier diskutierte, mit jener der Konkurrenzreaktion, der [2+2+2]-Cycloaddition von drei Acetylenen zu Benzol, verglichen, und elektronische Kriterien für die Bevorzugung der Pyridin-Synthese formuliert.

3.2 PYRIDIN - SYNTHESE AN RUTHENIUM - KOMPLEXEN

Im Unterschied zu CpRhL_2 und CpCoL_2 erweist sich die Pyridin-Synthese an $\text{Cp}^*\text{RuL}_2\text{Cl}$ nur mit elektronenziehenden Substituenten, sowohl am Nitril wie auch an den Acetylenen, als durchführbar, anderenfalls drei Acetylene eine [2+2+2]-Cycloaddition zu Benzol eingehen (Abbildung 7).

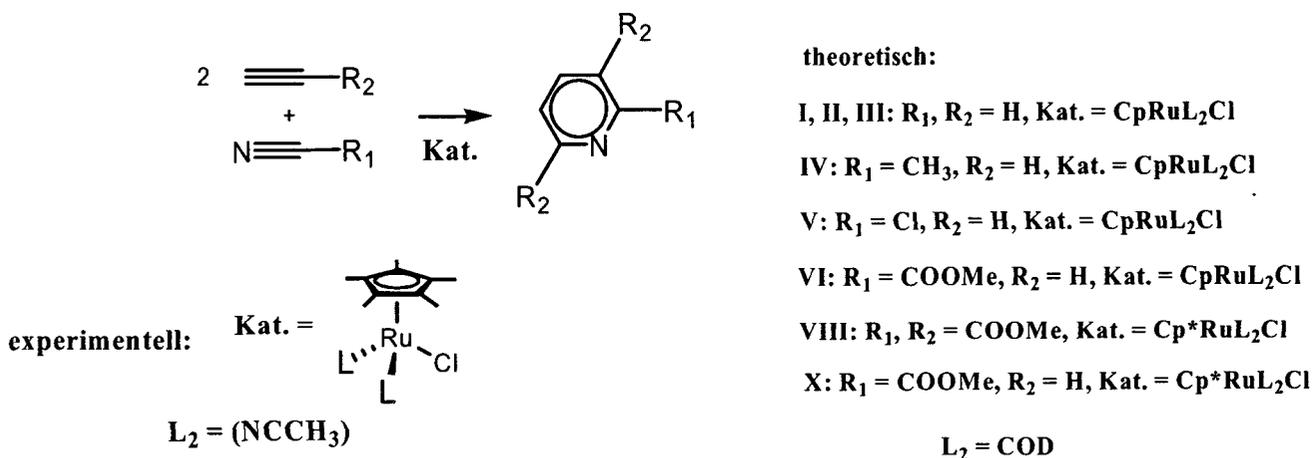


Abbildung 6:

Die experimentell durchgeführte Katalyse, sowie die für die theoretischen Untersuchungen eingesetzten Modellierungen I-X.

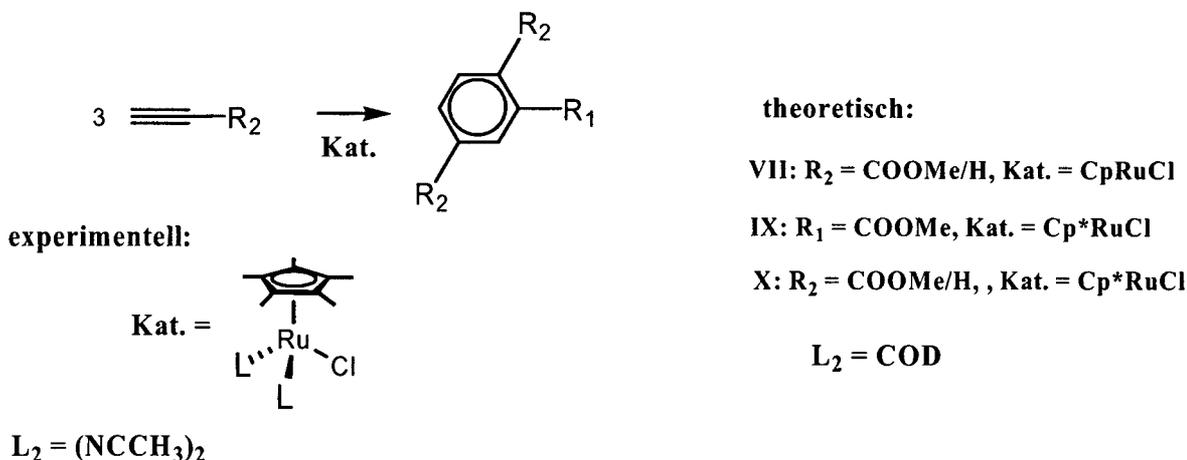


Abbildung 7:

Die konkurrierende Bildung von Benzolderivaten. Die Modellierung für die theoretischen Untersuchungen ist in VII-X angegeben.

Abbildung 6 zeigt die von Saa et al. durchgeführte Reaktion,⁴² wobei $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{NCCH}_3)_2]^+$ als Precursor eingesetzt wurde, der mit Et_4NCl in situ zu $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{NCCH}_3)_2\text{Cl}$ reagierte. Als Substituenten R_1 und R_2 fungierten Elektrophile wie CF_3 , COOMe , und COOEt , als L_2 wurde Acetonitril NCCH_3 eingesetzt.

Für $R_{1,2} = \text{COOMe}$ betrug in der von Saa et. al. durchgeführten Katalyse mit $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{NCCH}_3)_2$ die experimentelle Ausbeute an Pyridin 82%, während schwach elektrophile R_1 wie Alkylgruppen, unabhängig von R_2 , die Konkurrenzreaktion eingingen, wie auch schwach elektrophile R_2 unabhängig von R_1 , keine Pyridine ergaben.

Saa et. al. modifizierten außerdem die Reaktion, indem anstelle von zwei Äquivalenten HCCR_2 ein Äquivalent Hepta-1,6-diin (**Ac**) eingesetzt wurde, und erhielten die entsprechenden kondensierten Pyridinderivate (Lit. 42). Für diese Reaktion wurde ein Verlauf über ein Ru-Dimer vorgeschlagen (Abbildung 8).

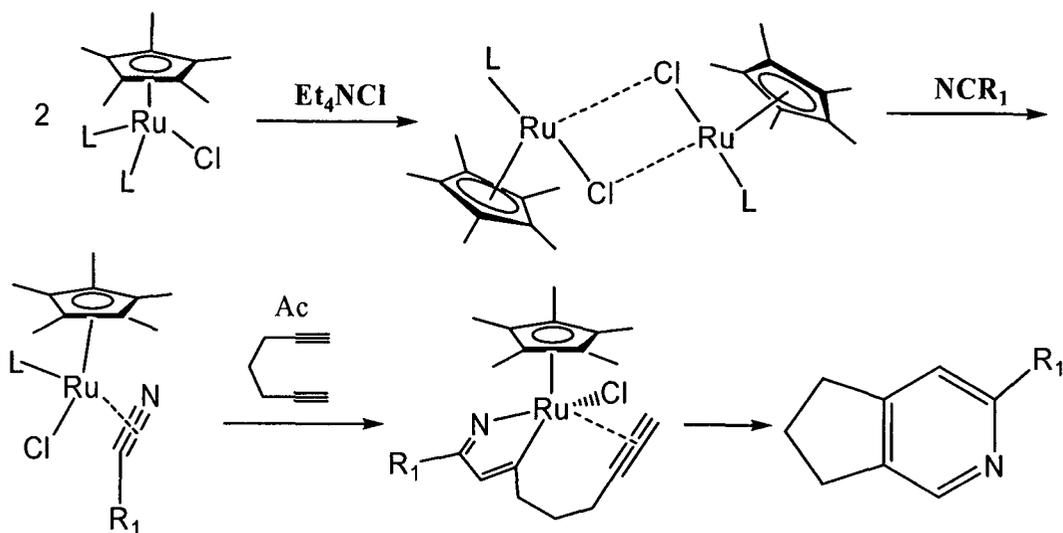


Abbildung 8:

Der vorgeschlagene alternative Reaktionsmechanismus (als Reaktionsweg II berechnet)

Dieser Reaktionsmechanismus wurde zwar bislang nicht berechnet, jedoch belegen ab initio-Berechnungen⁴⁴, dass auch die Kopplung von Diinen durchaus über Ru-Monomer Komplexe, dem Reaktionsmechanismus I analog, ablaufen könnten. Da weiters der initiale Schritt für die eine Reaktion über das Dimer die Koordination jeweils eines Nitrils und eines Acetylens voraussetzen würde, wie in Reaktionsschema II vereinfacht modelliert berechnet, scheint die über ein Dimer katalysierte Synthese von Pyridin unwahrscheinlich (Kap.3.2.3), und wurde nicht in realer Modellierung untersucht.

Als Ausgangspunkt für die theoretische Untersuchung der Synthese von Pyridin an Ruthenium-Komplexen diente die in Abbildung 6 dargestellte Reaktion. Um den numerischen Aufwand einzuschränken, wurde $\text{Cp}^*\text{RuL}_2\text{Cl}$ als CpRuL_2Cl modelliert, wobei L_2 als COD gesetzt wurde, da COD einen Vergleich mit den von Itoh et. al. durchgeführten Berechnungen (Lit.44) erlaubt. Eine detailliertere Begründung der gewählten Modellierung wird in Kap.3.2.7 ausgeführt. Als eine erste Annäherung an das Problem wurden jeweils verschiedene Möglichkeiten zur Synthese von unsubstituiertem Pyridin untersucht (Reaktionswege I – III). Die Substituenten R_1 und R_2 wurden als H modelliert. Hierbei erwies sich der über Ruthenacyclopentatrien verlaufende Reaktionsweg I als der wahrscheinlichste (Kap. 3.2.1). Darum wurden im Folgenden hauptsächlich Reaktionswege untersucht, die auf Reaktionsweg I basieren.

⁴⁴ Yamamoto, Y.; Kinpara, K.; Saigoku, T.; Hideyuki, T.; Satoshi, O.; Hisao, N.; Itoh, K.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*(2), 605.

In Reaktionsweg IV wurde R_1 als CH_3 gesetzt. Da dieser Substituent nicht zur Synthese von Pyridin an $\text{Cp}^*\text{RuCODCl}$ geeignet ist, diente die Berechnung des virtuellen Reaktionsweges IV der Untersuchung von kritischen Grund- und Übergangszuständen, die die Synthese von Pyridin aus Nitrilen mit elektronenschiebenden Gruppen verunmöglichen. Der Vergleich dieses Substituenten mit einem anderen, die Reaktion begünstigenden R_1 , sollte Aufschluss über positive und negative Einflüsse der Substituenten geben.

In Reaktionsweg V wurde R_1 gleich Cl gesetzt. Chlor repräsentiert den σ -elektrophilen Substituenten, der über seine nichtbindenden Elektronenpaare zur Rückbindung in der Lage ist.

In Reaktionsweg VI wurde R_1 gleich COOMe gesetzt. Dieser Substituent erzielte in den von Saa et. al. durchgeführten Experimenten gute Ausbeuten von Pyridin, und entspricht einem σ -elektrophilen Substituenten mit schwacher π -Rückbindung.

In Reaktionsweg VII hingegen wurde die Konkurrenzreaktion, die Synthese von COOMe-substituiertem Benzol, basierend auf der in Abbildung 7 dargestellten Reaktion, untersucht. Hierbei wurde das Nitril NCCOOMe durch HCCOOMe ersetzt, um Grund- oder Übergangszustände zu eruieren, die energetisch höher liegen, als entsprechende Zustände in Reaktionsweg VI. Über den Vergleich dieser Zustände konnten die Gründe für eine Bevorzugung der Pyridin-Synthese gegenüber der Synthese von Benzol, wenn beide mit der elektrophilen Gruppe COOMe substituiert sind, untersucht werden. Dadurch konnte einerseits über die unterschiedliche Reaktivität von NCCOOMe und HCCOOMe Aufschluss erhalten werden, andererseits wurde ein tieferer Einblick in den elektronischen Einfluss der elektrophilen Reste COOMe ermöglicht.

In den Reaktionswegen VIII und IX wurden die durch die Berechnung der Reaktionswege VI und VII als entscheidend für die Bevorzugung der Synthese von Pyridin gegenüber der Synthese von Benzol erachteten Grund- und Übergangszustände in realer Modellierung berechnet. R_1 und R_2 wurden gleich COOMe gesetzt, der Ligand Cp^* wurde voll berechnet. Da jedoch die Übergangszustände für Reaktionsweg VIII und IX nicht optimiert werden konnten, wurde in Reaktionsweg X zwar Cp^* voll berechnet und der Substituent R_1

realitätsgemäß als COOMe gewählt, die Substituenten R_2 jedoch als H vereinfacht, mit Ausnahme des Restes am dritten, für die Reaktion entscheidenden Acetylen.

In der von Itoh et. al. parallel zu der hier vorliegenden durchgeführten und veröffentlichten Studie (Lit. 44) wurde ebenfalls der Reaktionsmechanismus der $CpRuL_2Cl$ -katalysierten Bildung von Pyridin-Derivaten berechnet, jedoch unter Verwendung anderer Substituenten. Die elektronische Wirkung der Substituenten am Nitril wurde nicht systematisch untersucht, da kein Mechanismus mit einem Substituenten berechnet wurde, der die Synthese von Pyridin-Derivaten verhindert. Des Weiteren wurde kein Vergleich zwischen der Synthese von Pyridin- und von Benzol-Derivaten mit elektrophilen Substituenten angestellt, wodurch die für die Bevorzugung der Bildung von Pyridin-Derivaten entscheidenden Kriterien nicht ermittelt werden konnten. Reale Systeme wurden ebenfalls nicht berechnet. Außerdem bezog sich die Studie von Itoh et. al. ausschließlich auf Ruthenium.

3.2.1 Reaktionswege I, II und III, Initiierung

Als initiale Schritte der Pyridin - Synthese sind drei Möglichkeiten zu diskutieren:

(I) Von $CpRu L_2Cl$ mit $L_2 = COD$, ausgehend, wird das COD durch zwei Acetylene HCCH substituiert (A^I). Dieser formt in einem oxidativ-additiven Schritt den Ruthenacyclopentatrienylkomplex B^I (Dessen substituierte Analoga konnten in zahlreichen Arbeiten isoliert und charakterisiert werden^{45,46}). Um die Synthese abzuschließen, fehlt nun das Nitril. Die Fortsetzung dieses Reaktionsweges ist in Kap.3.2.2 diskutiert.

⁴⁵ Gemel, C.; la Pensee, A.; Mauthner, K.; Mereiter, K.; Schmid, R.; Kirchner, K.; *Monatsh. Chem.*, **1997**, *128*, 1189.

⁴⁶ (a) Albers, M. O.; deWaal, P. J. A.; Liles, D. C.; Robinson, D. J.; Singleton, E.; Wiege, M. B.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1986**, 1680.

(b) Hasegawa, L. Pu. T.; Parkin, S.; Taube, H.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 2712.

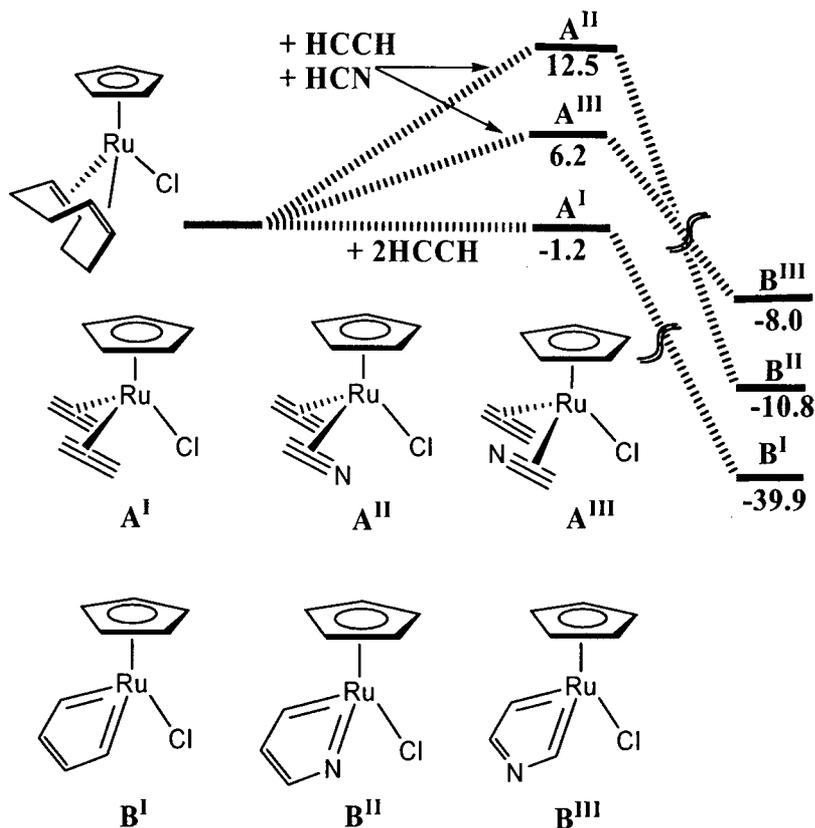
(c) Hirpo, W.; Curtis, M.D.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, *110*, 5218.

(d) Kerschner J. L., Fanwick P. E.; Rothwell, I. P.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, *110*, 8235.

(e) Hessen, B.; Meetsma, A.; van Bolhuis, F.; Teuben, J. H.; Helgesson, G.; Jagner, S.; *Organometallics*, **1990**, *9*, 1925.

(f) Ernst, C.; Walter, O.; Dinjus, E.; Arzberger, S.; Görls, H.; *J. Prakt. Chem.*, **1999**, *341*, 801.

(h) Yamada, Y; Mizutani, J.; Kurihara, M.; Nishihara, J.; *Organomet. Chem.*, **2001**, 637-639.



S = volle Tiefe/Höhe nicht dargestellt

Abbildung 9:

Möglichkeiten der Initiierung der Synthese von Pyridin

Möglichkeit (II) wurde von Saa et. al. vorgeschlagen. Hier wird L_2 in $CpRuL_2Cl$, $L_2 = COD$, durch ein Acetylen und ein Nitril substituiert (A^{II}), diese gehen eine oxidative Addition ein, das N befindet sich in α -Stellung zum Ru (B^{II}). Im nächsten Schritt (Kap. 3.2.3) koordiniert ein weiteres Acetylen, das schließlich, an den Azacyclus addiert, zu Pyridin konvertiert. Abbildung 9 illustriert die zu investierende Energie zur Bildung der A^x , und B^x , ($x = I, II, III$). A^{II} erscheint als hohe Barriere von +12.5 kcal/mol, und gegenüber der Bildung von A^I mit -1,2 kcal/mol massiv benachteiligt.

Möglichkeit (III) ist eine Substitution des COD wiederum durch ein Nitril und ein Acetylen, um 180° gedreht am Ru koordiniert (A^{III}), welches zum entsprechenden Ruthenacyclus B^{III} , 10.8 kcal/mol unter $CpRuCODCl$ liegend, weiter reagiert. Im Folgenden würde wiederum ein Acetylen koordinieren, und das Pyridin formen. Die Energie von A^{III} , 6,2 kcal/mol über dem Substrat, dispensiert den entsprechenden mechanistischen Weg III als realistische Möglichkeit.

Subsumierend lassen sich Möglichkeiten II und III für die [2+2+2]-Cycloaddition unsubstituierter Alkine und Nitrile ausschließen.

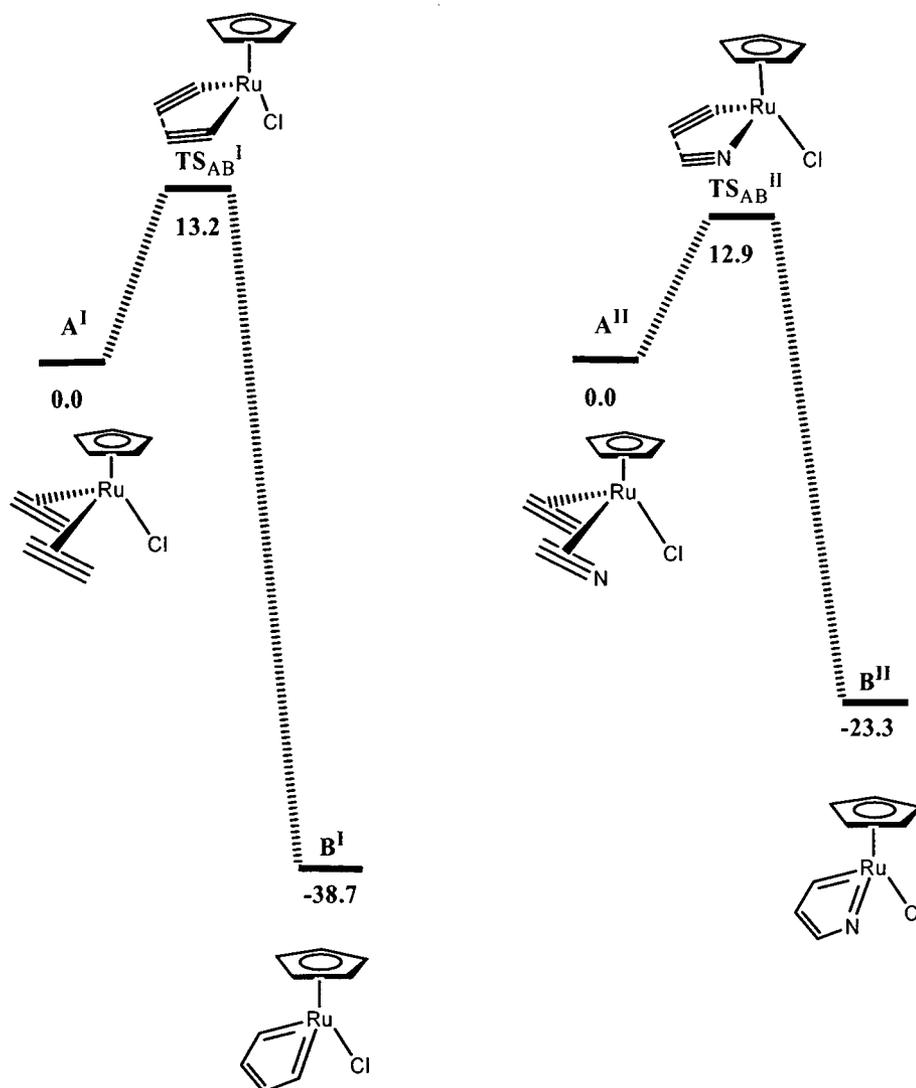


Abbildung 10:
Die Kinetik der Bildung von B^I und B^{II}

Abbildung 10 illustriert die initialen Schritte bezüglich der Übergangszustände von A^x auf B^x ($x = I$ und II). Sie verdeutlicht die kinetische Äquivalenz der TS_{AB}^x in I und II. (Die Geometrien sind in Abbildung 13 und Abbildung 16 illustriert.) Mit +12,9 bzw. +13,2 kcal/mol liegen die Übergangszustände energetisch ähnlich der Substitution von COD durch HCN und HCCH an $CpRuCODCl$, wobei anzunehmen ist, dass der Übergangszustand dieser Substitution abermals deutlich höher liegt. Hieraus kann gefolgert werden, dass die

Übergangszustände TS_{AB}^I und TS_{AB}^{II} die Kinetik der initialen Schritte nicht entscheidend beeinflussen, und somit die Annahme, dass der Reaktionsweg I dem Reaktionsweg II gegenüber bevorzugt ist, aufrechterhalten werden kann. Von Interesse ist auch die wesentlich größere Stabilität von B^I gegenüber B^{II} . Gründe hierfür werden in Kap. 3.2.1.1 diskutiert. Obgleich die Synthese Letzteren auf die hier beschriebene Art unwahrscheinlich scheint, bleibt die Herstellung von B^{II} eine interessante Herausforderung. Heterocyclische Komplexe dieser Art eröffnen neue Perspektiven metallorganischer Synthesestrategien. Der Reaktionsweg II wurde berechnet, um die Reaktivität von B^{II} untersuchen zu können. Die Fortsetzung des Reaktionsweges III wurde nicht untersucht.

3.2.1.1 Bindungsverhältnisse in B^I und B^{II}

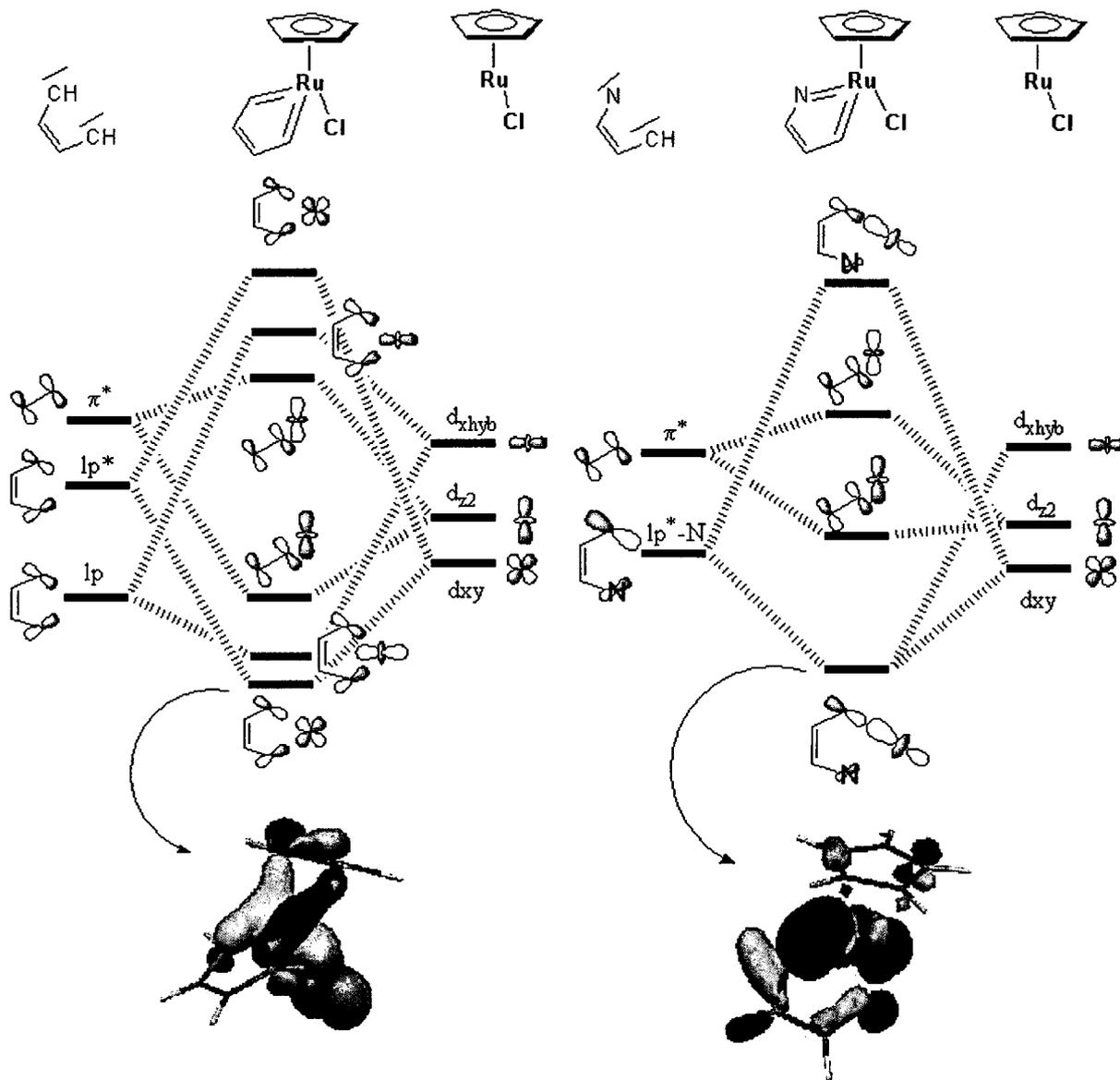


Abbildung 11:
Orbitalschemata von B^I (links) und B^{II} (rechts)

Abbildung 11 zeigt die Bindungsverhältnisse in B^I und B^{II} . Die Symmetrie des Moleküls spielt hierbei eine wichtige Rolle, je höher sie ist, desto besser sind die Wechselwirkungen zwischen den Komplexfragmenten. Seitens des Metallfragmentes sind das d_{xy} -, das d_{z^2} - und ein aus $d_{x^2-y^2}$, d_{xz} und d_{yz} , hybridisiertes d_{xhyb} -Orbital maßgeblich an der Bindung mit dem Carben-bzw. dem Azacarbonfragment beteiligt, dieses wiederum bindet über die eine bindende (lp) und eine antibindende (lp^*) Kombination der Carben-Elektronenpaare (lonepairs), sowie über das π^* . Das Orbitalschema liefert eine Erklärung für die größere Stabilität von B^I . Die Überlappungsintegrale wurden mittels EHMO-FMO-Analyse ermittelt. Das d_{xy} in B^I kann sehr gut mit dem symmetrischen lp^* binden. Die Überlappung der jeweils gleich großen C-p-Orbitale mit dem d_{xy} -Orbital beträgt 35 %, und ergibt eine starke

sigmatische Bindung. Eine schwächere, aber ebenfalls wichtige Bindung in **B^I** mit einem Überlappungsintegral von 28 % ist jene zwischen $d_{x_{hyb}}$ und lp . lp weist ebenso wie lp^* eine gleich große Beteiligung beider C-p-Orbitale auf, der Energiegewinn im Molekülorbital ist beträchtlich. Ein Überlappungsintegral von 17% des Ru - d_{z^2} und des $C_4H_4 - \pi^*$ als wichtigstes Konstitutum der π -Rückbindung stabilisieren **B^I** zusätzlich.

In **B^{II}** lässt sich allgemein eine schwächere Überlappung feststellen: Die EHMO-FMO-Analyse zeigt ein Überlappungsintegral von 25 % zwischen Ru- d_{xy} und lp^* , eine Überlappung von 8 % zwischen $d_{x_{hyb}}$ und lp^* des C_3H_3N -Fragmentes, welche, im Gegensatz zu **B^I**, aufgrund der Asymmetrie von lp nunmehr möglich ist, die Orthogonalität ist aufgehoben. Die aufgrund der unterschiedlichen Elektronegativität von C und N auftretende Asymmetrie von lp und lp^* bewirkt einen größeren elektronischen Anteil der N-Orbitale im bindenden lp und einen größeren Anteil der C-Funktionen im antibindenden lp^* . Eine Überlappung von 8 % existiert zwischen lp des C_3H_3N -Fragmentes und $d_{x_{hyb}}$. Die Überlappung zwischen den die π^* -Rückbindung konstituierenden Orbitalen $C_3H_3N-\pi^*$ und d_{z^2} beträgt 15 %. Die schwache Überlappung von 8 % zwischen lp des C_3H_3N -Fragmentes und $d_{x_{hyb}}$ motiviert nicht mehr, ein bindendes Orbital aus lp und $d_{x_{hyb}}$ linear zu kombinieren, die Gesamtstabilisierung von **B^{II}** sinkt. Auch die Orbitale $d_{x_{hyb}}$ und lp^* formen keine eigenständige Bindung, sondern hybridisieren mit d_{xy} . Die $d_{xy}-lp^*$ -MOs von **B^I** und **B^{II}** wurden mit DFT/B3LYP berechnet und visualisiert. Sie verdeutlichen das unterschiedliche Hybridisierungsverhalten beider Komplexe.

3.2.2 Reaktionsweg I

Die Fortsetzung des modelliert berechneten Initialschrittes I ist in Abbildung 12 illustriert, alle Substituenten R sind gleich H gesetzt.

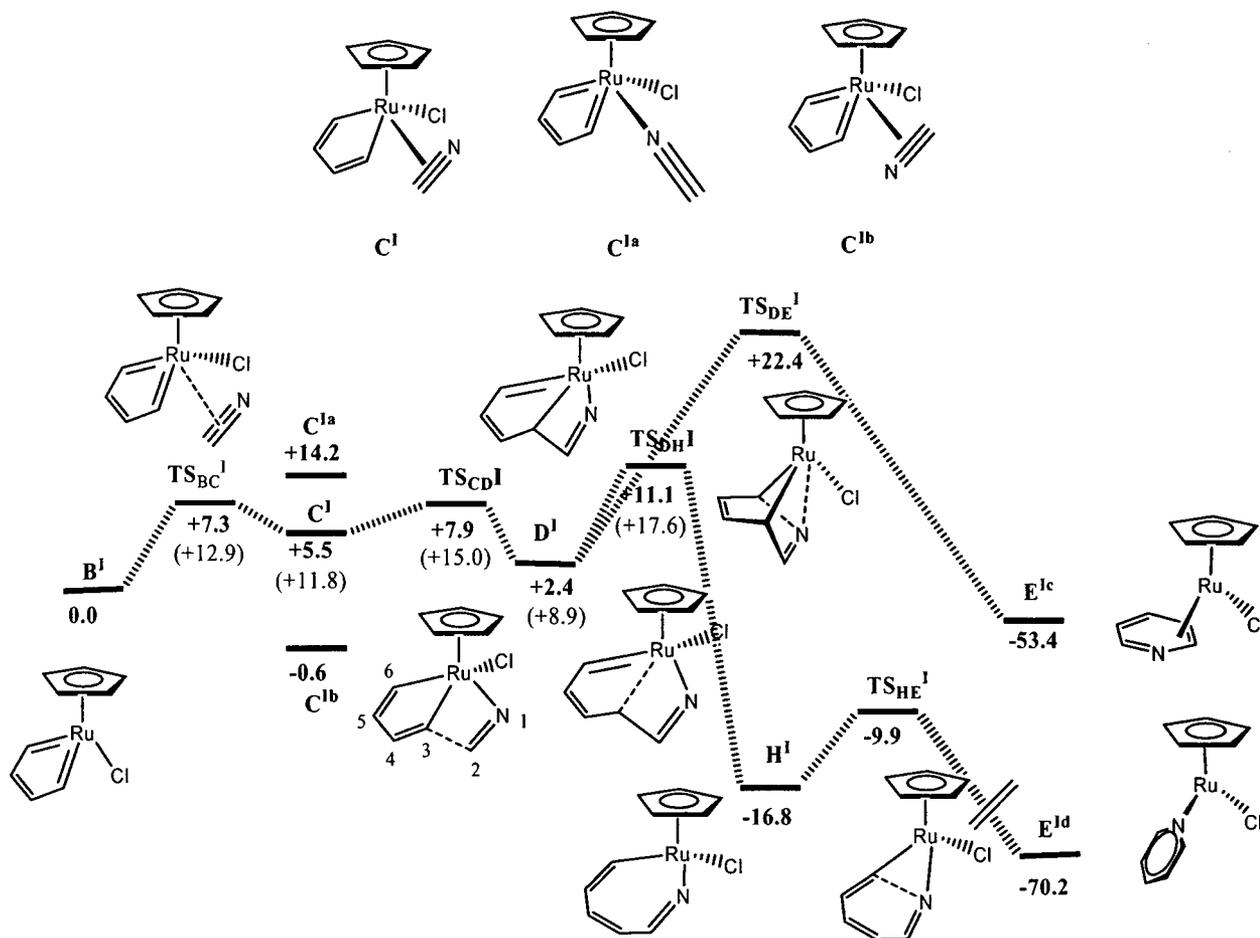


Abbildung 12:

Die Bildung von unsubstituiertem Pyridin über Metallacyclus B^I , die hervorgehobenen Zahlen geben die nullpunktkorrigierten Energien an, die Werte in Klammern geben die Gibbs'schen freien Enthalpien an (in kcal/mol)

Der Vergleich mit der [2+2+2]-Cycloaddition von drei Acetylenen zu Benzol⁴⁷ zeigt dessen kinetische Favorisierung. Es existiert keine energetische Barriere, die für die Bildung von Pyridin günstiger wäre. Die Begünstigung der Bildung von Pyridin korreliert mit den Substituenten am Nitril. Deutliche energetische Unterschiede treten zwischen C^I , C^{Ib} und C^{Ia} zutage. Die end-on Koordination ist in C^{Ia} erwartungsgemäß die günstigste, während die Energie von C^{Ib} überraschenderweise um +14,2 kcal/mol über B^I liegt. Somit wurde C^I als der prädestinierende Grundzustand für den folgenden Reaktionsweg ermittelt. Über den Bicyclus D^I verlaufend, weist der Reaktionsmechanismus dichotomische, sich in der Zahl der reduktiven Stufen unterscheidende Varianten auf, deren Erstere eine Reduktion des Ru(VI) in D^I über TS_{DE}^I in zu Ru(II) in E^{Ic} darstellt, während in der zweiten Variante D^I über TS_{DH}^I das Intermediat H^I bildet, ein Ruthena-aza-cycloheptatrien, in dem das Zentralatom als Ru(IV)

⁴⁷ Kirchner, K.; Calhorda, M.; Schmid, R.; Veiros, F.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*(2), 11721.

vorliegt, und zu dem end-on koordinierten Ru(II)-Pyridinkomplex E^{1d} weiterreagiert. Die Konversion zu E^{1c} konnte aufgrund der hohen Energie von TS_{DE}^1 ausgeschlossen werden, weshalb die folgenden Reaktionsmechanismen analog der zweiten Variante über H^1 berechnet wurden. Im Vergleich der beiden Varianten fällt die Korrelation zwischen Änderung Oxidationszahl und relativer Energie der Übergangszustände auf: Die direkte Reduktion von Ru(VI) auf Ru(II) über TS_{DE}^1 benötigt mit 22,4 kcal/mol fast genau die doppelte Aktivierungsenergie der Reduktion von Ru(V) zu Ru(III) über TS_{DH}^1 , mit 11.1 kcal/mol, entsprechend der doppelten so großen Änderung der Oxidationszahl. Die Zahlen in Klammer geben die freien Gibb'schen Enthalpien für ausgewählte Zustände wieder. Sie ergeben den Übergang von B^1 auf TS_{BC}^1 als den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt von +12.9 kcal/mol, da alle weiteren Reaktionsschritte intramolekular verlaufen, und sich die freie Enthalpie ΔG nicht wesentlich von ΔH unterscheidet.

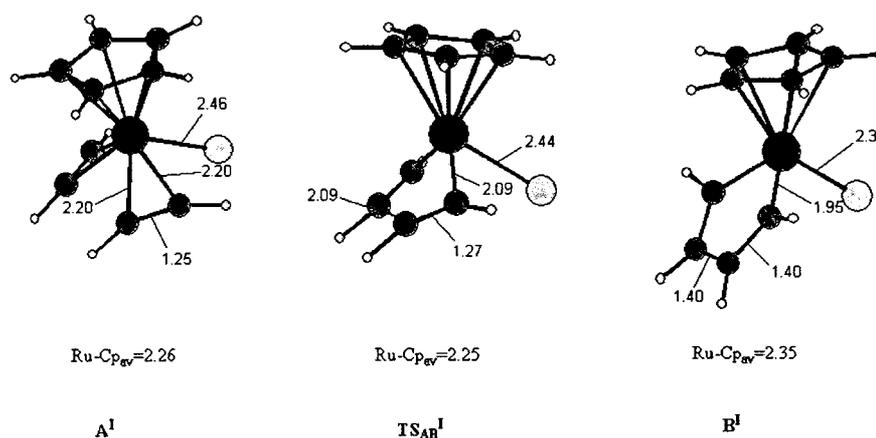


Abbildung 13:

Geometrien der initialen Schritte in Reaktionsweg I, Bindungslängen in Å; Ru-Cp_{av} gibt den durchschnittlichen Ru-Cp Bindungsabstand an

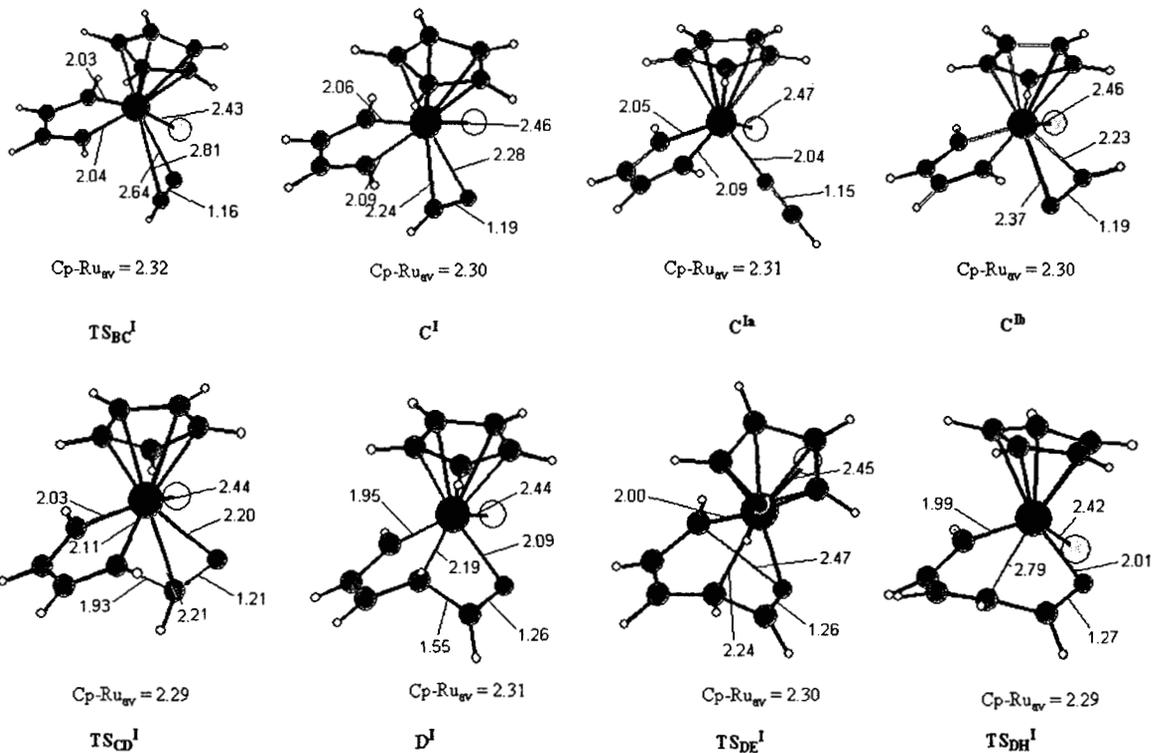


Abbildung 14:
 Bindungslängen der Grund- und Übergangszustände des Reaktionswegs I

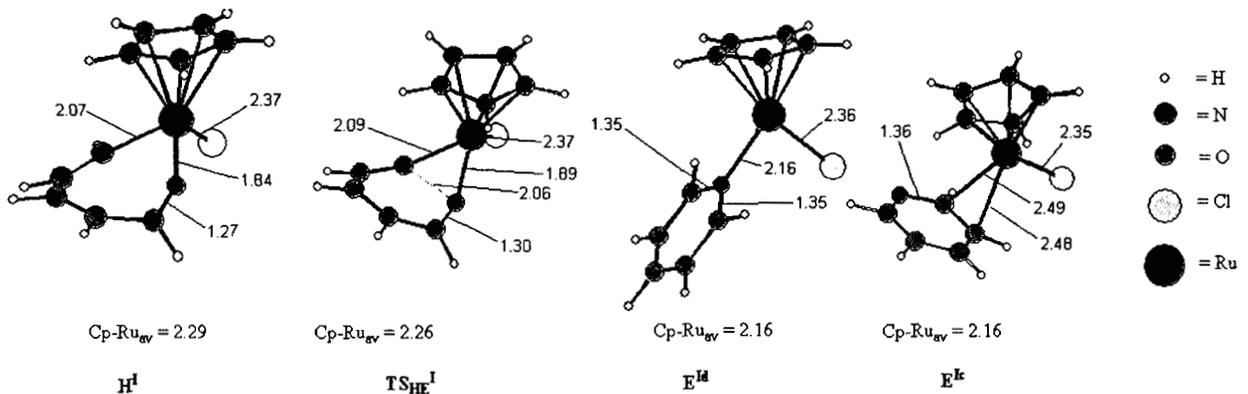


Abbildung 15:
 Bindungslängen der Grund- und Übergangszustände des Reaktionswegs I

Abbildung 14 und Abbildung 15 stellen die 3-dimensionalen Modellmoleküle des Reaktionswegs I dar. In C^{Ib} beträgt der Ru-N-Abstand 2,37 Å, deutlich größer als in C^{I} . Die schlechtere Koordination dürfte ein Grund für die dessen höhere Energie sein. Das end-on koordinierte N des Nitril in C^{Ia} hingegen weist mit einem Abstand zum Zentralatom von 2,04 Å die stärkste Bindung auf. In der in $\text{TS}_{\text{CD}}^{\text{I}}$ stattfindenden [2+2]-Cycloaddition zum Bicyclus

nähern einander C2 und C3 (siehe Nummerierung in Abbildung 12, die Nummerierung bleibt für die Atome in allen Grund- und Übergangszuständen gleich) auf 1,93 Å. In D^I wird die Ru-C3-Bindung auf 2,19 Å elongiert und geschwächt, im Gegenzug wird die C2-C3-Bindung auf 1,55 Å verkürzt. In TS_{DH}^I bricht die Ru-C3-Bindung auf (2,79 Å), und ergibt den siebengliedrigen Ring H^I . In E^{Ic} koordiniert das Pyridin nicht, wie zu erwarten wäre, über das N, sondern über die C5-C6- π -Bindung mit 2,49 bzw. 2,48 Å Abstand zum Zentralatom. Die Substitution von Pyridin und neuerliche Bildung von A^I verläuft exergon, und schließt den katalytischen Zyklus ab. Sie beträgt 3,3 kcal/mol.

3.2.3 Reaktionsweg II

Der weitere Verlauf des Reaktionsweges II ist in Abbildung 16 gezeigt. Durch die Erniedrigung der Symmetrie des Metallacyclus B^{II} lässt sich, ausgehend von der Position des an B^{II} approximierenden Acetylen, welches in cis- oder trans-Stellung zum Stickstoff koordinieren kann, zwischen zwei weiteren, möglichen Reaktionswegen unterscheiden. Die trans-Koordination erfolgt über TS_{BC}^{IIa} zu C^{IIa} , in dem das Acetylen koordiniert vorliegt. Die kinetische Barriere TS_{BC}^{IIa} liegt mit 11,0 kcal/mol vergleichsweise hoch, TS_{BC}^{IIb} , der analoge Übergangszustand der cis-Koordination des Acetylen erfordert lediglich 2,5 kcal/mol. Über TS_{CH}^{IIa} bildet sich aus C^{IIa} der Ruthena-aza-cycloheptatrinenylkomplex H^I , welches wie in I zu E^{Id} reagiert.

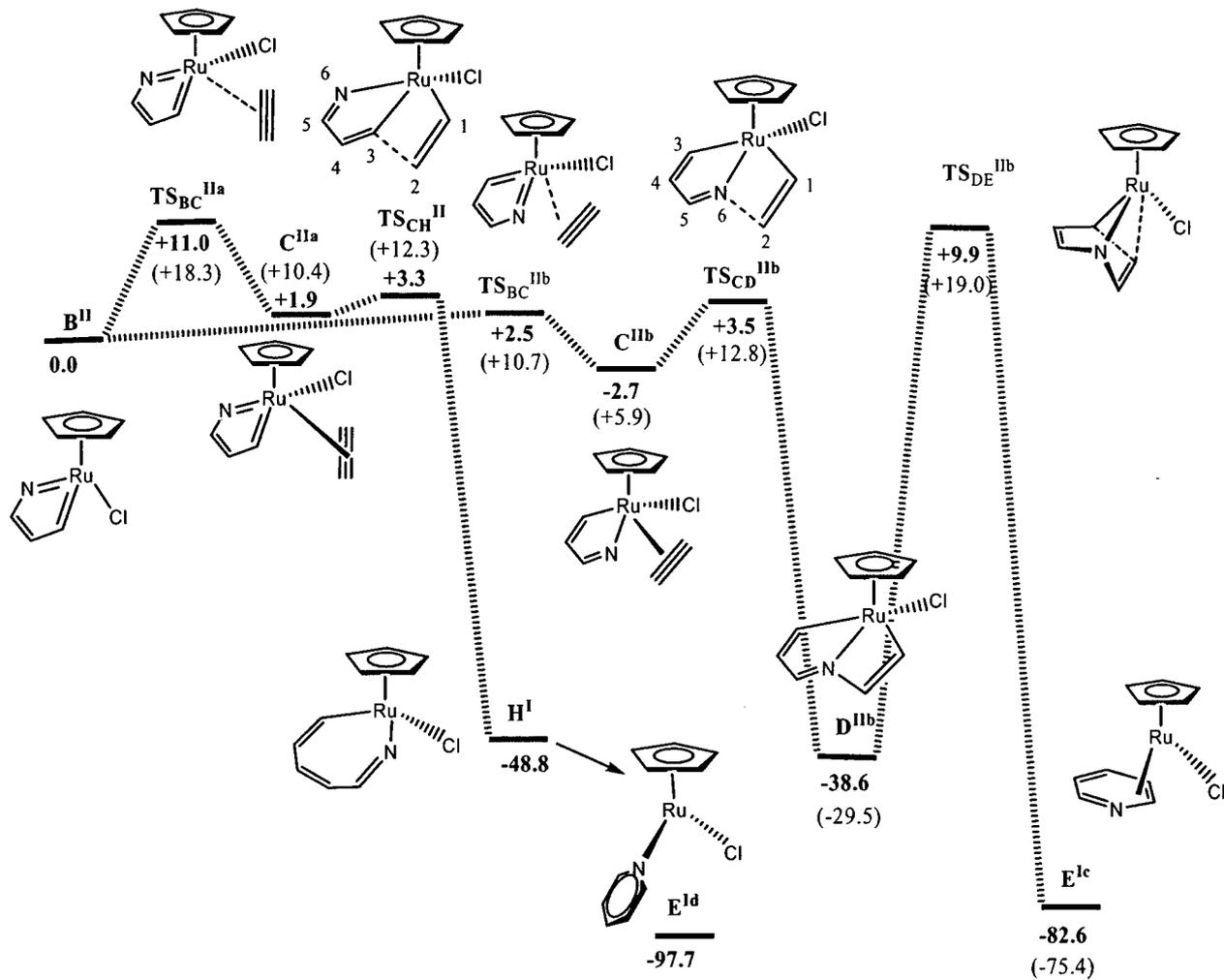


Abbildung 16:
 Reaktionsmechanismus der Bildung von Pyridin über B^{II}

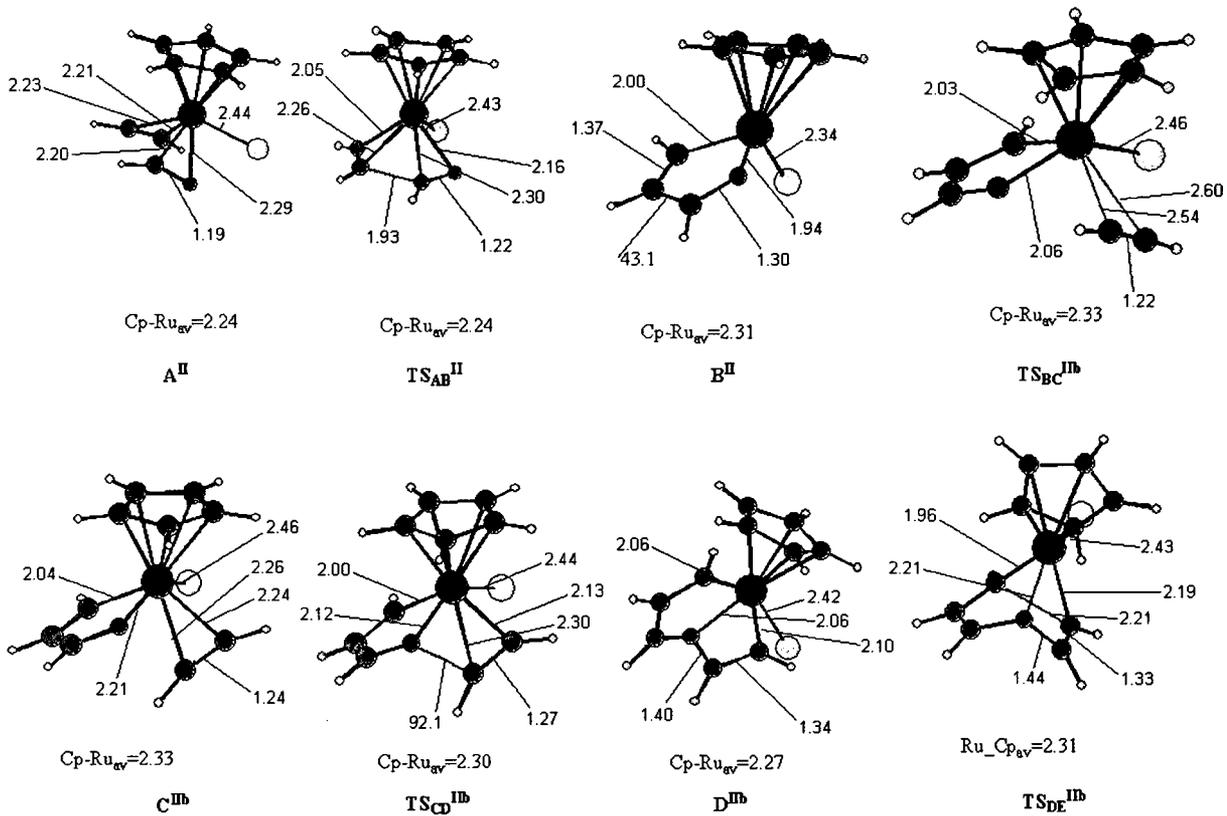


Abbildung 17:
 Bindungslängen der Grund- und Übergangszustände des Reaktionswegs II

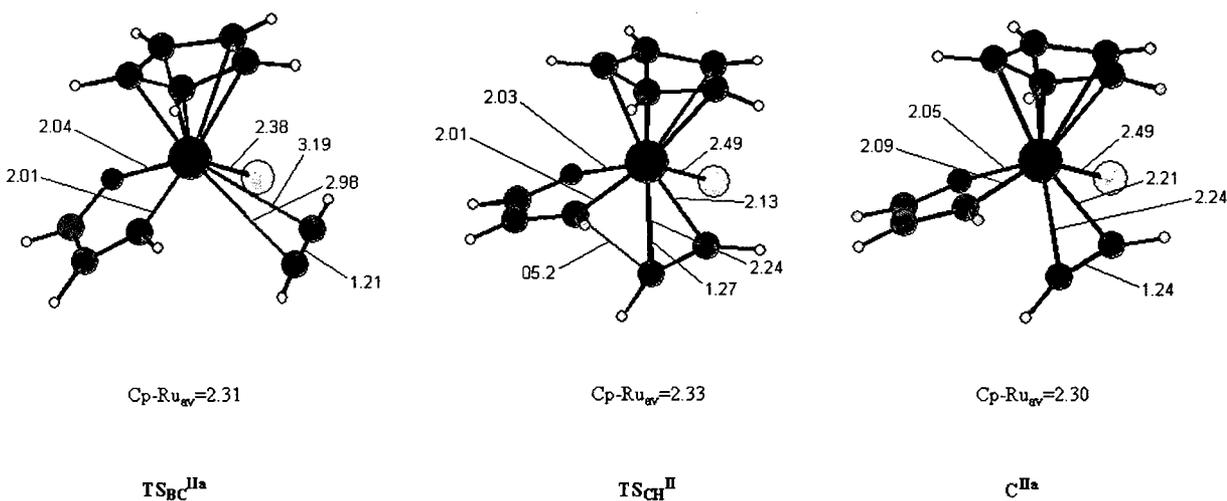


Abbildung 18:
 Bindungslängen der Grund- und Übergangszustände des Reaktionswegs II

Ein bicyclisches Intermediat konnte nicht gefunden werden, möglicherweise bricht aufgrund der wegen der Asymmetrie des chelatisierenden Carben-N-Liganden in \mathbf{B}^{II} ungünstigen Bindungsverhältnisse zum Zentralatom, die C3-Ru-Bindung (die Nummerierung der Atome gilt für alle Grund- und Übergangszustände) auf (siehe Kap. 3.2.1.1). Der Vergleich der freien Enthalpien zeigt wiederum eine noch größere kinetische Barriere von 18.3 kcal/mol von $\text{TS}_{\text{BC}}^{\text{IIa}}$, und weist diese als die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmend aus. Die cis – koordinierende Konformation \mathbf{C}^{IIb} reagiert über $\text{TS}_{\text{CD}}^{\text{IIb}}$ zu \mathbf{D}^{IIb} . Dieser liegt, im Vergleich zu allen anderen Grundzuständen \mathbf{D} auf extrem tiefem energetischem Niveau. Grund hierfür (siehe Abbildung 17) ist dessen planare Geometrie, die eine π -Konjugation der Atome 1 bis 6 ermöglicht. Die abschließende Konvertierung zu \mathbf{E}^{Ic} hingegen erscheint durch die hohe Barriere $\text{TS}_{\text{DE}}^{\text{IIb}}$ von 48,5 kcal/mol bezüglich \mathbf{D}^{IIb} , unmöglich. Der Komplex \mathbf{D}^{IIb} liefert einen interessanten Ausblick auf Synthese stabiler Übergangsmetall-Bicyclen, deren Synthese noch nicht gelungen ist. Zudem liefert \mathbf{D}^{IIb} ein starkes Indiz für die Unmöglichkeit, Pyridin auf diesem Weg synthetisieren zu können, zumal auch $\text{TS}_{\text{BC}}^{\text{IIa}}$ eine höhere energetische Barriere darstellt, als $\text{TS}_{\text{BC}}^{\text{I}}$, und somit beide Alternativen des Reaktionsweg II auch nach den initialen Schritten benachteiligt sind.

Die Koordination des Nitril in \mathbf{A}^{II} ist jener des Acetylen sehr ähnlich (Abbildung 17), mit 2.29 Å weist aber das Nitril-N den größten Bindungsabstand auf, woraus sich eine koordinative Bevorzugung der π -Rückbindung ableiten lässt. Die beiden den Pyridin-Ring schließenden C1 und C3 nähern sich in $\text{TS}_{\text{DE}}^{\text{IIb}}$ auf 2.21 Å, in $\text{TS}_{\text{DE}}^{\text{I}}$ ist das energetische Maximum bei 2.47 Å erreicht, während bei $\text{TS}_{\text{HE}}^{\text{I}}$, die ringschließenden Atome C6 und N1 am besten binden können (2.05 Å). Der Vergleich der Bindungslängen korreliert nicht gut mit den energetischen Barrieren der Übergangszustände. $\text{TS}_{\text{HE}}^{\text{I}}$ ist auch für Reaktionsweg II der günstigste.

3.2.4 Reaktionsweg IV

In Reaktionsweg IV (Abbildung 19) wurde Cp^* als Cp modelliert, R_1 wurde gleich CH_3 gesetzt, die Substituenten R_2 als H modelliert. Die Synthese von α -Methyl-substituiertem Pyridin aus zwei Äquivalenten Acetylen und einem Äquivalent Acetonitril erwies sich experimentell, unabhängig vom Substituenten R_2 , als unmöglich (Lit. 42). Der Reaktionsweg

IV wurde als ein Fallbeispiel einer nicht beobachteten Pyridin-Synthese untersucht und mit den Reaktionswegen I – III verglichen.

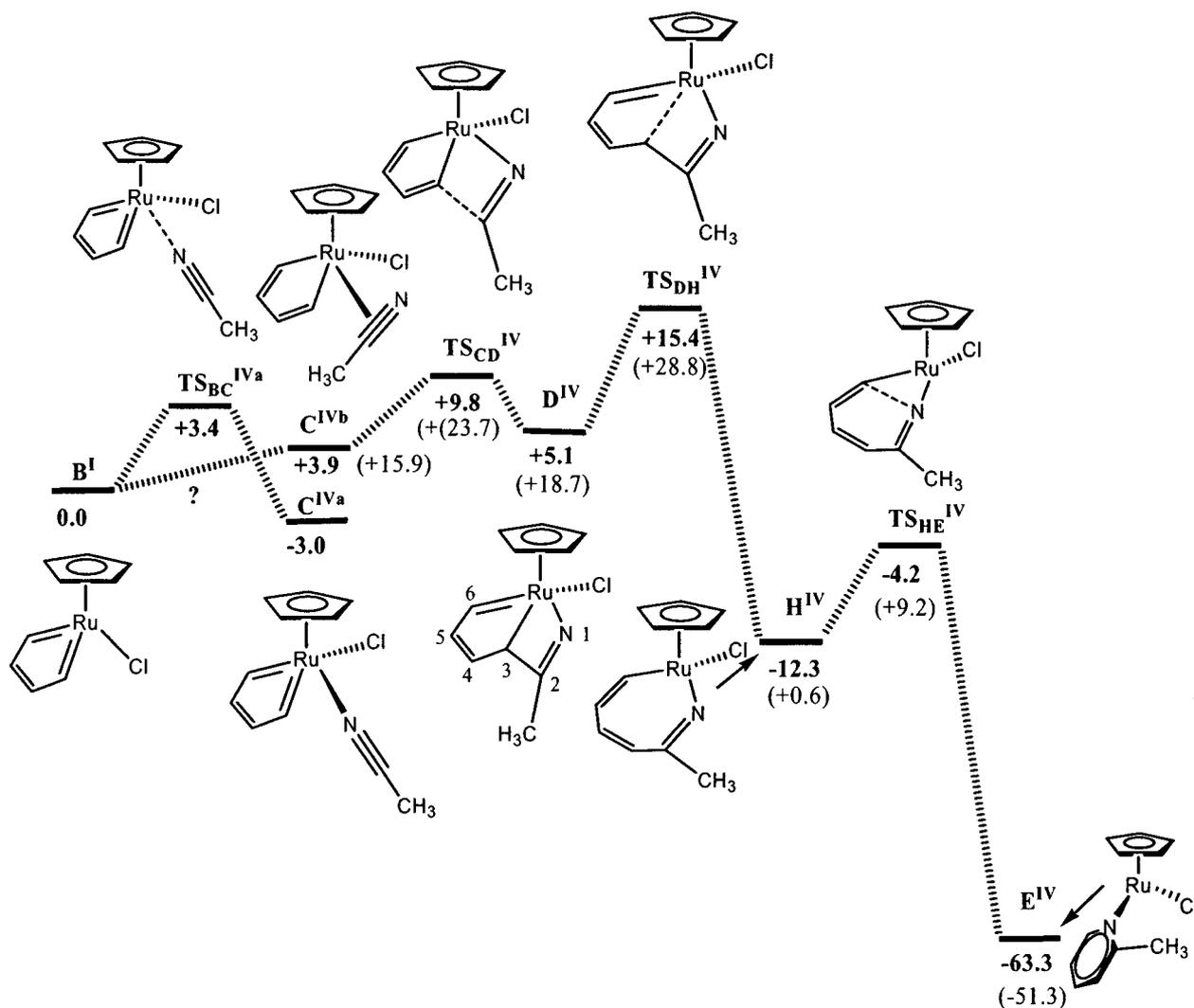


Abbildung 19:
Virtueller Reaktionsmechanismus der Bildung von 2-methylsubstituiertem Pyridin

Im Unterschied zu Reaktionsweg I konnte kein TS_{BC}^I analoger Übergangszustand gefunden werden, bei dem Acetonitril sich dem Zentralatom side-on approximiert. TS_{BC}^{IVa} hingegen stellt jene zum end-on koordinierten Acetonitril führende Übergangskonformation dar, die das Nitril auf 2.81 Å nähert, dann in C^{IVa} resultiert, mit einem N-Ru-Bindungsabstand von 2.06 Å. (Alle Geometrien des R sind in Abbildung 20 und Abbildung 21 illustriert). Dies wurde als ein weiteres Indiz für die Nichtexistenz eines TS_{BC}^I -analogen Zustandes gewertet, zumal die Potential Energy Surface von jeder die side-on Koordination simulierenden Startgeometrie, nach erfolgter Optimierung, TS_{BC}^{IVa} als den entsprechenden Sattelpunkt aufwies. Die [2+2]-

Cycloaddition zum Bicyclus erfolgt über $\text{TS}_{\text{CD}}^{\text{IV}}$, eine mit +9.8 kcal/mol zwar höhere als im Reaktionsweg I, nicht aber kinetisch determinierende Energie aufweisende Konformation, die erwartungsgemäß einen größeren Bindungsabstand der zum Ringschluss approximierenden C-Atome C2 und C3 aufweist, als der analoge Zustand in Reaktionsweg I (Die Nummerierung der Atome bezieht sich auf alle Grund- und Übergangszustände). offensichtlich verschlechtert die positive Induktivität der CH_3 -Gruppe die Bindung, weshalb das approximierende C2 als elektrophil angreifender Part zu interpretieren ist. In $\text{TS}_{\text{DH}}^{\text{IV}}$ wird die Ru-C3-Einfachbindung geschwächt und von 2,18 auf 2,19 Å elongiert, sodann in H^{IV} gebrochen.

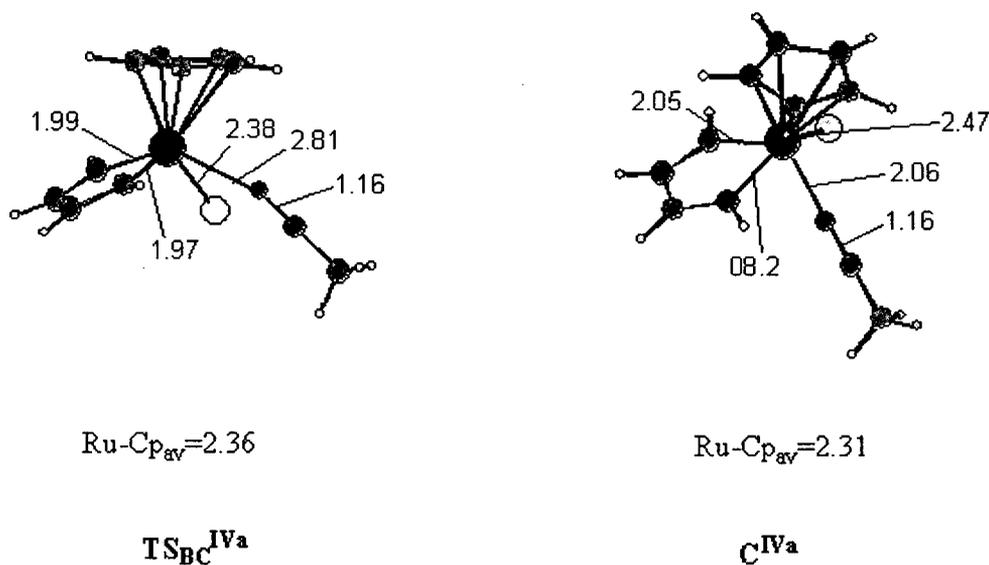


Abbildung 20:
Bindungslängen der Grund- und Übergangszustände des Reaktionswegs IV

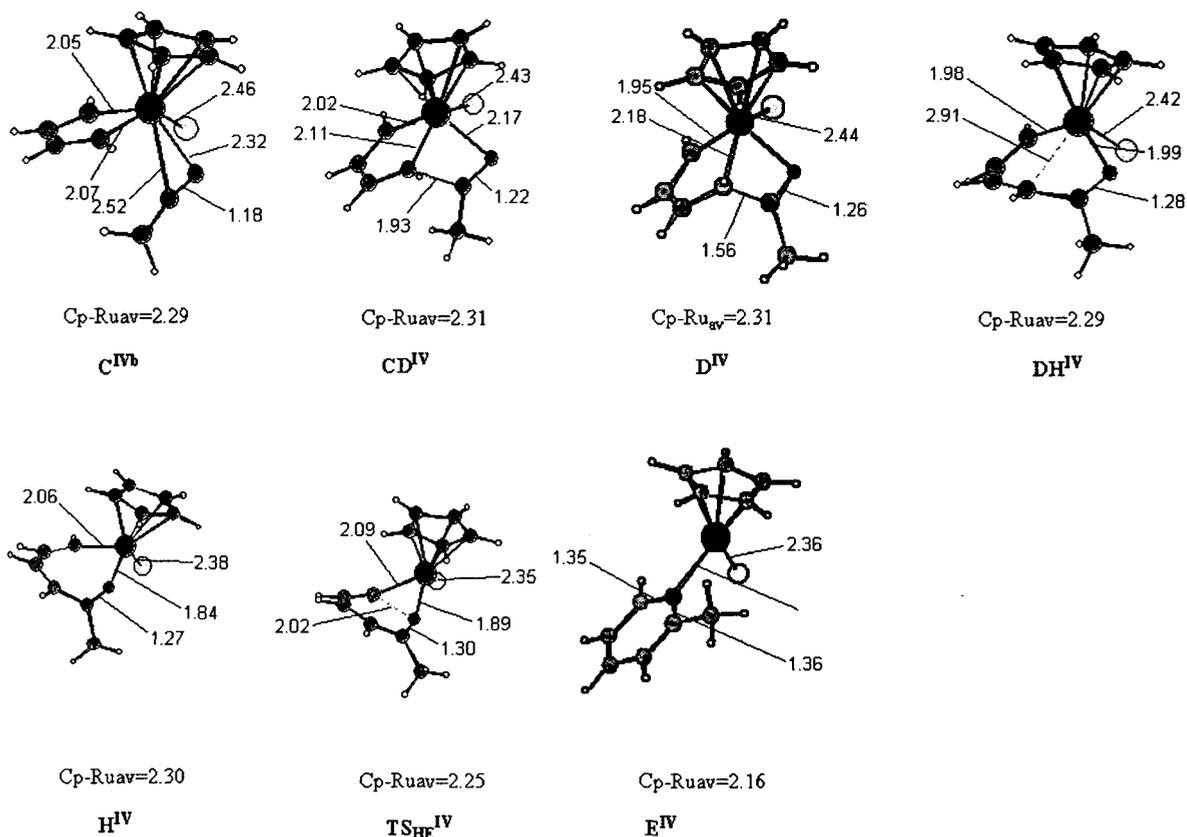


Abbildung 21:
 Bindungslängen der Grund- und Übergangszustände des Reaktionswegs IV

Der Ringschluss zum Pyridin schließlich verläuft ohne wesentliche kinetische Barriere über TS_{HE}^{IV} , die Entfernung des Stickstoffs zu dem angreifenden C beträgt 2,02 Å. Durch die hohe Enthalpie der Pyridin-Bildung wird in E^{IV} viel Energie gewonnen. Die Bildung von A^1 verläuft exergon und erbringt 5,5 kcal/mol.

Obgleich die Möglichkeit dieses oder ähnlicher Reaktionsmechanismen mit schwach elektrophilen Nitrilen bezweifelt werden muss, liefert deren Verständnis Hinweise über die entscheidenden Kriterien der tatsächlich beobachteten Übergangsmetall-Katalysierung substituierter Pyridine. Die Bevorzugung der end-on Koordination des Nitrils dürfte ein potentieller Ausschließungsgrund sein, wie es auch die Geometrie von C^{IVb} vermuten lässt. Der Vergleich zeigt aber, dass das Acetonitril, der Ru-N Abstand beträgt 2,32 Å, der Ru-C2-Abstand sogar 2,52 Å, bedeutend weiter entfernt ist, als etwa das Nitril in C^1 . Obwohl die Koordination energetisch günstig wäre, +3,9 kcal/mol bei C^{IVb} , dem gegenüber +7,3 kcal/mol

in C^I , vermag kein definierter Übergang zwischen B^I und C^{IVb} gefunden zu werden, eine noch größere Entfernung des Acetonitril kann quantenmechanisch nicht zureichend modelliert werden, sie käme einer Auflösung der chemisch relevanten Wechselwirkungen zwischen Ru und Nitril gleich. Der Vergleich der freien Enthalpien lässt den entsprechenden Schluss zu, diese liegt nun bei C^{IVb} ungünstiger, als bei C^I : Die größere Bindungslänge der Protagonisten in C^{IV} indiziert eine höhere Entropie gegen B^I (C^I : +11,8 kcal/mol; C^I : +15,9 kcal/mol), und also einen höheren Freiheitsgrad thermischer Bewegung. Dies bedeutet, dass, durch die Konkurrenz anderer Schwingungsmodi, kein in einem end-on koordinierten Zustand befindliches Acetonitril C^{IV} resultierender Übergangszustand etabliert werden könnte. Über die Gründe der schwachen Koordination in C^{IV} siehe Kap. 3.2.11.

3.2.5 Reaktionsweg V

In Reaktionsweg V wurde die Synthese von 1-Chlor-Pyridin mit Chlorcyan berechnet. R_1 wurde gleich Cl, R_2 gleich H gesetzt, der Cp^* - Ring durch Cp modelliert. Der Substituent Chlor zeichnet sich durch hohe Elektronegativität, hohe Elektronenaffinität, und durch π -Donor-Eigenschaften aus. Die Berechnungen insinuieren eine prinzipielle Möglichkeit dieser Katalyse, aufgrund der extremen Toxizität und der schlechten Handhabbarkeit von Chlorcyan wurde diese Umsetzung bislang nicht erprobt.

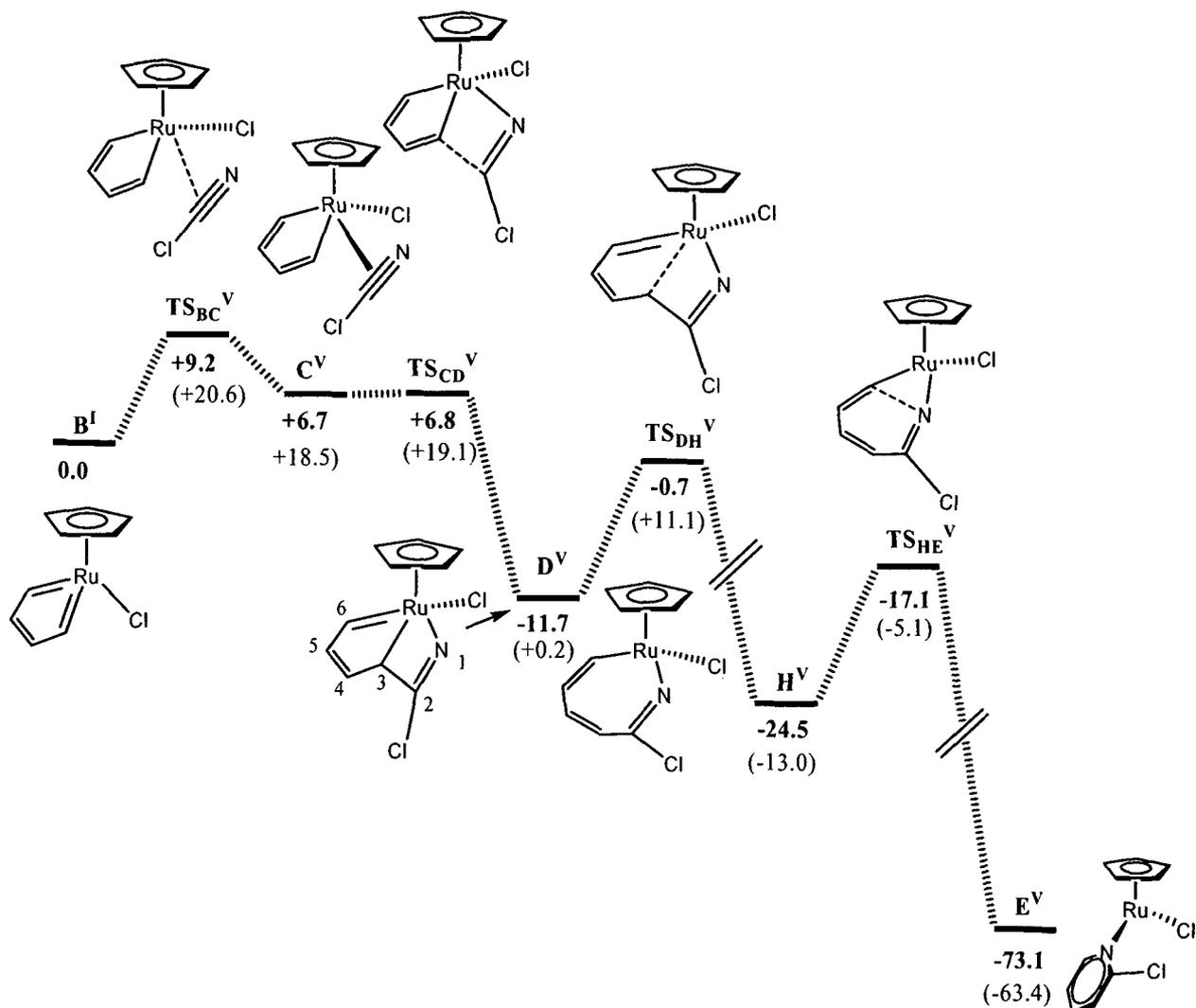


Abbildung 22:
 Reaktionsmechanismus von 2-chlorsubstituiertem Pyridin

Wie aus Abbildung 22 ersichtlich, approximiert Chloronitril bei +9.2 kcal/mol an B^I (TS_{BC}^V).

Die freie Enthalpie ist höher als für $R_1 = CH_3$ oder H, jedoch koordiniert in C^V Chloronitril näher am Zentralatom, als Acetonitril in C^{IVb} . Die Bindungslängen zwischen Ru und C2 beträgt 2.19 Å, (alle Bindungslängen in Abbildung 23) jene zwischen Ru und N 2.23 Å. Trotz der höheren bei der Dissoziation von Chloronitril auftretenden Freiheitsgrade thermischer Schwingungsmodi ist durch die stärkere Koordination ein Übergangszustand definiert. Weiters zeigt sich eine extrem geringe Energiebarriere für die [2+2]-Cycloaddition TS_{CD}^V , was wiederum für den Ablauf dieses Reaktionsschrittes als einen elektrophilen Angriff des vom σ -elektrophilen Chlor unterstützten C2 spricht, die Konvertierung zu D^V verläuft stark exotherm und exergon. Interessant ist der große Abstand zwischen dem elektrophil angreifenden C2 und dessen Antagonisten C3 von 2,17 Å, im Vergleich zu $R_1 = H$ mit 1,92 Å

oder $R_1 = \text{CH}_3$ mit 1,92 Å. Offensichtlich nützt die starke σ -Elektrophilie des Cl-Substituenten zur frühen Ausbildung einer die Energie senkenden Wechselwirkung. Kinetisch anspruchsvoll, jedoch eindeutig in dessen Richtung, verläuft die Konversion von \mathbf{D}^V nach \mathbf{H}^V über TS_{DH}^V . Der Abstand zwischen Ru und C3 der hierbei gebrochenen Bindung beträgt 2,82 Å, vergleichbar dem analogen Übergangszustand TS_{DH}^I . \mathbf{H}^V liegt 12,5 kcal/mol unter \mathbf{D}^V , und weist keine signifikanten thermodynamischen Unterschiede zu \mathbf{H}^I auf. Der Übergangszustand von \mathbf{H}^V zu \mathbf{E}^V , TS_{HE}^V , vollzieht einen Ringschluss unter Annäherung des Stickstoff und des terminalen C6 auf 2,05 Å. \mathbf{E}^V liegt schließlich 73,1 kcal/mol unter \mathbf{B}^I . Die Rückbildung von \mathbf{E}^V auf \mathbf{A}^I verläuft exergon. Die freie Energie beträgt 10,8 kcal.

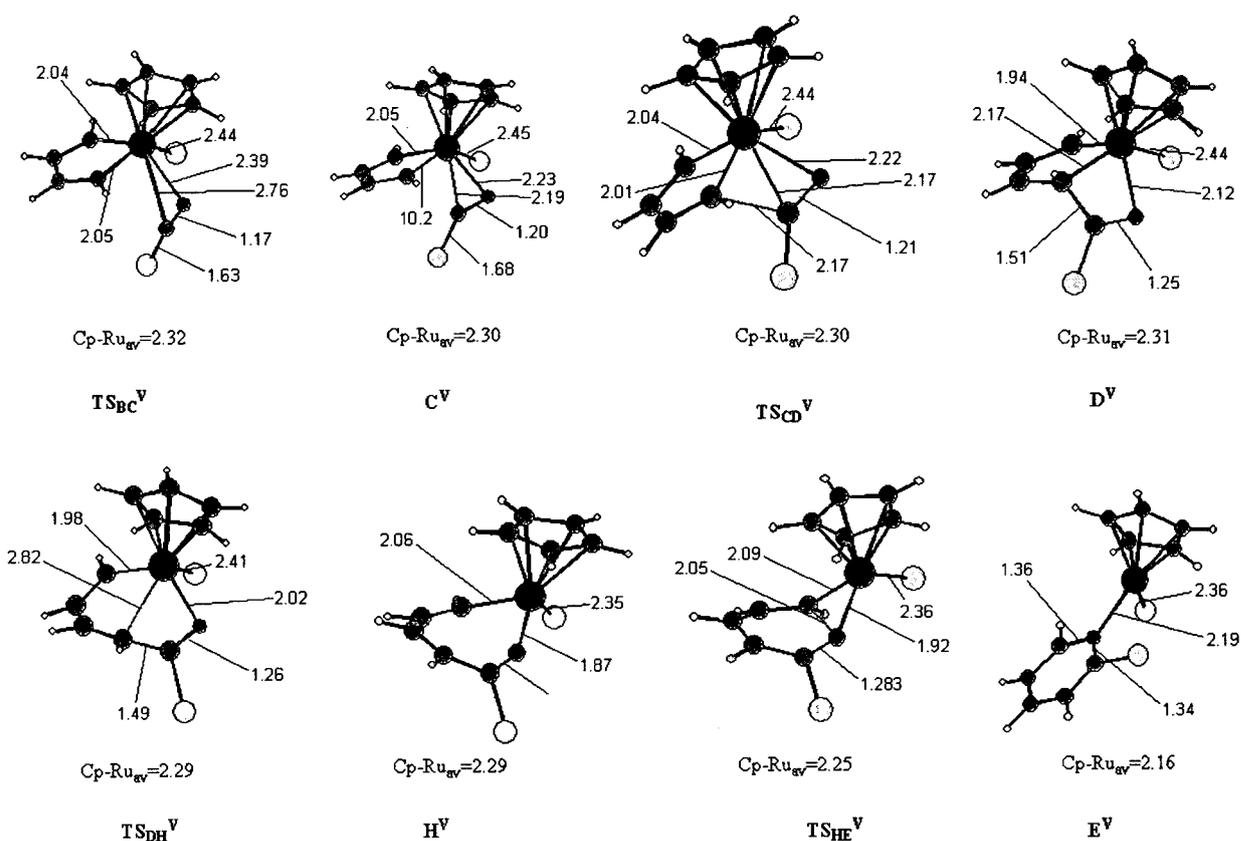


Abbildung 23:
Bindungslängen der Grund- und Übergangszustände des Reaktionswegs V

3.2.5.1 Reaktionsweg Vb

Dem Reaktionsweg II analog wurde der Reaktionsweg Vb für Chloronitril berechnet.

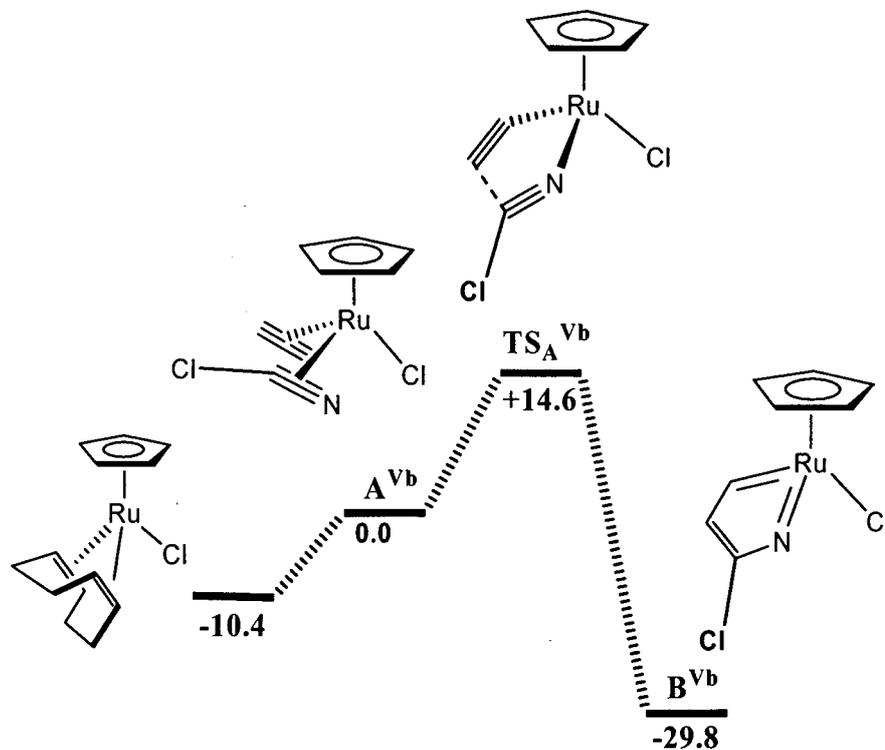


Abbildung 24:
Initiale Kupplung von Chlorcyan und Acetylen. Dieser Mechanismus erweist sich als kinetisch ungünstig

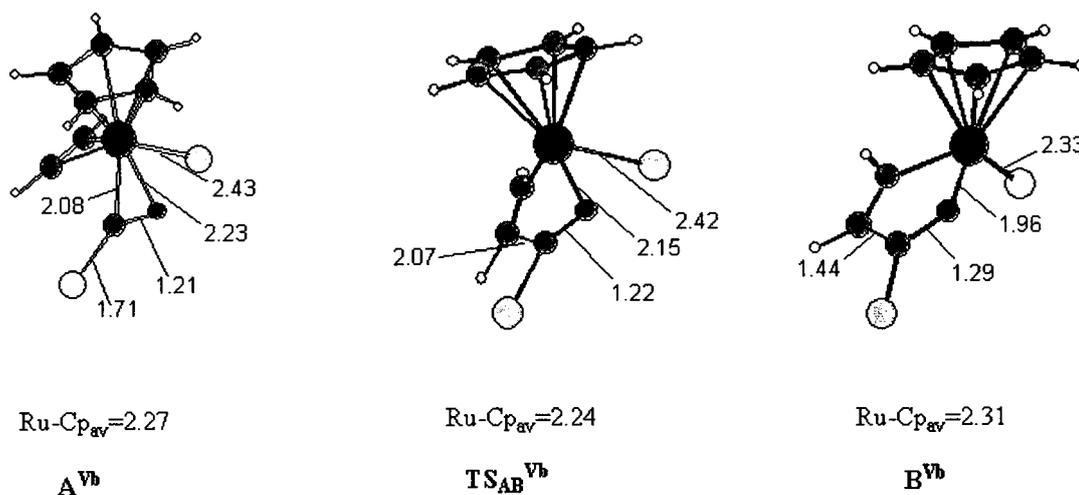


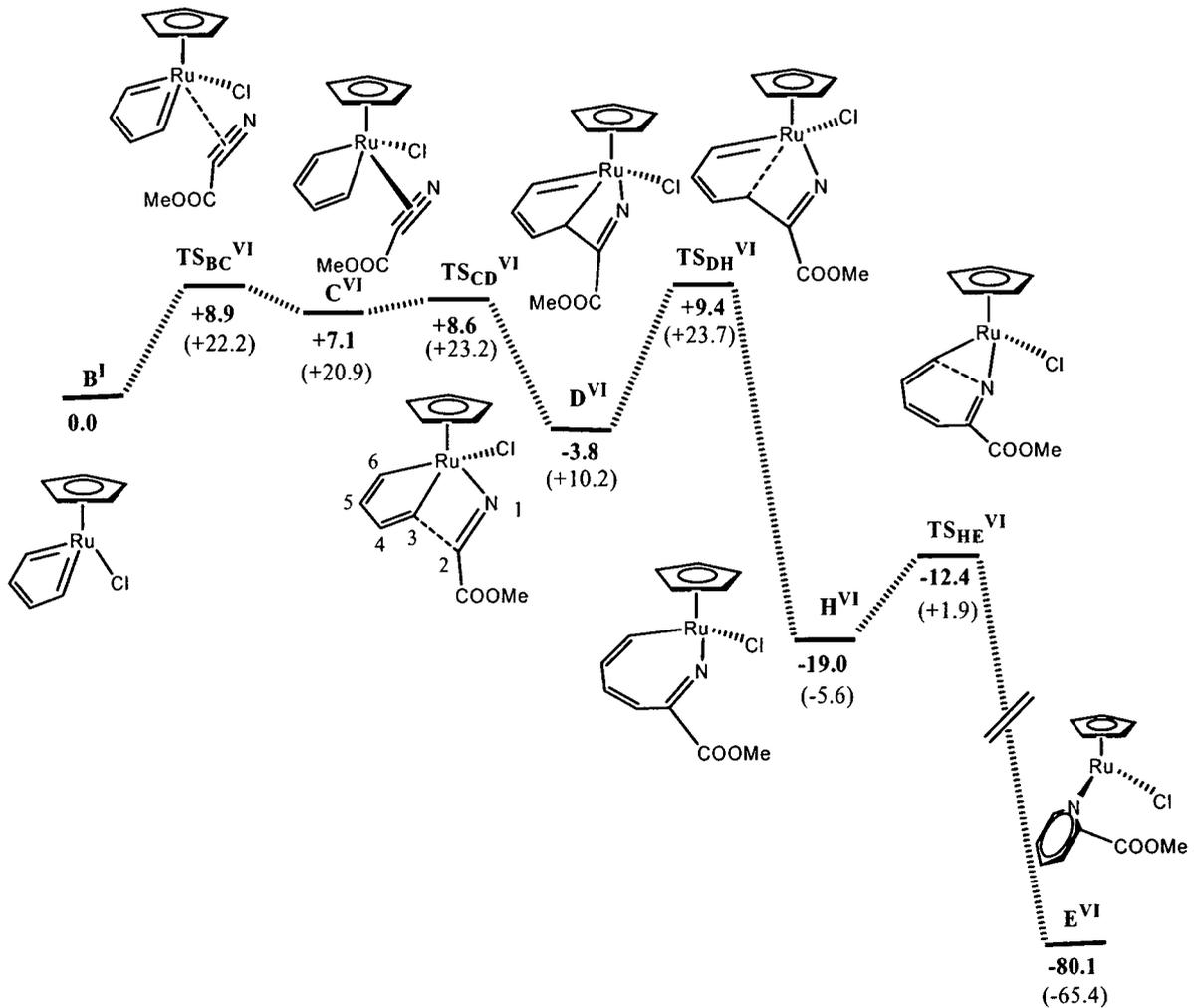
Abbildung 25:
Bindungslängen der Grund- und Übergangszustände des Reaktionswegs V

Reaktionsweg Vb illustriert die Wirkung des elektrophilen Substituenten Chlor am Nitril für dessen initiale Koordination in A^{Vb}, und dessen Kopplung mit Acetylen (Abbildung 24). Mit +10.4 kcal/mol verläuft die Substitution des COD zwar ein wenig günstiger als in Reaktionsweg II, vermag jedoch dessen Indisposition gegen Reaktionsweg I nicht zu

verkehren, letzterer bleibt die günstigere Variante. Von Interesse ist dennoch die Betrachtung der Bindungsverhältnisse (Abbildung 25): In A^{vb} beträgt der Ru-N Abstand 2.23 Å, weniger als in A^{II} mit 2.29 Å, auch die π -Rückbindung des Nitril - C dürfte, verstärkt werden, durch den Substituenten verringert sich der Abstand von 2.2 auf 2.08 Å. TS_{AB}^{vb} stellt eine höhere Energiebarriere dar als TS_{AB}^{II} , korrelierend mit dem höheren C-C-Kupplungsabstand von 2.07 Å, im Gegensatz zu 1.93 Å in TS_{AB}^{II} .

3.2.6 Reaktionsweg VI

In Reaktionsweg VI wurde die Pyridin-Katalyse mit $R_1 = COOMe$, $R_2 = H$ berechnet, Cp^* als Cp modelliert. NCCOOMe dient als Beispiel eines elektrophilen, Nitrils, dessen Substituent schwache π -Donoreigenschaften aufweist. In der realen, von Saa et. al. durchgeführten Katalyse (Lit 42) waren die Acetylene mit $R_2 = COOMe$ substituiert.



Die side-on-Annäherung von NCCOOME wurde in $\text{TS}_{\text{BC}}^{\text{VI}}$ berechnet, +8,9 kcal/mol über B^{I} liegend (Abbildung 26). Der Vergleich der Gibbschen freien Enthalpien weist $\text{TS}_{\text{BC}}^{\text{VI}}$ wiederum als den die Geschwindigkeit bestimmenden Schritt aus. Obwohl die Energie von C^{VI} +6,3 kcal/mol höher liegt als die von C^{IVb} , koordiniert NCCOOME näher am Zentralatom (Ru-C2: 2,26 Å, Ru-N: 2,24 Å), als NCCH_3 in C^{IVb} (Abbildung 27). (Die Nummerierung bezieht sich auf alle Grund- und Übergangszustände des Reaktionsweges VI. Dies scheint die Existenz eines definierten virtuellen, die Approximationsbewegung beschreibenden Schwingungsmodus begründen zu können. Der als elektrophiler Angriff des C2 an dem einen α -C (C3) des Ruthenacyclus postulierte $\text{TS}_{\text{CD}}^{\text{VI}}$ liegt mit +1,5 kcal/mol günstig, jedoch höher als der analoge $\text{TS}_{\text{CD}}^{\text{V}}$ bezüglich C^{V} , und indiziert einen stärkeren Einfluss der σ -Elektrophilie zugunsten, als einen der π -Donoreigenschaften zuungunsten der [2+2]-Cycloaddition, zumal Chlorid trotz seiner π -Donoreigenschaften eine stärkere, auf dessen höhere Elektrophilie reduzierbare Vergünstigung des Übergangszustandes bewirkt. Die Entfernung der beiden Kohlenstoffatome C2 und C3 zueinander beträgt 1,99 Å.

Wie in Reaktionsweg V, bildet D^{VI} ein signifikantes energetisches Tal. Über $\text{TS}_{\text{DH}}^{\text{VI}}$, in welchem die Ru-C3-Bindung gebrochen wird, die Bindungslänge beträgt, identisch $\text{TS}_{\text{DH}}^{\text{V}}$, 2,82 Å; reagiert D^{VI} zum Ruthena-aza-cycloheptatrinenylkomplex H^{VI} mit einer Energie von -19,8 kcal/mol, und weiter zum Endprodukt E^{VI} über $\text{TS}_{\text{HE}}^{\text{VI}}$, bei dem die am Ringschluss beteiligten Atome C und N einen Abstand von 2,07 Å voneinander aufweisen. Die Rückbildung von E^{VI} auf A^{I} verläuft exergon. Die freie Energie beträgt 0,4 kcal/mol.

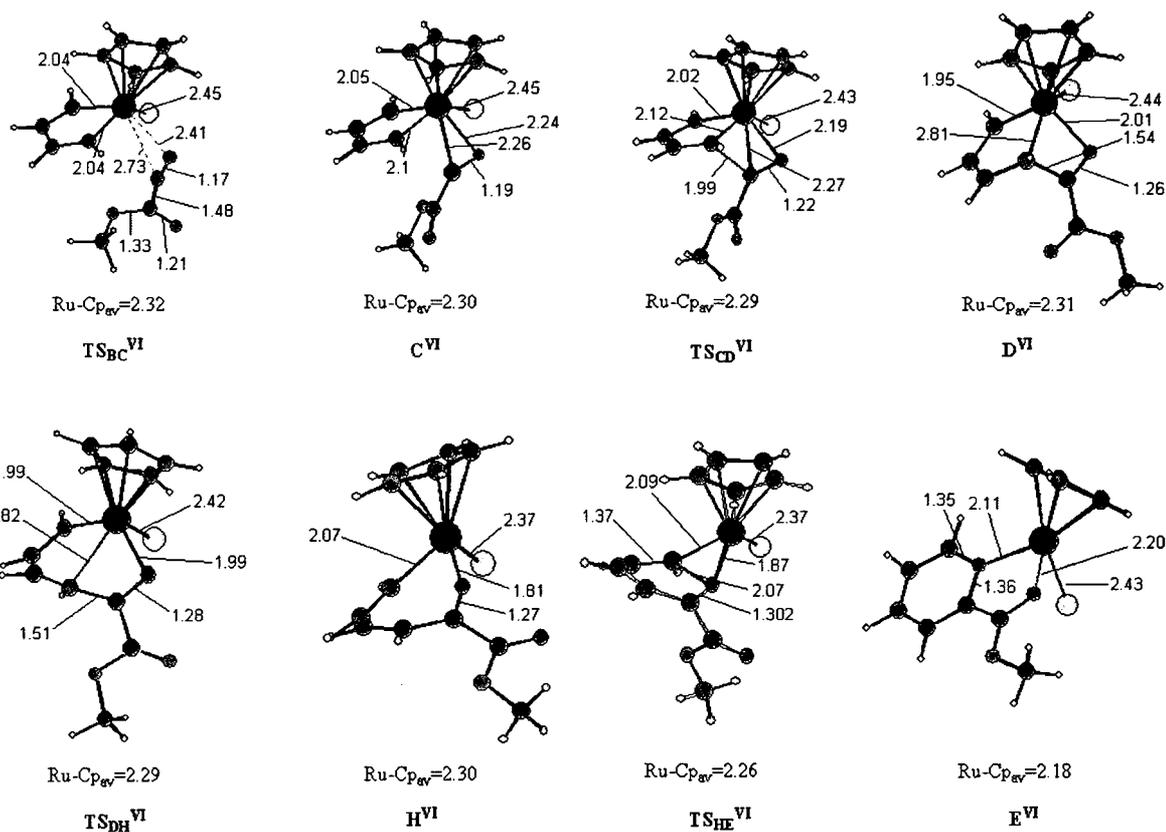


Abbildung 27:
 Bindungslängen der Grund- und Übergangszustände des Reaktionswegs VI

3.2.7 Reaktionsweg VII

Reaktionsmechanismus VII beschreibt die der Pyridin-Synthese konkurrierende [2+2+2] – Cycloaddition von drei Äquivalenten Acetylen zu Benzol. Hierbei wurden zwei Äquivalente Acetylen, jene zu **B**^I cyclotrimerisierenden, mit $R_2 = H$ modelliert, das dritte Äquivalent mit $R_2 = COOMe$.

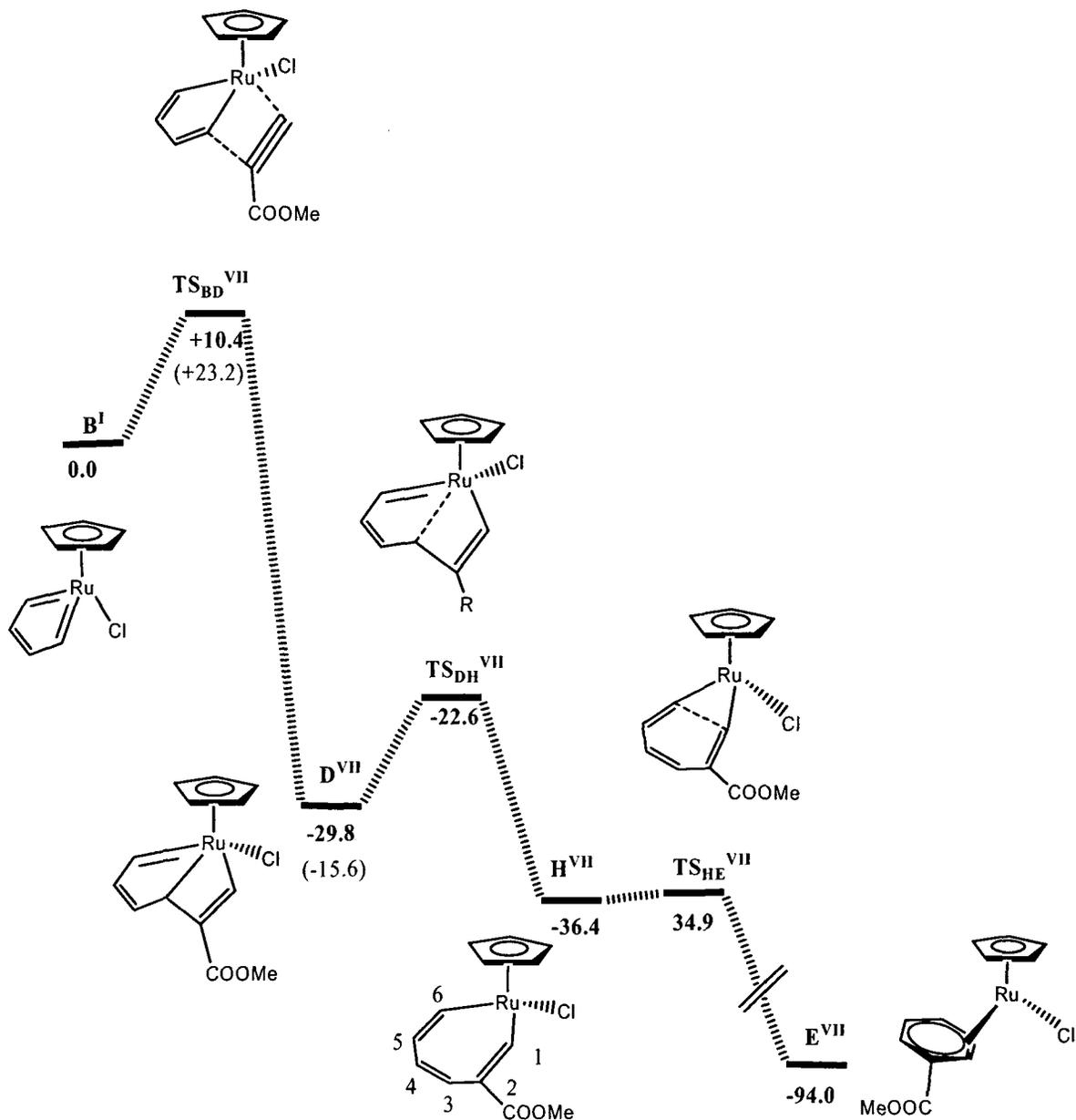


Abbildung 28:

Der Reaktionsmechanismus der konkurrierenden Bildung von COOMe-substituiertem Benzol

Die Kombination der theoretischen Erkenntnisse mit den experimentellen zeigt, dass nicht die Substitution der ersten beiden Äquivalente mit R_2 ausschlaggebend ist, sondern die Substitution allein des dritten Äquivalentes Acetylen durch R_2 . Denn aus dem Vergleich von Reaktionsweg I und II kann die Bildung eines Ruthena-aza-Metallacyclus B^{II} wie auch dessen substituierter Analoga weitgehend ausgeschlossen werden, da Substituenten, die die zwischen B^I und B^{II} spezifizierten Differenzen nicht zu kompensieren in der Lage sind (Kap3.2.5.1). Die Bildung substituierter Analoga von B^I bleibt begünstigt. Da weiters, wie von Saa et. al. konstatiert, auch schwach elektrophile Bisacetylene wie Ac (Abbildung 8) in einem Äquivalent mit hoch elektrophil substituierten Nitrilen reagierte, kann in jedem Fall von der

Bildung eines B^I -Analogen ausgegangen werden, das nunmehr in Abhängigkeit von der Substitution sowohl des Nitril als auch des Acetylens weiterreagiert. Aus diesem Grunde schien obige Modellierung der Substituenten R_2 dem Problem adäquat. Cp^* wurde wiederum als Cp modelliert. Die Berechnungen ergaben, dass die Approximation von $HCCCOOMe$ nicht über eine zwischen B^I und einem C -Analogen existierende Energiebarriere, sondern direkt über TS_{BD}^{VII} in D^{VII} resultiert (Abbildung 28).

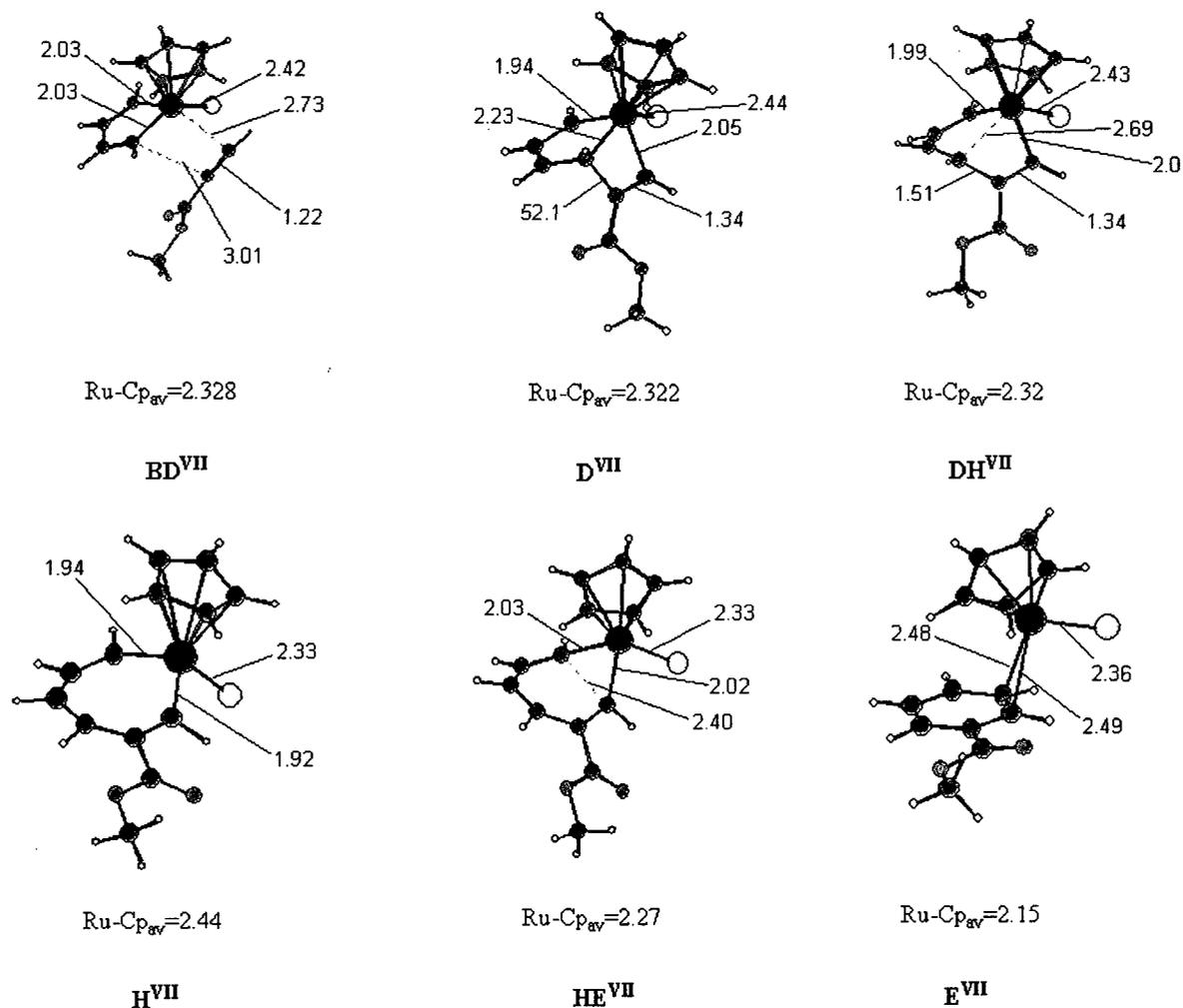


Abbildung 29:
Bindungslängen der Grund- und Übergangszustände des Reaktionswegs VII

Das bewirkt eine vergleichsweise höhere kinetische Barriere von +10.4 kcal/mol, auch die aufzuwendende Gibb'ssche freie Enthalpie ist erhöht. Dieses weist nun den approximativen Schritt als die entscheidende Phase der Pyridin-Katalyse aus, denn alle weiteren

Reaktionsschritte verlaufen in Reaktionsweg VII günstiger als im Reaktionsweg VI. Die hohe Energie von $\text{TS}_{\text{BD}}^{\text{VII}}$ gibt somit den Ausschlag für die Bevorzugung der Koordination eines Nitrils, falls dessen Substituenten elektrophilen Charakter besitzen. Für $\text{R}_2 = \text{H}$ verläuft die Benzol-Synthese über ein TS_{BC} -Analog, der energetisch wiederum günstiger liegt, als $\text{TS}_{\text{BC}}^{\text{I}}$. Zu den Gründen für die elektronische Stabilisierung von $\text{TS}_{\text{BD}}^{\text{VII}}$, siehe Kap. 3.2.12. In $\text{TS}_{\text{BD}}^{\text{VII}}$ weist das Nitril relativ hohe Abstände von 2,73 bzw. 3,01 Å zum Zentralatom auf (Abbildung 29). Die Konversion zu D^{VII} ist irreversibel. Auffällig ist der Gegensatz zu D^{VI} , dem durchaus die Möglichkeit zur Rückreaktion offen steht. Dies könnte als Argument gegen Reaktionsweg VI gewertet werden, jedoch ist die hierzu aufzuwendende energetische Barriere höher, als jene da sich diese aus $-(-3,8) + (8,6) = +12,4$ kcal/mol ergibt. Außerdem sind bei der Betrachtung des realen Reaktionsmechanismus sterische Faktoren zu berücksichtigen, die alle Zustände **D** wesentlich verungünstigen (Lit.47). H^{VII} liegt 13,8 kcal/mol unter D^{VII} , über $\text{TS}_{\text{HE}}^{\text{VII}}$ schließt der Benzolring über die terminalen C1 und C6, diese weisen einen Abstand zueinander von 2,4 Å auf, und ergibt E^{VII} .

3.2.8 Side-on und end-on Koordination

Neben einer side-on Koordination über ein π -Elektronenpaar an B^{I} ist bei Nitrilen, im Gegensatz zu Alkinen, auch eine Koordination über das einsame Elektronenpaar des Stickstoff möglich. Die Berechnungen zeigen eine thermodynamische Bevorzugung der end-on koordinierten Zustände. Diese sind jedoch nicht in der Lage, das Nitril am Metallacyclus zu addieren, wie durch die vergebliche Suche entsprechender Übergangszustände indiziert wurde. Die end-on Koordination von Nitrilen an B^{I} stellt einen mechanistischen Endpunkt dar, der aber Reversibilität aufweist.

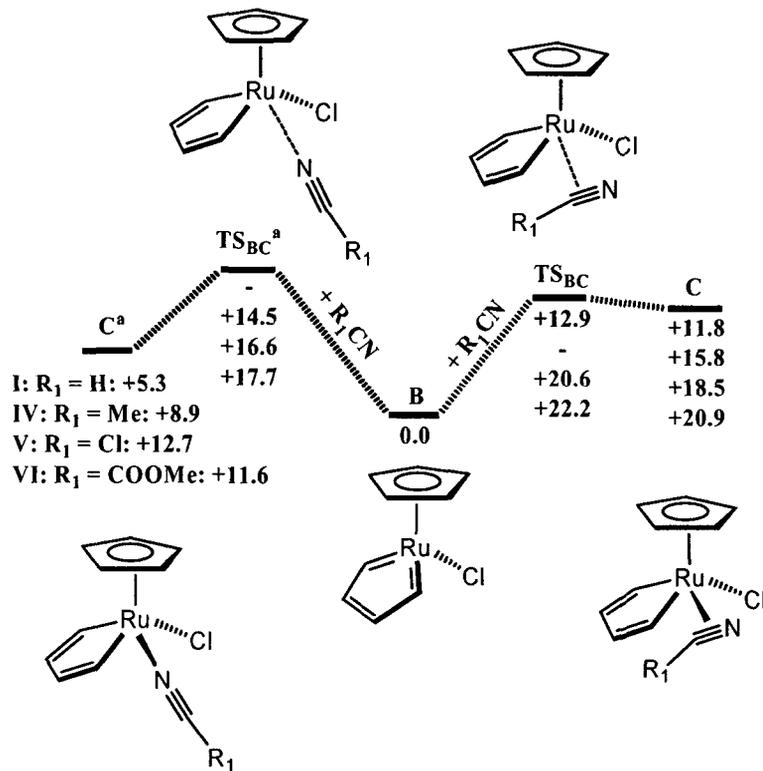


Abbildung 30:

side-on und end-on Koordination von Nitrilen R_1CN mit $R_1 = H, CH_3, Cl$ und $COOMe$. Die angegebenen Energien sind Gibbs'sche freie Enthalpien

Abbildung 30 illustriert den Vergleich von side-on und end-on Koordination von Nitrilen R_1CN mit $R_1 = H, CH_3, Cl$ und $COOMe$. Die end-on koordinierten Zustände liegen etwa 5-10 kcal/mol unter jenen, in welchen das nitril side-on koordiniert. Die Übergangszustände liegen in diesem Trend: TS_{BC}^{VIa} zum Beispiel liegt 3,2 kcal/mol unter TS_{BC}^{VI} ($R_1 = COOMe$). Die Bildung von Pyridin geht dennoch vonstatten, da beide Koordinationen in thermodynamischem Gleichgewicht stehen. Dieses liegt zwar auf der Seite der end-on Koordination, jedoch ist etwa die kinetische Barriere, TS_{BC}^{VIa} , zwischen C^{VIa} und B^I leicht zu überwinden (+6,6 kcal/mol). Die end-on Koordination verhält sich reversibel. Für alle Substituenten, außer für $R_1 = CH_3$ konnte eine Übergangszustand, der die side-on Annäherung beschreibt, gefunden werden. Dies weist auf einen Möglichen Grund, warum Acetonitril keine Pyridinderivate bilden kann, hin.

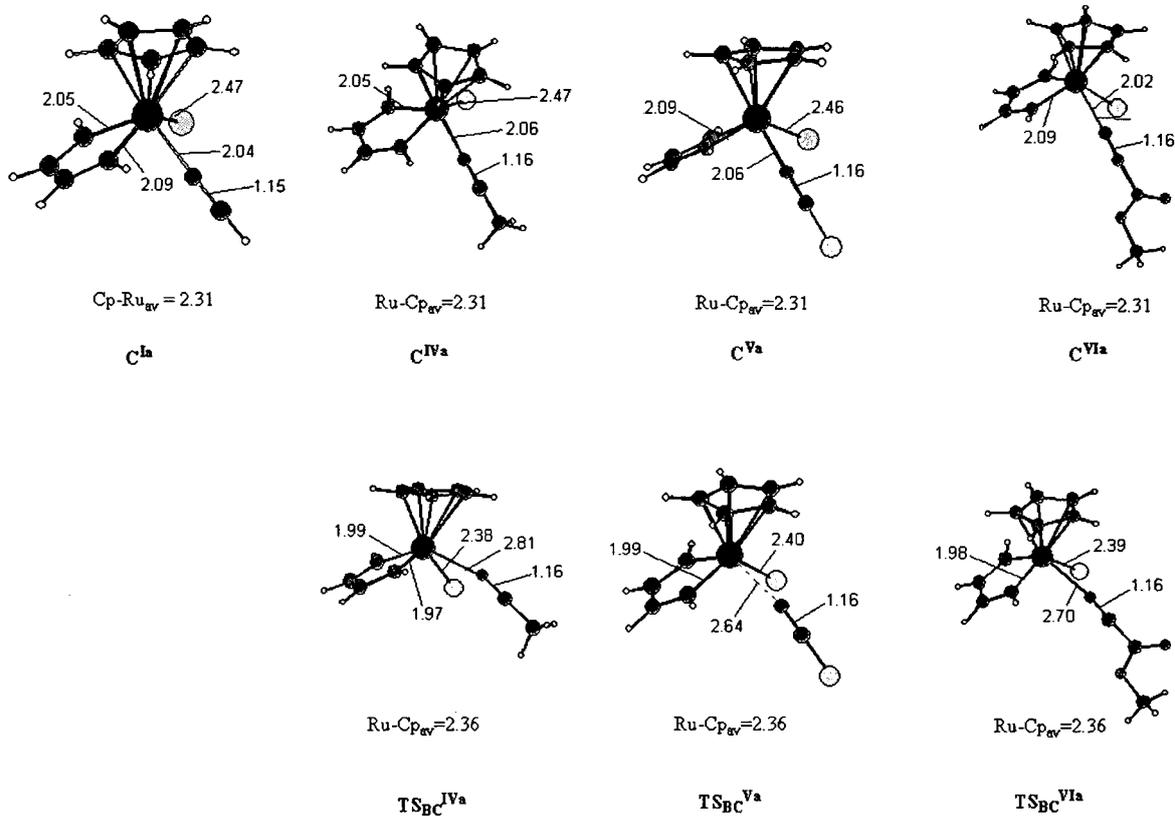


Abbildung 31:
Bindungslängen der Grund- und Übergangszustände zur end-on Koordination (zur besseren Übersichtlichkeit wurden alle Zustände abgebildet)

In Abbildung 31 sind die Geometrien der end-on koordinierten Grund- und Übergangszustände illustriert. Die Annäherungsschwingung des Nitrils an **B^I** kann als eine Knickschwingung, die mit einer Translationsbewegung kombiniert ist, beschrieben werden, in welcher der Winkel zwischen Ruthenium, Stickstoff und dem Kohlenstoff des Nitrils begradigt wird. Die Ru-N- Abstände betragen etwa 2.7 Å.

3.2.9 Reaktionswege VIII und IX

In den Reaktionswegen VIII und IX wurden die kinetisch entscheidenden Stufen, jene der Approximation des Nitrils (Reaktionsweg VIII) bzw. des Acetylens (Reaktionsweg IX) in realer Modellierung der Substituenten berechnet. R₁ und R₂ wurden gleich COOMe gesetzt, Cp* wurde voll berücksichtigt (Abbildung 32).

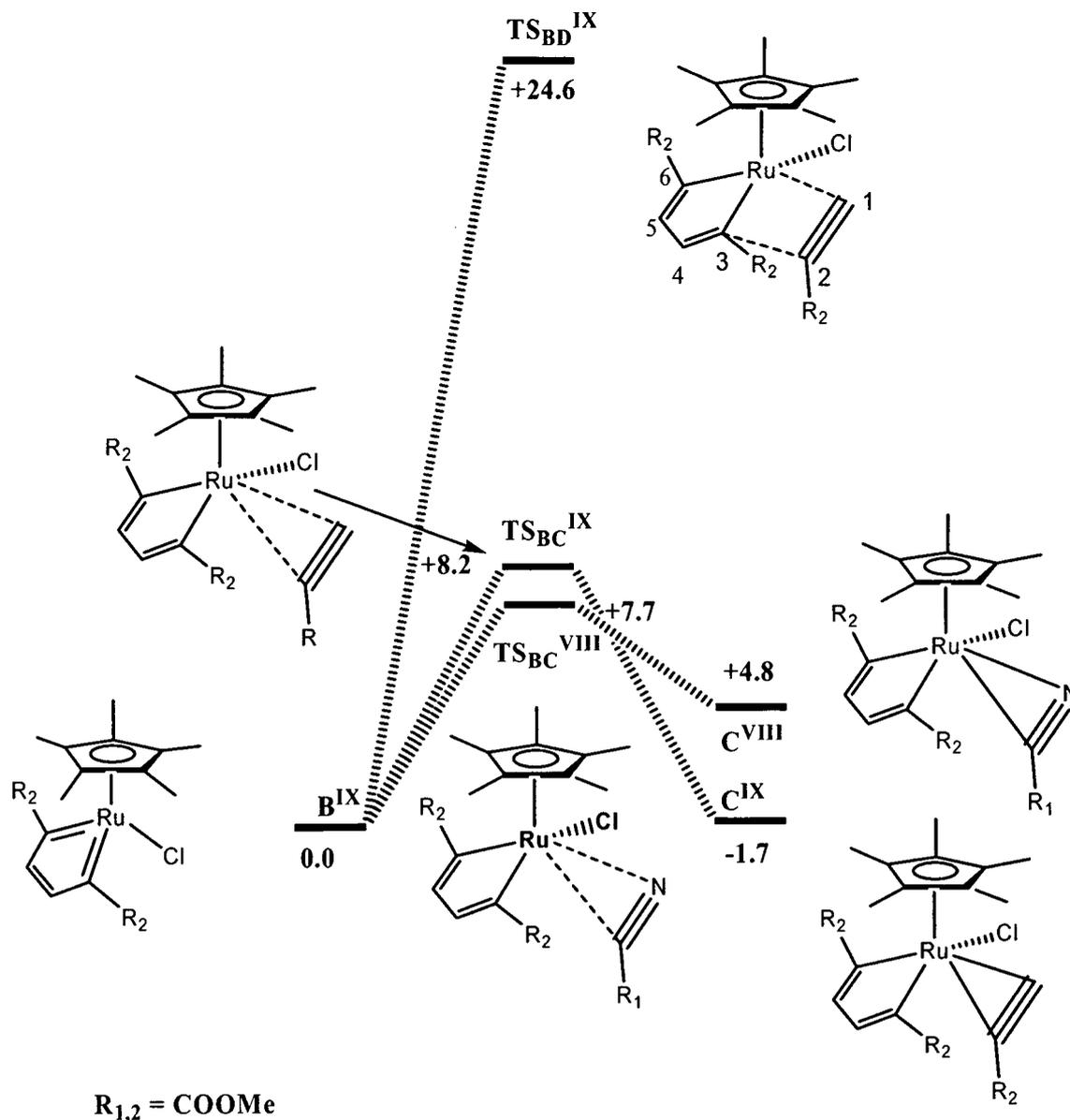


Abbildung 32:

Die entscheidenden Schritte der Bildung von 1,2,5-COOME-substituierten Benzol- und 2,3,6-substituierten Pyridinderivaten, an realen Systemen berechnet

B^{IX} , von dem beide Reaktionswege ausgehen, wurde nicht voll optimiert, sondern bis zur Konsistenz der Energie auf 0,0001 Hartree genau. Die zueinander symmetrischen Ru-C Doppelbindungen sind mit 2.0 Å etwas stärker als in B^I mit 2.04 Å. TS_{BC}^{VIII} wurde, da volle Optimierungen ergebnislos verliefen, durch eine partielle Optimierung modelliert. Hierbei wurden die Bindungslängen zwischen Ru und N bzw. C des Nitril während der Optimierung fixiert auf jene in TS_{BC}^{VI} errechneten Abstände. Die Optimierung wurde bis zur Konsistenz der Energie auf 0,0001 Hartree genau durchgeführt. Die Energie von +7.7 kcal/mol entspricht den +8,9 kcal/mol für den modellierten TS_{BC}^{VI} relativ gut, weiters ist keine signifikante

Änderung der Bindungslängen zu beobachten (Alle Bindungslängen in Abbildung 33 und in Abbildung 34). C^{VIII} konnte voll optimiert werden, er liegt +4.8 kcal/mol über B^{IX} . Beide, TS_{BC}^{VIII} und C^{VIII} , liegen somit energetisch günstiger, als die modellierten Zustände des Reaktionswegs VI.

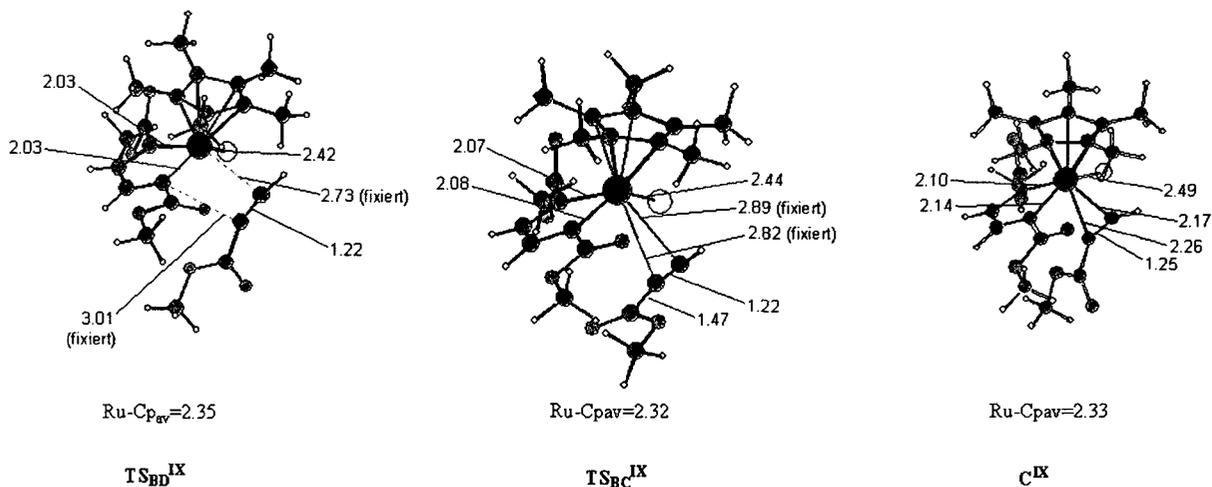


Abbildung 33:
Bindungslängen der Grund- und Übergangszustände des Reaktionswegs IX

Für die Koordination von HCCCOOMe wurde TS_{BD}^{IX} auf der Grundlage von TS_{BD}^{VII} berechnet. Die Abstände zwischen Ru und C1 bzw. zwischen C2 und C3 entsprechen jenen in TS_{BD}^{VII} , weiters wurde der Flächenwinkel zwischen Ru, C1, C2 und C3 konstant gehalten während der partiellen Optimierung, bis zur energetischen Konsistenz. Dessen enorme Energie von +24,6 kcal/mol hat sterische Gründe, wie in Abbildung 33 gezeigt. Folglich ist auch hier ein Übergangszustand zwischen B^{IX} und C^{IX} zu postulieren, der in Form von TS_{BC}^{IX} berechnet wurde.

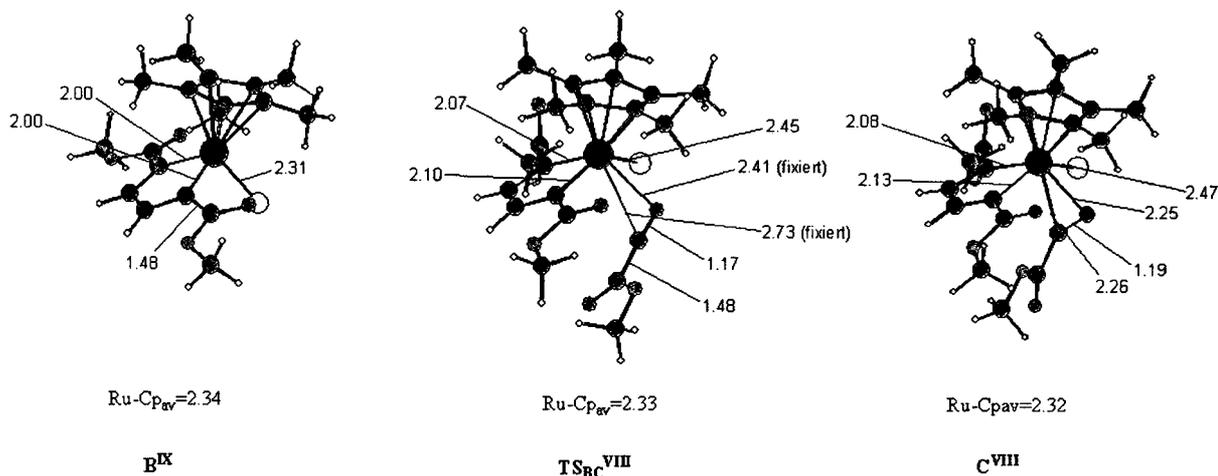


Abbildung 34:
 Bindungslängen der Grund- und Übergangszustände des Reaktionswegs VIII

Die Bindungslängen wurden, wie in Abbildung 33 angegeben, fixiert, und bis zur energetischen Konsistenz partiell optimiert. Die fixierten Längen ergaben sich aus der (nicht abgebildeten) Approximation unsubstituierter Acetylen an **B^I**, die dort erhaltenen Bindungslängen von 3,117 Å und 2,903 Å zwischen Ru und den Acetylen-C wurden um jene Differenz korrigiert, die sich aus der Subtraktion der jeweiligen Ru-Nitril – Bindungslängen von **TS_{BC}^I** und **TS_{BC}^{VI}** ergaben, und als fixierte Bindungslängen verwendet. Auf diese Weise wurde der Einfluss des Substituenten COOMe zu berücksichtigen versucht.

Die Korrekturen Bindungslängen ergeben sich somit aus:

$$\text{Ru} - \text{N} (\text{TS}_{\text{BC}}^{\text{VII}}) = 2,41 \text{ \AA}; \text{Ru} - \text{C2} (\text{TS}_{\text{BC}}^{\text{VII}}) = 2,73 \text{ \AA};$$

$$\text{Ru} - \text{N} (\text{TS}_{\text{BC}}^{\text{I}}) = 2,64 \text{ \AA}; \text{Ru} - \text{C2} (\text{TS}_{\text{BC}}^{\text{I}}) = 2,81 \text{ \AA};$$

$$2,64 \text{ \AA} - 2,41 \text{ \AA} = 0,23 \text{ \AA} = \text{Korrektur 1}$$

$$2,81 \text{ \AA} - 2,73 \text{ \AA} = 0,08 \text{ \AA} = \text{Korrektur 2}$$

$$3,117 - \text{Korrektur 1} = 2,89 \text{ \AA}$$

$$2,903 - \text{Korrektur 2} = 2,82 \text{ \AA}$$

Somit ergaben sich die Ru-Acetylen-Bindungslängen für **TS_{BC}^{IX}** als 2,89 Å und 2,82 Å. Hierbei konnte die unterschiedliche Wechselwirkung der den Stickstoff ersetzenden CH – Gruppe nur linear berücksichtigt werden. **C^{IX}** konnte wiederum voll optimiert werden, interessanterweise ergibt sich eine deutlich günstigere Energie als für **C^{VIII}**. Dies ist insofern

überraschend, als es sich bei den Übergangszuständen reziprok verhält, und $\text{TS}_{\text{BC}}^{\text{VIII}}$ günstiger liegt, als $\text{TS}_{\text{BC}}^{\text{IX}}$.

3.2.10 Reaktionsweg X

In

Abbildung 35 ist Reaktionsweg X illustriert. Die sterisch anspruchsvollen Substituenten von B^{IX} sind durch $\text{R}_2 = \text{H}$ modelliert (B^{X}), während Cp^* voll berechnet wurde. Der Substituent des dritten, B^{X} approximierenden Nitrils bzw. Acetylens wurde mit $\text{R}_{1,2} = \text{COOMe}$ berechnet. Im Unterschied zu Reaktionsweg IX wurden alle Zustände voll geometrieoptimiert und deren Frequenzen analysiert.

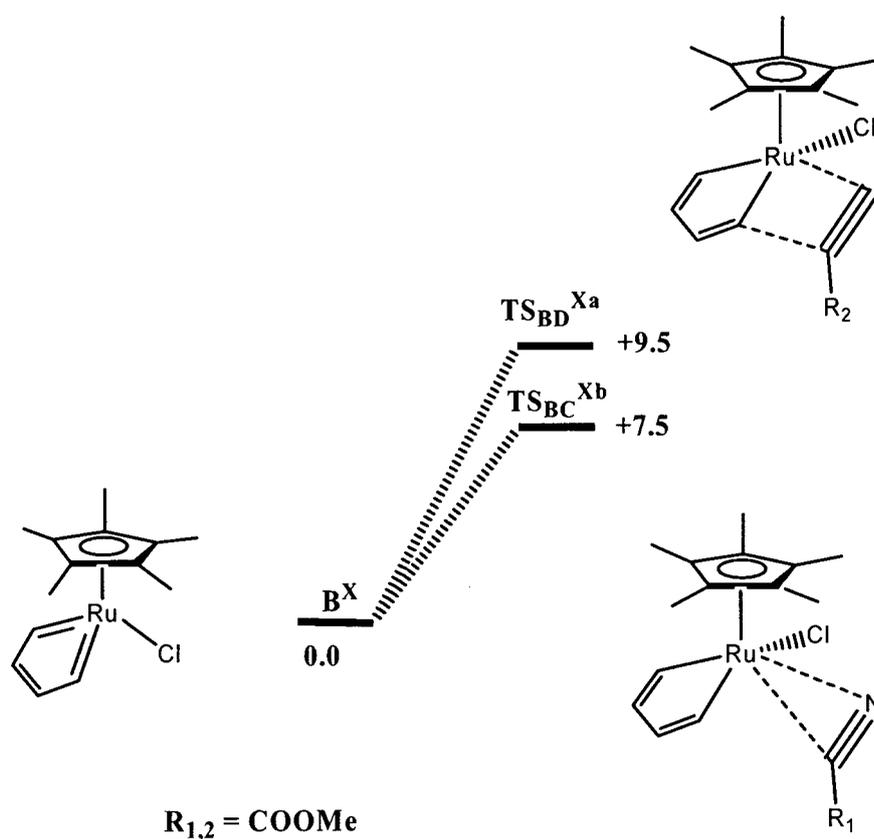


Abbildung 35:

Voll optimierte Grund- und Übergangszustände für die Annäherung von NCCOOMe bzw. HCCOOMe an den Cp^ -Metallacyclus B^{X}*

Wie in Reaktionsweg VI und VII, fällt der Übergangszustand $\text{TS}_{\text{BC}}^{\text{Xb}}$ zum koordinierenden Nitril mit +7,5 kcal/mol günstiger aus als $\text{TS}_{\text{BD}}^{\text{Xa}}$ mit +9,5 kcal/mol. Da sich die berechneten Zustände nur durch den Liganden Cp^* von jenen des Reaktionsweges VI und VII unterscheiden, konnte der unterschiedliche Einfluss dieses Liganden untersucht werden. Die Übergangszustände liegen, im Vergleich mit dem elektronenärmeren Cp, um ca. 1 kcal/mol

günstiger. Offensichtlich zeichnen Rückbindungseffekte vom Metallzentrum in die π^* -Orbitale des Alkins bzw. des Nitrils verantwortlich. Überraschenderweise sind in $\text{TS}_{\text{BD}}^{\text{Xa}}$ die Bindungslängen des Acetylen zum Ru identisch jenen in $\text{TS}_{\text{BD}}^{\text{VII}}$, während gegenüber $\text{TS}_{\text{BC}}^{\text{VI}}$ das Nitril eine größere Entfernung aufweist (Abbildung 36).

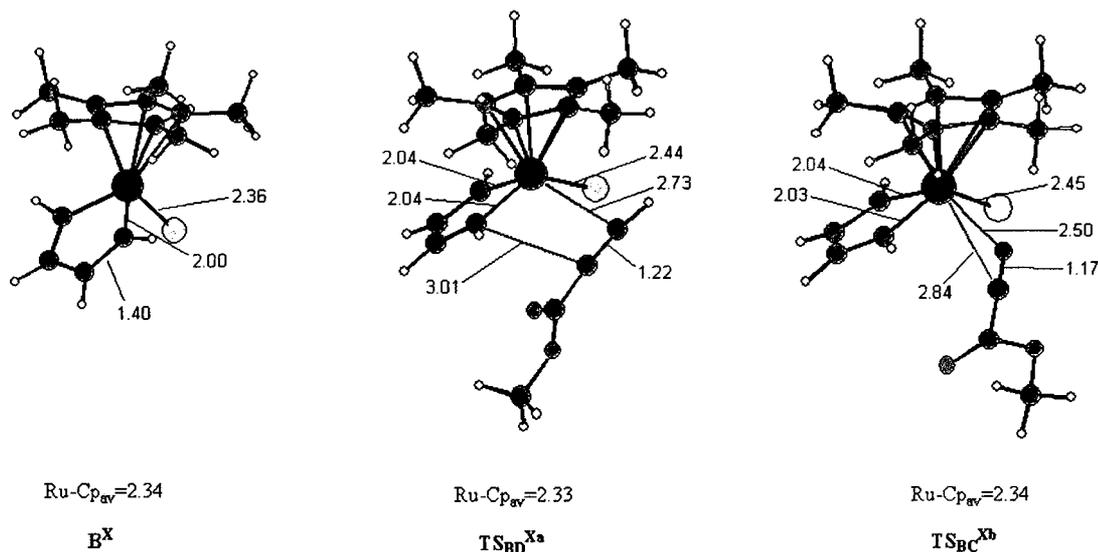


Abbildung 36:
Bindungslängen der Grund- und Übergangszustände des Reaktionswegs X

Im Allgemeinen lässt sich eine große Kohärenz zwischen Cp und Cp* feststellen, die durch letzteres verursachten Unterschiede in Chemismus und Reaktivität sind im Wesentlichen vernachlässigbar.

3.2.11 Elektronische Unterschiede zwischen der Koordination von NCCH_3 und NCCOOMe

Die Koordination von Acetonitril in C^{IV} ist schwächer, als von Nitrilen mit elektronenziehenden Gruppen, wie NCCOOMe oder NCCl . Die Entfernung zum Zentralatom ist größer, die beinahe unveränderte Geometrie des koordinierten Acetonitril indiziert kaum vorhandene Bindungen. Das Fehlen eines zu $\text{TS}_{\text{BC}}^{\text{X}}$ analogen Übergangszustandes lässt überdies vermuten, dass die side-on Koordination von Acetonitril ein chemisch nicht realisierbarer Zustand ist.

Zwei mögliche Gründe hierfür werden im Folgenden diskutiert:

Mögliche ungünstige *intrafragmentarische* Wechselwirkungen, sowie ungünstige möglicherweise auftretende *interfragmentarische* Wechselwirkungen.

3.2.11.1 Die intrafragmentarische Wechselwirkung

Die Nitrile NCR erfahren bei Koordination am Metallatom eine Winkelung. Das seine annähernd lineare Geometrie aufgebende Nitril schafft derart verbesserte Bedingungen für eine $d-\pi^*$ -Rückbindung. Eine sehr hohe Winkelungsenergie wäre hierdurch nicht kompensierbar, das Acetonitril würde eine schwache Koordination am Zentralatom ohne Rückbindung bevorzugen.

Eine Analyse der Verformungsenergien sowohl der $\text{CpRu}(\text{cy-C}_2\text{H}_2)\text{Cl}$ - Fragmente wie auch der koordinierenden Nitrile sprach gegen einen spezifisch ungünstigen Einfluss intrafragmentarischer Wechselwirkungen im Falle des Acetonitrils, da auch andere Nitrile hohe Verformungsenergien aufweisen.

Zur Bestimmung der Verformungsenergien wurden die Komplexe C^x ($x = \text{I, IV, V, VI}$) zerlegt in die koordinierenden Nitrile und die Restkomplexfragmente. Beide Fragmente wurden ohne Geometrieoptimierung gesondert berechnet, und deren Energien $\Delta E_{\text{n-opt-komplex}}$ bzw. $\Delta E_{\text{n-opt-nitril}}$ mit den Energien der entsprechenden optimierten Moleküle $\text{CpRu}(\text{cy-C}_2\text{H}_2)\text{Cl}$ (\mathbf{B}^{I}), bzw. NCR ($\Delta E_{\text{opt-B}}$ bzw. $\Delta E_{\text{opt-nitril}}$) verglichen. Aus der Energiedifferenz ließ sich die für die Verformung aufzuwendende ΔE_{Vf} berechnen.

$$\Delta E_{\text{Vf-nitril}} = \Delta E_{\text{n-opt-nitril}} - \Delta E_{\text{opt-nitril}}$$

$$\Delta E_{\text{Vf-B}} = \Delta E_{\text{n-opt-komplex}} - \Delta E_{\text{opt-B}}$$

Die Bindungsenergie ΔE_{Bd} zwischen Nitril und Komplexfragment konnte aus den Verformungsenergien für je ein Nitril mit Rest R und dem Komplexfragment errechnet werden:

$$\Delta E_{\text{Bd}} = \Delta E_{\text{Vf-nitril}} + \Delta E_{\text{Vf-B}} - \Delta E_{\text{B->C}}$$

$\Delta E_{\text{B->C}}$ ist der Energieunterschied zwischen \mathbf{B}^{I} und C^x .

Wie erwartet, fallen die Verformungsenergien für den side-on-Acetonitril-koodinierten Zustand C^{IV} gering aus, das $CpRu(cy-C_2H_2)Cl$ – Komplexfragment liegt um +14.3 kcal/mol höher als B^I , die Verformungsenergie für $NCCH_3$ beträgt +1,2 kcal/mol, woraus sich eine Bindungsenergie zwischen B^I und Acetonitril von -12 kcal/mol ergibt. Trotz des großen Ru-Acetonitril-Abstandes, ist die gesamte Koordinationsenergie für $NCCH_3$ mit +3.9 kcal/mol günstiger als für $NCCl$ oder $NCCOOMe$. Für $NCCl$ ergibt sich eine ΔE_{Vf-B} von +17.1 kcal/mol und eine $\Delta E_{Vf-nitril}$ von +11.4, bei einer sehr hohen ΔE_{Bd} von -21.8 kcal/mol. Die hohen Verformungsenergien werden durch eine sehr starke Bindung des Nitrils an den Komplex kompensiert. Für NCH ergibt sich ΔE_{Vf-B} von +16.7 kcal/mol und $\Delta E_{Vf-nitril}$ von +4.4 kcal/mol, bei einer ΔE_{Bd} von -15.6 kcal/mol. Für $NCCOOMe$ ergibt sich ΔE_{Vf-B} von +17 kcal/mol und $\Delta E_{Vf-nitril}$ von +6.1 kcal/mol, bei einer ΔE_{Bd} von -16 kcal/mol. Um die Koordination von $NCCH_3$ und alle damit in Zusammenhang stehenden Energien besser mit jenen anderer Nitrile vergleichen zu können, wurde ein imaginärer state C^{IVim} berechnet, bei dem der Ru-Acetonitril-Abstand fixiert wurde auf jenen in C^I , also jenen in der Ru-HCN-Koordination, mit identischem Ru-N und Ru-Nitril-C-Abstand. Alle anderen Koordinaten wurden voll optimiert. Für $NCCH_3$ in C^{IVim} beträgt $\Delta E_{B->C}$ +5.3 kcal/mol, ΔE_{Vf-B} +17.2 kcal/mol und $\Delta E_{Vf-nitril}$ +6.6 kcal/mol, diese ist also bedeutend niedriger, als bei $NCCl$; die ΔE_{Bd} wurde mit -18.5 kcal/mol errechnet, die niedriger ist als für $NCCl$, aber höher als für $NCCOOMe$. Insgesamt ergibt sich für das koordinierende Acetonitril kein signifikant exaltes Bild, den anderen Nitrilen gegenüber. $NCCH_3$ würde bei geringerem Abstand zum Zentralatom ebenfalls bedeutend an Energie gewinnen, (von $\Delta E_{Bd} = 12$ kcal/mol auf $\Delta E_{Bd} = 18.5$ kcal/mol), aber hiermit die ΔE_{Vf} nicht kompensieren können. Diese Betrachtungen liefern also keine qualitative Erklärung für den unterschiedlichen Einfluss des Substituenten CH_3 . Im Umkehrschluss lässt sich jedoch die Frage stellen, warum das Acetonitril in größerem Abstand zum Zentralatom eine stabile koordinative Bindung eingehen kann. Dies betrifft eher die interfragmentarischen Wechselwirkungen, deren elektronische Aspekte untersucht wurden.

3.2.11.2 Die interfragmentarische Wechselwirkung

Als Referenz dienten die Zustände C^{VI} und TS_{BC}^{VI} , sowie imaginäre aus ersteren abgeleitete, $NCCH_3$ -koodinierte Zustände, welche, bis auf die $COOMe$ - Gruppe, eine mit C^{VI} und TS_{BC}^{VI} identische Geometrie aufweisen (Sauerstoff – Atome und Methyl-Gruppe wurden entfernt, und mittels rectify - Option von Chem3D durch 3 H- Atome ersetzt). Die so generierten Zustände werden im Folgenden $C^{VI}-CH_3$ und $TS_{BC}^{VI}-CH_3$ genannt.

Die Orbitalanalyse der Wechselwirkung zwischen den Nitrilen NCR und dem aus der Verformung von **B^I** abgeleiteten Komplexfragment Cp(cy-RuC₂H₂)Cl ergibt die in der zwischen dem C und den beiden O der Methylestergruppe aufgespannten Ebene liegenden p- π Elektronen (Orbital 19, Abbildung 37) des NCCOOMe bzw. das entsprechende Elektronenpaar des NCCH₃ (Orbital 11) als entscheidende Protagonisten.

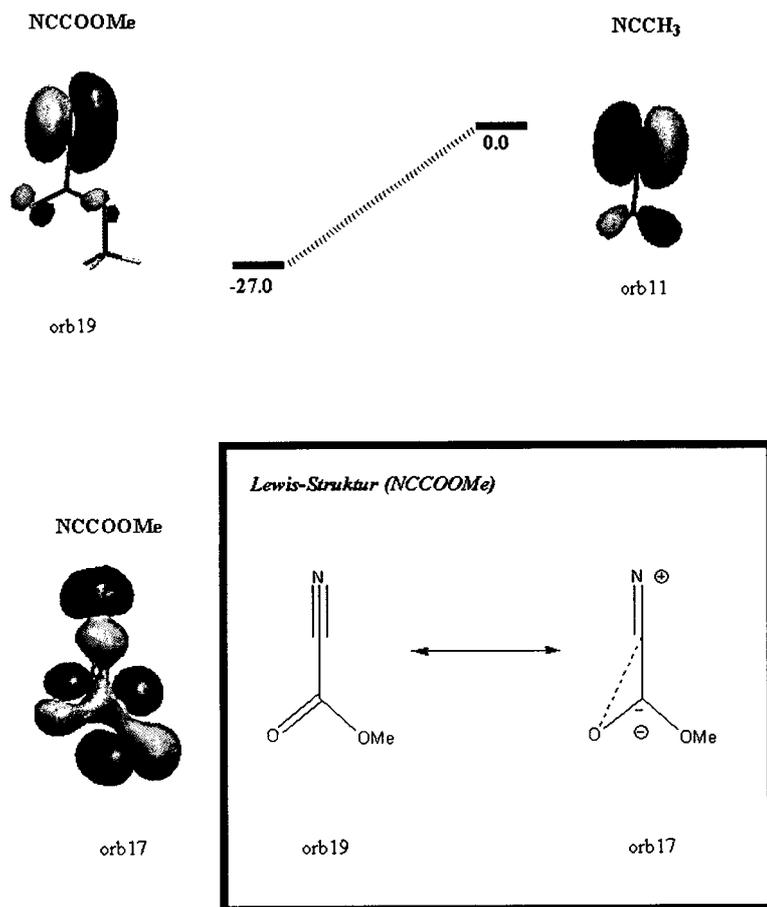


Abbildung 37:
 Entscheidende π -Orbitale von NCCH₃ und NCCOOMe. Orbitale 17 und 19 repräsentieren unterschiedliche mesomere Grenzformen

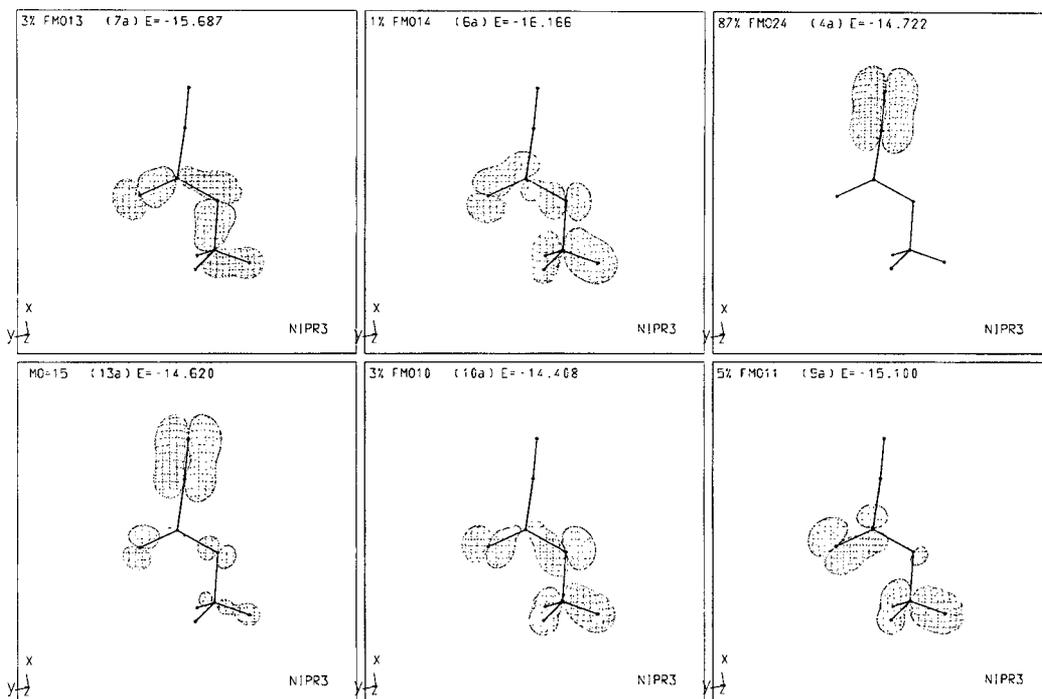


Abbildung 38: Fragmentorbitale des Extended-Hückel-MO 15 von NCCOOMe (entspricht DFT-Orbital 19)

Der signifikante energetische Unterschied von 27 kcal/mol fällt auf, und stellt einen Grund für die günstige $\Delta E_{B \rightarrow C}$ des Acetonitrils dar. Das π -Orbital 11 des Acetonitril verliert, aufgrund seiner ungünstigen Situation, bei einer Wechselwirkung mit **B**¹ mehr Energie, als NCCOOMe.

Um die Gründe für die vergleichsweise niedrigere Energie des NCCOOMe- π -Orbitals 19 (Abbildung 37) zu ermitteln, wurde eine Fragmentorbitalanalyse durchgeführt. Für die EHMO-FMO-Analyse wurde NCCOOMe in homolytische Fragmente NC und COOMe zerlegt, und die Wirkung der Fragmente aufeinander untersucht. Es ist eine Beteiligung energetisch sehr günstig liegender Fragmentorbitale FMO 13 und FMO 14 zu sehen (Abbildung 38), die über eine σ -Wechselwirkung die Energie der p- π -Elektronen (FMO 24) beeinflussen. Allerdings ist diese im Orbital 19 eher antibindender Natur, denn das korrespondierende EHMO-MO 15 liegt etwas höher in der Energie als dessen FMOs. Für dessen niedrige Energie (im Vergleich zu Orbital 11) dürfte ein indirekter Effekt verantwortlich zeichnen, nämlich die energetische Senkung der bindenden p- π -Elektronen Orbital 17 durch die sehr günstigen O-p-Orbitale (Abbildung 37), welche dadurch ein geringeres Elektron-Elektron-Repulsionspotential der beiden p- π -Elektronenpaare in Orbital

19 bzw. Orbital 17 verursachen. Diese Effekte können mit der EHMO-Theorie nicht näher verifiziert werden, da diese, mit der Vereinfachung des Koopmans-Theorems arbeitend, keine adäquate Beschreibung des Repulsionspotentials bietet. Orbital 17 repräsentiert aber eine mesomere Grenzstruktur, in welcher jenes N-C Elektronenpaar an das Carboxyl-O bindet, weshalb Letzteres erhält eine negative Ladung erhält. Diese Mesomerie stellte den wichtigsten Grund für die energetisch günstige Lage der NCCOOME- π -Elektronen dar.

Die niedrigere Energie des p- π -Elektronenpaars Orbital 19 in NCCOOME bewirkt seinerseits andere Bindungsverhältnisse zum CpRuCl-Fragment.

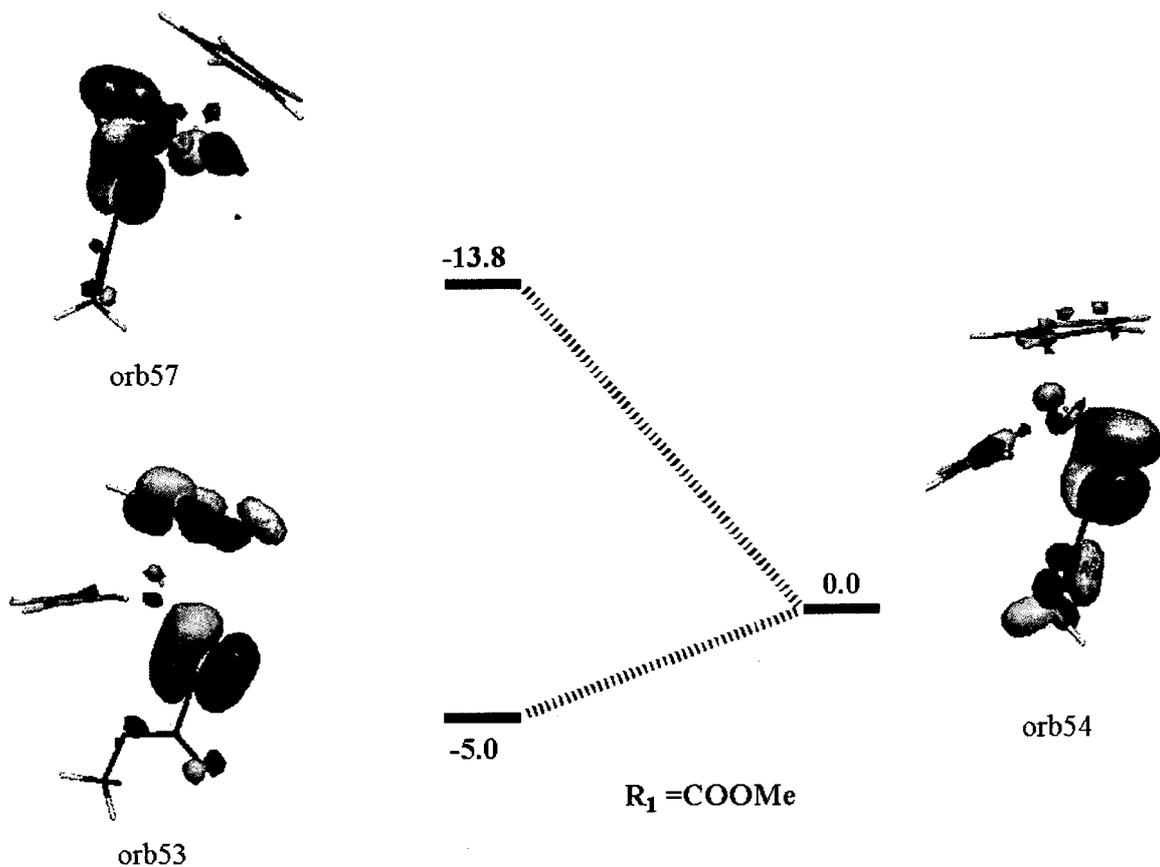


Abbildung 39:
*Aufspaltung der π -Orbitale in TS_{BC}^{VI} (links, orb57 und orb53) gegenüber C^{VI} (rechts, orb54).
 In Summe verliert der Übergangszustand durch die Aufspaltung Energie*

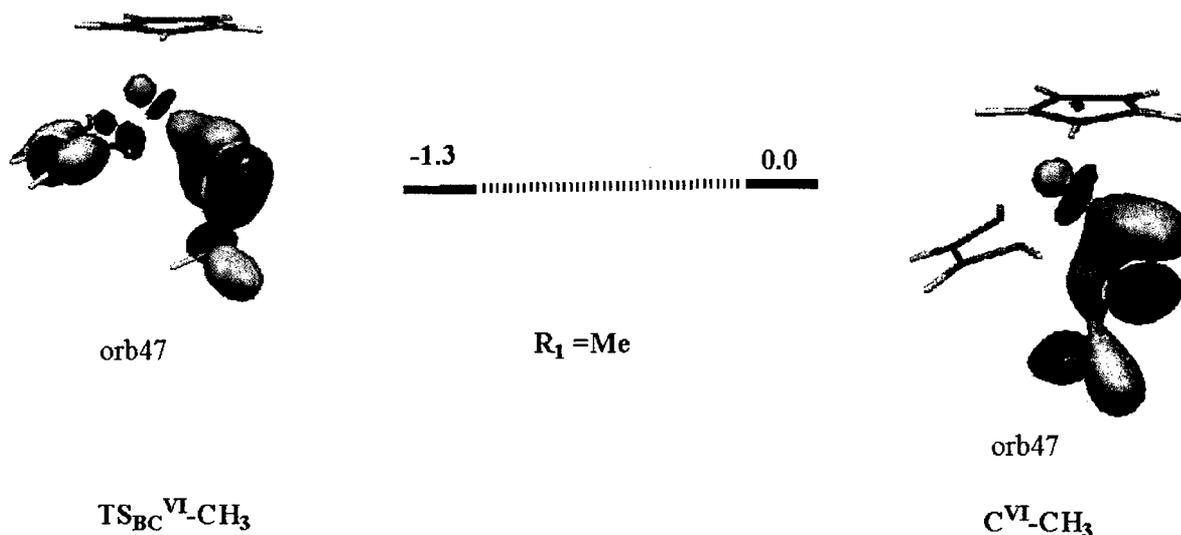


Abbildung 40:

Die π -Orbitale in TS_{BC}^{VI}-CH₃ und C^{VI}-CH₃. Der Vergleich der Energien zeigt keine signifikante Veränderung

In TS_{BC}^{VI} mit R = COOMe spaltet das p- π -Elektronenpaar in zwei Orbitale Orbital 57 und Orbital 53, auf (Abbildung 39). Orbital 53 kann als eine bindende, Orbital 57 als die entsprechende antibindende Linearkombination interpretiert werden. Das π -Elektronenpaar des NCCOOMe verliert vom Übergangszustand (TS_{BC}^{VI}) zum Grundzustand C^{VI} Energie, nämlich 13.8 - 5 = 8.5 kcal/mol (orb54, C^{VI}, R = COOMe). Bei den analogen Zuständen mit R = CH₃ kann eine solche Änderung nicht beobachtet werden. Das p- π -Elektronenpaar steht zu den entsprechenden Komplexfragmenten immer in bindender Wechselwirkung, bei minimalem Energieverlust von 1.3 kcal/mol.

Dieses lässt sich wie folgt erklären: Das energetisch günstige p- π -Elektronenpaar des NCCOOMe bedarf, in TS_{BC}^{VI}, zur eigenen Stabilisierung keiner Hinbindung in das Ru-d-Orbital, das ungünstigere p- π -Elektronenpaar des NCCH₃ (TS_{BC}^{VI}-CH₃) jedoch schon. In den Grundzuständen C^{VI} sowie C^{VI}-CH₃ wird, für beide R, eine Bindung wesentlich attraktiver. Da diese bereits in TS_{BC}^{VI}-CH₃ ausgebildet ist, kann durch eine weitere Approximation des Nitrils keine weitere Stabilisierung erreicht werden, Abstoßungseffekte treten in den Vordergrund und bewirken das Gegenteil. Für R=COOMe tritt hingegen, da durch die größere Nähe auch die energetische Attraktivität des Ru-d steigt, die oben beschriebene Stabilisierung, welche C gegenüber TS_{BC}^{VI} deutlich vergünstigt, ein.

3.2.11.3 Conclusio

Dieser Effekt dürfte den Hauptgrund, zumindest aber einen bedeutenden Kofaktor darstellen, warum side-on koordiniertes Acetonitril zwar besser koordiniert als NCCOOMe, und die Koordination über eine größere Distanz stabilisiert, aber dennoch keinen Übergangszustand zu C^{VI} -CH₃ etabliert. Die anziehenden Kräfte zwischen Acetonitril und Ruthenium finden durch eine weitere Annäherung kaum Verstärkung, während die abstoßenden Kräfte in Summe in den Vordergrund treten, wie ein Vergleich der Gesamtenergien zwischen voll optimierten CpRu(cy-C₂H₂)NCCH₃ und demselben Komplex mit fixiertem Abstand zwischen Nitril und Ru zeigt. Trotz günstiger $\Delta E_{B \rightarrow C}$ wird die end-on Koordination von Acetonitril bevorzugt.

Das energetisch günstige p- π -Elektronenpaar des NCCOOMe bedingt wiederum eine Koordination zum Zentralatom über kurze Distanz, welches einen eindeutig als Sattelpunkt der Potential Energy Surface definierten Übergangszustand TS_{BC}^{VI} ermöglicht. Da aber in C^{IVa} der Koordinationsabstand des Acetonitrils sehr groß ist, und, wie oben beschrieben, keine Motivation zu dessen Verringerung besteht, wäre ein Übergangszustand, der die Annäherung des Acetonitrils an den Komplex beschreibt, bereits in so großer Entfernung, dass dessen Wechselwirkungen mit dem Komplex sehr gering wären. Die Schwächung der Wechselwirkungen bedeutet eine Verflachung des Sattelpunktes, bis, im extremsten, bei der Annäherung von Acetonitril vorliegenden Fall, überhaupt kein Sattelpunkt mehr vorliegt, und folglich kein Übergangszustand mehr definiert ist. Dies spiegelt einen physikalischen Sachverhalt wider: In großer Entfernung zum Komplex genießt das Acetonitril große thermische Bewegungsfreiheit, die es während der Annäherung zu einer side-on-Koordination in die end-on-Koordination fallen lässt, von der aus die Weiterreaktion zu Pyridin unmöglich ist.

3.2.12 Warum CpRu(cy-C₄H₄)Cl mit RCCH (R = COOMe) direkt in D^{VII} fällt, mit RCN aber vorerst in C^{VI} – Orbitalanalyse der Übergangszustände

Die obigen p- π Elektronen spielen auch in der mechanistischen Divergenz zwischen TS_{BC}^{VI} und TS_{BD}^{VII} eine wichtige Rolle. Eine Abstoßung zwischen jenen Elektronen und dem besetzten Ru-d_{x₂-y₂} Orbital scheint einen Übergangszustand TS_{BC}^{VII} zu verunmöglichen.

Um die Übergangszustände vergleichen zu können, wurden für $\text{TS}_{\text{BD}}^{\text{VII}}$ und $\text{TS}_{\text{BC}}^{\text{VI}}$ analoge virtuelle (nicht optimierte) Zustände gerechnet, die sich direkt aus den obigen ableiten. Für $\text{TS}_{\text{BD}}^{\text{VII-N}}$ wurde die eine Alkin-CH-Gruppe durch N, für $\text{TS}_{\text{BC}}^{\text{VI-CH}}$ wurde das N-Atom durch eine CH-Gruppe ersetzt, der C-N Bindungsabstand auf ca. 1.17 Å, der C-C Abstand auf ca. 1.22 Å korrigiert.

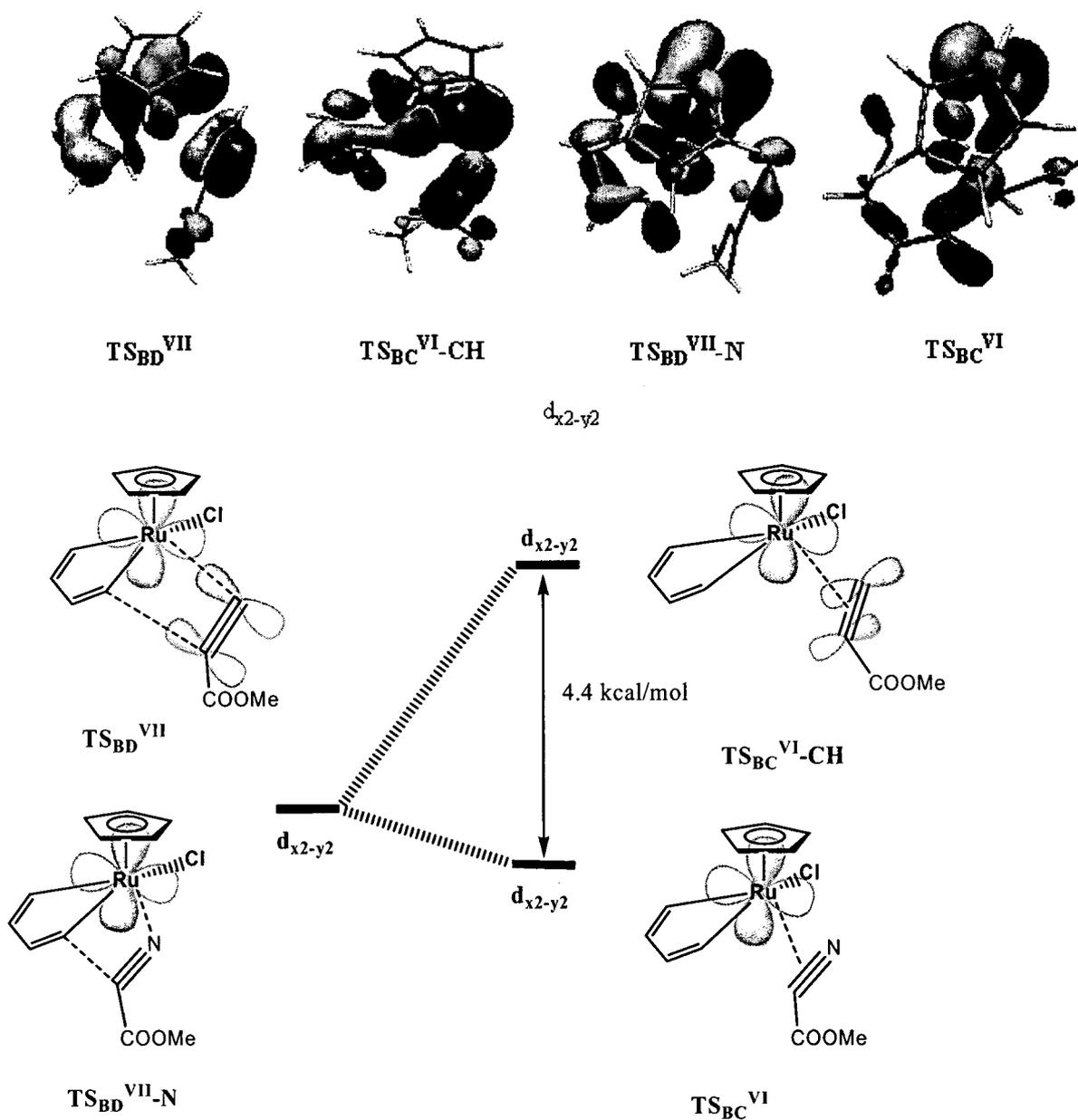


Abbildung 41:
Wechselwirkungen der π -Elektronen von NCCOOMe und HCCCCOOMe mit dem CpRuCl -Komplexfragment. Nur die energetisch höher liegenden π -Elektronen von HCCCCOOMe weisen eine Interaktion mit den $\text{Ru-}d_{x^2-y^2}$ -Elektronen auf

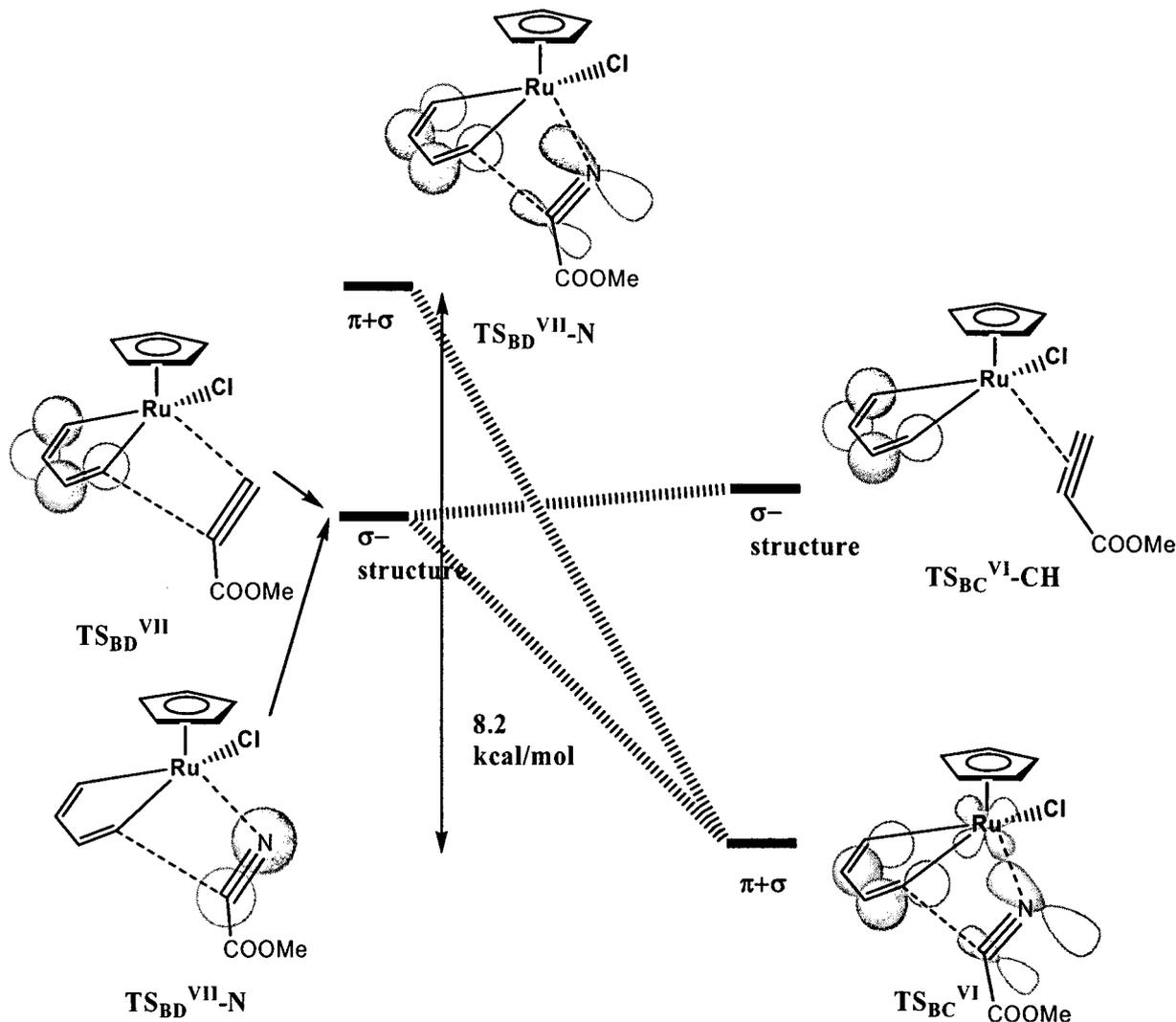


Abbildung 43:

Schematische Darstellung der Wechselwirkungen zwischen HCCCOOMe bzw. NCCCOOMe mit dem CpRuCl-Fragment. Nur die tiefer liegenden π -Elektronen des Nitrils interagieren mit den σ -Strukturen des Komplexfragmentes

Umgekehrt steht das energetisch tiefer liegende C-N- π -Elektronenpaar mit sigmatischen Strukturen in Wechselwirkung, diese ist bei $\text{TS}_{\text{BD}}^{\text{VII-N}}$ antibindend, welche bei einer Umformung zu $\text{TS}_{\text{BC}}^{\text{VI}}$ verringert werden kann. Die Acetylen π -Elektronenpaare sind bei sigmatischen Wechselwirkung kaum involviert, daher spielt die Umformung in diesen energetisch günstigeren Orbitalen für $\text{TS}_{\text{BD}}^{\text{VII}}$ und $\text{TS}_{\text{BC}}^{\text{VI-CH}}$ eine untergeordnete Rolle.

In Summe stellt sich der Unterschied in der Energie der π -Elektronen von HCCCOOMe und NCCCOOMe als entscheidendes Kriterium dar. Die höher liegenden Alkin- π -Elektronen wechselwirken mit den energetisch ähnlichen $d_{x^2-y^2}$ -Elektronen antibindend, werden

abgestoßen und zwingen zur Bildung von $\text{TS}_{\text{BD}}^{\text{VII}}$, während die günstigeren π -Elektronen von HCCCOOMe keine Wechselwirkung mit den Ru- $d_{x^2-y^2}$ -Elektronen eingehen.

Somit lassen sich zwei der wichtigsten Unterschiede zwischen der katalytischen Bildung von Benzol und Pyridin, bzw. zwischen der Bildung von substituierten Pyridinen auf obiges p - π -Elektronenpaar zurückführen. Dessen Energie determiniert die Wechselwirkungen mit den antagonistischen Elektronen am Komplex, und somit den Reaktionsablauf.

3.3 PYRIDIN – SYNTHESE AN RHODIUM-KOMPLEXEN

An CpRhL_2 -Komplexen ist $[2+2+2]$ -Cycloaddition von Nitrilen mit weniger elektrophilen Substituenten R_1 wie CH_3 (Acetonitril) gegenüber den analogen Ru-Komplexen ermöglicht. Experimentelle Studien (Lit. 40) belegen die katalytische Aktivität jener Komplexe, die, in Abhängigkeit der Substituenten am Cp, variiert werden kann.

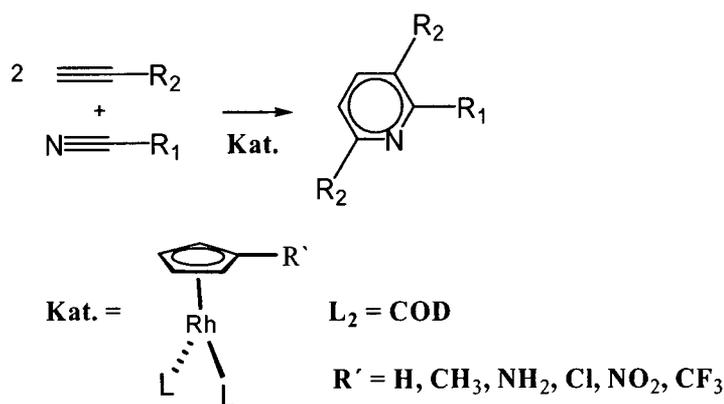


Abbildung 44:

Experimentell beobachtete Bildung von Pyridin-Derivaten an CpRhL_2 .

Abbildung 44 zeigt die von Ingrosso et. al. durchgeführten Katalysen. Die Substituenten R' beeinflussen die Reaktivität des Katalysators. Ein wesentlicher Unterschied zu CpRuCODCl ist das Fehlen des Liganden Chlorid, das bei Ruthenium für energetisch aufwändige Verformungen der Ruthenium-Komplexe verantwortlich zeichnet.

Die hier vorliegende Studie fokussiert den Vergleich mit den analogen Ru-Verbindungen, weshalb die L_2 wiederum als COD gewählt, und die bei Ingrosso et. al. unterschiedlich substituierten Cp-Liganden als unsubstituiertes Cp modelliert berechnet wurden. Nitril und Acetylen wurde idealisiert, ohne Substituenten, berechnet.

3.3.1 Reaktionswege XI und XII, Initiierung

Auch mit Rhodium als Zentralatom wird die Koordination (A^{XI}) und oxidative Addition von zwei Äquivalenten Acetylen zu Cp-Rhodacyclopentatrien B^{XI} gegenüber der Koordination von je einem Äquivalent Nitril und Acetylen vorgezogen (Abbildung 45).

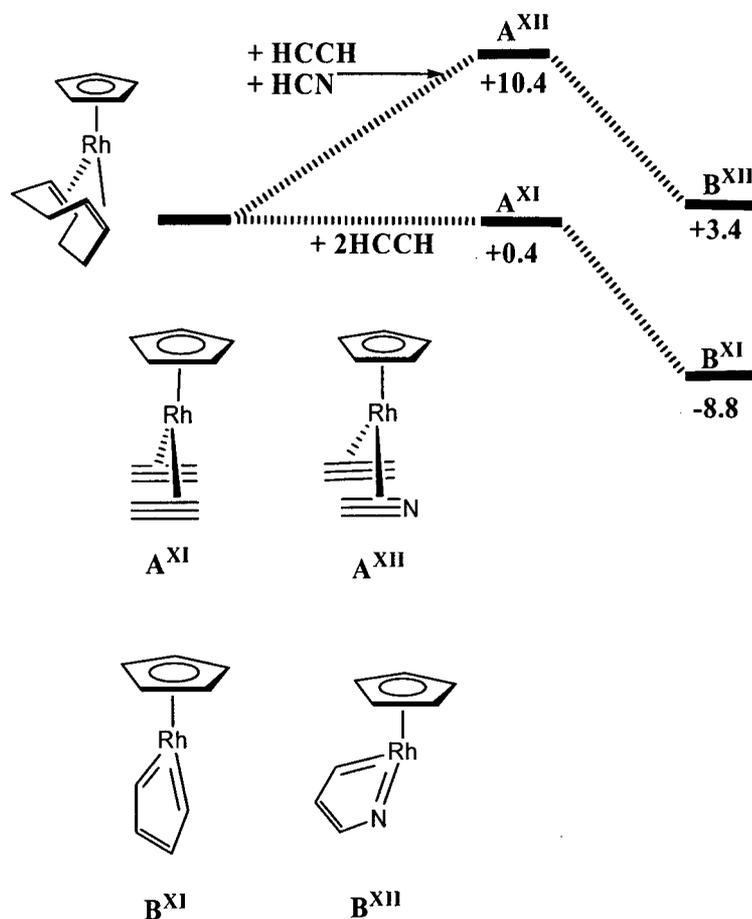


Abbildung 45:

Mögliche initiale Schritte zur Bildung von Pyridin an CpRh-Komplexfragmenten

Die Koordination zweier Acetylene an Rh ist um 10 kcal/mol günstiger, als jene eines Acetylens und eines Nitrils. B^{XI} ist mit -8,8 kcal/mol bezüglich CpRhCOD deutlich günstiger als dessen N-heterocyclisches Analogon mit +3,4 kcal/mol bezüglich CpRhCOD. Der Vergleich von A^{XI} und A^{XII} zeigt, den Anfangszuständen des Ruthenium entsprechend, einen größeren Bindungsabstand des N zum Zentralatom Rhodium (Abbildung 54 und Abbildung

48). Die hohe Symmetrie geht in A^{XII} verloren. Ebenso wird die Symmetrie des N-heterocyclischen Rhoda-Pentatriens B^{XII} gegenüber B^{XI} erniedrigt, erstens durch die Substitution eines Carben-C durch N, zweitens durch die Winkelung des Metallacyclus B^{XII} bezüglich des Cp. Die „T-Form“ von B^{XI} wird gebrochen.

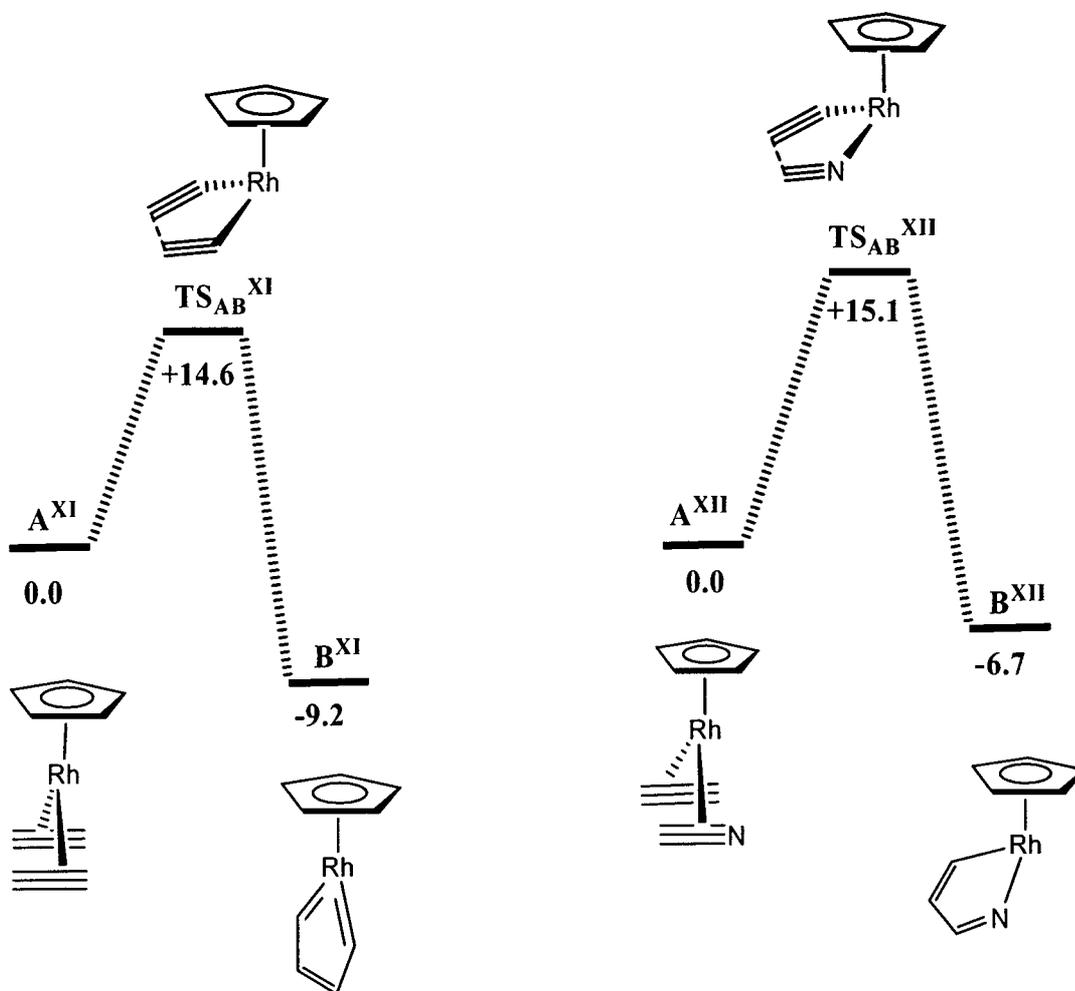


Abbildung 46:
Kinetik der Bildung von B^{XI} und B^{XII}

Abbildung 46 illustriert die kinetischen Aspekte der initialen Schritte in Reaktionsweg XI und XII. Die Formung von B^{XI} bedarf einer thermischen Anregung von +14.6 kcal/mol zur Überwindung der Barriere TS_{AB}^{XI} , TS_{AB}^{XII} +15.1 kcal/mol. Die Geometrien von TS_{AB}^{XI} und TS_{AB}^{XII} unterscheiden sich beträchtlich: Die kuppelnden C-Atome in TS_{AB}^{XI} weisen eine Entfernung von 1.98 Å auf, jene in TS_{AB}^{XII} eine deutlich kürzere von 1.93 Å (Abbildung 48 und Abbildung 54).

Subsumierend verläuft der Reaktionsweg XI in den ersten Reaktionsritten günstiger als die Alternative XII.

3.3.2 Reaktionsweg XI

Abbildung 47 illustriert die Fortsetzung des Reaktionswegs XI.

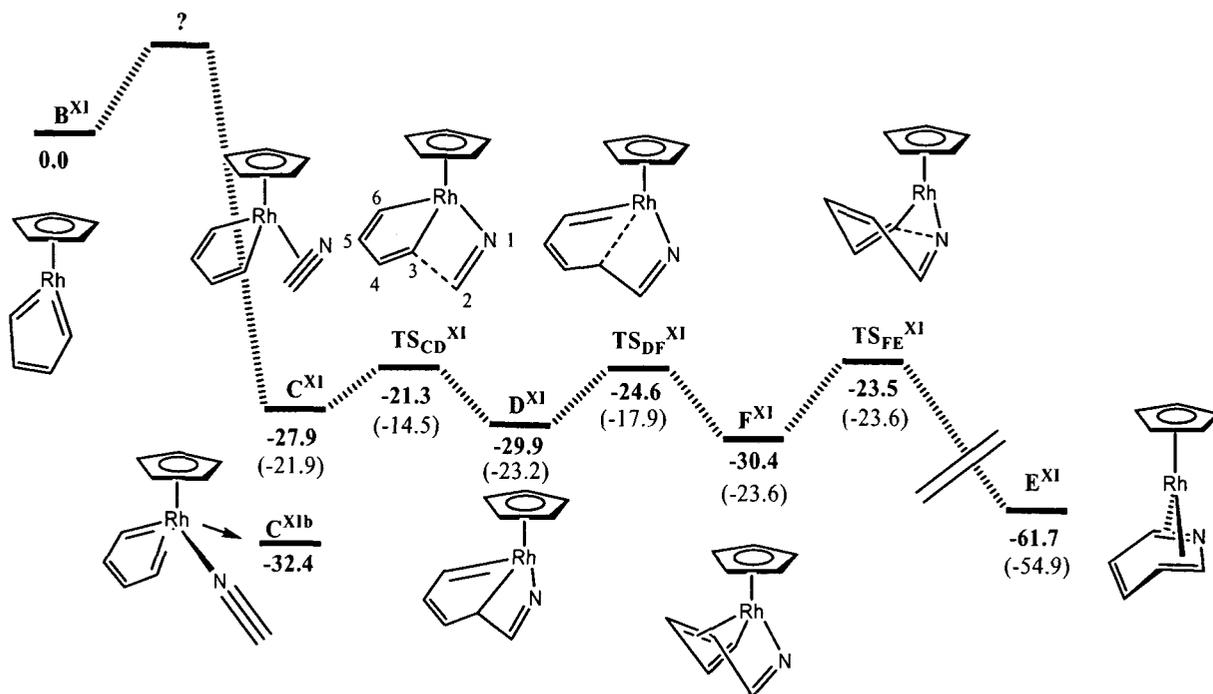


Abbildung 47:

Reaktionsmechanismus der Bildung von Pyridin über den Metallacyclus B^{XI}

C^{XI} liegt mit -27,9 kcal/mol bezüglich B^{XI} energetisch, auch bezüglich der um 21,9 kcal/mol abgesenkten freien Enthalpie, äußerst günstig, in auffälliger Unterschiedlichkeit zu Reaktionsweg I, wo die Koordination, endotherm verlaufend, +7,3 kcal/mol benötigt. In C^{XI} koordiniert das C2 bzw. N1 mit 2.11 bzw. 2.22 Å Entfernung zum Zentralatom (alle Bindungslängen in Abbildung 48 und Abbildung 49; die Nummerierung der Atome gilt für alle Grund- und Übergangszustände).

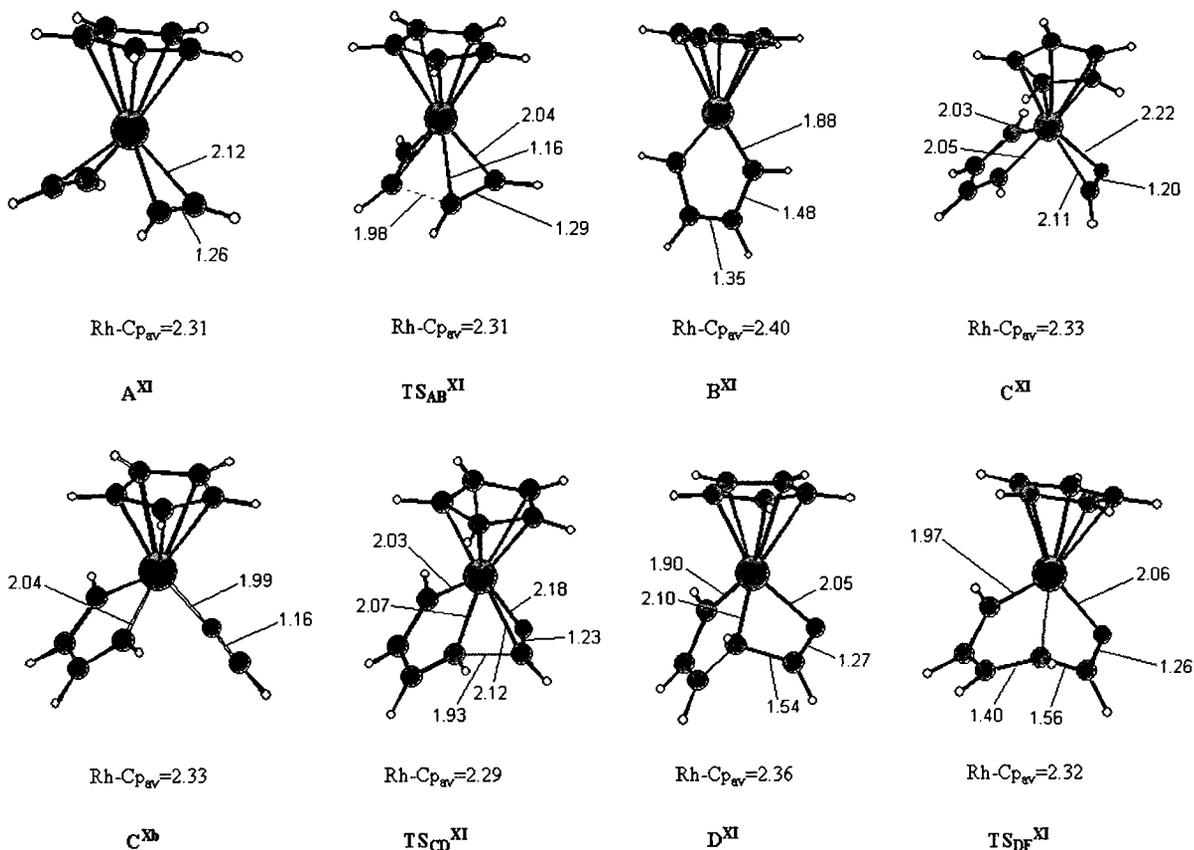


Abbildung 48:
Bindungslängen der Grund- und Übergangszustände des Reaktionswegs XI

Ein Grund für die große Begünstigung dieses Schrittes dürfte unter anderem in der geringen aufzuwendenden Deformationsenergie liegen, die bei den CpRuCl-Komplexen aufgrund der Verdrängung des Chlor durch Acetylen oder Nitril wesentlich ungünstiger ausfällt (siehe Kap. 3.2.11.1). In der Tat benötigt die Verformung von B^{XI} zum Metallfragment von C^{XI} (die Geometrie von C^{XI} abzüglich des Nitrils HCN) keine Energie, sondern erbringt -8,8 kcal/mol (!).

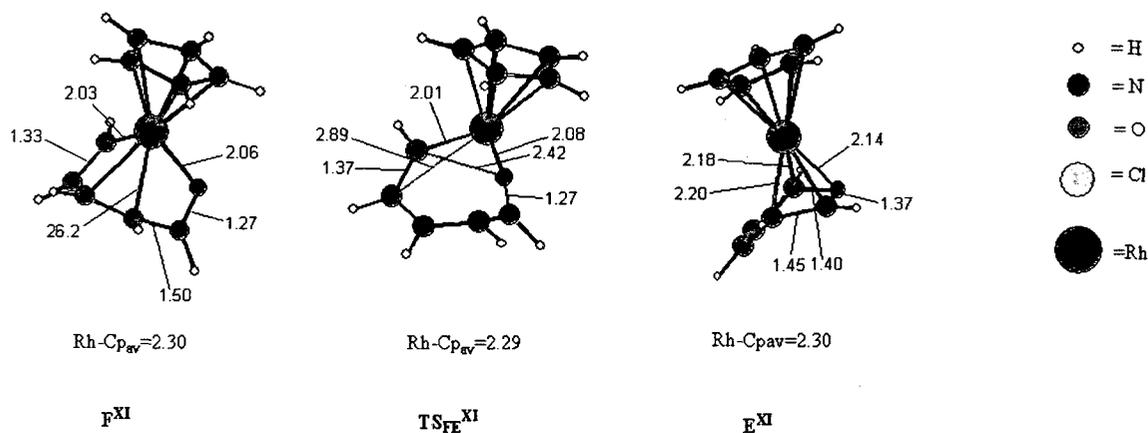


Abbildung 49:
 Bindungslängen der Grund- und Übergangszustände des Reaktionswegs XI

Ein Übergangszustand zwischen **B^{XI}** und **C^{XI}** konnte nicht ermittelt werden. Die intramolekular bei Koordination von Nitril verursachte starke Änderung der Energie durch einen sterisch eine wichtige Rolle spielenden Liganden wie Chlorid in **B^I**, der eine massive Deformierung des Ausgangskomplexes bewirkt, stellt ein gutes Regulativ für die Optimierung von Übergangsstrukturen und eine Erleichterung für die numerische Definition von Sattelpunkten in der Potential Energy Surface dar. Das Fehlen dieses Liganden in der Berechnung, der im realen Experiment durch schwach koordinierende Lösungsmittel ersetzt sein könnte, erschwert die Suche nach einem Übergangszustand. Für einen solchen Einfluss von Lösungsmitteln bei der Nitril-Koordination liegt bislang aber keine Evidenz vor. In **C^{XIb}** ist das HCN end-on koordiniert, und liegt um 4,5 kcal/mol günstiger als **C^{XI}**. Die elektronischen Aspekte werden in Kap. 3.3.2.1 behandelt. **C^{XI}** unterscheidet sich in der Koordination von den Ruthenium-Analogen: Das Nitril koordiniert, da es nicht durch den Chlorid-Liganden behindert wird, um 90° gedreht, perpendicular zur Betrachterebene. **TS_{CD}^{XI}** liegt -21,3 kcal/mol bezüglich **B^{XI}** und +6,6 kcal/mol über **C^{XI}**, zwischen Rh und N existiert eine stark bindende, als σ -Wechselwirkung zu interpretierende Wechselwirkung mit einer Länge von 2,18 Å. Durch elektrophilen Angriff von C2 am C3 des Metallacyclus fällt der Übergangszustand in **D^{XI}**. Über **TS_{DF}^{XI}**, in dem die verbleibende Rh-C3-Einfachbindung geschwächt wird, bildet sich, über Umlagerung der Doppelbindungen, Rhoda-aza-Cycloheptatrien, **F^{XI}**, in dem in einer Distanz von ca. 2,26 Å, eine Doppelbindung an Rh koordiniert.

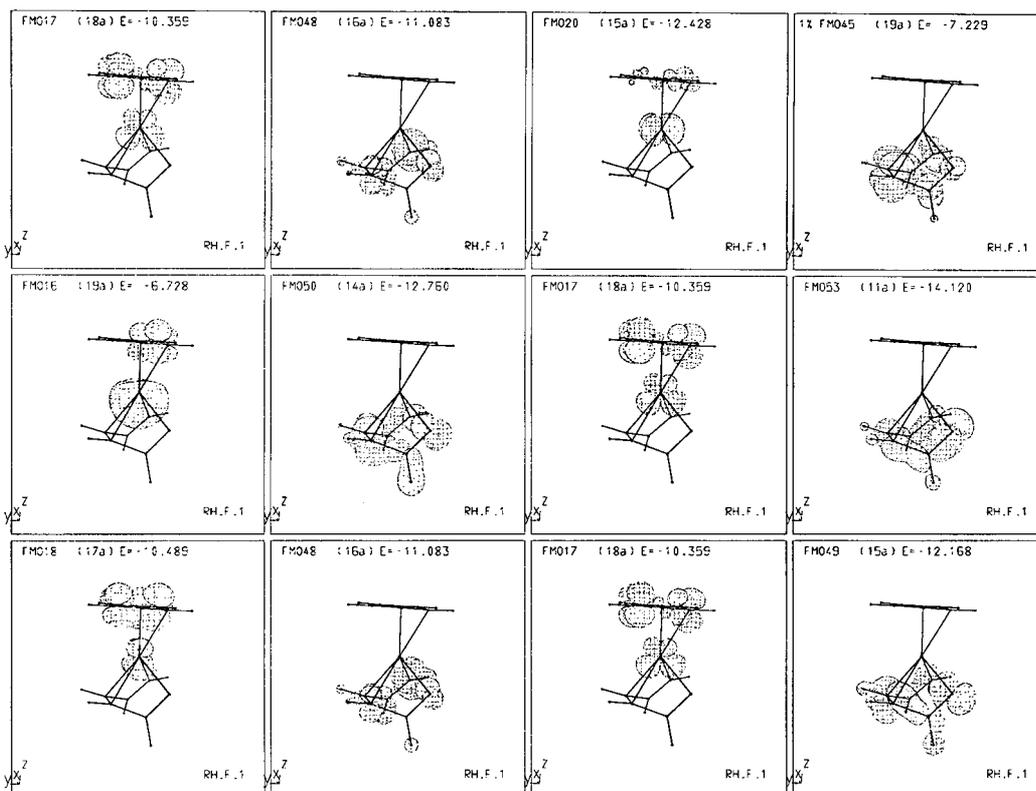


Abbildung 50:

Fragmentorbitalanalyse von F^{XI} ; die wichtigsten Wechselwirkungen zwischen dem CpRh-Fragment und dem C_5H_5N -Fragment

Dies unterscheidet es von H^I , in dem einerseits aufgrund der geringeren Elektronegativität, andererseits aufgrund energetisch ungünstiger Wechselwirkungen der nichtbindenden Elektronenpaare des trans-ständigen Chlorids, eine solche Koordination unmöglich ist. Die π -Elektronen würden jene Wechselwirkung weiter verungünstigen. Dies lässt sich den FMO-Analysen entnehmen, die auf Basis der Extended Hückel-Theorie durchgeführt wurden. Von F^{XI} wurden die Orbitale des Heptatrien-Fragmentes ohne Rh, und die Orbitale des verbleibenden CpRh-Fragmentes berechnet, sowie das zwischen je zwei Fragmentorbitalen konstituierte Überlappungsintegral. Jene die 6 größten Überlappungsintegrale bildenden Fragmentorbitale von F^{XI} sind in Abbildung 50 illustriert.

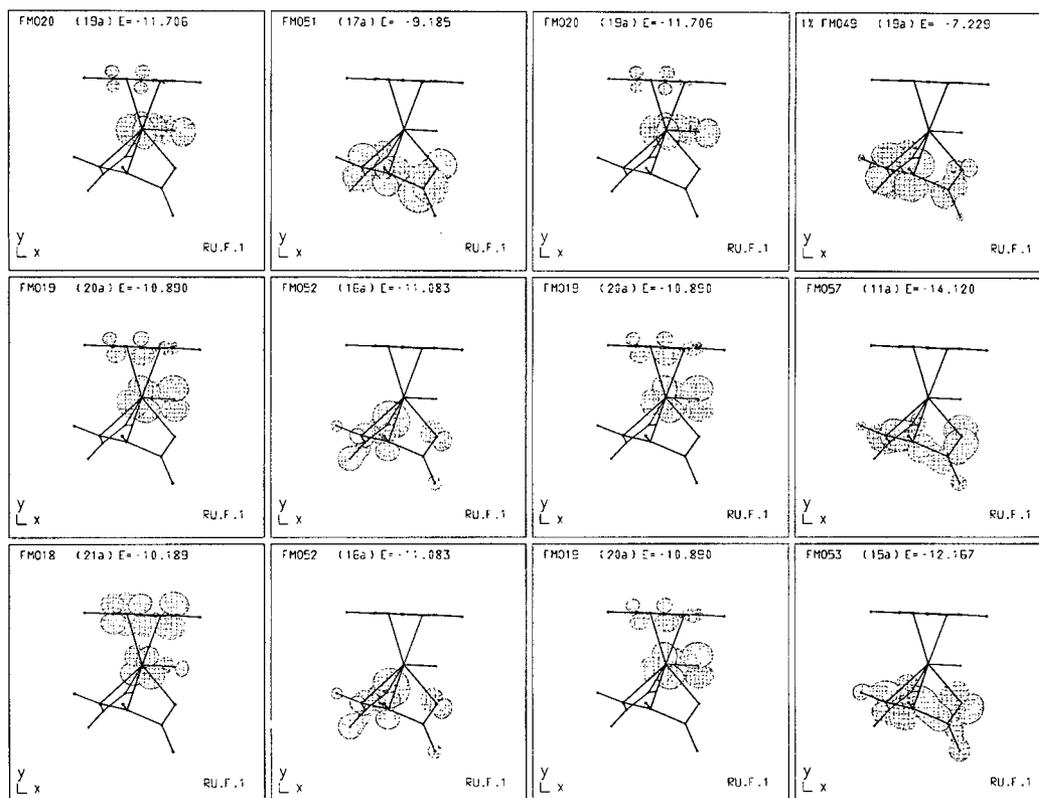


Abbildung 51:

Fragmentorbitalanalyse von F^{XI} -Ru; die wichtigsten Wechselwirkungen zwischen dem CpRh-Fragment und dem C_5H_5N -Fragment

Ebenso wurde bei einem virtuellen, von F^{XI} abgeleiteten Zustand F^{XI} -Ru, welcher eine entsprechende π -Koordination aufweist, das Rh jedoch durch Ru-Cl ersetzt ist, verfahren. Der Ru-Cl Abstand wurde auf 2,36 Å gesetzt, und der Winkel zwischen Cp-Zentrum, Ru und N auf 135,5° korrigiert (Abbildung 51). Die p-Elektronenpaare des Cl verhalten sich keineswegs nichtbindend, sondern interagieren massiv antibindend mit jenen Ru-d, welche, für die π -Koordination prädestiniert, eine energetische Verungünstigung erfahren (FMO 19). Andererseits beeinflusst das Chlorid die Carben-C-Ru -Bindung kaum (FMO 18), was mit der tatsächlichen Geometrie von H^I gut korreliert, in welchem eine gut ausgebildete Doppelbindung vorliegt. Die Rh-d liegen hingegen ungestört vor (FMO 20, Abbildung 50), weshalb das C3-C4- π -Elektronenpaar gut koordinieren kann.

Über eine reduktive Elimination TS_{FE}^{XI} schließt der Pyridin-Ring, der Abstand der reduzierenden Atome C6 und N1 zueinander beträgt 2,42 Å. In E^{XI} koordiniert das Pyridin über zwei Elektronenpaare, der Ring liegt gewinkelt vor.

3.3.2.1 Side – on und end – on Koordination von HCN

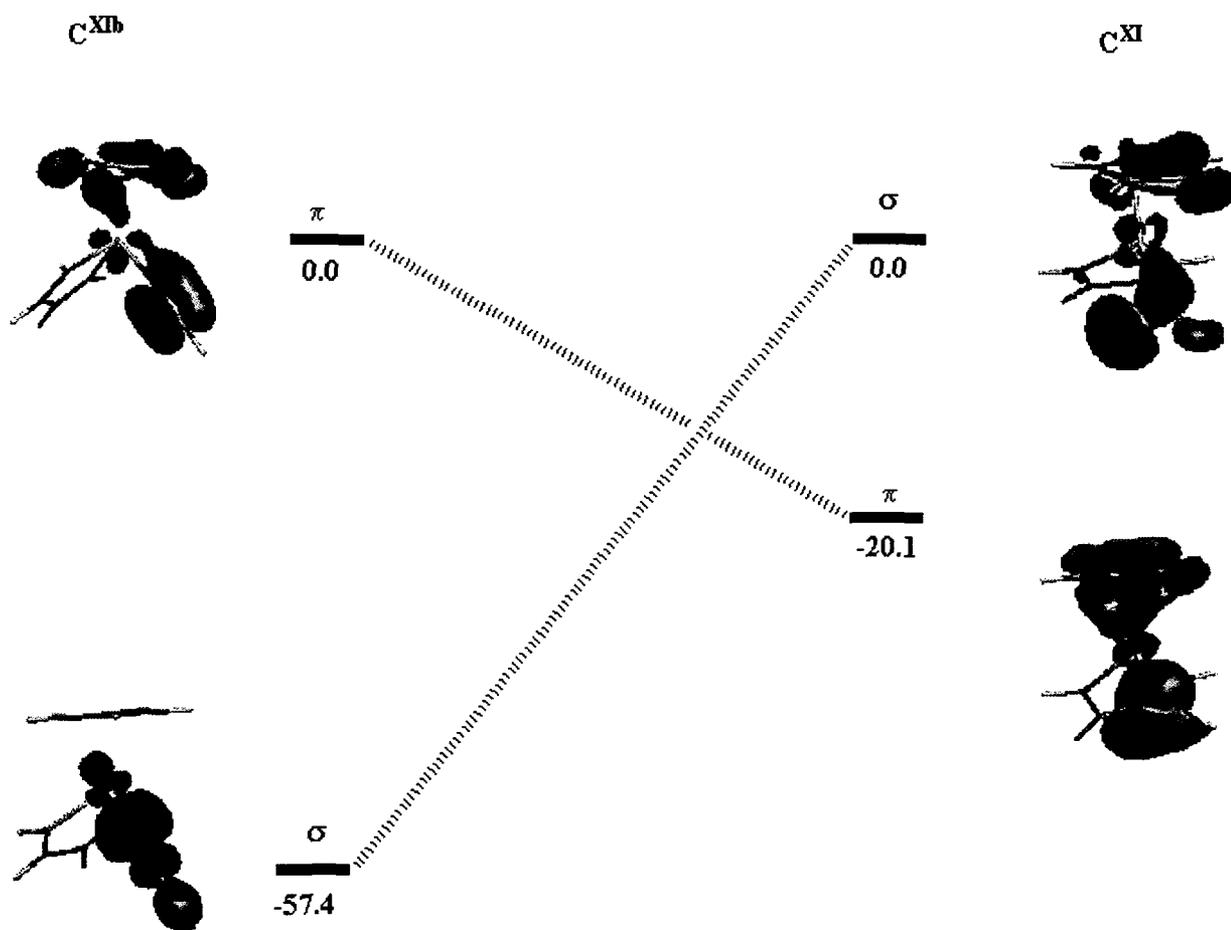


Abbildung 52:
 σ - und π -Orbitale der end-on Koordination von HCN an CpRh (links) sowie der side-on Koordination (rechts)

Die σ -Koordination ist etwas günstiger als die π -Koordination (4.4 kcal/mol, Abbildung 52). Die σ -Koordination des N-lone-pairs in C^{XIb} bringt wesentlich mehr Energiegewinn als die Koordination der π -Elektronen in C^{XI} . Dieser allerdings wird im π -koordinierten Komplex durch andere Wechselwirkungen hauptsächlich im höheren energetischen Bereich kompensiert.

3.3.3 Reaktionsweg XII

Die Fortsetzung von Reaktionsweg XII ist in Abbildung 53 illustriert. Obgleich Reaktionsweg XII unwahrscheinlich erscheint, wurde dessen Fortsetzung berechnet, um Aufschluss über die Reaktivität von Rhoda-aza-Cyclopentatrienkomplexen zu gewinnen.

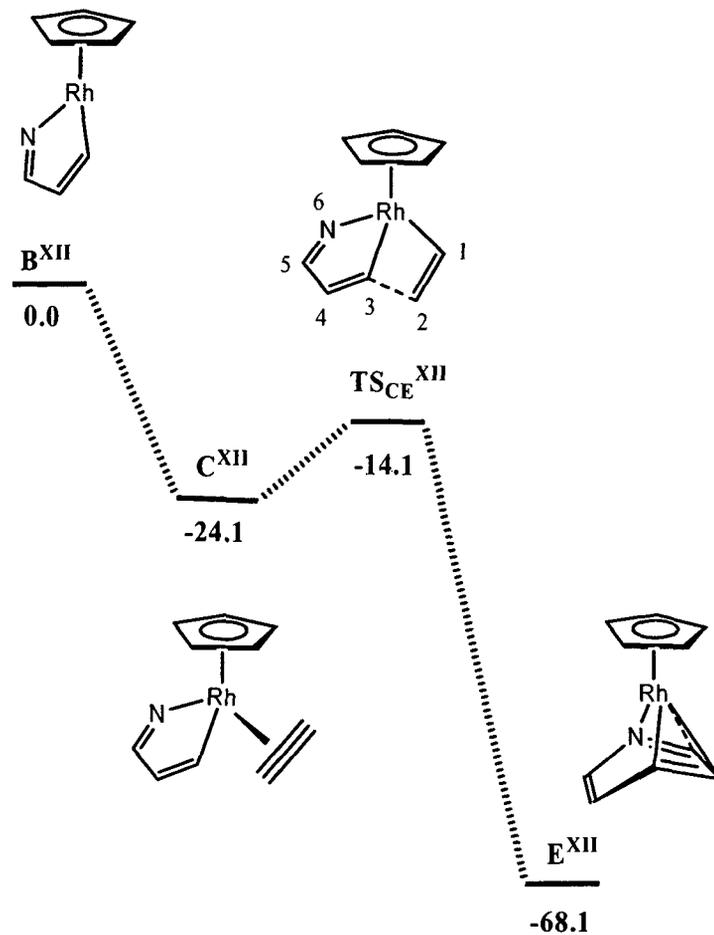


Abbildung 53:
 Reaktionsmechanismus der Bildung von Pyridin über den Metallacyclus B^{XII}

Allgemein verläuft dieser Reaktionsweg relativ günstig, ausgenommen die initialen Schritte. Für den Übergang von B^{XII} auf C^{XII} konnte wiederum kein definierter Zustand lokalisiert werden. Im Gegensatz zu B^{XI} ist B^{XII} schwach zwischen dem Zentrum des Cp und jenem des Cyclopentatrien-Rings gewinkelt. Die Ru-N-Bindungslänge beträgt 1,99 Å, deren geringerem Abstand zwischen Ruthenium und Stickstoff, als zwischen Ruthenium und α -Kohlenstoffen C3 und C6 in B^{XI} , zum Trotz, die allgemeinen Bindungsverhältnisse bezüglich des Precursors CpRhCOD ungünstiger liegen (-9,2 kcal/mol für B^{XI} gegen -6,7 kcal/mol für B^{XII}).

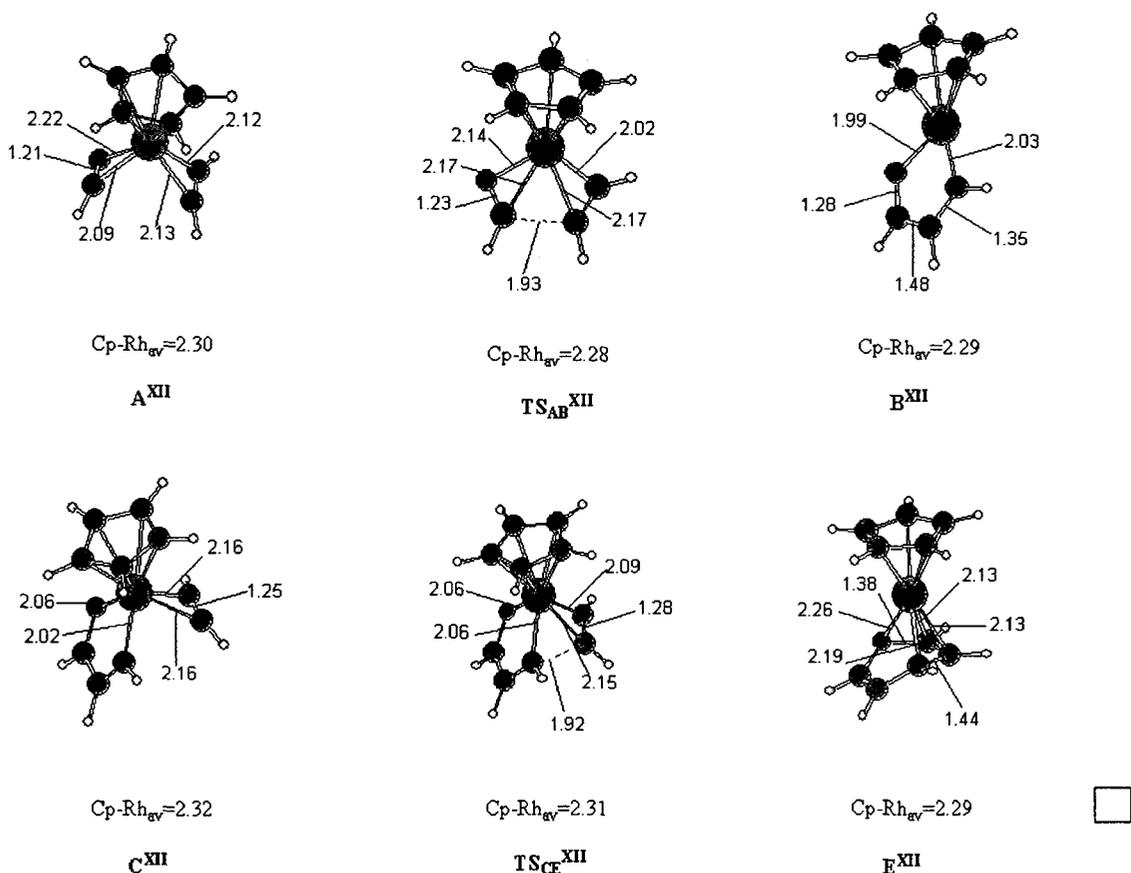


Abbildung 54:
Bindungslängen der Grund- und Übergangszustände des Reaktionswegs XII

In C^{XII} koordiniert das zweite Äquivalent Acetylen; interessanterweise ändert dies die Rh-C3 bzw. Rh-N1-Bindungslängen kaum: Die Rh-C3-Distanz erfährt eine Verkürzung von 2,02 Å in B^{XII} auf 2,02 Å in C^{XII} , die Rh-N1-Distanz erfährt eine Verlängerung von 1,99 Å in B^{XII} auf 2,06 Å in C^{XII} (Bindungslängen in Abbildung 54). Insofern kann B^{XII} als eine der mesomeren Grenzform des Cyclopentadiens ähnlichere Struktur interpretiert werden. Von C^{XII} reagiert der Komplex, ohne weitere Intermediate zu bilden, direkt zu E^{XII} , unter Überwindung von nur einer Barriere TS_{CE}^{XII} . Dies ist aufgrund der geometrischen Ähnlichkeit der in ein **D**-Analog fallenden Struktur von TS_{CD}^{XI} bemerkenswert, jedoch erweisen sich einige entscheidende Bindungslängen als unterschiedlich, etwa der 2,18 Å betragende Ru-N6-Abstand in TS_{CD}^{XI} , im Vergleich zu dem 2,09 Å aufweisenden Ru-C1-Abstand, welcher somit eine schwächere Bindung zum Zentralatom aufweist, als das entsprechende Acetylen-C in TS_{CE}^{XII} , zumal N das kleinere Atom darstellt. Überdies ist die relative energetische Barriere von TS_{CD}^{XI} mit +6,6 kcal/mol die deutlich günstigere, als TS_{CE}^{XII} mit 10,0 kcal/mol.

Somit scheint die Möglichkeit, auf einem anderen Syntheseweg N-heterocyclische Rhodiumkomplexe zu erhalten, eher unwahrscheinlich, da keine zur Isolation geeigneten Intermediate existieren. B^{XII} liegt energetisch ungünstig, C^{XII} erweist sich als kinetisch instabil, da TS_{CE}^{XII} eine verhältnismäßig leicht zu überwindende Barriere darstellt, und ein D-Analoger Zustand kann zumindest über diesen Weg nicht synthetisiert werden.

3.4 PYRIDIN – SYNTHESE AN KOBALT – KOMPLEXEN

Kobalt zählt zu den für die Pyridin - Synthese bedeutendsten Übergangsmetallen, was durch die gut fundierte Literatur belegt wird (siehe auch: Kap. 3.1). Ausgehend vom experimentell angewandten CpCoCOD-Precursor⁴⁸ wurden mögliche Reaktionsmechanismen berechnet. Die Reaktion konnte, modifiziert, in Wasser durchgeführt werden⁴⁹, auch wenig elektrophile Substituenten am Nitril wie Alkyl erlaubten eine Katalyse zu Pyridin^{50,51}. Weitere experimentelle Befunde lassen auch einen dem Reaktionsweg XII analogen Mechanismus plausibel scheinen^{52,53,54}.

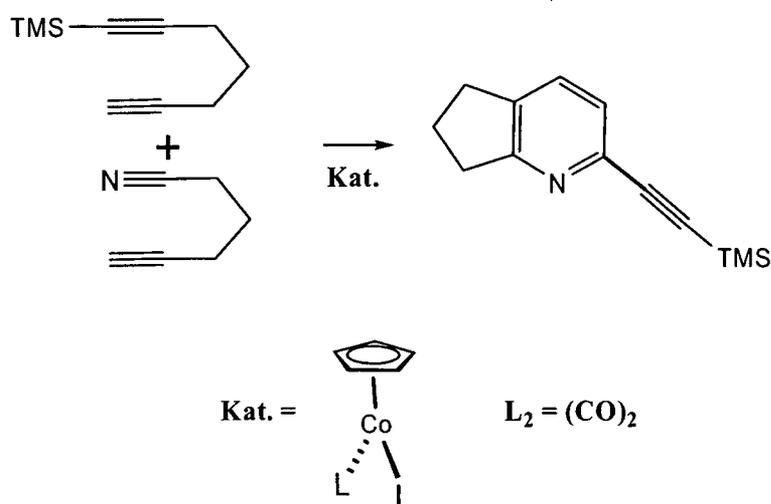


Abbildung 55: Experimentell durchgeführte Katalyse von Pyridin an CpCoL₂

⁴⁸ Heller, B.; Sundermann, B.; Buschmann, H.; Drexler, H.; You, J.; Holzgrabe, U.; Heller, E.; Oehme, G.; *J. Org. Chem.*, **2002**, *67*, 4414.

⁴⁹ Heller, B.; Oehme, G.; *J. Chem. Soc.*, **1995**, 179.

⁵⁰ Fatland, A. W.; Eaton, B. E.; *Org. Lett.*, **2000**, *2*, 3131.

⁵¹ Naiman, A.; Vollhardt, K. P. C.; *Angew. Chem Int. Ed. Engl.*, **1977**, *16*, 708.

⁵² Moretto, A. F.; Zhang, H. C.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 3157, **2002**, *124*, 6792 (erratum).

⁵³ Brien, D.; Naiman, A.; Vollhardt, K. P. C.; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1982**, , 133.

⁵⁴ Saa, C.; Crotts, D. D.; Vollhardt, K. P. C.; *Synlett.*, **1994**, , 478.

In Lit 41 führten Saa et. al. unter anderem die in Abbildung 55 illustrierte Reaktion durch. Als L_2 wurde CO verwendet, und statt zweier Äquivalente Alkin wurde ein Äquivalent 1-TMS-Hepta-1,6-diin verwendet. In der vorliegenden Studie wurde 1-TMS-Hepta-1,6-diin als zwei Acetylene modelliert, das Hexa-5-in-Säurenitril als HCN modelliert.

3.4.1 Reaktionswege XIII und XIV, Initialisierung

Von CpCoCOD ausgehend, sind wiederum zwei verschiedene Reaktionswege möglich: Die initiale Koordination von zwei Äquivalenten Acetylen A^{XIII} , oxidative Addition zu Cp-Cobaltacyclopentadien B^{XIII} (Abbildung 56), und, im Weiteren, über Koordination eines Äquivalentes Nitril, Reaktion zu Pyridin (Reaktionsweg XIII, Abbildung 58); oder Koordination je eines Äquivalentes Nitril und Acetylen B^{XIV} , oxidative Addition zu Cobalta-aza-Cyclopentatrien B^{XIV} , dann Koordination eines weiteren Acetyls, und Reaktion zu Pyridin (Reaktionsweg XIV).

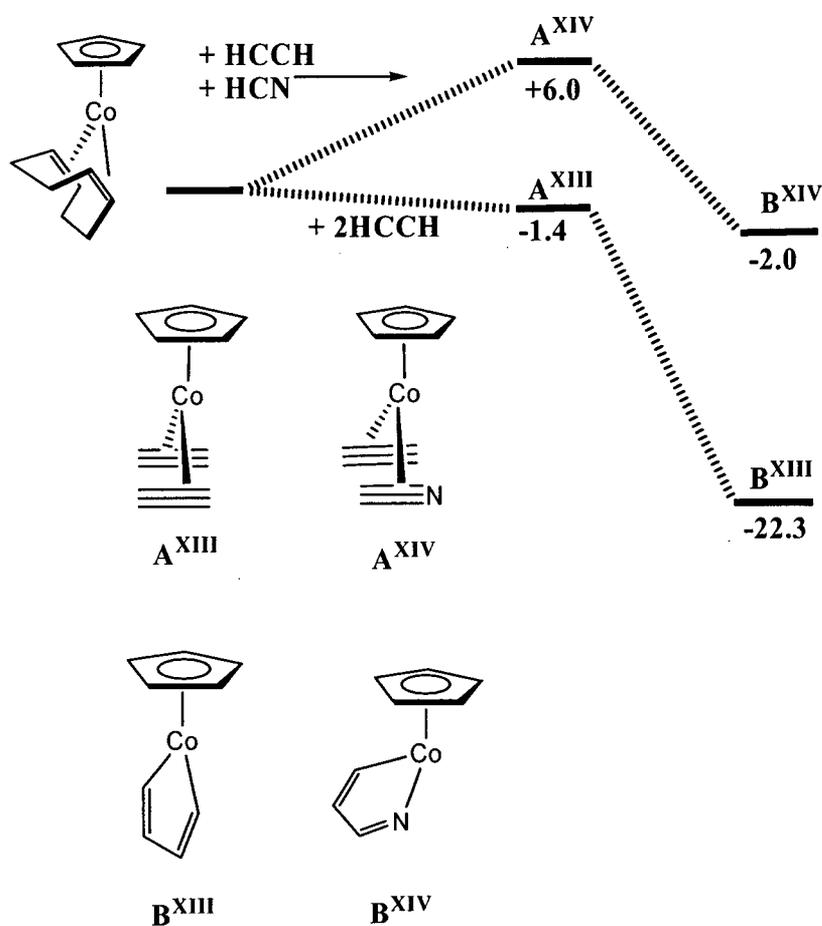


Abbildung 56:

Mögliche initiale Schritte zur Bildung von Pyridin an CpCo-Komplexfragmenten

Wie in Abbildung 56 zu sehen, verläuft, analog den Reaktionswegen für Rh und Ru, die Koordination zweier Äquivalente Acetylen günstiger, als die Koordination je eines Acetylens und Nitrils, jedoch mit einer geringeren thermodynamischen Differenz zwischen A^{XIII} und A^{XIV} von 7,4 kcal/mol, als für Rhodium und Ruthenium. Bemerkenswert erscheint die sehr günstige Energie des B^{XIII} von -20,9 kcal/mol im Vergleich zu jener des Rh-Analogen $Cp(cy-RhC_2H_2) B^{XI}$, welches eine Energie von -9,2 kcal/mol bezüglich dem Precursor aufweist. Ebenso fällt auch die zu $Cp(cy-RhC_2H_2)$ unterschiedliche mesomere Grenzstruktur auf (siehe Kap. 3.4.2.1).

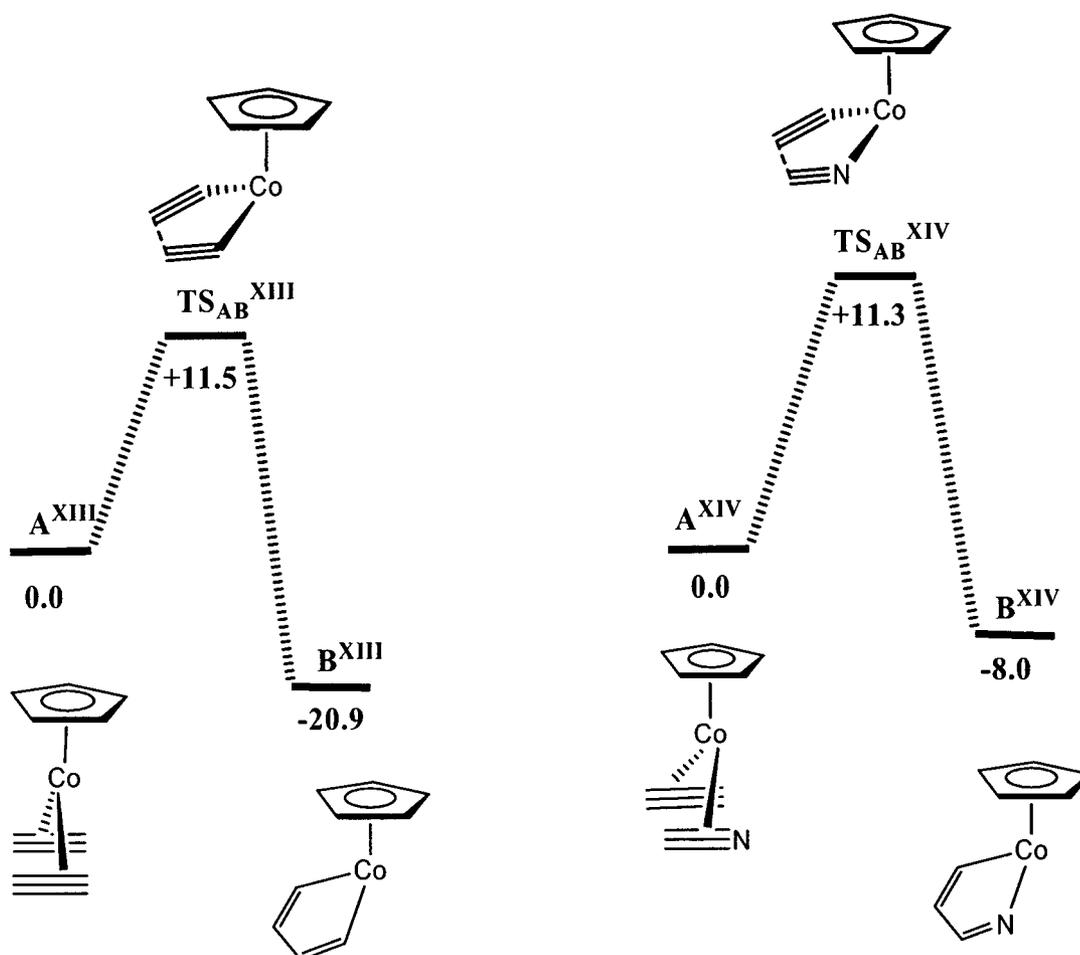


Abbildung 57:
Kinetik der Bildung von B^{XIII} und B^{XIV}

Die Übergangszustände TS_{AB}^{XIII} bzw. TS_{AB}^{XIV} liegen, bezüglich A^{XIII} bzw. A^{XIV} , sehr ähnlich, kinetisch jedoch ist aufgrund der Begünstigung von A^{XIII} bezüglich $CpCoCOD$, die Bildung von B^{XIII} als bevorzugt anzunehmen (Abbildung 57). Die C-Atome der Acetylene

koordinieren in A^{XIII} in 2,00 Å Entfernung zum Zentralatom (Abbildung 59), während in A^{XIV} (Abbildung 63) die hohe Symmetrie gebrochen ist, das N des Nitril weist einen Bindungsabstand von 2,05 Å zu Co auf, das C des Nitril einen Bindungsabstand von 1,97 Å, was eine bessere Koordination des C indiziert. Während der Stickstoff durch die höhere Elektronegativität die Anteile der π^* -Orbitale verringert, werden diese im Kohlenstoff vergrößert. Daraus lässt sich schließen, dass die Rückbindung vom Zentralatom in das π^* -Orbital des C eine größere Rolle für die Koordination spielt, als die Hinbindung der Elektronenpaare des Stickstoff.

Auffällig ist die vergleichsweise bessere Koordination des N in A^{XIV} als im isoelektrischen A^{XII} des Rhodiums. Die Differenz der Bindungslängen zwischen N und C des Nitril beträgt in A^{XIV} 0,08 Å, in A^{XII} 0,13 Å, was einer stärkeren Benachteiligung des N gegenüber dem C des Nitril entspricht. TS_{BC}^{XIII} approximiert die kuppelnden C auf 1,99 Å, dieser ist, energetisch wie geometrisch, TS_{BC}^{XI} ähnlich, wie auch TS_{BC}^{XIV} keine großen Unterschiede zu seinem Pendant TS_{BC}^{XII} aufweist.

3.4.2 Reaktionsweg XIII

Die Fortsetzung des für die Synthese von Pyridin mittels $CpCoL_2$ -Komplexen plausibelsten Mechanismus ist die Weiterreaktion zu C^{XIII} , für die kein Übergangszustand lokalisiert werden konnte (

Abbildung 58). Für diesen auch entropisch sensiblen Übergangszustand stellt sich vermutlich, wie aus Kap. 3.2 zu schließen ist, die Wahl des Substituenten als sehr bedeutend dar.

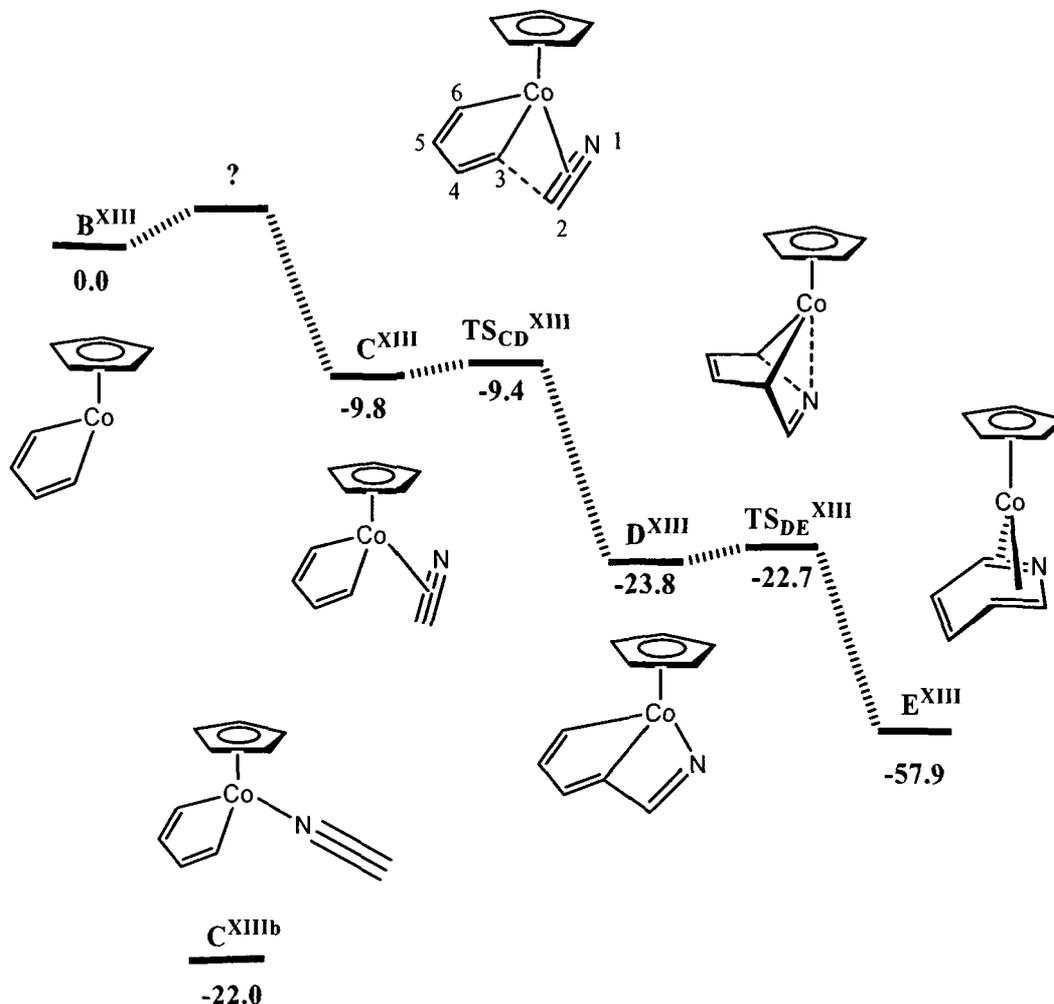


Abbildung 58:
 Reaktionsmechanismus der Bildung von Pyridin an B^{XIII}

Das Nitril-N1 bzw. C2 koordiniert in C^{XIII} mit 2,12 bzw. 2,14 Å Abstand zum Zentralatom (Abbildung 59). Die extrem schwache Verlängerung der Bindung des Co mit den α -C des Cobaltacyclus von 1,92 auf 1,94 Å firmiert die Lewis-Interpretation von B^{XIII} , dass dieses, mesomer als ein Cobaltacyclopentadienyl stabilisiert vorliegt, und als 16-Elektronen-Komplex einen weiteren η -2-Liganden koordinieren kann, ohne die Bindungsverhältnisse zu den anderen Liganden ändern zu müssen. C^{XIIIb} stellt die end-on-Koordination des Nitrils an B^{XIII} , mit einem Co – N Abstand von 1,83 Å (Abbildung 60), dar, und liegt wesentlich günstiger als C^{XIII} . Es muss daher ein stark aufseiten des end-on koordinierenden Zustandes liegendes Gleichgewicht existieren, das, da jene Konformation kein Intermediat darstellt, die Reaktion zu Pyridin beeinträchtigen könnte. Es sollte daher ein diesen energetischen Dimorphismus verringernder Substituent zur Katalyse gewählt werden.

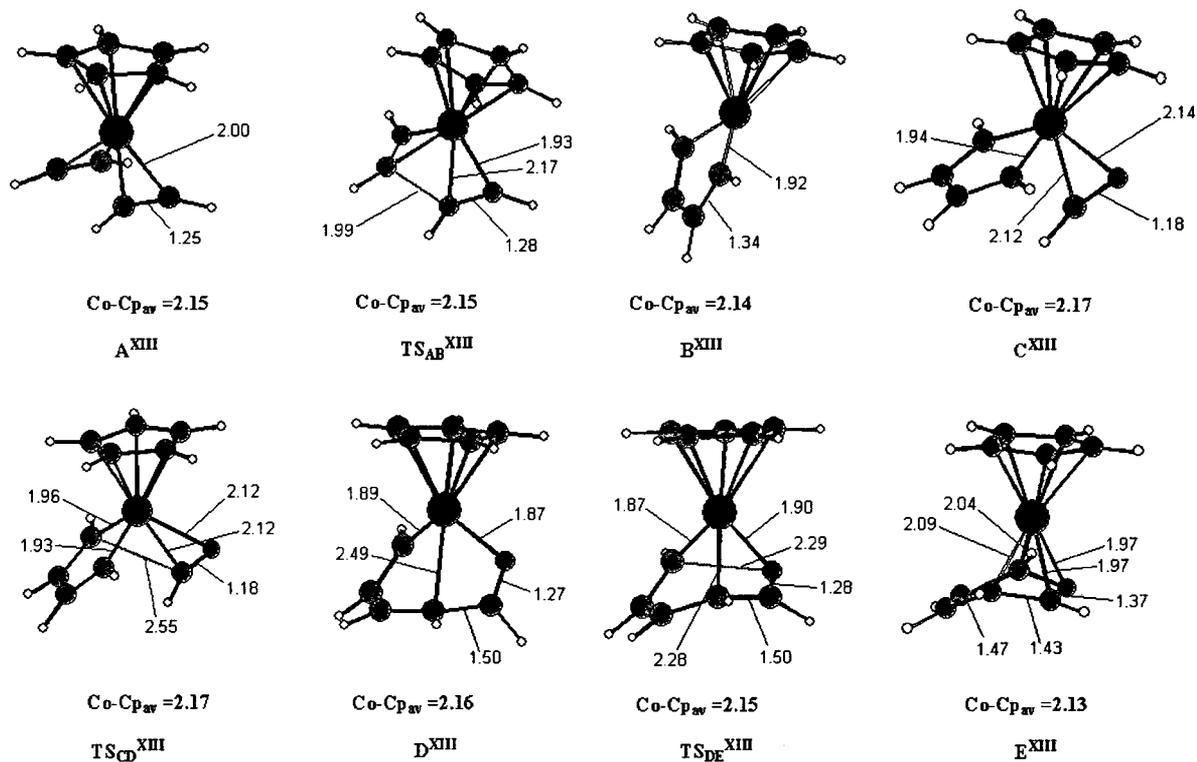


Abbildung 59
 Bindungslängen der Grund- und Übergangszustände des Reaktionswegs XIII

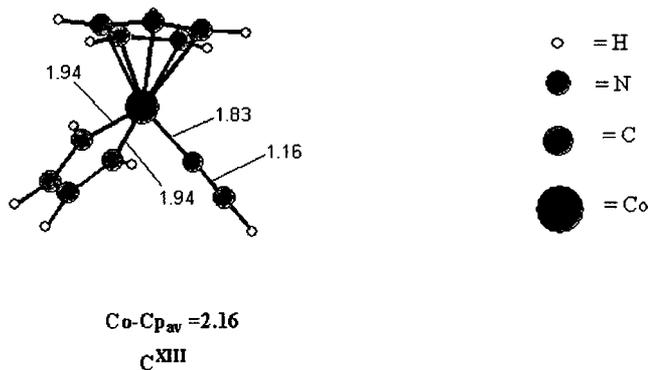


Abbildung 60:
 Bindungslängen der Grund- und Übergangszustände des Reaktionswegs XIII

Über den bezüglich **C^{XIII}** nur 0,4 kcal/mol höher liegenden **TS_{BC}^{XIII}** reagiert das Molekül unter einer [2+2] – Cycloaddition weiter zu dem Bicyclus **D^{XIII}**. Dies gibt Grund zur Annahme, dass die im Vergleich zu Rhodium geschwächten Wechselwirkungen zwischen Co und α -C3 und C6 die Delokalisierung der dort befindlichen Elektronen erleichtert, und sie dem elektrophil angreifenden Nitril-C2 zur Verfügung stellen kann. Geometrisch liegt eine

große Ähnlichkeit zwischen $\text{TS}_{\text{CD}}^{\text{XIII}}$ und dem C^{XIII} vor. Der Abstand des elektrophil angreifenden C2 des Nitril zu jenem des α -C3 des Cobaltacyclus beträgt 2,55 Å. $\text{TS}_{\text{CD}}^{\text{XIII}}$ weist somit eine bedeutend höhere Bindungslänge auf, als der vergleichbare Übergangszustand $\text{TS}_{\text{CD}}^{\text{XI}}$ für das Zentralatom Rhodium. Dies indiziert eine günstige und leicht zu etablierende Wechselwirkung zwischen den beiden kuppelnden C-Atomen C2 und C3. D^{XIII} liegt mit -23.8 kcal/mol bezüglich B^{XIII} sehr günstig, und verursacht die Irreversibilität des Reaktionsschrittes. Interessanterweise verläuft die reductive Elimination von Co(IV) auf Co(I), $\text{TS}_{\text{DE}}^{\text{XIII}}$, im Vergleich zu $\text{TS}_{\text{DE}}^{\text{I}}$ am Zentralatom Ruthenium sehr günstig, -22,7 kcal/mol, bezüglich des Reaktionsbeginns, bei einer effektiven kinetischen Barriere von +0,9 kcal/mol. Da D^{XIII} in einer anderen mesomeren Grenzstruktur vorliegt als D^{I} , findet eine Änderung um nur drei Oxidationsstufen statt. Außerdem liegt die Co-C3 Bindung in D^{XIII} geschwächt vor (2,49 Å) und erfährt eine Stabilisierung in $\text{TS}_{\text{DE}}^{\text{XIII}}$ auf 2,28 Å. Die Konversion zu E^{XIII} und die Bildung des koordinierten Pyridin verläuft stark exotherm, -57,9 kcal/mol, und irreversibel, die kinetische Barriere beträgt 35,2 kcal/mol.

3.4.2.1 Die unterschiedlichen Geometrien der Cp-Rhoda – und Cp-Cobaltacyclen B^{XI} und B^{XIII} ; elektronische Ursachen

Eines der interessantesten Ergebnisse der hier durchgeführten Berechnungen ist die unterschiedliche Geometrie der isoelektronischen Cp-Rhoda- bzw. Cp-Cobaltacyclen B^{XI} und B^{XIII} . Der Rhodiumkomplex weist einen Winkel von annähernd 180 Grad zwischen der Zentrierung des Metallacyclus, dem Rhodium-Atom und dem Zentrum des Cp-Ringes aus, (wobei die Zentrierung mittels „Add Centroid“-Tool des Programms Chem3D vorgenommen, dann der Winkel abgelesen wurde), während der Kobaltkomplex einen Winkel von 169,7° aufweist. Auch die elektronischen Strukturen differieren: Kobalt bindet zu beiden α -C einfach, Rhodium weist hingegen Doppelbindungen, und somit eine andere mesomere Grenzstruktur auf. Um eine Disposition für die vergleichende elektronische Analyse beider Komplexe zu schaffen, wurde von B^{XIII} ein planares Analog $\text{B}^{\text{XIII-pl}}$ modelliert, mit Co- α -C-Bindungsabständen von 1,77 Å, um eine Doppelbindung zwischen diesen Atomen zu simulieren, ebenso ein gewinkeltes Pendant zu B^{XI} , welches im Folgenden $\text{B}^{\text{XI-w}}$ genannt wird. Die Geometrie von $\text{B}^{\text{XI-w}}$ wurde aus nicht konvergenten Berechnungsversuchen einer gewinkelten Struktur erhalten.

Die elektronische Analyse lässt den Schluss zu, dass das d_{xy} -Orbital von Kobalt und Rhodium ausschlaggebend für die gesamte elektronische und geometrische Struktur beider Moleküle B^{XI} und B^{XIII} ist (Abbildung 61).

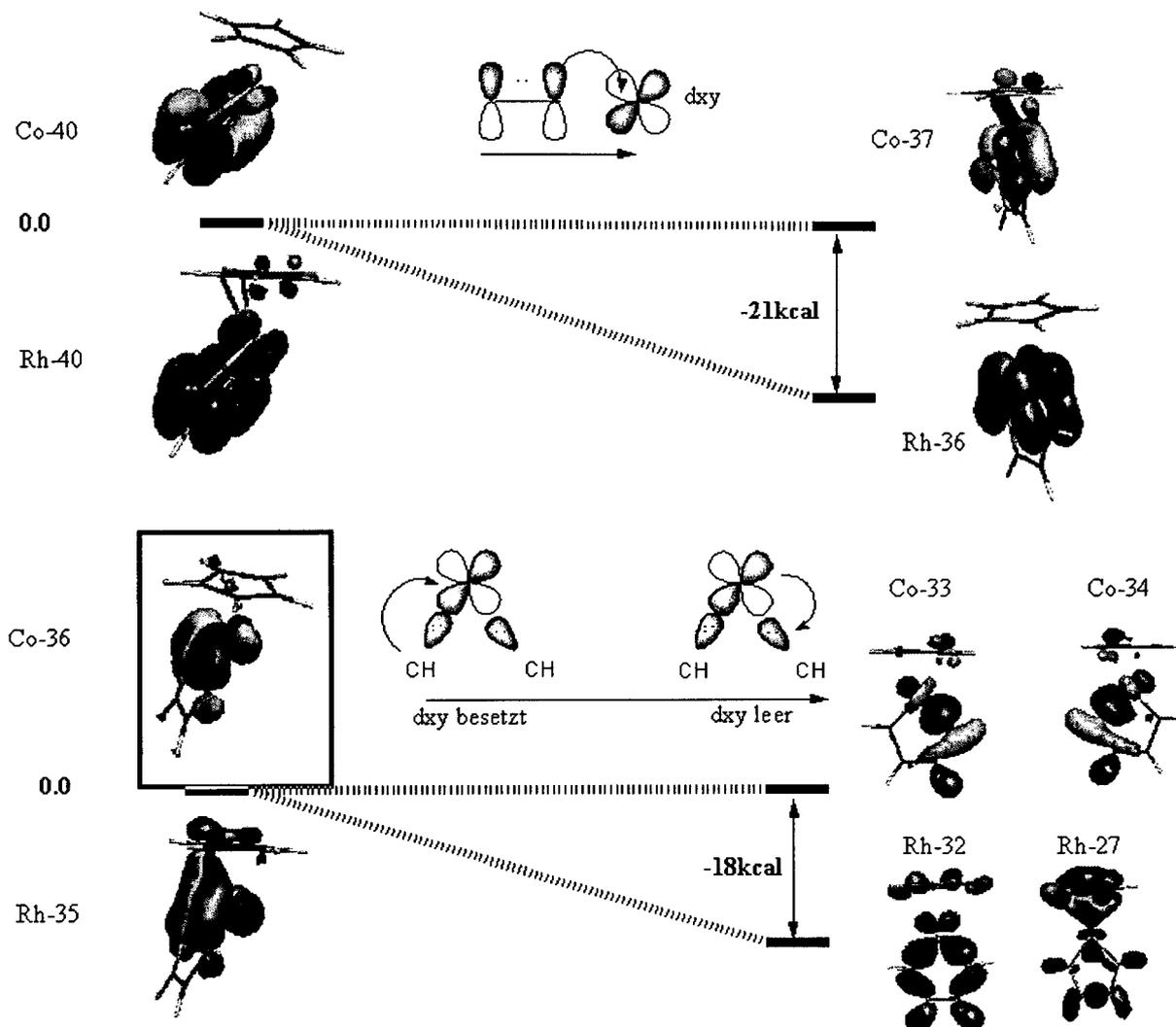


Abbildung 61:

Die Rolle des d_{xy} -Orbitals für die Geometrie der Rhodium- und Kobalt-Metallacyklen

Das Orbital Co-40 von B^{XIII} ist eine Linearkombination aus binden C-C- π -Orbitalen, die ihrerseits antibindend mit dem Co- d_{xy} wechselwirken. Das Co- d_{xy} ist mit Co- d_{xz} hybridisiert, wodurch es nicht ganz in der Ebene des Cp liegt. Das Orbital Rh-40 des imaginären B^{XI} -w sieht jenem ähnlich, jedoch ist der Anteil des Rh- d_{xy} ein deutlich größerer im gesamten Molekülorbital. Hierdurch fällt das Überlappungsintegral zwischen den C-C-Orbitalen und Rh - d_{xy} deutlich negativer aus, die antibindende Wechselwirkung wird größer und die energetische Situation ungünstig. Die verhältnismäßig größere Beteiligung des Rh- d_{xy}

rekurriert auf dessen höhere Elektronegativität, die in diesem Falle eine schlechte Bindungssituation zwischen Rhodium und α -C bedeutet. Werden Co-40 und Rh-40 relativ zueinander auf Null gesetzt, sowie, zur besseren Anschaulichkeit, die energetische Änderung des Co- d_{xy} -Orbitals von Co-40 (in \mathbf{B}^{XIII}) auf Co-37 (in $\mathbf{B}^{\text{XIII-pl}}$) ebenfalls, so ergibt sich, dass die Änderung der Struktur von $\mathbf{B}^{\text{XI-w}}$ auf \mathbf{B}^{XI} , das Rh- d_{xy} (Rh-36), relativ zum Co- d_{xy} Co-37 um 21 kcal/mol absenkt. In Rh-36 und Co-37 liegt eine nunmehr bindende Wechselwirkung zwischen d_{xy} und C- π -Elektronen vor, letztere aber nur aus den p- π -Elektronen der α - C konstituiert. In der Sichtweise des Lewis-Modells lässt sich dies als ein „Umklappen“ der p- π -Elektronen in das vormals leere Co/Rh- d_{xy} interpretieren. Dem elektronegativeren Rh- d_{xy} bringt die mesomere Umstrukturierung, da nun das Überlappungsintegral ein großes und positives ist, eine Verbesserung der energetischen und elektronischen Situation, dem Co - d_{xy} hingegen nicht, denn diesem bringt der Vorzeichenwechsel des kleinen Überlappungsintegrals weniger, und indiziert eine nur für Rhodium planare Struktur. Zur Verifizierung der dem d_{xy} - Orbital attestierten Funktion musste jedoch abgeklärt werden, ob nicht bindende Wechselwirkungen zwischen d_{xy} und den C- π -Elektronen jenen Effekt zu kompensieren imstande seien. Das ist nicht der Fall: Co-36 und Rh-35 stellen die komplementären bindenden Wechselwirkungen des realen \mathbf{B}^{XIII} und des imaginären gewinkelten $\mathbf{B}^{\text{XI-w}}$ dar. Die einsamen Carben - Elektronenpaare binden sigmatisch in das d_{xy} von Rh und Co, und auch in diesem Falle wird bei einer Winkelung auf 180 Grad die σ -Bindung zum Rhodium verhältnismäßig um 18 kcal/mol vergünstigt. Die Carben-Elektronen binden nunmehr nicht in das d_{xy} , dieses liegt für die π -Elektronen entleert vor, sondern gehen mit d_{xz} -Hybriden (Co-33 und Co-34) bzw. mit dem unhybridisierten, durch dessen hohe Elektrophilie gut ausgeprägten Rh- d_{xz} und dem Rh- d_{z^2} Bindungen ein. Durch eine Winkelung auf 180 Grad finden sowohl die σ -Elektronen des Carbens, als auch die π -Elektronen bessere Bindungspartner am Rhodium. Die starke Überlappung der C- π -Elektronen mit dem Rh - d_{xy} und die daraus resultierende Motivation des Rhodium, diese über das d_{xy} -Orbital zu binden, präsentiert sich somit als die entscheidende Triebkraft für die Ausbildung der planaren Struktur von \mathbf{B}^{XI} .

3.4.3 Reaktionsweg XIV

Mit der Berechnung des Reaktionswegs XIV sollte die Möglichkeit zur Weiterreaktion des Komplexes B^{XIV} untersucht werden. Obgleich durch die initialen Schritte die Bildung von B^{XIV} unwahrscheinlich ist, liefert das Verständnis von dessen Reaktivität Perspektive für künftige Synthesestrategien.

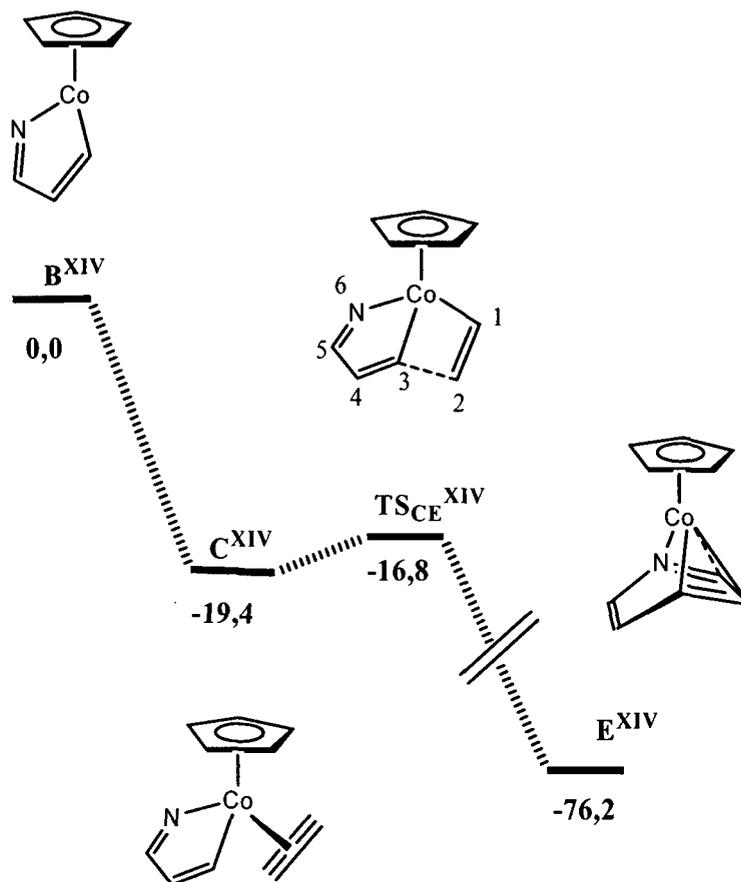


Abbildung 62:
Reaktionsmechanismus der Bildung von Pyridin über B^{XIV}

Die Fortsetzung dieses Reaktionsweges verläuft energetisch durchaus plausibel (Abbildung 62). C^{XIV} , in welchem ein weiteres Äquivalent Acetylen koordiniert, liegt 21,4 kcal/mol unter B^{XIV} , wesentlich tiefer bezüglich des korrespondierenden **B**-Grundzustandes, als C^{XIII} , während das Rh-Analogue C^{XII} mit -27,9 kcal/mol abermals günstiger liegt. Offensichtlich verläuft die Koordination des Acetylens prinzipiell stärker exotherm, als jene des Nitrils. Auch die Koordination am Ruthenium korreliert hiermit, wengleich durch die stärkere Verformung des $Cp(cy-RuC_2H_2)$ der exotherme Charakter verloren geht. Von C^{XIV} konvertiert das Molekül direkt zu E^{XIV} . TS_{CE}^{XIV} benötigt eine Energie von 2,6 kcal/mol, IRC-Berechnungen haben dessen Konnektivität von C^{XIV} und E^{XIV} verifiziert, der Abstand der kuppelnden Kohlenstoff-Atome C2 und C3 beträgt 2,01 Å, jener des N6 mit dem

reagierenden C1 2,36 Å (Abbildung 63). In E^{XIV} liegt das gebildete Pyridin η -4 koordiniert vor, die Energie liegt mit -76,2 kcal/mol weit unter allen anderen Zuständen dieses Reaktionsmechanismus.

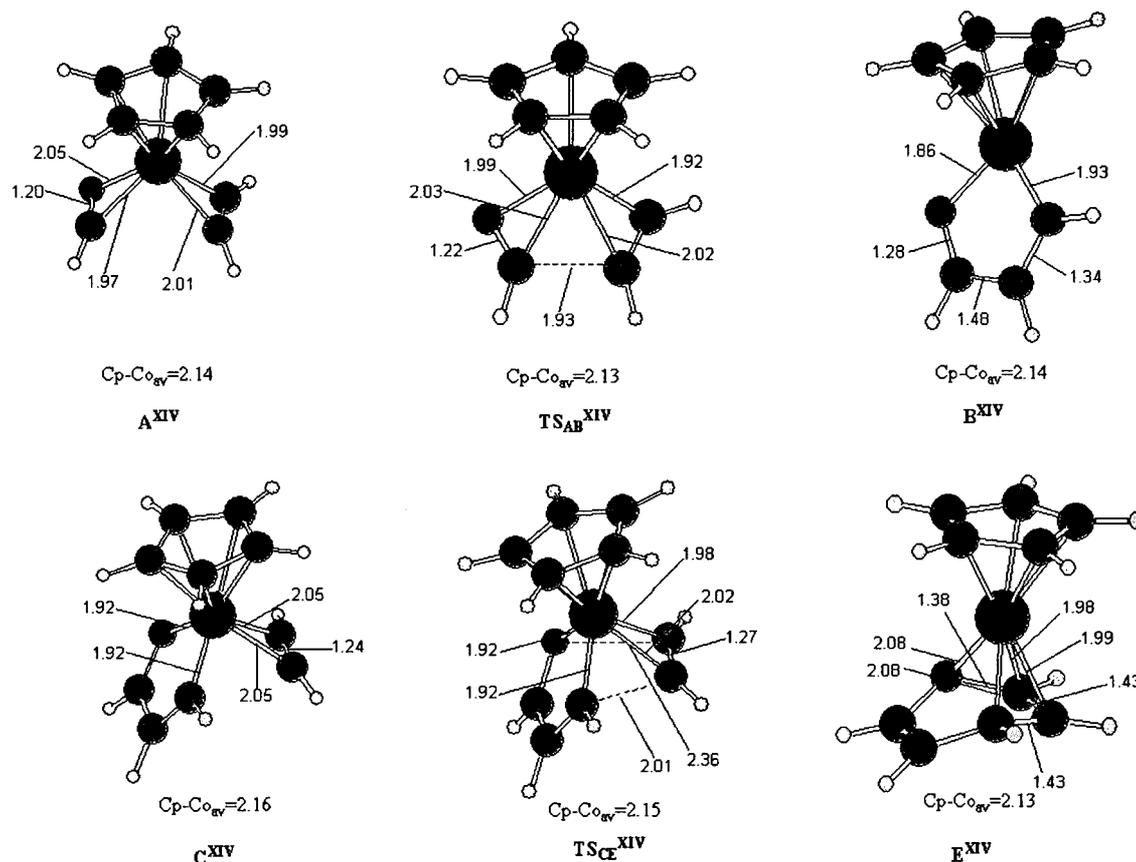


Abbildung 63:

Bindungslängen der Grund- und Übergangszustände des Reaktionswegs XIV

Die Reaktivität des N-heterocyclischen Komplexes B^{XIV} mit Acetylen führt also zu keinen kinetisch stabilen Intermediaten, die mit experimentellen Mitteln synthetisierbar wären. Durch die verhältnismäßig hohe Energie von B^{XIV} verläuft Reaktionsweg XIV ab diesem Zustand zwar günstiger, jedoch dürfte die Synthese von B^{XIV} aus diesem Grund nur sehr schwer, eventuell mit anderen Synthesestrategien, zu realisieren sein.

3.5 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

In Tabelle 1 und Tabelle 2 sind die Energien aller Grund - und Übergangszustände zusammengefasst. Der Näherung des Nitrils an die Komplexe B^x mit $x = I, II, III$, usw. kommt eine besondere Bedeutung zu, sie stellt das Kriterium für Ermöglichung der Pyridin - Synthese dar. Die entropischen Effekte sind hierbei nicht zu vernachlässigen, Rhodium und

Kobalt erlauben eine exotherme Koordination des Nitrils. Die Berechnung analoger Reaktionsmechanismen an Rh und Co mit substituierten stellt ein weiteres, viel versprechendes Betätigungsfeld dar, das weiteren Aufschluss über diese außerordentlich bedeutende Reaktion der metallorganischen Chemie geben könnte.

	A	TS _{AB}	B	TS _{BC}	C	TS _{CD}	D	TS _{DH}
I	+38.7	+51.9	0.0	+7.3	+5.5 a: +14.2 b: +0.6	+7.9	+2.4	+11.1
II	+23.3	+36.2	0.0	a: +11.0 b: +2.5	a: +1.9 b: -2.7	+3.5	-38.6	-
III	+14.2	-	0.0	-	-	-	-	-
IV	-	-	-	a: +3,4 b: -	A: -3.0 B: +3.9	+9.8	+5.1	+15.4
V	- b: +29.8	- b: +34.4	- b: 0.0	+9,2	+6.7	+6.8	-11.7	-0.7
VI	-	-	-	+8.9	+7.1	+8.6	-3.8	+9.4
VII	-	-	-	-	-	-	-29.8	-22.6
VIII	-	-	0.0	+7.7	+4.8	-	-	-
IX	-	-	0.0	+8.2	-1.7	-	-	-
X	-	-	0.0	+7.5	-	-	-	-
XI	+9.2	+23.8	0.0	-	-27.9	-21.3	-29.9	-
XII	+6.7	+22.1	0.0	-	-24.1	-	-	-
XIII	+22.3	+11.5	0.0	-	-9.8 b: -22.0	-9.4	-23.8	
XIV	+2.0	+11.3	0.0	-	-19.4	-	-	

Tabelle 1

	H	TS _{HE}	E	TS _{BD}	TS _{CH/CE}	TS _{DF}	F	TS _{FE}	TS _{DE}
I	-16.8	-9.9	c: -53.4 d: -70.2	-	-	-	-	-	+22.4
II	-	-	-	-	+3.3	-	-	-	+9.9
III	-	-	-	-	-	-	-	-	-
IV	-12.3	-4.2	-63.3	-	-	-	-	-	--
V	-24.5	-17.1	-73.1	-	-	-	-	-	-
VI	-19.0	-12.4	-80.1	-	-	-	-	-	-
VII	-36.4	-34.9	-94.0	+10.4	-	-	-	-	-
VIII	-	-	-	-	-	-	-	-	-
IX	-	-	-	+24.6	-	-	-	-	-
X	-	-	-	+7.5	-	-	-	-	-
XI	-	-	-61.7			-24.6	-30.4	-23.5	-
XII	-	-	-68.1	-	-14.1	-	-	-	-
XIII	-	-	-57.9	-	-	-	-	-	-22.7
XIV	-	-	-76.2	-	-16.8	-	-	-	-

Tabelle 2

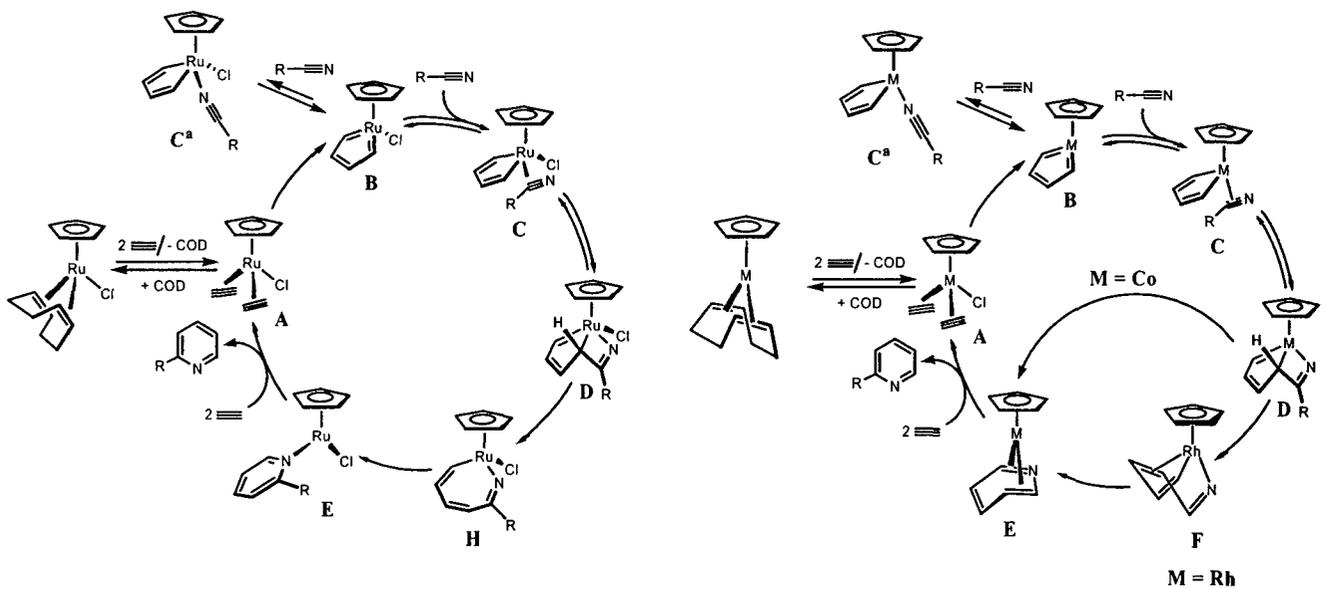


Abbildung 64:
 Die postulierten Katalysezyklen für Ruthenium, Rhodium und Kobalt

Die postulierten Katalysezyklen sind in Abbildung 64 dargestellt. Nach Austausch von COD durch Alkine oxidieren alle Metallkomplexe A additiv zu Metallacyclus B. Durch Koordination von eines Nitrils ergibt sich Komplex C, in dem eine C-C-Kupplung zum Bicyclus D stattfindet. Die Kobaltkomplexe legen direkt zu den Pyridin koordinierenden Komplexen E um, während die Rhodium- und Rutheniumkomplexe den intermediären Zustand F bzw. H durchlaufen. Der Metallacyclus F koordiniert über die C-C- π -Bindung. Mit dem Austausch von Pyridin durch zwei Äquivalente Acetylen ist der katalytische Cyclus abgeschlossen.

4. SYNTHESE VON CYCLOBUTADIEN AN ÜBERGANGSMETALLKOMPLEXEN

Übergangsmetallkomplexe, darunter solche des Typs CpRuL_2Cl , CpCoL_2 , CpRhL_2 , wobei leicht dissoziierbare Liganden wie COD oder Acetonitril als L_2 fungieren können, sind mit zwei Äquivalenten adäquat substituierten Acetylen auch zur Synthese von Cyclobutadien⁵⁵ und Cyclobutadienderivaten in der Lage (Abbildung 65). Die Substituenten R_2 haben hierbei sterisch hindernd zu wirken, um die Koordination eines dritten Äquivalentes Acetylen oder Nitril zu inhibieren. Inwieweit auch elektronische Faktoren eine Rolle spielen, konnte experimentell nicht ermittelt werden. Die Bildung der Cyclobutadien-Komplexe **K** verläuft, über beide experimentell vorgeschlagenen Reaktionswege, jenen einer konzertierten [2+2]-Cycloaddition direkt von **A**⁵⁶ ausgehend, wie auch über jenen einer reduktiven Elimination über **B**⁵⁷, symmetrieverboten, aufgrund der energetischen Kreuzung von symmetriegleichem HOMO und LUMO. Dies impliziert hohe kinetische Barrieren und einen ungünstigen Reaktionsverlauf, der die Koordination eines dritten Äquivalentes begünstigen und zu Benzol weiter reagieren würde, wie es bei den meisten sterisch anspruchslosen Substituenten der Fall ist.⁵⁸

⁵⁵ Efraty, A.; *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 692.

⁵⁶ (a) Saito, S.; Yamamoto, Y.; *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 2901, (b) Schore, N. E.; *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 1081, (c) Grotjahn, D. B.; "Transition metal alkyne complexes: transition metal-catalyzed cyclotrimerization", in Abel, E. W.; Stone, F. G. A.; Wilkinson, G.; Hegedus L. S.; *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Vol. 12, Pergamon, Oxford, **1995**, pp. 741-770.

⁵⁷ Hardesty, J. H.; Koerner, J.B.; Albright, T. A.; Lee, G. Y.; *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 6055.

⁵⁸ Mango, F. D.; Schachtschneider, J. H.; *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 1030.

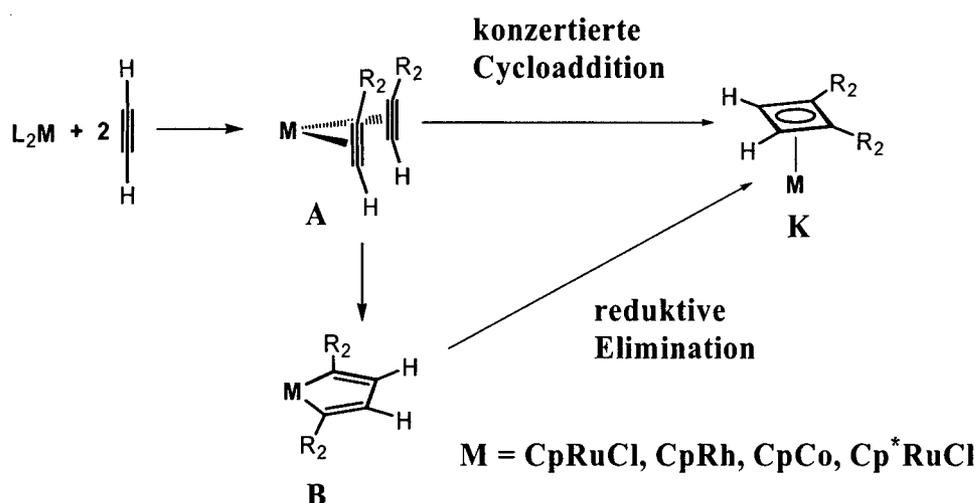


Abbildung 65:

Bildung von η^4 -Cyclobutadienylkomplexen; als Reaktionsmechanismen sind sowohl die konzertierte Cycloaddition, als auch die reduktive Elimination zu diskutieren

Gelingt es jedoch, die Synthese von Benzol zu unterbinden, dominiert, bei höherem thermischem Aufwand, die Synthese von Cyclobutadien. Die Annahme, Cyclobutadien-Komplexe der Art **K** fungierten als Intermediate der Bildung von Benzol,⁵⁹ konnten sowohl durch experimentelle Befunde,⁶⁰ wie auch durch die vorliegenden Berechnungen widerlegt werden. Weitere Studien lassen jedoch den Schluss zu, dass Cyclobutadien-Komplexe reaktiver sind, als bisher angenommen,⁶¹ und als reversible Zustände fungieren, ohne derethalben als Intermediate eine Rolle zu spielen. An $[\text{RuCp}(\eta^4\text{-Ph}_4\text{C}_4)(\text{CO})]^+$ zum Beispiel konnte ein weiteres Äquivalent $\text{PhC}\equiv\text{CPh}$ zum entsprechenden Benzolderivat abreagiert werden⁶².

⁵⁹ (a) Meriwether, L. S.; Leto, M. F.; Colthup, E. C.; Kennerly, G. W.; *J. Org. Chem.* **1962**, *27*, 3930, (b) Reikhsfel'd, V. O.; Makovetskii, K. L.; *Russ. Chem. Rev.* **1966**, *35*, 510, (c) Collman, J. P.; Kang, J. W.; Little, W. F.; Sullivan, M. F.; *Inorg. Chem.* **1968**, *7*, 1298, (d) Yur'eva, L. P.; *Russ. Chem. Rev.* **1974**, *43*, 95

⁶⁰ Whitesides, G. M.; Ehmman, W. J.; *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 3800.

⁶¹ (a) Gleiter, R.; Kratz, D.; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 276, (b) Gleiter, R.; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 27.

⁶² (a) Crocker, M.; Green, M.; Orpen, A. G.; Thomas, D. M.; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 1141, (b) Crocker, M.; Green, M.; Orpen, A. G.; Neumann, H.P.; Schaverien, C. J.; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 1351, (c) Crocker, M.; Froom, S. F. T.; Green, M.; Nagle, K. R.; Orpen, A.G.; Thomas, D.M.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1987**, 2803, (d) Crocker, M.; Green, M.; Nagle, K. R.; Orpen, A. G.; Neumann, H. P.; Morton, C. E.; Schaverien, C. J.; *Organometallics* **1990**, *9*, 1422.

Beispiele für die Bildung von Cyclobutadien sind die Reaktionen von CpCoL₂ mit SiMe₃C≡CSiMe₃, SiEt₃C≡CSiEt₃⁶³ oder mit Propargylalkoholen, welche eine terminale C-C Dreifachbindung inkludieren, die Reaktion von [CpRuPMe₃]⁺ mit PhCCPh, sowie von Cp^{*}RuCl mit HC≡CSiMe₃.^{64,65}

Neben einem von Vollhardt vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus von **B** über zwei Intermediate zu **K** verlaufend,⁶³ wurde ein alternativer Mechanismus vorgeschlagen und modelliert berechnet. Dieser geht von einer direkten Konversion des Cp-Ruthena-Cyclopentatrienyls, **B**¹ oder den daraus abgeleiteten substituierten Analoga^{66,67} aus, und formt über nur einen Übergangszustand das Endprodukt **K**¹, bzw. dessen substituierte Analoga. Intermediate und Übergangszustände haben, um die Reaktion zu vergünstigen, die Symmetrie des Moleküls zu erniedrigen, und somit eine stärkere Korrelation von HOMO und LUMO (und hierdurch eine Senkung des HOMO) zu ermöglichen. Neben der sterischen Behinderung wurde auch die elektronische Beeinflussung durch die Substituenten R₂ untersucht.

Des Weiteren wurde ein direkter, von **A**¹ nach **K**¹ führender Übergangszustand zu lokalisieren versucht, jedoch ohne Erfolg. Trotz zahlreicher Optimierungsversuche, regredierte jede für den Anfangspunkt einer Berechnung intuitiv ausgewählte Startgeometrie während der Optimierung immer zu einer dem Komplex **A**¹ ähnlichen, jedoch eine virtuelle, chemisch irrelevante Schwingung, wie beispielsweise der Rotation des Cp-Rings, aufweisenden Struktur, aus der gefolgert werden musste, dass kein Übergangszustand zwischen **A**¹ und **K**¹ existiert. Der Mechanismus einer konzertierten Cycloaddition konnte somit ausgeschlossen werden.

Die Bildung von Cyclobutadien und Cyclobutadienderivaten wurde untersucht für M = CpCo und R₂ = H; M = CpRh, R₂ = H; M = CpRuCl, R₂ = H; M = CpRh, R₂ = SiH₃; für diese vier Fälle wurde sowohl der von Vollhardt als auch der von Kirchner et. al. vorgeschlagene, alternative Reaktionsweg berechnet. Für die realen Systeme M = Cp^{*}RuCl, R₂ = C(CH₃)₂OH;

⁶³ (a) Fritch, J. R.; Vollhardt, K. P. C.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1979**, *18*, 409, (b) Ville, G.; Vollhardt, K. P. C.; *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 5267, (c) Ville, G.; Vollhardt, K. P. C.; Winter, M. J.; *Organometallics* **1984**, *3*, 1177

⁶⁴ Campion, B. K.; Heyn, R. H.; T. Don Tilley, *Organometallics*, **1990**, *9*, 1106

⁶⁵ C. Gemel, A. LaPensée, K. Mauthner, K. Mereiter, R. Schmid, K. Kirchner, *Monatsh. Chem.* **1997**, *128*, 1189.

⁶⁶ (a) Rüba, E.; Mereiter, K.; Schmid, R.; Sapunov, V.N.; Kirchner, K.; Schottenberger, H.; Calhorda, M. J.; Veiros, L. F.; *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 3948, (b) E. Becker, K. Mereiter, M. Puchberger, R. Schmid, K. Kirchner, *Organometallics* **2003**, *22*, 2124.

und für $M = \text{Cp}^*\text{RuCl}$, $R_2 = \text{SiMe}_3$ wurde nur der alternative Mechanismus untersucht, der sich als günstiger erwiesen hatte.

Alle Reaktionsabläufe mit $R_2 = \text{H}$ wurden mit DFT/B3LYP simuliert, als Basissätze dienten 6-31G** für H, C, Si und O, sowie sdd für die Übergangsmetalle. In den real substituierten Molekülen wurden, zur Einschränkung des numerischen Aufwandes, die Substituenten und die CH_3 des Cp^* mit STO-3G berechnet. Als Optimierungsverfahren zur Lokalisierung von Grund- und Übergangszuständen wurden die in Kapitel 3 beschriebenen angewendet.

4.1 CYCLOBUTADIEN – SYNTHESE AN RUTHENIUM

Die Synthese von Cyclobutadien am CpRuCl - oder am Cp^*RuCl -Fragment zeichnet sich durch die Involvierung des Cl^- -Liganden aus, dessen Einfluss in Kap. 4.1.1.3 beschrieben ist. Der through-space-coupling Effekt zwischen Chlorid und Cp spielt eine entscheidende Rolle.⁶⁸ Der through-space-coupling Effekt beschreibt den Umstand, dass nicht nur die Wechselwirkungen zwischen Ligand und Zentralatom, sondern auch die Wechselwirkungen zwischen den Liganden Einfluss auf die Reaktivität besitzen. Auf das Zentralatom Ruthenium wirkt Cl als ein negativ σ -induktiver Elektronenakzeptor und π -Elektronendonator.

4.1.1 Synthese von unsubstituiertem Cyclobutadien an CpRuCl

4.1.1.1 Der von Vollhardt et. al. vorgeschlagene Reaktionsmechanismus

Abbildung 66 illustriert den von Vollhardt et. al. vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus zur Synthese von Cyclobutadien unter Bildung von $\text{RuCp}(\eta^4\text{-Ph}_4\text{C}_4)\text{Cl}$. Der Mechanismus wurde für die Synthese von Cyclobutadien an CpCoL_2 vorgeschlagen⁶³, ist jedoch auch für andere Übergangsmetalle zu diskutieren.

⁶⁷ Becker, E.; Mereiter, K.; Puchberger, M.; Schmid, R.; Kirchner, K.; Doppiu, A.; Salzer, A.; *Organometallics* **2003**, *22*, 3164

⁶⁸ Sapunov, V. N.; Kirchner, K.; Schmid, R.; *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *214*, 143.

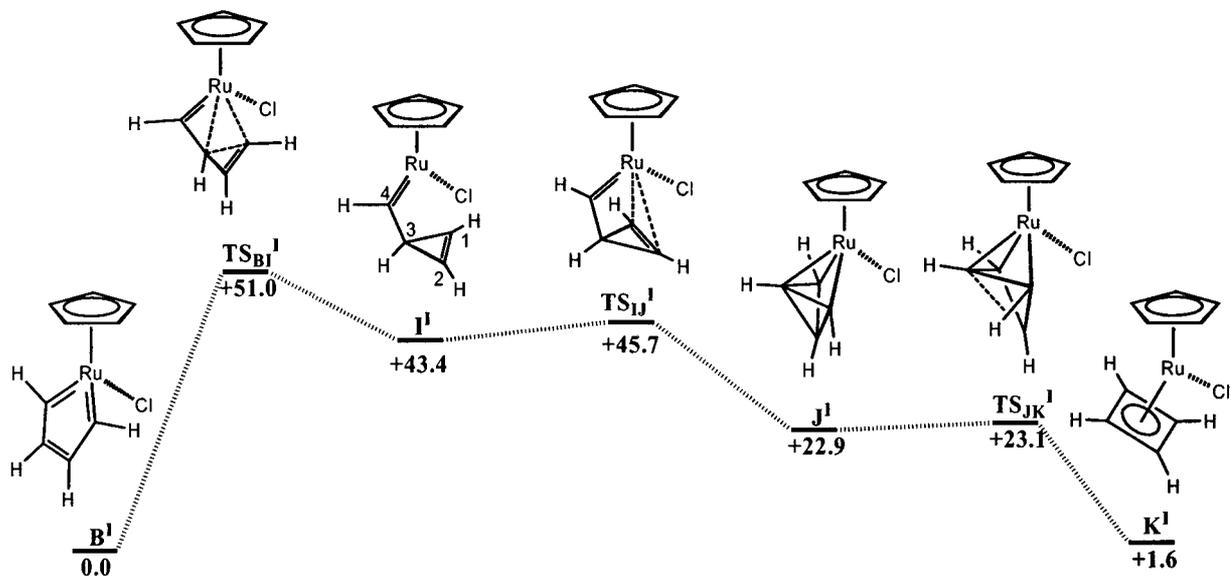


Abbildung 66:

Der von Vollhardt et. al. vorgeschlagene Reaktionsmechanismus der Bildung von Cyclobutadien über B^I

Obzwar die postulierten Grund- und Übergangszustände auf der Potential Energy Surface optimiert werden konnten, sprechen die hohen energetischen Barrieren gegen diesen über zwei Intermediate verlaufenden Mechanismus. Insbesondere der zwischen B und I liegende Übergangszustand TS_{BI}^I weist eine äußerst ungünstige Energiedifferenz von +51.0 kcal/mol auf, welche diesen Reaktionsweg verunmöglicht scheinen lässt. TS_{BI}^I inkludiert die durch Elongation auf 2,51 Å initiierte Brechung der Doppelbindung zwischen Ruthenium und C1, sowie die Konversion zum Cyclopropenylcarben-Komplex I^I (Die Nummerierung der Atome in I^I bezieht sich auch auf alle anderen Zustände dieses Reaktionspfades).

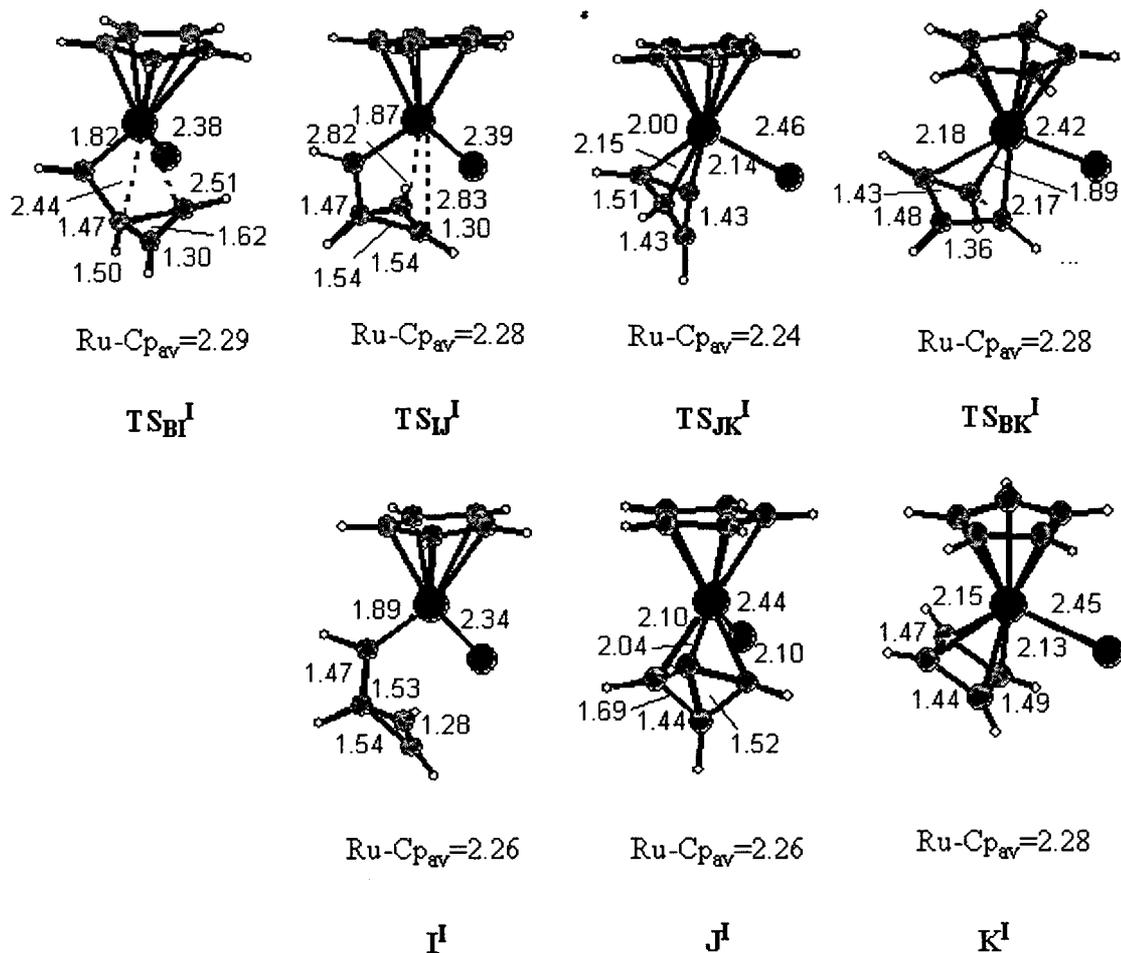


Abbildung 67:

Bindungslängen für die Grund- und Übergangszustände der Bildung von Cyclobutadien an CpRuCl

Dass nicht nur der große elektronische Ladungstransfer – Ru(VI) wird auf Ru(IV) reduziert – für die hohe Energie von **TS_{BI}^I**, sondern die aufgrund der hohen Ringspannung im Cyclopropen prinzipiell ungünstige Geometrie von **I^I** verantwortlich zeichnet, belegt dessen hohe Energie von +43,4 kcal/mol: Die C2-C3-Cyclopropenyl-Doppelbindung befindet sich, bei einem Abstand von 2,82 Å (Ru-C3) bzw. von 2,83 Å, in so großer Entfernung, dass nicht mehr von einer Koordination am Zentralatom Ru (alle Bindungslängen in Abbildung 67) gesprochen werden kann. Eine **I^I** ähnliche Struktur konnte für Rhodium charakterisiert werden,⁶⁹ in der der gleiche Carben-Ligand an Rh(CO)(PMe₃)₂ auch über die Cyclopropenyl-Doppelbindung koordinierte. Ab **I^I** würde die Reaktion günstig verlaufen, **TS_{IJ}^I** benötigt +2,3 kcal/mol zur thermischen Anregung und fällt in den um 20,5 tiefer als **I^I** liegenden, annähernd

⁶⁹ Wu, H.-P.; Weakley, T. J. R.; Haley, M. M.; *Organometallics* **2002**, *21*, 4320.

spiegelsymmetrischen, \mathbf{J}^1 , in welchem die vier zur Bildung des Cyclobutadien prädestinierten C nur sigmatisch zueinander bzw. zum Zentralatom gebunden sind. In dem nur 0,4 kcal/mol darüber liegenden $\mathbf{TS}_{\mathbf{JK}}$ wird eine der σ -Bindungen des zum Zentralatom am weitest entfernten C3 gebrochen, und koordiniertes Cyclobutadien \mathbf{K}^1 gebildet. Die verlorene Bindung zwischen C3 und C2 wird durch die Bildung Doppelbindungen überkompensiert (-21,1 kcal/mol bezüglich \mathbf{J}^1).

4.1.1.2 Eine reaktionsmechanistische Alternative

Der hier vorgeschlagene alternative Reaktionsmechanismus hingegen verläuft über einen Übergangszustand $\mathbf{TS}_{\mathbf{BK}}^1$, und unterläuft die Bildung weiterer Intermediate.

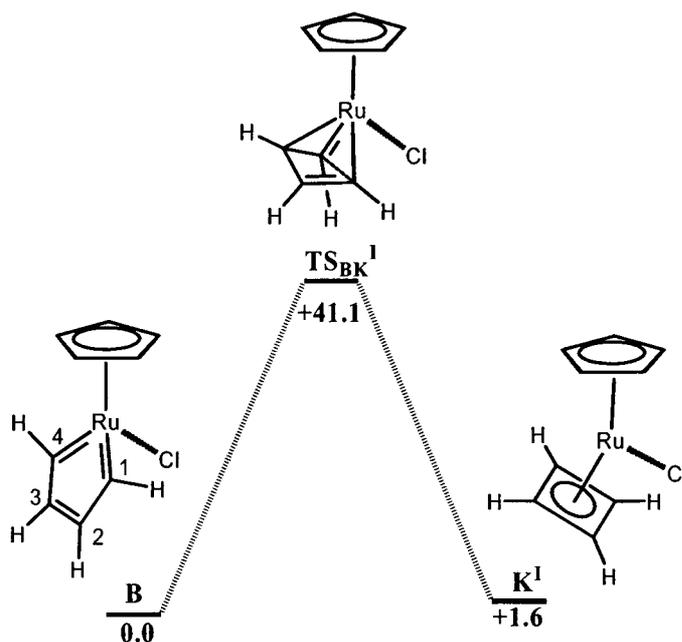


Abbildung 68:

Der alternative Reaktionsmechanismus zur Bildung von Cyclobutadien

Wie in

Abbildung 68 zu sehen, liegt jene Barriere um 9,9 kcal/mol tiefer als $\mathbf{TS}_{\mathbf{BI}}^1$, nämlich +41,1 kcal/mol. $\mathbf{TS}_{\mathbf{BK}}^1$ stellt eine moderate Verformung von \mathbf{B}^1 dar, die dennoch die hohe Symmetrie von \mathbf{B}^1 massiv stört, und somit, da die annähernde Orthogonalität der Orbitale aufgehoben, und weiters eine energetische Kreuzung dieser Orbitale verunmöglicht ist, die Voraussetzungen für eine gute HOMO-LUMO-Korrelation gegeben sind, folglich die

Möglichkeit von LUMO und HOMO, Linearkombinationen einzugehen, und die Energie des HOMO zu senken.

Die in \mathbf{B}^1 gleichen Bindungsabstände zwischen Ru und C1 bzw. Ru und C4 erfahren in TS_{BK}^1 eine asymmetrische Bindungsverlängerung: Während die Ru-C1-Bindung eine Dilatation von 2,17 Å erleidet (Abbildung 67), behält die Bindung zwischen Ru und C4 ihren Doppelbindungscharakter mit 1,89 Å bei.

TS_{BK}^1 erklärt zum einen die Bevorzugung der konkurrierenden Synthese von Benzol, da dessen Energie höher liegt, als die kinetisch determinierenden Übergangszustände der Konkurrenzreaktion, und stellt zum anderen eine präferable Alternative zum von Vollhardt et. al. vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus dar. Dennoch scheint eine Barriere von 41,1 kcal/mol für eine thermische Ermöglichung dieser Reaktion zu hoch. Im Folgenden wurde darum der Einfluss von Substituenten untersucht. Studien, die in Zusammenarbeit mit Prof. Maria Calhorda (ITQB Lissabon) durchgeführt wurden, belegten eine kinetische Begünstigung der Bildung von 1,2-disubstituierten Cyclobutadienen an CpRuCl .⁷³ In der vorgelegten Arbeit wurden schließlich reale Systeme berechnet, indem Cp^*RuCl und $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ bzw. $\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$ als Substituenten R_2 am Cyclobutadien eingesetzt wurden.

4.1.1.3 Bindungsverhältnisse in TS_{BK}^1

Wie in Abbildung 69 ersichtlich, koppeln zwei Bindungen (Orbital 47) in TS_{BK}^1 : das π -Elektronenpaar, welches im Übergangszustand zum Zentralatom klappt, und zwischen C3 und Ru bindet, mit der antibindenden Wechselwirkung des d_{z^2} -förmigen Metall-d-Orbitals mit den Cl-p-Orbitalen. Dieser Effekt bewirkt eine Abstoßung des Cl vom Ru (im Vergleich zum Metallacyclus A), um den antibindenden Effekt zu verringern. Aus der Lewis-Sichtweise wird das π -Elektronenpaar in das leere Metall d-Orbital geklappt, welches die Cl-p-Ionpairs abstößt. Im LCAO-Modell ergeben sich entsprechend neue Linearkombinationen für den Übergangszustand aus den MOs des Grundzustandes \mathbf{B}^1 . Mittels Fragmentorbitalanalyse in der Extended-Hückel-Theorie können die an dem Hybridorbital des TS_{BK}^1 zugrunde liegenden linearkombinierenden Basis-MOs von \mathbf{B}^1 eruiert werden, wobei für das Lewis - Modell insbesondere die antibindenden MOs von Interesse sind.

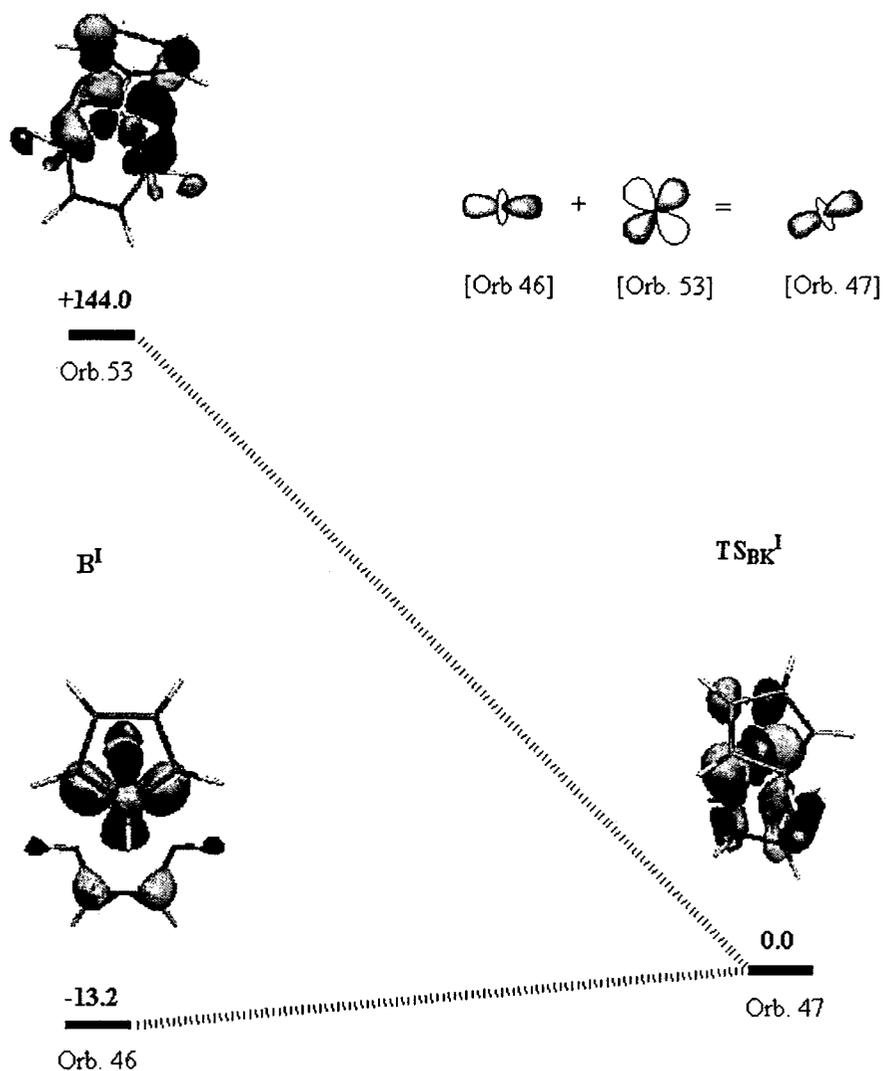


Abbildung 69:

Hybridisierung in TS_{BK}^I ; das besetzte Orbital 46 und das leere Orbital 53 von B^I ergeben das besetzte Orbital 47 in TS_{BK}^I

Abbildung 70 zeigt das dem Orbital 47 in TS_{BK}^I äquivalente mit der Extended-Hückel-Theorie berechnete Orbital 30, sowie die wichtigsten Fragmentorbitale des $CpRuCl^{2+}$ -Fragments. Das Molekülorbital (MO=30, Bild links unten) setzt sich zu 54% aus FMO 21, dem d_{22} -förmigen Fragmentorbital, zusammen. Dieses ist wiederum dem DFT-MO 46 in Abbildung 69 von B^I sehr ähnlich, da dieses offensichtlich ebenfalls zum Großteil aus jenem Fragmentorbital 21 linearkombiniert ist. Die Cl-p wechselwirken nur schwach mit dem Metallfragment.

Subsumierend lässt sich von einer Verformung des Orbitals 46 von B^1 zu Orbital 47 von TS_{BK}^1 sprechen. Eine elektronische Verformung bedingt aber eine neue Hybridisierung, also die lineare Kombination mit anderen Orbitalen. Diese wird im Folgenden diskutiert. Neben FMO 21 spielen für die Bildung des MO 30 des TS_{BK}^1 (entspricht Orbital 47) noch andere FMOs eine Rolle, vor allem FMO 18 und FMO 20, welche im TS_{BK}^1 zusätzlich an der Bindung beteiligt sind. FMO 18 entspricht einem d_{yz} -Fragmentorbital, FMO 20 einem $d_{x^2-y^2}$ -Fragmentorbital, wobei FMO 18 leer und FMO 20 besetzt ist.

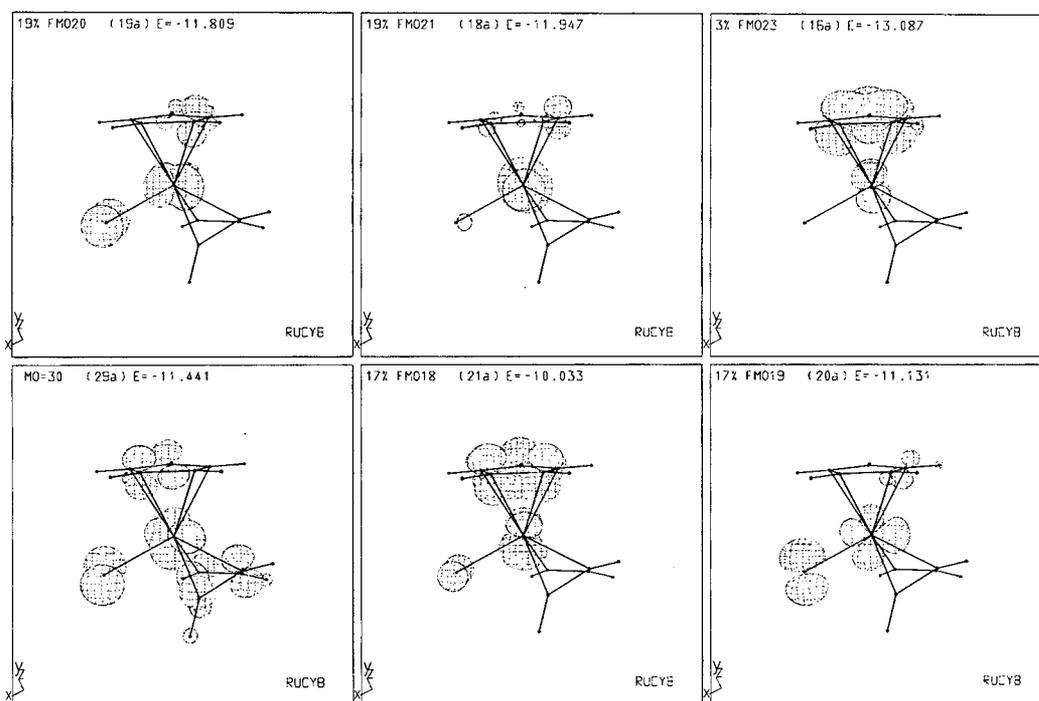


Abbildung 70:

Fragmentorbitalanalyse des MO 30 (Bild links unten) in TS_{BK}^1 ; die Wechselwirkung der C_4H_4 -Gruppe mit dem Komplexfragment $CpRuCl$ wurde untersucht

Gesucht wurde nun ein antibindendes, unbesetztes MO im Grundzustand B^1 , welches ebenfalls Anteile des FMO 18, also eines d_{yz} -Orbitals und des FMO 20, also eines $d_{x^2-y^2}$ -Orbitals beinhaltet, und wurde durch Fragmentorbitalanalyse in MO 25 des Grundzustandes B^1 gefunden (Abbildung 71).

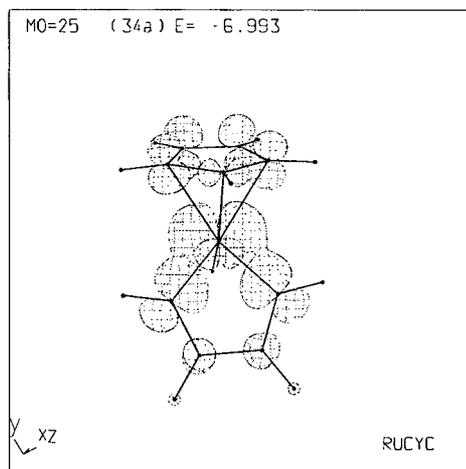


Abbildung 71:
Extended Hückel-Molekülorbital 25 in B^I;

MO 25 enthält 20% von FMO 18 und 16% von FMO 20. In der B3LYP-DFT-Berechnung entspricht dieses dem Orbital 53 von A. In einem vereinfachten LCAO-Ansatz lässt sich das Ergebnis wie folgt interpretieren: Das π -Elektronenpaar bindet vom Orbital 46, in welchem es sich ursprünglich befindet, in das Orbital 53 (die DFT-Orbitale von **B^I** in Abbildung 69) und bewirkt dadurch eine Abstoßung am Cl-p-Elektronenpaar, wodurch, diese kompensierend, der Cl-Ligand eine vergrößerten Abstand einnimmt.

4.1.2 Synthese von Propargylalkohol-substituierten Cyclobutadien an Cp^{*}RuCl - Fragmenten

Reaktionsweg XV (

Abbildung 72) beschreibt die Bildung von 1,2-Propargylalkohol-substituierten Cyclobutadien an einem Cp^{*}RuCl-Fragment. Diese Reaktion ist real und wurde von Dixneuf et. al. experimentell verifiziert⁷⁰. Um den numerischen Aufwand zu verringern, wurden die Substituenten R₂ sowie die CH₃-Gruppen am Cp^{*} mit STO-3G berechnet, die restlichen kleinen Atome H, C, O mit 6-31G** und Ru mit sdd Basisatz und Pseudopotential. Die Strukturen wurden voll optimiert.

⁷⁰ Le Paih, J.; Derien, S.; Demerseman, B.; Bruneau, C.; Dixneuf, P. H.; Toupet, L.; Dazinger, G.; Kirchner, K.; *Eur. J. Chem.*, **2005**, *11* (4), 1312.

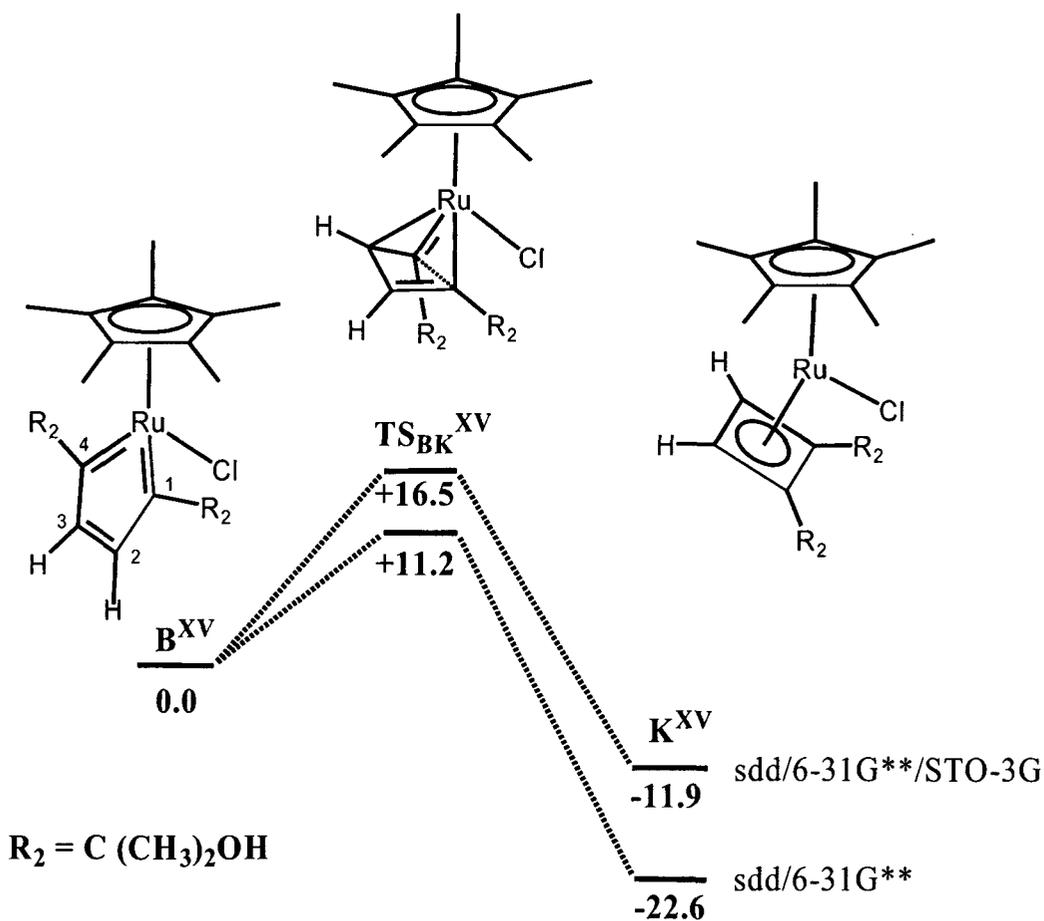


Abbildung 72:

*Reaktionsmechanismus der Bildung von 1,2-propargylalkoholsubstituiertem Cyclobutadien; berechnet an einem realen System. Die beiden Energieprofile geben den mit unterschiedlichen Basissätzen (sdd/6-31G**/STO-3G; bzw. sdd/6-31G**) berechneten Mechanismus wieder*

Die Qualität der mathematischen Modellierung wurde überprüft, indem die so erhaltenen Geometrien als Einzelpunkte (ohne Optimierung) mit dem stärkeren Basissatz 6-31G** für alle kleinen Atome abermals berechnet, und die Energien verglichen wurden. Generell lässt sich eine massive Vergünstigung von TS_{BK}^{XV} gegenüber TS_{BK}^I konstatieren, 16,5 kcal/mol im Vergleich zu 40,1 kcal/mol für den unsubstituierten Fall, liegt der Übergangszustand über B^{XV} . Zwischen den mit sdd/6-31G**/STO-3G und sdd/6-31G** berechneten Energien von TS_{BK}^{XV} liegt ein Unterschied von 5,3 kcal/mol, welcher nicht zu vernachlässigen ist. Eine schwache O-H Wasserstoffbrückenbindung von 3,2 Å wird durch sdd/6-31G**/STO-3G nicht adäquat berücksichtigt. In K^{XV} wird jene Wechselwirkung vollends ausgebildet (1,6 Å), und resultiert in einem abermals größeren numerischen Fehler von 10,3 kcal/mol. In jedem Fall aber lässt sich eine vergünstigende Wirkung, sowohl für TS_{BK}^{XV} , als auch für K^{XV} des elektronenreichen Substituenten feststellen. An dieser Wirkung dürften die Methylgruppen

am Cp* maßgeblichen Anteil haben, da die Umlagerung zu K^{XV} deutlich günstiger verläuft, als analoge Reaktionen am CpRuCl-Fragment.⁷³ Die kinetische Barriere bleibt zwar höher als die geschwindigkeitsbestimmenden Schritte der Synthese von Benzol, doch erscheint, bei sterischer Inhibierung, die Synthese von Cyclobutadienyl ermöglicht. Dies korreliert sehr gut mit dem experimentellen Befund, zumal K^{XV} isoliert werden konnte.⁷⁰

Der C1-C2-Abstand beträgt 1,43 Å, jener zwischen C1 und C4 1,51 Å. Offensichtlich sind im realen System die Cyclobutadien-Elektronen stärker delokalisiert, als im idealisiert modellierten. In jenem beträgt der C1-C4-Abstand 1,43 Å, und der C1-C2-Abstand 1,49 Å. Dies dürfte jedoch nicht den für die energetische Begünstigung entscheidenden Grund darstellen (siehe Kap. 4.1.2.1). Die Geometrie stimmt ausgezeichnet mit den experimentellen Befunden überein.⁷⁰

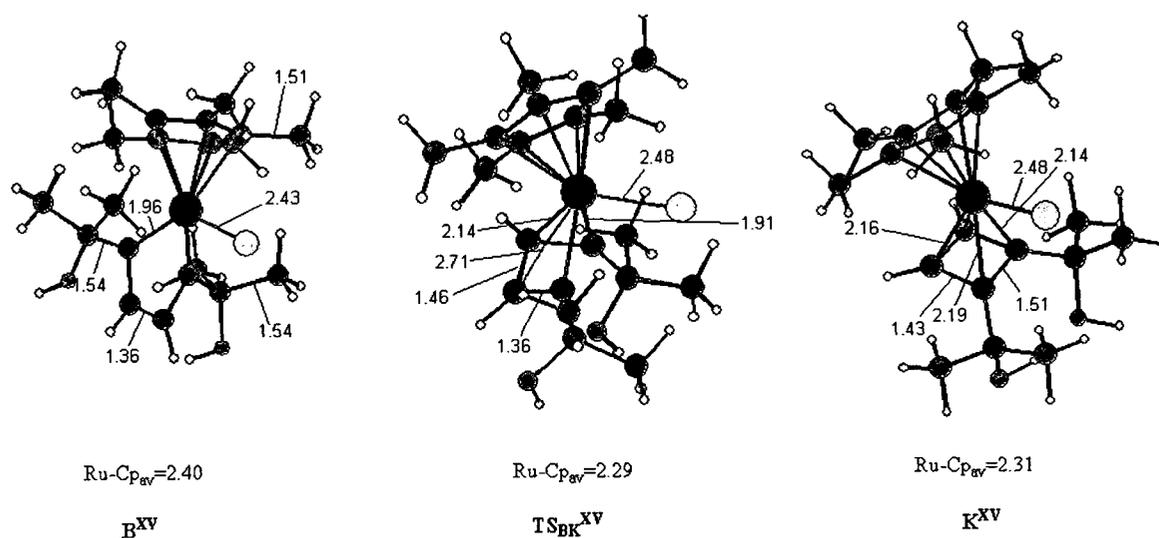


Abbildung 73:
*Bindungslängen für die Grund- und Übergangszustände der Bildung von Propargylalkohol-substituiertem Cyclobutadien an Cp*RuCl*

4.1.2.1 Warum ist TS_{BK}^{XV} günstiger als TS_{BK}^I ?

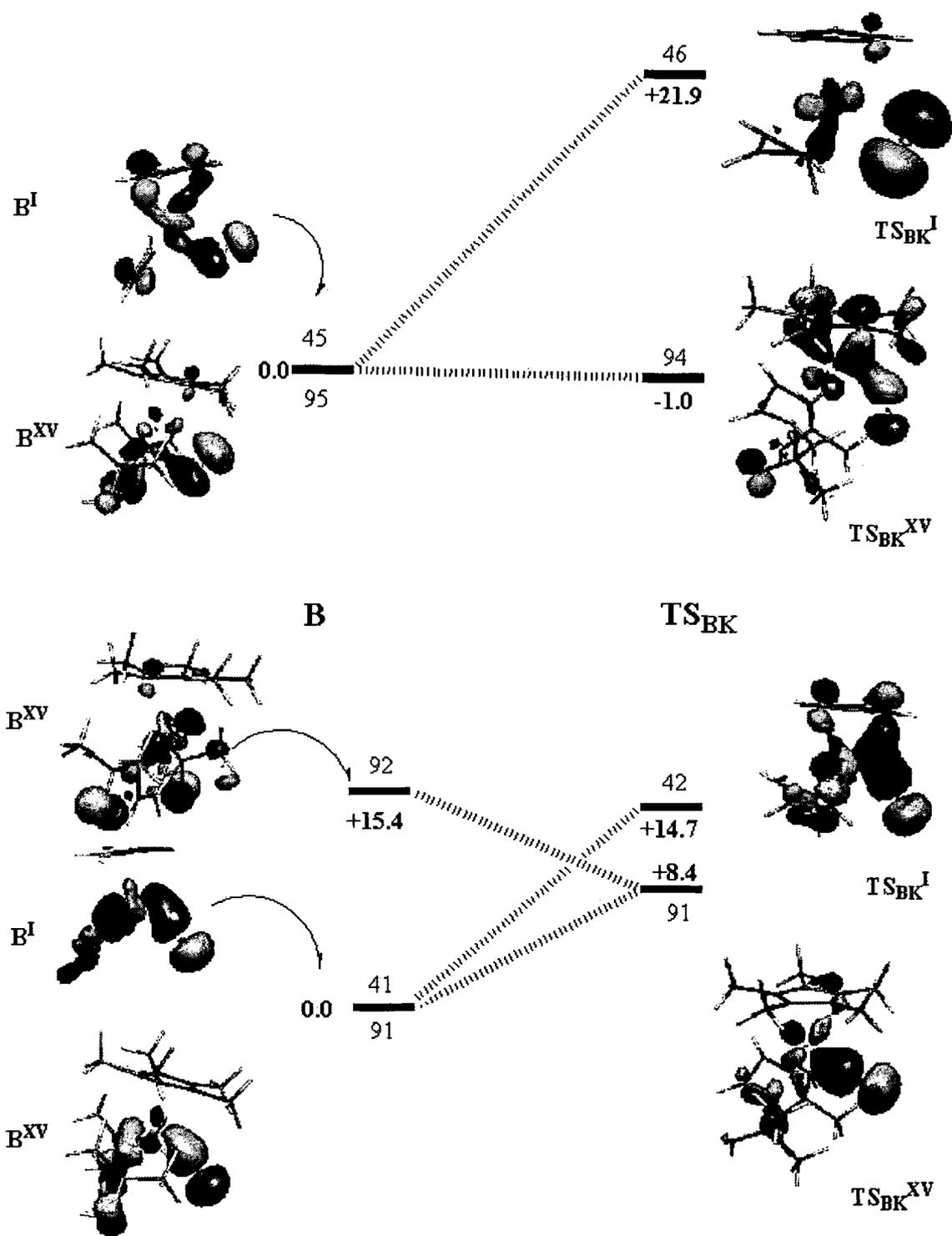


Abbildung 74:

Vergleich einiger DFT-Molekülorbitale von B^I und B^{XV} ; TS_{BK}^I und TS_{BK}^{XV} . Zur besseren Übersichtlichkeit wurden die Orbitale 45 von B^I und 95 von B^{XV} energetisch in nur einem Niveau angeglichen. Ebenso wurde mit den Orbitalen 41 von B^I und 91 von B^{XV} verfahren. Die Änderung der Energien der Orbitale von B , bei einer Konversion von B auf TS_{BK} wird illustriert

Der Ligand Cl erhöht in TS_{BK}^1 den Bindungsabstand zum Zentralatom Ru deutlich. Er beträgt bei B^1 2,343 Å, bei TS_{BK}^1 2,421 Å, bei B^{XV} 2,430 Å, und bei $\text{TS}_{\text{BK}}^{\text{XV}}$ 2,475 Å, während der Abstand des Cl zum nächstliegenden der Cp-Kohlenstoffatome bei TS_{BK}^1 und $\text{TS}_{\text{BK}}^{\text{XV}}$ signifikant verringert wird (von 3.453 auf 3,245 Å bei $\text{TS}_{\text{BK}}^{\text{XV}}$ bzw von 3.693 auf 3.221 Å bei TS_{BK}^1). Die Orbitale $\text{TS}_{\text{BK}}^{\text{XV}}-94$ $\text{TS}_{\text{BK}}^1-42$ zeigen in der Tat eine Bindung zwischen Cl und Cp-Kohlenstoff (Abbildung 74).

Allerdings wirkt sich diese für $\text{TS}_{\text{BK}}^{\text{XV}}$ günstiger aus. B^1-45 und $\text{B}^{\text{XV}}-95$ entsprechen einander, und sind hauptsächlich aus Cl-p_z zusammengesetzt, die in schwach bindender π -Wechselwirkung zum Metall stehen. Während ersteres im Übergangszustand in $\text{TS}_{\text{BK}}^1-46$ übergeht, das 21.9 kcal über dem Ausgangsorbital liegt, und dort ein leicht antibindendes Lone-pair bildet, geht das aus $\text{B}^{\text{XV}}-95$ resultierende $\text{TS}_{\text{BK}}^{\text{XV}}-94$ eine Bindung mit dem Cp^*-C ein. Die Methylgruppen am Cp^* liefern eine größere und energetisch ungünstigere π -Elektronendichte als H, wie am antibindenden Charakter der Cp^* Elektronendichte zu sehen ist, und forciert somit eine bindende Wechselwirkung zwischen Cl und Cp-C bereits auf energetisch relativ hohem Niveau. Diese stabilisiert allgemein den Übergangszustand des substituierten Ru-Komplexes.

Zwar ließe sich einwenden, dass in $\text{TS}_{\text{BK}}^1-42$ ebenfalls, und überdies eine weitaus tiefer liegende Cl-C-Bindung vorhanden ist, diese hat aber, wie in Abbildung 74 ersichtlich, andere tief liegende, durch den vergrößerten Ru-Cl Bindungsabstand verloren gegangene Wechselwirkungen zu kompensieren. Die geschwächte σ -Bindung (B^1-41) erhält durch die Bindung des Cl-p_z mit dem Cp-C kein adäquates Substitut ($\text{TS}_{\text{BK}}^1-42$), die Energie steigt um 14.7 kcal/mol. Der Grund, warum die Cl-Cp-C Bindung tiefere Energie aufweist, als die Cl-Cp*-C Bindung, liegt in den energetisch günstigeren Cp-Elektronen, die, gemäß der LCAO-Theorie, mit Orbitalen ähnlicher Energie kombinieren, um maximalen Energieverlust zu erreichen, und daher die gesamte Orbitalenergie herabsetzen. Die energetische Vergünstigung muss also keineswegs der Cl-Cp-C-Bindung zugeschrieben werden, denn offensichtlich sind die relativ hochliegenden Cl-p_z besser mit den Cp^* Elektronen zu kombinieren in der Lage, wie sich aus dem Sachverhalt, dass, im Gegensatz zu TS_{BK}^1 , kein besetztes antibindendes $\text{Cp}^*-C\text{-Cl}$ -Orbital vorliegt, deduzieren lässt.

Ein weiterer Grund für die Stabilisierung von $\text{TS}_{\text{BK}}^{\text{XV}}$ ist die von den Propargylalkohol-Substituenten induzierte Elektronendichte, welche in $\text{B}^{\text{XV}}-92$ eine antibindende Wirkung verursacht, die in $\text{TS}_{\text{BK}}^{\text{XV}}-91$ vermindert ist.

Anschaulich zeigt sich hier die durch diese Substituenten verursachte Orbitalaufspaltung in $\text{B}^{\text{XV}}-91$ und $\text{B}^{\text{XV}}-92$, welche beide dem Orbital $\text{B}^{\text{I}}-41$ entsprechen.

4.1.3 Synthese von SiMe_3 -substituiertem Cyclobutadien an $\text{Cp}^* \text{Ru}$ -Komplexen

Die Moleküle wurden real modelliert. Der Endzustand K^{XVI} wurde von Dixneuf et. al. charakterisiert.⁷⁰ Die Zustände wurden mit DFT/B3LYP berechnet, für Ruthenium wurde sdd Basissatz und ECP angewandt, für die kleineren Atome der 6-31G** Basissatz, für die Atome des Substituenten und die Methylgruppen von Cp^* STO-3G. Die voll optimierten Zustände wurden dann mit dem stärkeren Basissatz (sdd ECP und Basissatz für Ru, 6-31G** für alle anderen Atome) ohne weitere Optimierung berechnet.

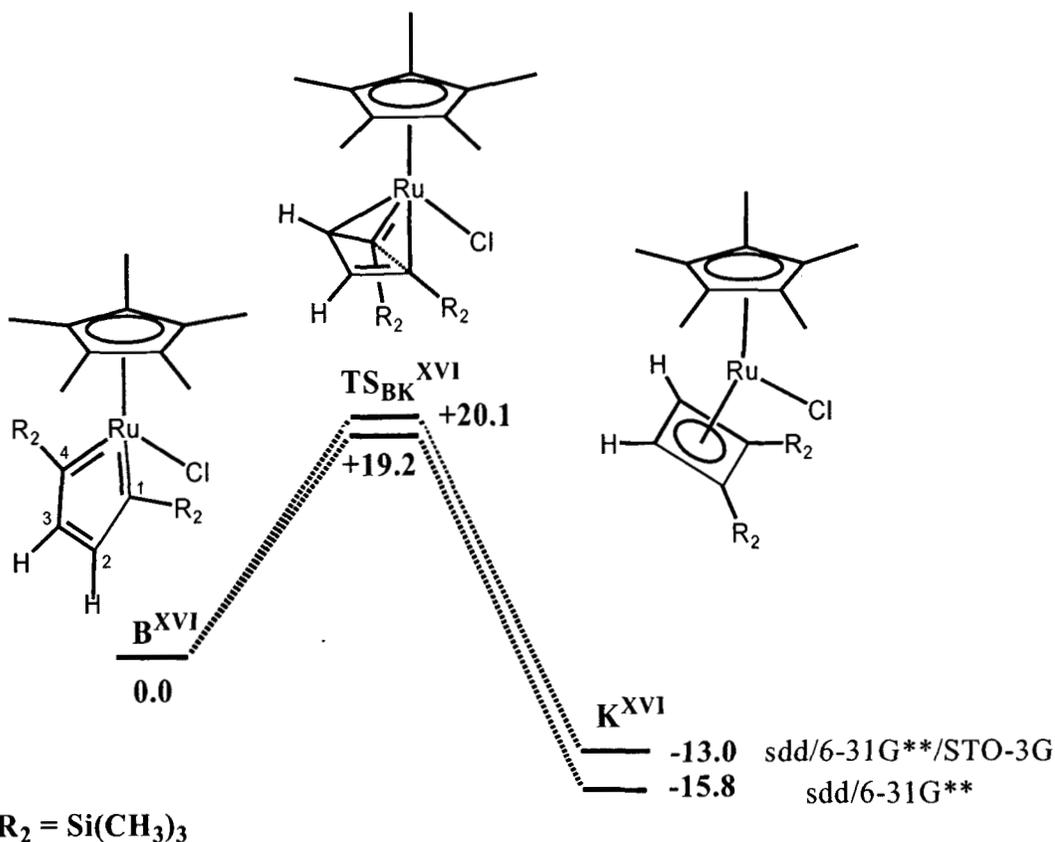


Abbildung 75:

Reaktionsmechanismus der Bildung von 1,2-trimethylsilylsubstituiertem Cyclobutadien; berechnet an einem realen System. Die beiden Energieprofile geben den mit

unterschiedlichen Basissätzen (sdd/6-31G**/STO-3G; bzw. sdd/6-31G**) berechneten Mechanismus wieder

Von B^{XVI} ausgehend, wird, über TS_{BK}^{XVI} , die das substituierte Cyclobutadien koordinierende Spezies K^{XVI} gebildet (

Abbildung 75). B^{XVI} unterscheidet sich in der Geometrie der zentralen Atome nicht wesentlich von B^{XV} . TS_{BK}^{XVI} hingegen liegt mit +20,1 kcal/mol deutlich unter TS_{BK}^I (+41,1 kcal/mol), und energetischen im Bereich von TS_{BK}^{XV} .

In TS_{BK}^{XVI} wird die Ru-C1-Doppelbindung von 1,97 Å auf 2,26 Å elongiert, während sich C3 auf 2,13 Å dem Zentralatom nähert (Abbildung 76).

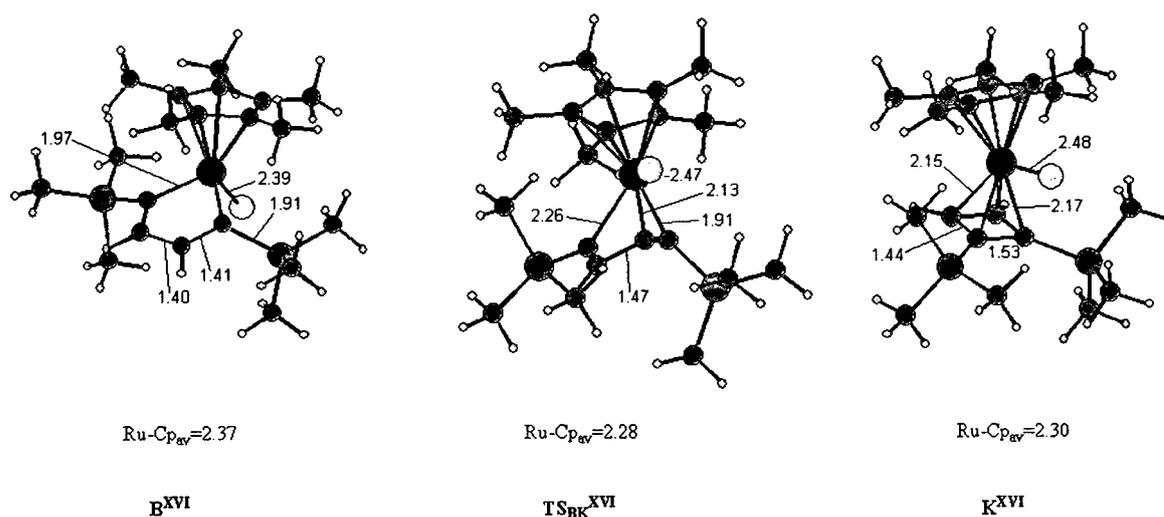


Abbildung 76:

Bindungslängen für die Grund- und Übergangszustände der Bildung von Trimethylsilyl-substituiertem Cyclobutadien an Cp*RuCl

Der Vergleich der jeweils mit verschiedenen Basissätzen berechneten Zustände des Reaktionsweges XVI zeigt eine wesentlich bessere Übereinstimmung. Mit dem sdd/6-31G** Basissatz resultiert eine Energie für TS_{BK}^{XVI} von +19,2 kcal/mol.

Beide Ergebnisse korrelieren gut mit dem Experiment: Die kinetische Barriere TS_{BK}^I lässt schwerer überwinden, als die energetisch am höchsten liegenden Übergangszustände der Synthese von Pyridin, etwa des Reaktionsweges VI und VIII, sie liegt auch höher als der geschwindigkeitsbestimmende Übergangszustand der Synthese von Benzol in Reaktionsweg VII, jedoch niedrig genug, um bei Inhibierung dieser Reaktionen, die Konversion zu Cyclobutadien zu erlauben.

K^{XVI} liegt 33,1 kcal/mol unter TS_{BK}^{XVI} , und indiziert eine relativ hohe Stabilität. Die Geometrie dieses Komplexes ist jener des unsubstituierten Analogons sehr ähnlich, jedoch weist der C1-C4-Bindungsabstand von 1,53Å auf ein größeres Maß elektronischer Delokalisierung im Cyclobutadien hin.

4.2 SYNTHESE VON CYCLOBUTADIEN AN RHODIUM-KOMPLEXEN

Auch mit Rhodium als Zentralatom konnten experimentell Komplexe des Typs **K** charakterisiert werden⁷¹. Außerdem wurde die Reaktivität berechnet, um ein dem Kobalt homologes Element zum Vergleich heranziehen zu können. Die Effekte von Substituenten wurden anhand von SiH_3 untersucht, welches als R_2 gesetzt wurde.

4.2.1 Synthese von unsubstituiertem Cyclobutadien an CpRh

Für diesen Reaktionsmechanismus wurden beide vorgeschlagenen Wege, jener von Vollhardt et. al., sowie die hier etablierte Alternative, berechnet. Wiederum erwies sich die Alternative als günstiger. Für Rhodium ist der Vorschlag von Vollhardt et. al. von besonderem Interesse, da neuere Studien belegen, dass 3-Vinylcyclopropen in Anwesenheit von $[RhCl(C_2H_4)_2]_2$ und Cp^*Li $Cp^*Rh(\eta^4C_4R_4)$ ergibt.⁷²

4.2.1.1 Der von Vollhardt et. al. vorgeschlagene Reaktionsmechanismus

Von B^{XVII} ausgehend, verläuft der Mechanismus über zwei Intermediate (Abbildung 77). Obgleich alle nach TS_{BI}^{XVII} unterlaufenen Zustände kein kinetisches Hindernis darstellen, liegt jener aber mit +32,0 kcal/mol verhältnismäßig hoch, jedoch deutlich weniger, als der entsprechende Übergangszustand für Ruthenium.

⁷¹ (a) Cash, G. G.; Helling, J. F.; Mathew, M. Palenik, G. J.; *J. Organomet. Chem.* **1973**, 50, 277; (b) Seok, W. S.; Lee, S. W.; *J. Organomet. Chem.* **2003**, 678, 102.

⁷² (a) Hughes, R. P.; Kowalski, A. S.; Donovan, B. T.; *J. Organomet. Chem.* **1994**, 472, C18; (b) Hughes, R. Trujillo, H. A.; Guari, A. J.; *Organometallics* **1995**, 14, 4319.

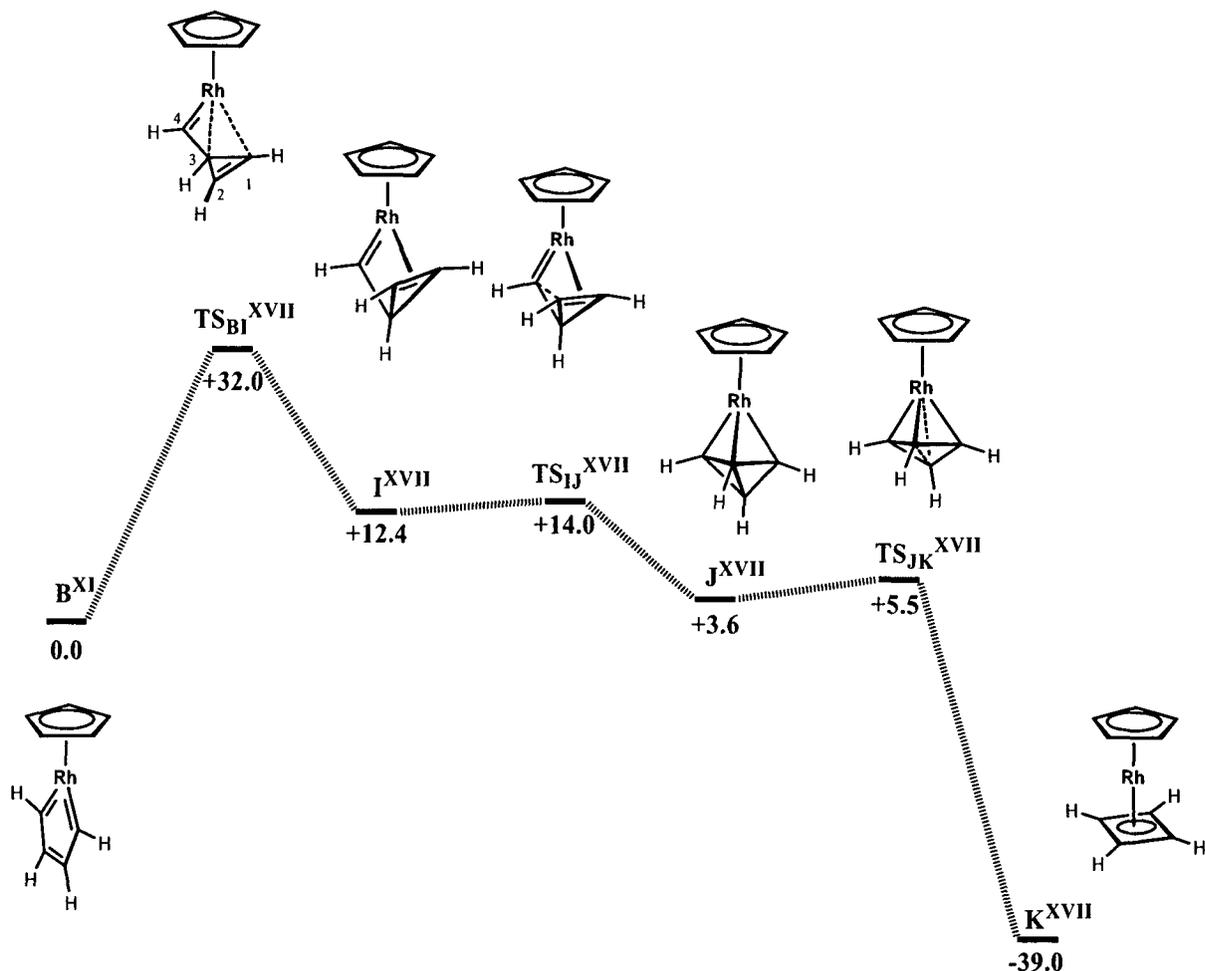


Abbildung 77:

Der von Vollhardt et. al. vorgeschlagene Reaktionsmechanismus am CpRh-Komplexfragment

Die Ringspannung des Cyclopropenyl-Liganden dürfte einen Grund hierfür darstellen, der sich auch in der hohen Energie von I^{XVII} manifestiert (+12,4 kcal/mol). Im Gegensatz zu dem Ru-Analogen I^I, der eine Energie von +43,4 kcal/mol bezüglich B^I aufweist, liegt I^{XVII} viel günstiger. Ähnliches wird auch für TS_{BI}^{XVII} und TS_{BI}^I beobachtet. In I^{XVII} beträgt die Entfernung von C1 und C2 zu Zentralatom Rhodium 2,15 Å (Die Nummerierung der Atome bezieht sich auf alle Grund- und Übergangszustände des Reaktionsweges; Bindungslängen in Abbildung 79). Im Gegensatz zu I^I bei Ruthenium, koordiniert also die Cyclopropenyl-Doppelbindung am Rhodium, und bewirkt so eine Stabilisierung des Cyclopropenyls. Die unterschiedliche Reaktivität von Rhodium, und die im Vergleich zu Ruthenium höhere Elektronegativität, steigern die Affinität des Rhodium, mit dem π -Elektronenpaar des Cyclopropenyls zu binden. Dies entspricht den in Kapitel 3.3.2 diskutierten Effekten, die zu den koordinativen Unterschieden zwischen H^I und F^{XI} führen. In F^{XI} koordiniert ein C-C- π -Elektronenpaar, welches in H^I keine Bindung zum Zentralatom eingeht. Die π -Rückbindung

des Chlors am CpRuCl-Fragment saturiert das Bestreben, weitere Koordinationen einzugehen, weitgehend.

Der weitere Reaktionsweg verläuft kinetisch nicht anspruchsvoll. Über $\text{TS}_{\text{IJ}}^{\text{XVII}}$, in dem das C1-C2- π -Elektronenpaar das Carben-C4 angreift, wird der spiegelsymmetrische Zustand J^{XVII} gebildet. $\text{TS}_{\text{IJ}}^{\text{XVII}}$ liegt nur 1,6 kcal/mol über I^{XVII} , eine leicht zu überwindende kinetische Barriere. Auch die Verformung von J^{XVII} nach K^{XVII} ist leicht realisierbar. $\text{TS}_{\text{JK}}^{\text{XVII}}$ erfordert eine – sehr geringe – Anregungsenergie von 1,9 kcal/mol. In diesem Übergangszustand wird die C3-C2-Bindung auf 1,83 Å elongiert und gebrochen, schließlich wird koordiniertes Cyclobutadien gebildet (K^{XVII}).

Trotz der signifikanten Vergünstigung dieses Reaktionsweges gegenüber Ruthenium, erweist sich die Alternative, wie im nächsten Kapitel besprochen, als günstiger. Von 3-Vinylcyclopropen ausgehend jedoch erscheint die Bildung von Cyclobutadien über den Vorschlag von Vollhardt et. al. plausibel, sofern I^{XVII} erhalten werden kann.

4.2.1.2 Der alternative Reaktionsmechanismus

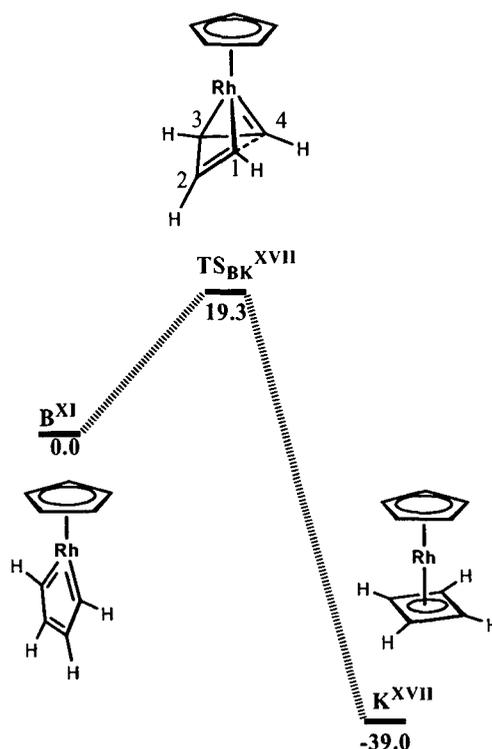


Abbildung 78:
Der alternative Reaktionsmechanismus

Der in

Abbildung 78 illustrierte alternative Reaktionsmechanismus zur Bildung von Cyclobutadien verläuft jenem für Ruthenium berechneten sehr ähnlich. Ausgangspunkt stellt Komplex \mathbf{B}^{XI} dar, der über nur einen Übergangszustand zu \mathbf{K}^{XVII} reagiert. Die relative Energie von $\text{TS}_{\text{BK}}^{\text{XVII}}$ beträgt 19,3 kcal/mol, und ist somit wesentlich geringer als jene von $\text{TS}_{\text{BK}}^{\text{I}}$ für Ruthenium mit 40,1 kcal/mol. Aus der Betrachtungsweise nach Lewis erfahren aber beide Übergangszustände die gleiche Änderung ihrer elektronischen Struktur: die Ru-C4-Wechselwirkung behält ihren Doppelbindungscharakter (1,71 Å, Abbildung 79), das C2-C3-Elektronenpaar in \mathbf{B}^{XI} klappt zum Zentralatom, und bildet mit diesem eine C3-Rh-Bindung in $\text{TS}_{\text{BK}}^{\text{XVII}}$ von 2,15 Å Länge. Das hierdurch koordinativ ungesättigte C2-Atom bindet stattdessen mit jenem die Ru-C1 Doppelbindung in \mathbf{B}^{XI} konstituierenden Elektronenpaar, das in $\text{TS}_{\text{BK}}^{\text{XVII}}$ zwischen C1 und C2 bindet. Auch \mathbf{K}^{XVII} liegt im Verhältnis zu dem Ru-Analogen günstig (\mathbf{K}^{I} weist eine Energie von +1,6 kcal/mol auf), bezüglich \mathbf{B}^{XI} auf -39,0 kcal/mol.

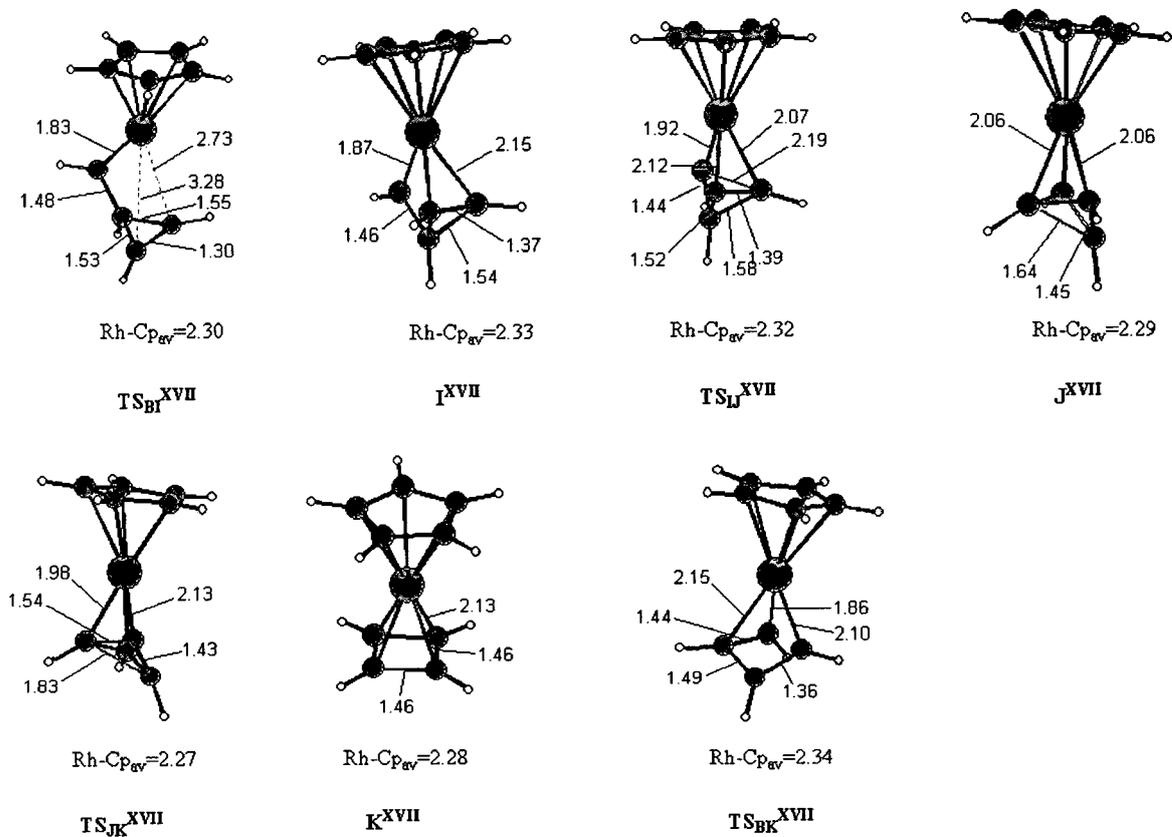


Abbildung 79:

Bindungslängen der an der Bildung von Cyclobutadien beteiligten Grund- und Übergangszustände

Die LCAO- Sichtweise ist in Abbildung 80 anhand der HOMOs von \mathbf{B}^{XVII} , $\mathbf{TS}_{\text{BK}}^{\text{XVII}}$ und \mathbf{K}^{XVII} illustriert:

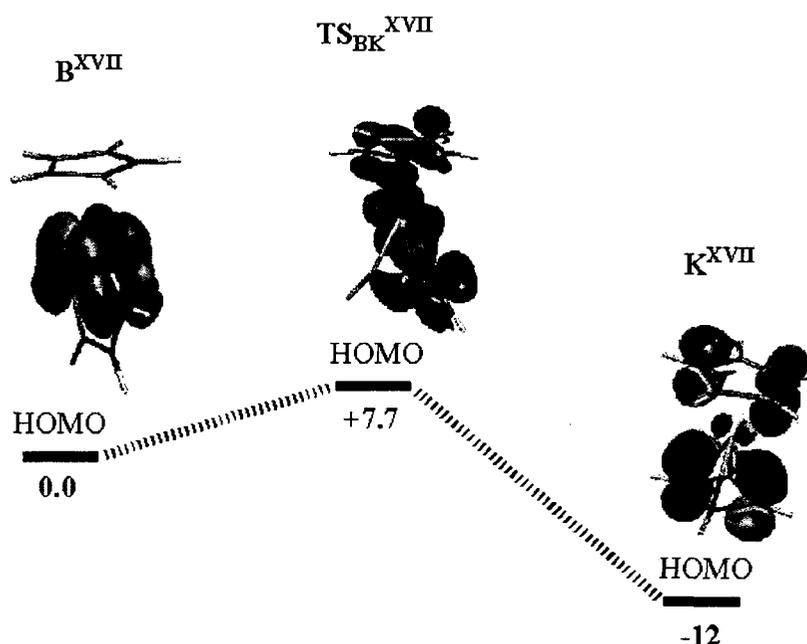


Abbildung 80:
Die HOMOs von B^{XVII} , TS_{BK}^{XVII} und K^{XVII}

In B^I stellt das HOMO jenes d_{xy} -Orbital dar, das mit den Carben- π -Elektronen bindet, und für die planare Geometrie des Metallacyclus verantwortlich zeichnet. Dieses wird in TS_{BK}^{XVII} stark deformiert. Die π -Wechselwirkung zwischen Ru und C4 bleibt weitgehend erhalten, jene zwischen Ru und C1 ist hingegen gelöst, hingegen eine π -Wechselwirkung zwischen C2 und C3 etabliert ist, die in antibindender Wechselwirkung Ru-C4 Wechselwirkung steht. Die Tatsache, dass jene beiden Wechselwirkungen in einem Orbital anzutreffen sind, lässt auf eine ähnliche Energie der beiden π -Elektronendichten schließen, da nur solche Linearkombinationen in der Lage sind. In TS_{BK}^{XVII} wird also die Energie der π -Wechselwirkung zwischen Ru und C4, sowie jener zwischen C2 und C3 angeglichen, um dann in K^{XVII} ein symmetrisches HOMO zu ergeben, in welchem interessanterweise keine Cyclobutadienyl- π -, sondern schwache σ -Bindungen ausgebildet werden (die auch als schwach bindende einsame Elektronenpaare interpretiert werden können), die wiederum eine Stabilisierung in Linearkombination mit den Cp- π -Orbitalen erfahren.

4.2.2 Synthese von 1,2-Disilylcyclobutadien an CpRh

Um Substituenteneffekte bezüglich der Synthese von Cyclobutadien an Rhodium zu untersuchen, wurde als Substituent $R_2 SiH_3$ gewählt, und mit diesem beide postulierten Reaktionswege berechnet. Für Ruthenium zeigte der Einsatz elektronenschiebender Substituenten große Wirkung.⁷³ Die Berechnungen zeigten eine deutliche Korrelation zwischen der Fähigkeit des Substituenten, Elektronendichte zu transferieren, und der energetischen Senkung der TS_{BK} . Ob und inwiefern Substituenten die durch Rhodium vermittelte Reaktion beeinflussen, sollte geklärt werden.

4.2.2.1 Der von Vollhardt et. al. vorgeschlagene Reaktionsweg mit $R_2 = SiH_3$

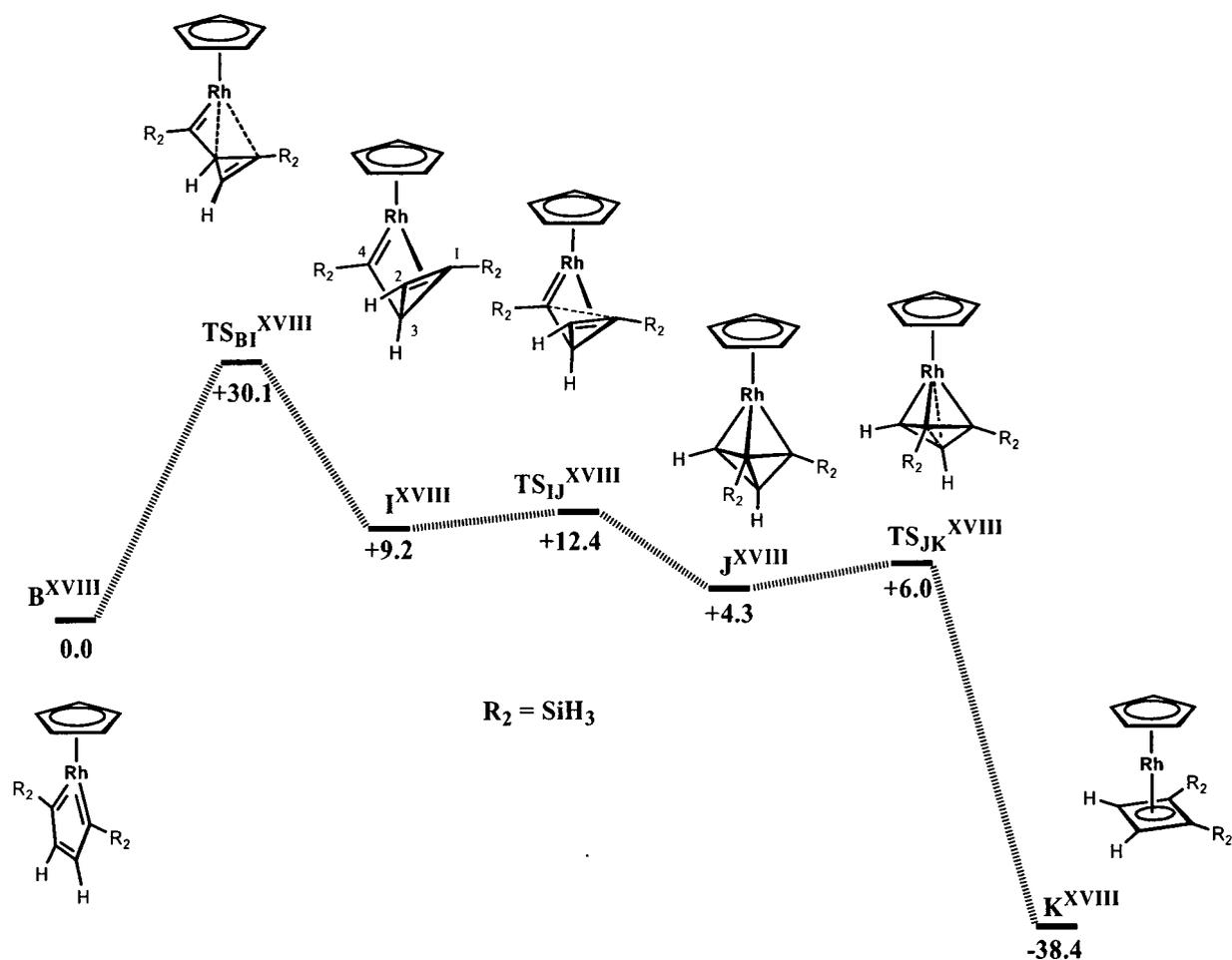


Abbildung 81:

Der von Vollhardt et. al. vorgeschlagene Reaktionsmechanismus zur Bildung von Silyl-disubstituiertem Cyclobutadien an CpRh

⁷³ Veiros, L. F.; Dazinger, G.; Kirchner, K.; Calhorda, M. J. C.; Schmid, R.; *Eur. J. Chem.* **2004**, *10* (22), 5860.

Die Berechnungen zeigten ein interessantes Ergebnis: Der Substituent ändert die Kinetik der Reaktion kaum. Dies steht in krassem Gegensatz zu den für Ruthenium erhaltenen Ergebnissen. ⁷³ $\text{TS}_{\text{BK}}^{\text{XVIII}}$ liegt 30,2 kcal/mol über dem entsprechenden Metallacyclus, $\text{TS}_{\text{BK}}^{\text{XVII}}$ 32,0 kcal/mol. Auch die Geometrien sind sehr ähnlich. Durch die Erniedrigung der Symmetrie treten allerdings Dichotomien, geometrischer und mechanistischer Natur auf: An I^{XVIII} zeigt sich die Wirkung des Substituenten deutlich: der Rh-C1-Abstand beträgt 2,18 Å, jener zwischen Rh und C2 2,15 Å (Abbildung 83). Die höhere Elektronendichte am Cyclopropen schwächt die Koordination. Die σ -Bindung der C1-C2- π -Elektronen zum Komplex vermag die schwächere π -Rückbindung in die C1-C2- π^* -Orbitale nicht zu kompensieren.

Da I^{XVIII} aufgrund des Substituenten keine Spiegelsymmetrie aufweist, sind für $\text{TS}_{\text{IJ}}^{\text{XVIII}}$ und für J^{XVIII} zwei Konformere möglich: Eine Variante, in der C2 C4 nukleophil angreift und eine Bindung eingeht, und eine zweite, in der C1 und C4 binden. Die zweite Variante wurde berechnet. Der Vergleich der Energien mit den unsubstituierten Zuständen zeigt, dass, bis auf jene auf die Symmetrie bezogenen Dichotomien, der Substituent kaum eine Rolle spielt.

4.2.2.2 Der alternative Mechanismus, mit SiH_3 als Substituenten

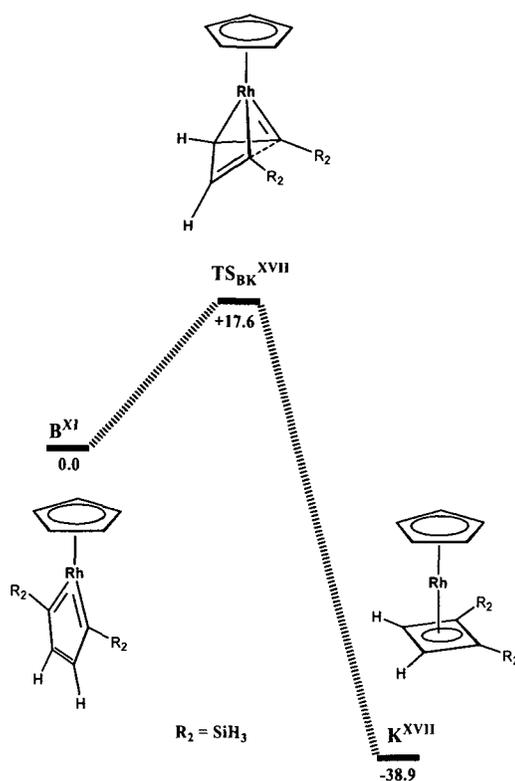


Abbildung 82:
Der alternative Reaktionsmechanismus

Hier ergibt sich ein zum obigen Mechanismus ähnliches Bild (

Abbildung 82): Ein großer Einfluss des Substituenten bleibt aus. $\text{TS}_{\text{BK}}^{\text{XVIII}}$ liegt mit +17,6 kcal/mol aber zumindest etwas niedriger in Bezug zu B^{XVIII} , als $\text{TS}_{\text{BK}}^{\text{XVII}}$ (bezüglich seiner Referenz) mit +19,3 kcal/mol. Wiederum sind die Geometrien sehr ähnlich (

Abbildung 83). Da Rhodium als elektronegativeres Übergangsmetall firmiert, und, wie die hier vorliegenden Berechnungen veranschaulichten, eine höhere Ladung aufzunehmen in der Lage ist, liegt der Schluss nahe, dass die Synthese von Cyclobutadien eben diese Fähigkeit des Metallzentrums erfordert, da, wie demonstriert wurde, die Reaktion mit Rhodium als Metallzentrum leichter abläuft, als mit Ruthenium. Die Änderung der Oxidationsstufen von Rh(V) auf Rh(I) bzw. von Ru(VI) auf Ru(II) lässt ebenfalls einen Elektronenfluss in Richtung des Metalls vermuten und unterstützt diese Argumentation. Da aber die Substitution mit Silylgruppen nur die über Ruthenium vermittelte Reaktion nennenswert unterstützt, ist anzunehmen, dass sie nur am Ruthenium zur Stabilisierung der Ladung beitragen können.

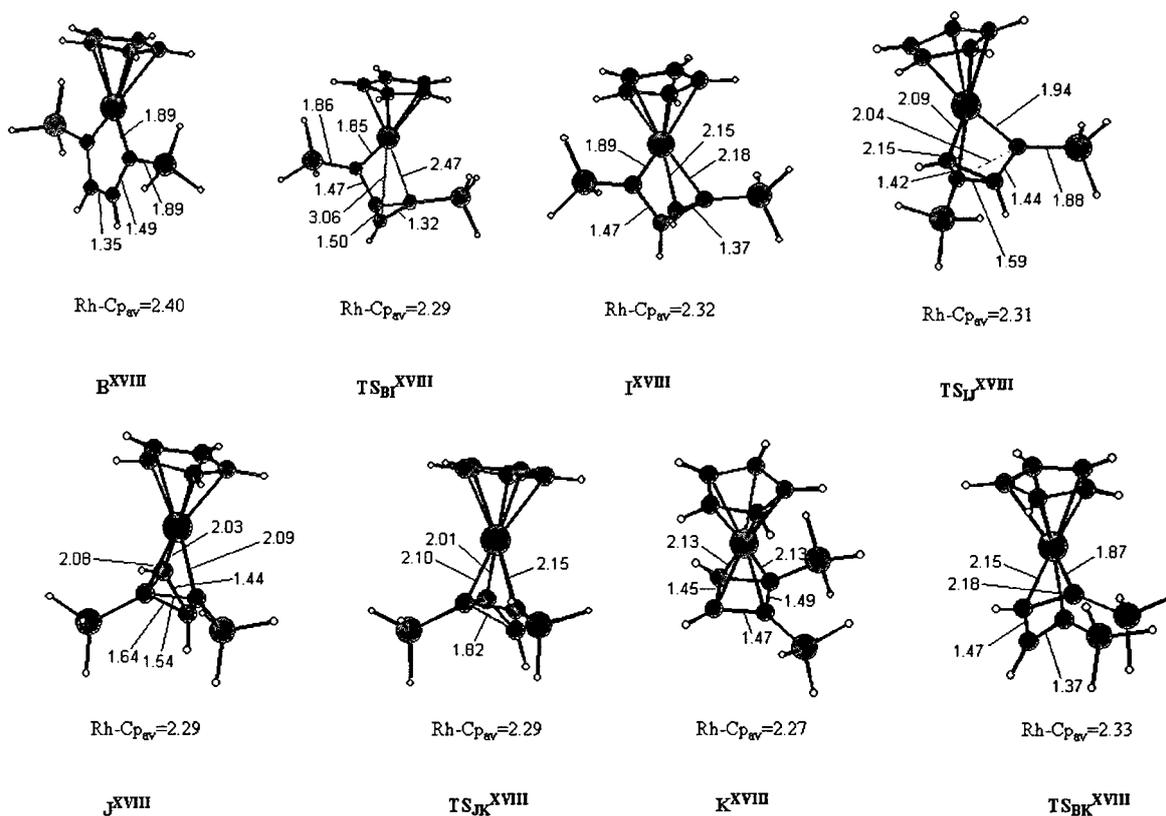


Abbildung 83:

Bindungslängen der an der Bildung von Cyclobutadien beteiligten Grund- und Übergangszustände

Dieser Argumentation würde – auf den ersten Blick – der Sachverhalt widersprechen, dass Cp* am Ruthenium die Reaktion vergünstigt. Dies liegt jedoch an anderen Gründen, nämlich an der direkten Interaktion mit Chlor (Kap. 4.1.2.1).

4.3 CYCLOBUTADIEN-SYNTHESE AN COBALT-KOMPLEXEN

Kobalt weist eine zwischen Ruthenium und Rhodium liegende Charakteristik auf: Es ist weniger elektronegativer als Rhodium, aber als dessen Homologes benötigt es aufgrund seiner d^9 -Konfiguration, ein Elektron (und somit oftmals einen Liganden) weniger als Ruthenium, um die 18-Elektronen-Regel zu saturieren. Dadurch ist es zuweilen in der Lage, Liganden besser als jenes zu koordinieren. Vollhardt et. al. bezogen ihr Postulat bezüglich der Synthese von Cyclobutadien auf CpCoL_2 .⁶³ Im Folgenden wurden die beiden etablierten Reaktionsmechanismen für idealisiert modellierte Zustände ($\text{R}_2 = \text{H}$) berechnet.

4.3.1 Der von Vollhardt et. al. vorgeschlagene Reaktionsmechanismus für Kobalt

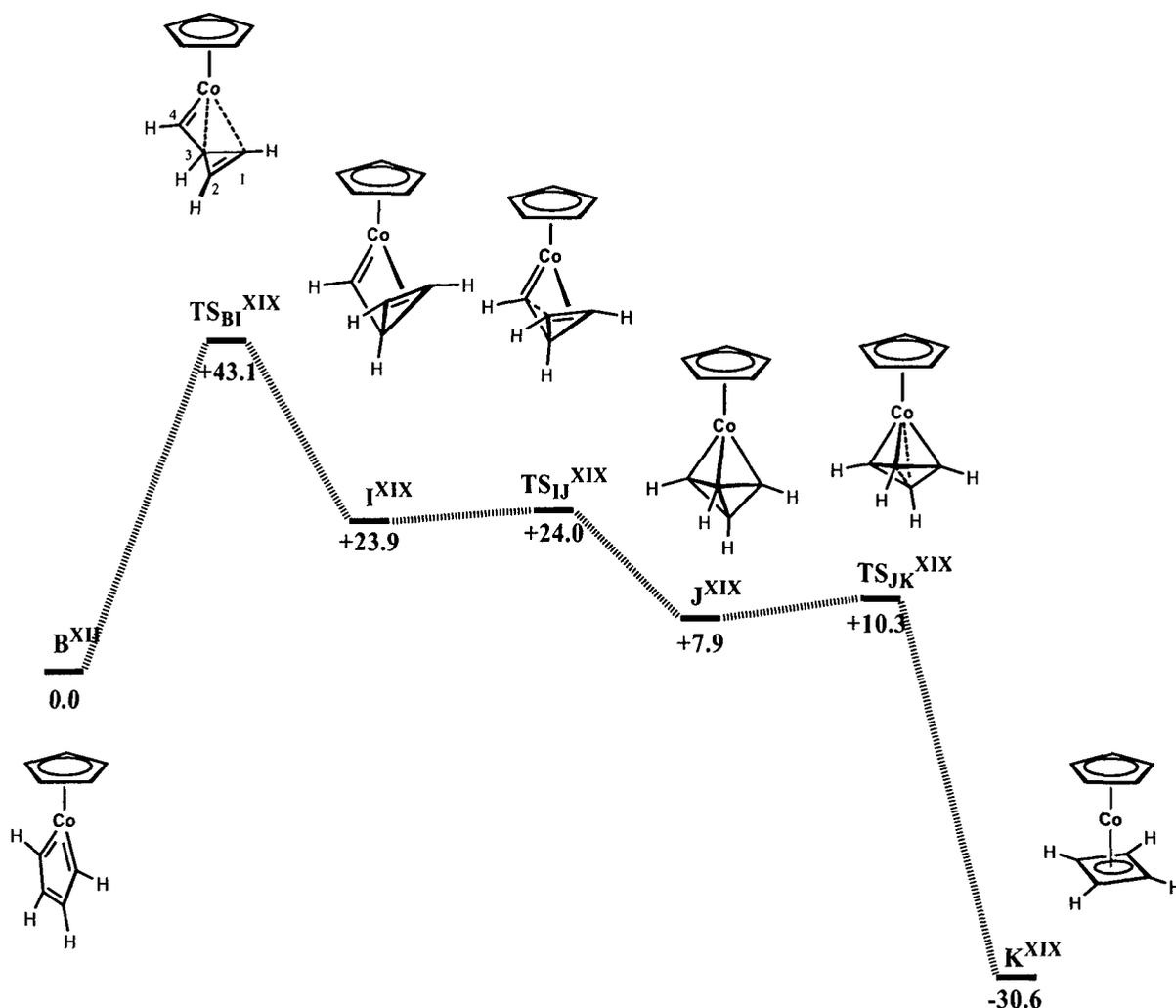


Abbildung 84:

Der von Vollhardt et. al. vorgeschlagene Reaktionsmechanismus zur Bildung von Cyclobutadien an CpCo

Abbildung 84 illustriert den über zwei Intermediate laufenden Mechanismus. TS_{BI}^{XIX} liegt energetisch mit +43,1 kcal/mol zwischen den korrespondierenden Übergangszuständen für Rhodium und Ruthenium. In I^{XIX} koordinieren die Kohlenstoffatome C1 und C2 über ihre Doppelbindung mit 2,0 Å Entfernung zum Zentralatom (Abbildung 86). Dennoch liegt dieser Grundzustand höher zu B^{XII} als der entsprechende Zustand für Rhodium, I^{XVII} , zu B^{XI} , um 10,5 kcal/mol. Dies korreliert mit der schwächeren Elektronegativität und der daraus resultierenden geringeren Affinität zu σ -koordinierenden Liganden. In TS_{IJ}^{XIX} wird hingegen ohne nennenswerten Aufwand, eine C2-C4-Bindung mit 2,19 Å Länge ausgebildet, und fällt

in den symmetrischen Grundzustand J^{XIX} . Auch die letzte vor der Bildung von Cyclobutadien zu überwindende energetische Barriere TS_{JK}^{XIX} stellt kein großes Hindernis, 2,4 kcal/mol über dem vorherigen Grundzustand liegend, für den finalen Grundzustand K^{XIX} dar. Aufgrund des ungünstig liegenden Übergangszustandes TS_{BI}^{XIX} ist jedoch wieder der alternative Reaktionsweg bevorzugt.

4.3.2 Der alternative Reaktionsweg für Kobalt

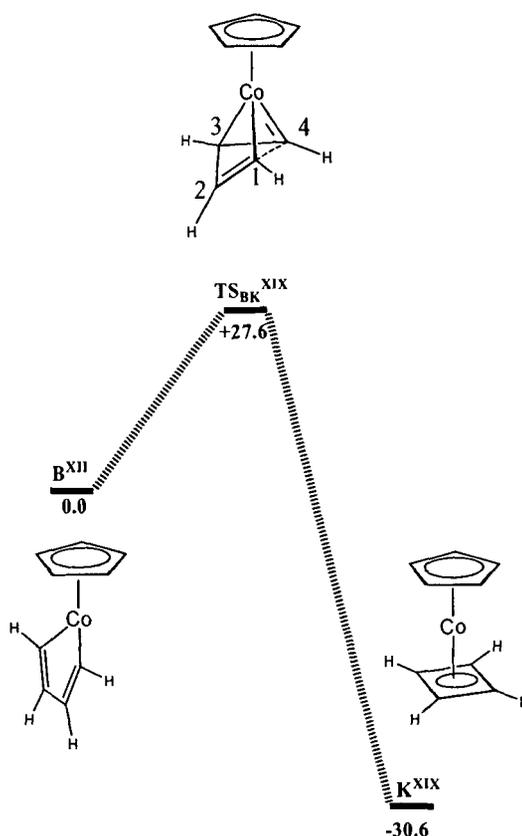


Abbildung 85:
Der alternative Reaktionsmechanismus

Von B^{XII} ausgehend, hat eine energetische Barriere von 27,6 kcal/mol überwunden zu werden. Somit liegt TS_{BK}^{XIX} deutlich höher, bezogen auf den jeweils entsprechenden Grundzustand B , in der Energie, als der Rhodium-Analogue TS_{BK}^{XVII} , niedriger aber als TS_{BK}^I für Ruthenium. Wieder positioniert sich Kobalt zwischen den Antagonisten Ruthenium und Rhodium. Es bestätigt die These, dass der Übergangszustand vom Metallacyclus zum Cyclopentadienylkomplex eines Zentralatoms bedarf, welches Ladung aufzunehmen in der

Lage ist. Wiederum aber verläuft die direkte Konversion zu K^{XIX} günstiger als jene über zwei Intermediate.

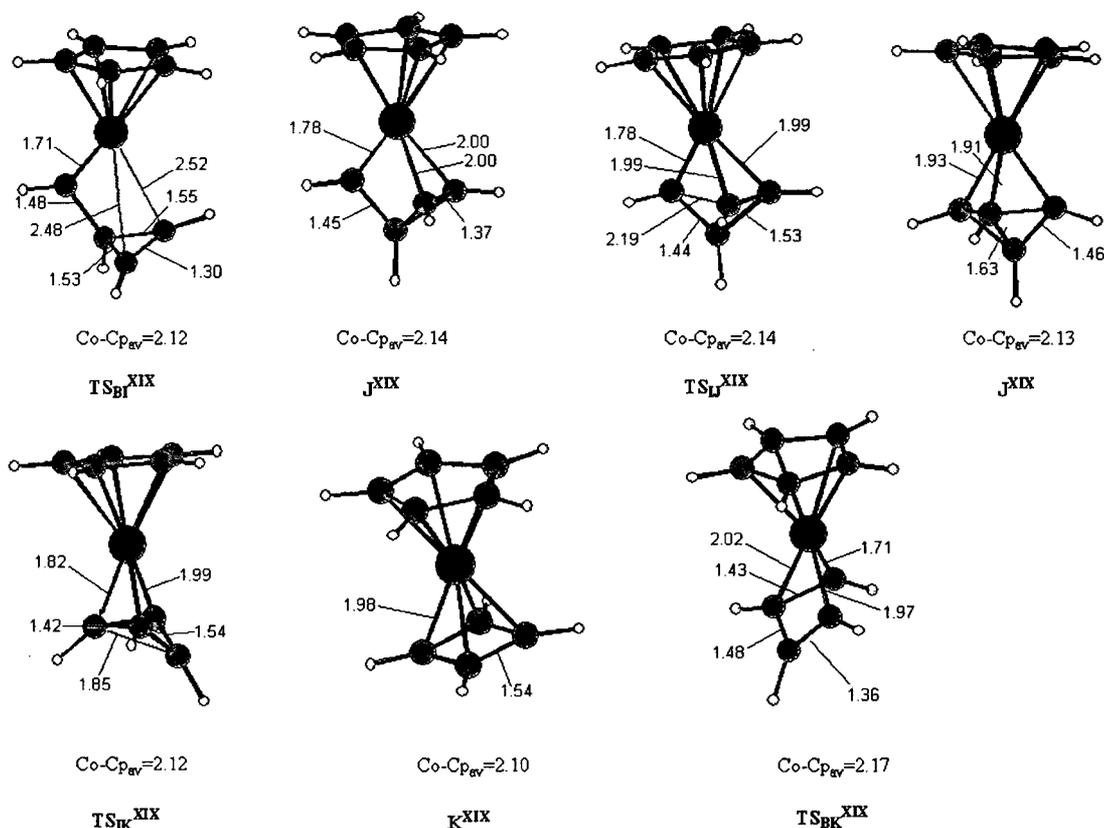


Abbildung 86:
Bindungslängen der an der Bildung von Cyclobutadien beteiligten Grund- und Übergangszustände

4.4 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

Die Bildung der idealisiert modellierten Cyclobutadienylkomplexe $CpRh(C_4H_4)$, $CpRh(C_4H_2(SiH_3)_2)$, $CpCo(C_4H_4)$ und $CpRu(C_4H_4)Cl$ wurde mittels DFT berechnet, des weiteren die Bildung der realen Komplexe $Cp^*Ru(C_4H_2(Si(CH_3)_3)Cl)$ und $Cp^*Ru(C_4H_2(C(CH_3)_2OH)Cl)$. Die Resultate zeigten starke Substituenteneffekte bei Ruthenium: Sowohl die Substituenten am Cyclobutadien, als auch der Cp^* -Ligand spielen eine große Rolle. Bemerkenswert ist, dass Cp^* direkt mit dem Chlor wechselwirkt, und somit den Übergangszustände TS_{BK}^{XV} und TS_{BK}^{XVI} stabilisiert. Für Rhodium besitzen Substituenteneffekte einen weitaus kleineren Einfluss, die Reaktion verläuft für dieses Metall wesentlich günstiger, als für Ruthenium. Kobalt liegt bezüglich seiner reaktionskinetischen Charakteristik zwischen Rhodium und Ruthenium.

Für die Zukunft eröffnet sich dem theoretischen Chemiker ein weites Betätigungsfeld: Austesten von Substituenteneffekten an Kobalt und Rhodium, Berechnung realer Komplexe für beide Metalle, und eine darauf basierende Analyse elektronischer Verhältnisse aller in der Reaktion involvierter Moleküle, die zu einem tieferen und systematischen Verständnis dieser Chemie beitragen kann.

5. AMINOPHOSPHINKOMPLEXE

5.1 EINLEITUNG

Aminophosphine, die eine oder mehrere P(III)-N-Bindungen enthalten, gewinnen zunehmendes Interesse als Liganden in der metallorganischen Chemie. Sie sind in einfacher Weise und aus preisgünstigen Ausgangsprodukten zu synthetisieren. Als Edukte dienen primäre oder sekundäre Amine der Art NHR'R'' und Chlorophosphine der Art PR'₂Cl, wobei der Wahl der Substituenten R praktisch keine Grenzen gesetzt sind. Chiralität und elektronische Induktivität lassen sich in einem breiten Spektrum variieren.⁷⁴ In dieser Arbeitsgruppe durchgeführte Studien⁷⁵ ergaben, dass [RuCp(PPh₂NHR)₂(=C=(C)_n=CHR')]⁺ und [RuTp(PPh₂NHR)₂(=C=(C)_n=CHR')]⁺ (n = 0, 1; R = Ph, n-Pr; R' = Alkyl, Aryl) eine intramolekulare Addition der NHR-Gruppe am α-C des Kumulens eingehen, und in der Bildung von neuartigen Aza-Phosphacarbenen resultieren. Die Komplexe [RuCp(PPh₂NHPh)(CH₃CN)₂]⁺ und [RuCp*(PR'₂NHR)(CH₃CN)₂]⁺ (R' = Ph, i-Pr, R = Ph, C₆F₅) reagierten mit terminalen Alkinen und Diinen zu Amido-Butadienkomplexen.^{76,77} Die Reaktion ist in Abbildung 87 illustriert.

⁷⁴ (a) Ansell, J.; Wills, M.; *Chem. Soc. Rev.* **2002**, 31, 259. (a) Fei, Z.; Dyson, P. J.; *Coord. Chem. Rev.* **2005**, 249, 2056. (c) Appleby, T.; Woollins, J. D.; *Coord. Chem. Rev.* **2002**, 235, 121. (d) Balakrishna, M. S.; Sreenivasa Reddy, V.; Krishnamurthy, S. S.; Nixon, J. F.; Burckett St. Laurent, J. C. T. R.; *Coord. Chem. Rev.* **1994**, 1291.

⁷⁵ Pavlik, S.; Mereiter, K.; Puchberger, M.; Kirchner, K.; *Organometallics* **2005**, 24, 3561

⁷⁶ Pavlik, S.; Mereiter, K.; Schmid, R.; Kirchner, K.; *Organometallics* **2003**, 22, 1771.

⁷⁷ Jimenez-Tenorio, M.; Puerta, M. C.; Valerga, P.; *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 2631.

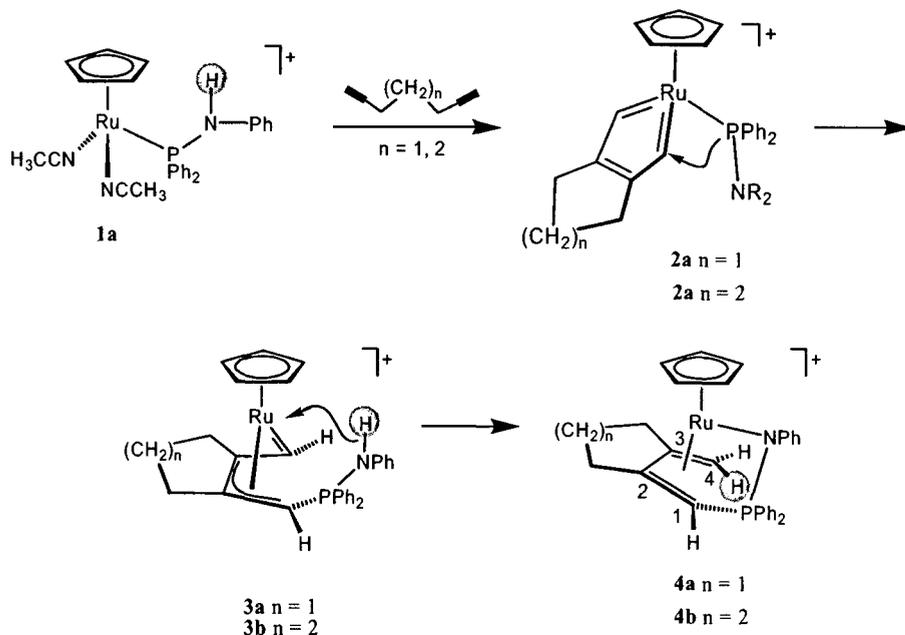


Abbildung 87:

Die beobachtete H-Migration für negativ induktive Substituenten am Stickstoff

Das acide H der Aminofunktionalität in Komplex **1a** migriert zu Kohlenstoffatom C4 des experimentell synthetisierten und charakterisierten Komplexes **4a**, wobei, durch die bisher experimentell erhaltenen Resultate unterstützt,⁷⁸ mit großer Wahrscheinlichkeit von der intermediären Bildung der Allylcarbenkomplexe **3a,b** ausgegangen werden kann, die, durch elektrophilen Angriff des H am Carben-Kohlenstoff (welches, wie noch ausführlich diskutiert wird, als H^+ zu interpretieren ist) in die Butadienamido Komplexe **4a,b** konvertieren. Die Allylcarbenkomplexe **3** bilden sich durch einen nucleophilen Angriff des Phosphins an einem α -C des Metallacyclus **2**. Ausgehend von **3** geht die H-Migration vorstatten.

Es stellte sich die Frage, wie sich variierte Substituenten R am Stickstoff des Aminophosphins auswirken würden, und welche Reaktion im Falle einer Verunmöglichung der Migration des Wasserstoffs eintreten würde.

⁷⁸ (a) Schmid, R.; Kirchner, K.; *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 2609. (b) Becker, E.; Mereiter, K.; Puchberger, M.; Schmid, R.; Kirchner, K.; Doppiu, A.; Salzer, A.; *Organometallics* **2003**, 22, 3164. (c) Rüba, E.; Mereiter, K.; Schmid, R.; Sapunov, V. N.; Kirchner, K.; Schottenberger, H.; Calhorda, M. J.; Veiros, L. F.; *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 3948.

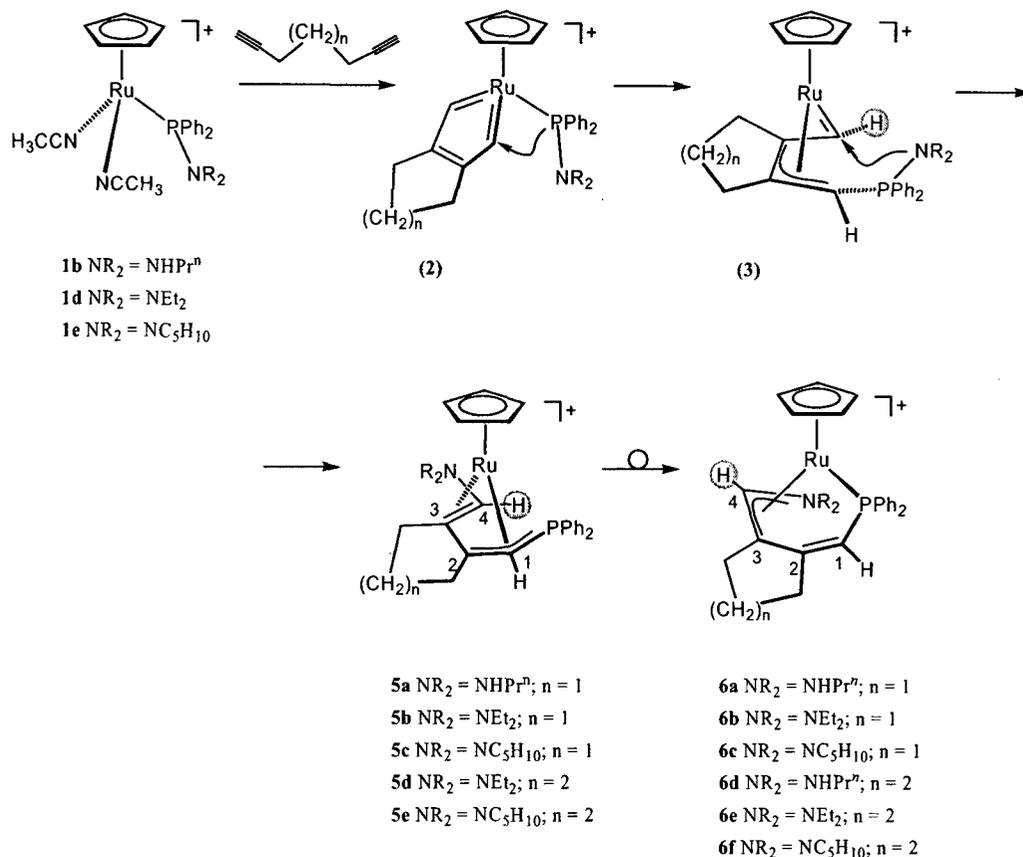


Abbildung 88:

Die beobachteten Umlagerungen zu den Phosphaallylkomplexen **5** und den Azaallylkomplexen **6** für positiv induktive Substituenten am Stickstoff

Um dies zu klären, wurden im Experiment einerseits Aminophosphine des Typs PhPNR_2 mit R ungleich H, beispielsweise $\text{PhPN}(\text{Et})_2$, andererseits Aminophosphine des Typs PhPNHR mit Substituenten R von stark positiver Induktivität wie Propyl eingesetzt. Die mit, im Vergleich zu Phenylgruppen, stärker elektronenschiebenden Alkylgruppen substituierten PhPNHR , R = Alkyl, weisen eine höhere Basizität auf als PhPNHPh , und sollten, sofern das H am Stickstoff tatsächlich als H^+ zu interpretieren wäre, die Migration desselben verhindern oder zumindest erschweren. Dies war tatsächlich der Fall: Anstelle einer Migration des Wasserstoffatoms trat eine Brechung der P-N-Bindung ein, wobei sich die Phosphaallylkomplexe **5a-e** bildeten, die durch Erhitzen zu Azaallylkomplexen **6a-e** konvertierten (Abbildung 88). Komplexe **2** und **3** konnten nicht isoliert werden, jedoch ist mit großer Wahrscheinlichkeit von deren Bildung auszugehen.^{79,80} Dem Carben-Kohlenstoff in **3** fällt in diesem Fall die Rolle des Elektrophils zu, das das einsame Stickstoff-Elektronenpaar im formal leeren Kohlenstoff-p-Orbital bindet. Dem Carben fällt also eine ambivalente

⁷⁹ Becker, E.; *Dissertation*, 2004

Funktion zu: Dem acideren Ph_2PNHPh gegenüber verhält es sich als Nukleophil, indem es das Stickstoff- H^+ addiert, dem basischeren Ph_2PNHR mit $\text{R} = n\text{-Propyl}$, usw., und Ph_2PNR_2 mit $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$, bzw. $\text{R}_2 = \text{C}_5\text{H}_{10}$, verhält es sich hingegen als Elektrophil. Nun stellte sich die Frage: Wird durch elektronenschiebende Substituenten am Aminophosphin-Stickstoff die H^+ -Migration verungünstigt, oder der nukleophile Angriff des Stickstoff am Carben vereinfacht, damit dieser eintritt? Welche Rolle spielen die Substituenten?

Um dies zu eruieren, wurde sowohl die Bildung des durch die H^+ -Migration entstehenden Komplexes **4**, als auch der zur Bildung der Komplexe **5** und **6** führende nucleophile Angriff berechnet. Beide Reaktionen wurden mit jeweils unterschiedlichen Substituenten R am berechnet. Das chemische Verhalten eines acideren Aminophosphins $\text{R}'_2\text{PNHR}$ wurde anhand von H_2PNH_2 untersucht ($\text{R}, \text{R}' = \text{H}$), das Verhalten eines basischeren Aminophosphins wurde anhand des Modellkomplexes $(\text{CH}_3)_2\text{PNHCH}_3$ ($\text{R}, \text{R}' = \text{CH}_3$), berechnet. Als Ausgangspunkt wurde der Komplex **3** gewählt, in welchem $\text{R}'_2\text{PNHR}$ die Migration vom Zentralatom zum Kohlenstoff der Allylgruppe bereits vollzogen hat. Um den numerischen Aufwand im Rahmen zu halten, wurden die langkettigen Diene als jeweils zwei unsubstituierte Acetylene berechnet, wodurch der Einfluss der 2,3-annelierten Cycloalkenyle nicht berücksichtigt werden konnte. Obgleich dieser nicht vollkommen vernachlässigbar scheint, zumal Ringspannungseffekte anzunehmen sind – zu Komplex **6d** existiert keine Entsprechung eines präzedierenden Komplexes **5** – sollte doch das annelierten Cyclohexen aufgrund seiner leichten Verformbarkeit keine allzu große Verspannung der Allylgruppe in **3** bzw. des Ruthenacyclopentadiens in **2** verursachen, dass die Berechnung der modellierten Komplexe zumindest den Cyclohexen-annelierten Komplexen gut entsprechen sollte. Alle Zustände wurden mit sdd Basissatz und ECP für Ruthenium und 6-31G** für die kleineren Atome berechnet und mittels DFT/B3LYP voll geometrieoptimiert.

5.2 MECHANISMUS DER P-N-BINDUNGSBRECHUNG

Die Brechung der P-N-Bindung, ausgehend von den aus Komplex **3** modellierten Komplexen L^{I} und L^{II} , wurde für $(\text{CH}_3)_2\text{PNH}(\text{CH})_3$ und für PH_2NH_2 berechnet. Die P-N Bindungsbrechung entspricht nur dem für $\text{Ph}_2\text{PNH}(\text{CH})_3$ beobachteten Fall, das

⁸⁰ Rüba, E.; *Dissertation*, 2001

unsubstituierte Aminophosphin wurde zum Vergleich untersucht, und stellt einen imaginären Reaktionsmechanismus dar, da für schwach elektronenschiebende Reste wie Wasserstoff jene Reaktion nicht beobachtet wurde. Der Vergleich sollte Aufschluss über den Einfluss der Reste gewähren. Die Phenylgruppen am Phosphor wurden als H bzw. als Methyl modelliert. Die Basizität der substituierten P-N-Gruppe sollte dadurch adäquat simuliert werden, während im unsubstituierten Fall eine Verringerung der Basizität in Kauf genommen wurde.

Abbildung 89 zeigt den errechneten Reaktionsverlauf für beide Fälle.

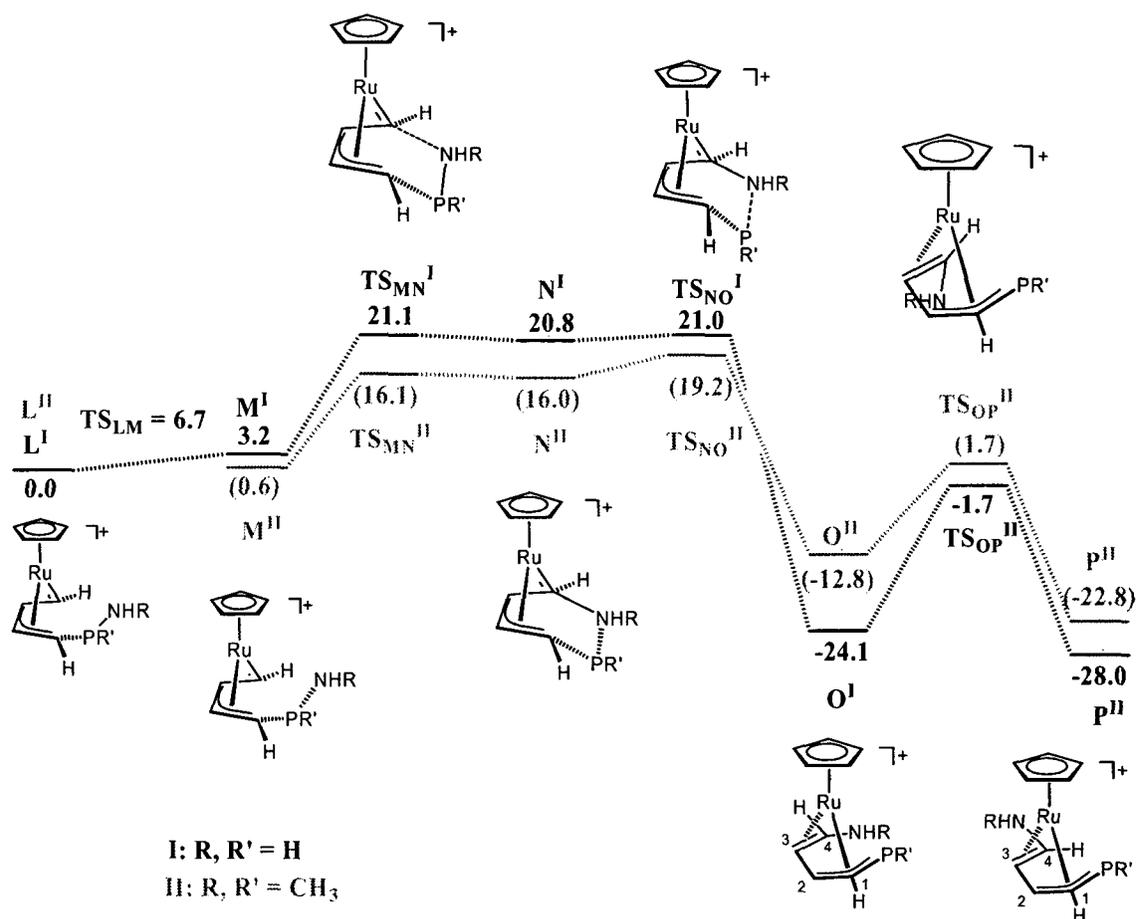


Abbildung 89:

Der Reaktionsmechanismus für die Umlagerung zu unsubstituiertem Phosphaallylkomplexen (Reaktionsweg I), sowie zu unsubstituiertem Phosphaallylkomplexen (Reaktionsweg II, rot eingezeichnet)

Eine Rotation der P-N-Gruppe und Konversion der Komplexe L zu M ermöglicht den nukleophilen Angriff des Stickstoff am Carben. Letzterer Schritt (TS_{MN}^I und TS_{MN}^{II}) erweist sich als der die Geschwindigkeit bestimmende. Für das unsubstituierte Aminophosphin

beträgt er 21,1 kcal/mol, für das substituierte hingegen 16,1 kcal/mol, also deutlich weniger. TS_{MN}^I erreicht das energetische Maximum bei einer stärkeren Annäherung des Stickstoff am Carben-C4, als TS_{MN}^{II} . Bei Ersterem beträgt der der Bindungsabstand 1,78 Å, bei Zweitem schon 1,82 Å (Die unsubstituierten Zustände sind Abbildung 90 und in Abbildung 91 illustriert, die substituierten Zustände sind in Abbildung 92 wiedergegeben).

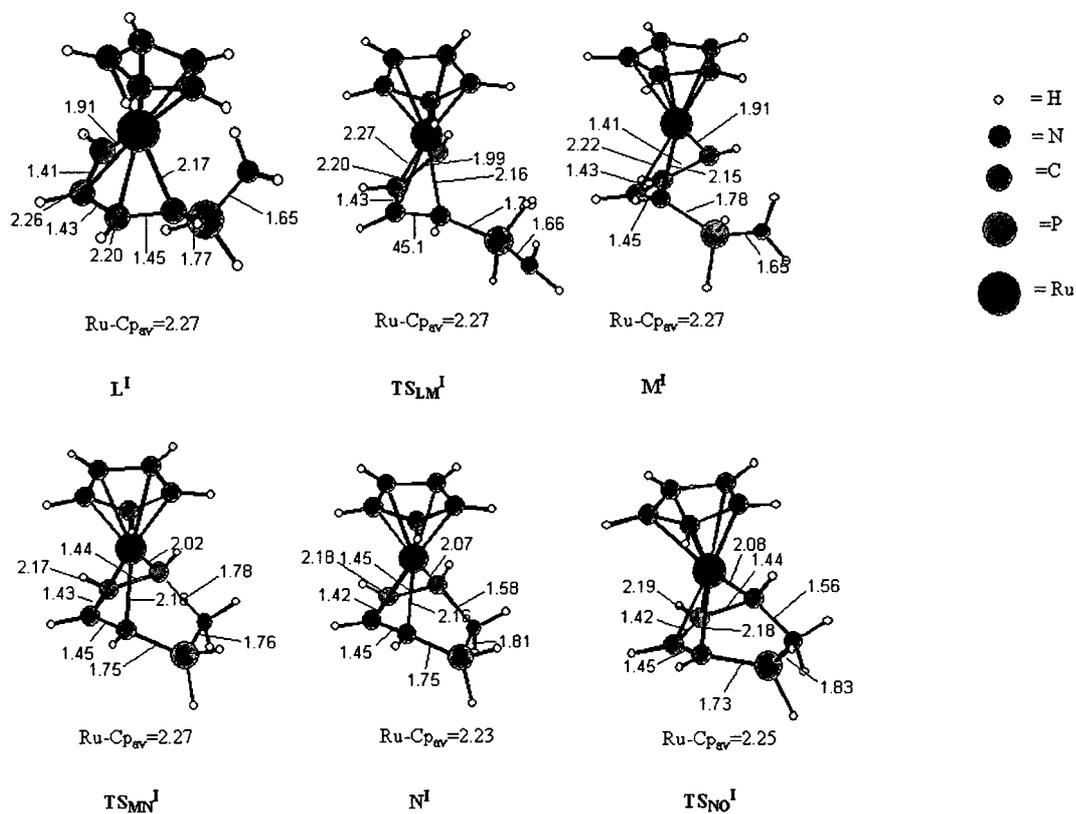


Abbildung 90:
Bindungslängen der an der Umlagerung zu unsubstituierten Phosphaallylkomplexen beteiligten Grund- und Übergangszustände

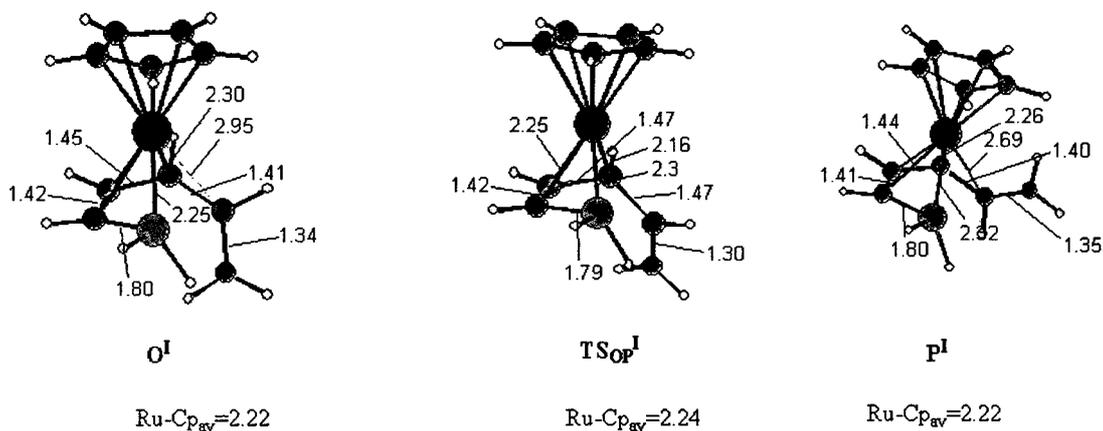


Abbildung 91:
 Bindungslängen der an der Umlagerung zu unsubstituierten Phosphaallylkomplexen beteiligten Grund- und Übergangszustände

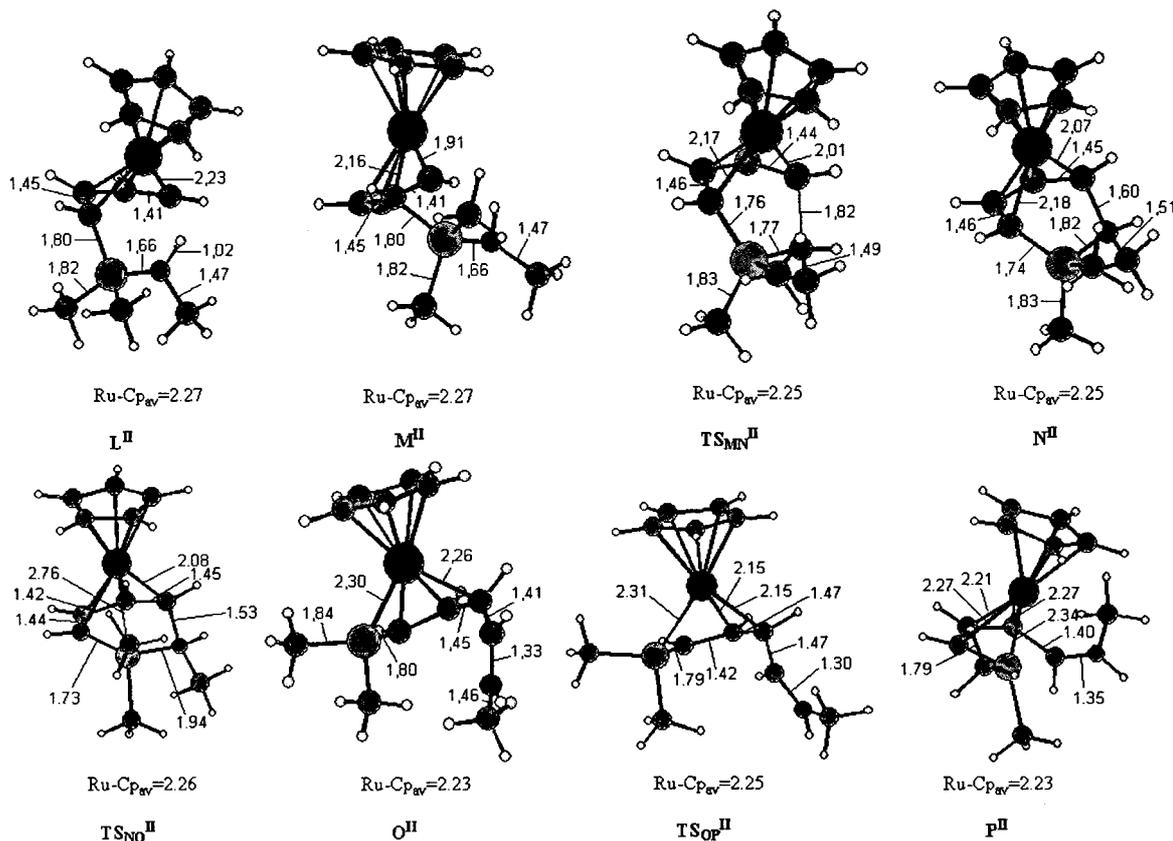


Abbildung 92:
 Bindungslängen der an der Umlagerung zu methylsubstituierten Phosphaallylkomplexen beteiligten Grund- und Übergangszustände

Über Grundzustand N, in welchem die N-C4-Bindung ausgeprägt wird, bricht die P-N-Bindung in TS_{NO}^I bzw. TS_{NO}^{II} mit 0,2 bzw. 3,2 kcal/mol Aufwand. Die Potentialfläche

verläuft für beide Reaktionen sehr flach, dies bedeutet, dass **N** keinen stabilen, experimentell isolierbaren Grundzustand darstellt, und leicht in beide Richtungen reagieren kann. Irreversibilität tritt erst mit der Konvertierung zum Phosphaallyl-Enaminkomplex **O** ein, in welchem die Brechung der P-N-Bindung vollzogen ist. Hierbei fällt der Dimorphismus zwischen **O^I** und **O^{II}** auf: **O^I** liegt 24,1 kcal/mol unter der Referenz **L^I**, **O^{II}** hingegen nur 12,8 kcal/mol unter **L^{II}**. Sterische Gründe zeichnen hierfür verantwortlich: Die Methylgruppe am Stickstoff kollidiert mit jenen am Phosphor. Die Rotation der Aminogruppe um die C3-C4-Achse (**TS_{OP^I}** und **TS_{OP^{II}}**) bedarf einer überraschend hohen Energie von 22,4 kcal/mol, ausgehend von **O^I**, auch **TS_{OP^{II}}** benötigt, ausgehend von **O^{II}**, 14,5 kcal/mol, obwohl für Letzteren eine sterische Relaxation eintritt. Dies spricht für eine Brechung einer π -Bindung durch die Rotation. Die Bindungslängen zwischen C3 und C4 von 1,41 Å in **O^I** und 1,47 Å in **TS_{OP^I}** verifizieren dies. Die resultierenden Phosphaallyl-Enaminkomplexe **P^I** bzw. **P^{II}**, entsprechen den experimentell charakterisierten Komplexen **5**. Sie zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit den berechneten Modellen.⁸¹ Formal betrachtet, stellen die Komplexe **O** und **P** η^4 -Phosphaallylkomplexe dar. Orbitalanalysen lassen jedoch auf einen anderen Sachverhalt schließen: Es existiert kein π -Orbital, welches zwischen Phosphor und den beiden benachbarten Kohlenstoff-Atomen C1 und C2 bindet. Die energetischen Unterschiede zwischen Phosphor und Kohlenstoff lassen eine solche, den Allylcharakter definierende, Wechselwirkung in einem nur sehr geringen Maß zu. Nur in tiefer liegenden Orbitalen, die hauptsächlich σ -Wechselwirkungen repräsentieren, finden sich geringe, positiv interferierende Anteile von p-Orbitalen jener drei Atome, die für die Ausbildung eines Allyl-Molekülorbitals verantwortlich wären. Sinnvoller ist die Interpretation dieses Bindungsverhältnisses als zwei voneinander unabhängig mit dem Zentralatom η^2 -interagierende Elektronenpaare, ein einsames Elektronenpaar des Phosphors, und ein bindendes Elektronenpaar zwischen C1 und C2.

5.3 DIE BILDUNG VON AZAALLYLKOMPLEXEN

Die Bildung von η^1 -Phosphallyl- η^3 -Azaallyl-Komplexen verläuft, ausgehend von **O**, über ein Intermediat. Der Phosphallylkomplex **P** muss also, um eine Weiterreaktion zu ermöglichen,

⁸¹ Pavlik, S.; *Dissertation*, 2005

wieder zu **O** umlagern. Der volle Reaktionsverlauf wurde nur für den unsubstituierten Fall berechnet.

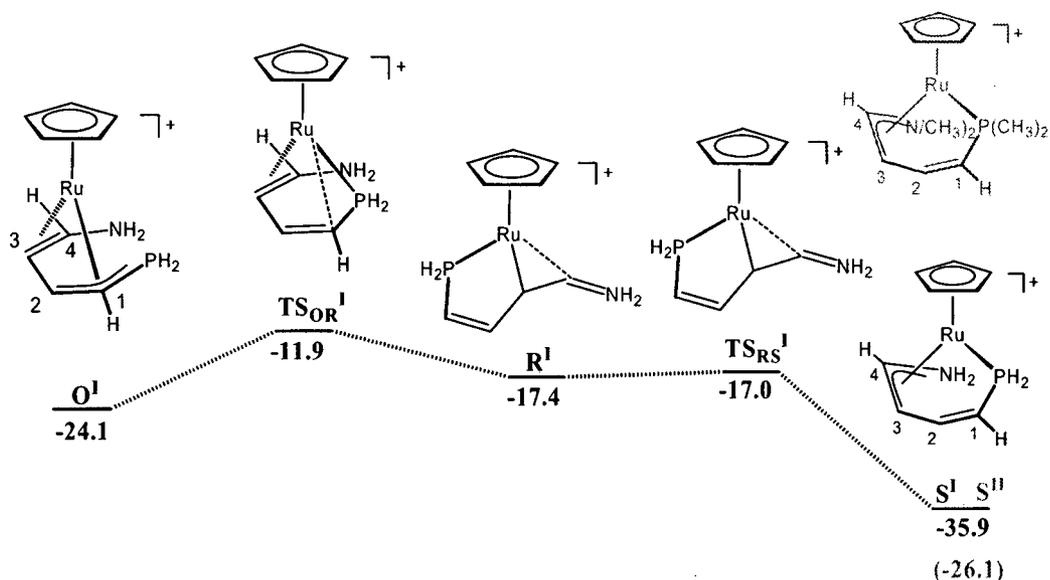


Abbildung 93:

Reaktionsmechanismus der Umlagerung zu Azaallylkomplexen (für das Endprodukt wurde auch die substituierte Form S^{II} berechnet)

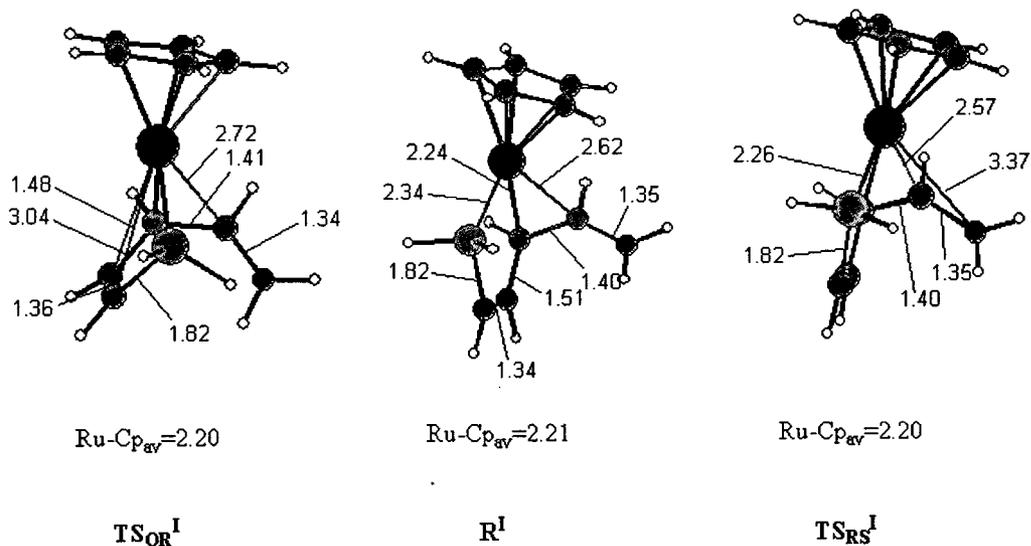


Abbildung 94:

Bindungslängen der an der Umlagerung zu unsubstituierten Azaallylkomplexen beteiligten Grund- und Übergangszustände

Abbildung 93 zeigt den vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus. O^I lagert sich über TS_{OR}^I in einen heterocyclischen Zustand R^I um, in welchem die Azaallylgruppe bereits in Ansätzen koordiniert. Der C4-Ru-Abstand beträgt 2,62 Å (Abbildung 94), entspricht also einer schwachen Koordination. Die Allylfunktionalität ist nicht voll ausgebildet, zumal sich die Bindungslänge zwischen N und C4 (1,35 Å) deutlich unterscheidet von jener in S^I (1,41 Å, Abbildung 98). Diese Bindungslängen verbleiben auch in TS_{RS}^I relativ unverändert, welches sich auch energetisch kaum vom Grundzustand davor unterscheidet (0,4 kcal/mol über R^I). Die Energie des Azaallylkomplexes S^I liegt 11,8 kcal/mol unter O^I , jene des substituierten Komplexes S^{II} 13,3 kcal/mol unter O^{II} . Die Komplexe **S** entsprechen den realen Komplexen **6**. Die geometrische Übereinstimmung zwischen S^{II} und **6** ist hervorragend (Abbildung 95 und Abbildung 100).

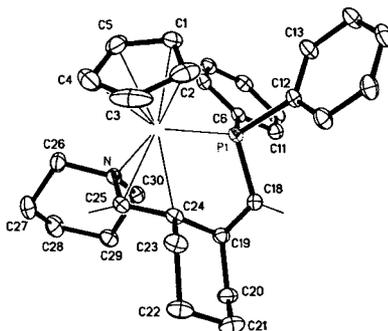


Abbildung 95:

*Festkörperstruktur von **6f** mit 20% Schwingungsellipsoiden. PF_6^- wurde der Übersichtlichkeit wegen nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Ru-C(1-5)_{av} 2.209(2), Ru-N(1) 2.1857(15), Ru-C(25) 2.0885(16), Ru-C(24) 2.2043(17), Ru-P(1) 2.2791(5), P(1)-C(18) 1.7956(18), C(18)-C(19) 1.336(2), C(19)-C(24) 1.505(2), C(24)-C(25) 1.418(2), C(25)-N(1) 1.415(2).*

5.4 DIE H-MIGRATION

Für die Frage, ob elektronenschiebende Substituenten am Aminophosphin den elektrophilen Angriff des Wasserstoffatoms am Carben in Komplex **L** erschweren, und darum die Bildung von Azaallylkomplexen **S** ermöglichen, oder ob elektronenschiebende Substituenten den nukleophilen Angriff des Stickstoffatoms erleichtern, und somit, aus einem anderen Grund, dasselbe bewirkt, lieferte die Berechnung der H-Migration eine überraschend klare Antwort:

Der Einfluss der Substituenten auf diese Reaktion spielt praktisch keine Rolle, die Substituenten sind nur für den nukleophilen Angriff des Stickstoff am Carben von Bedeutung.

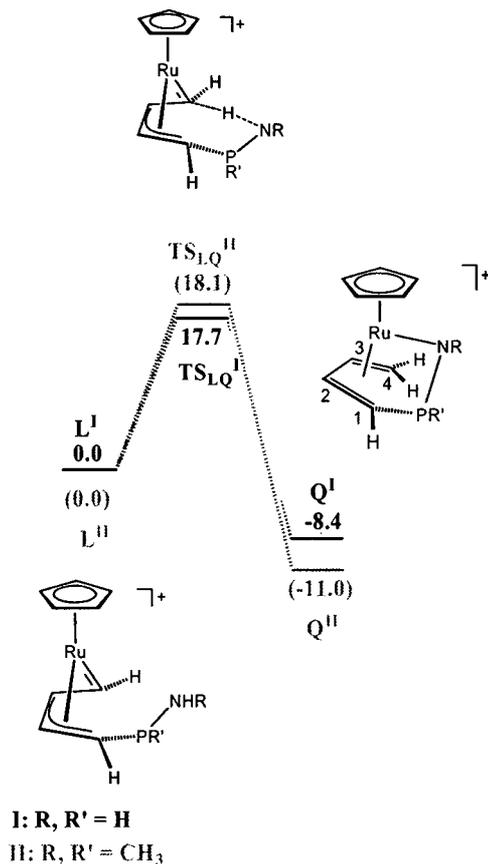


Abbildung 96:
Die H-Migration für den unsubstituierte und substituierte PN-Komplexe

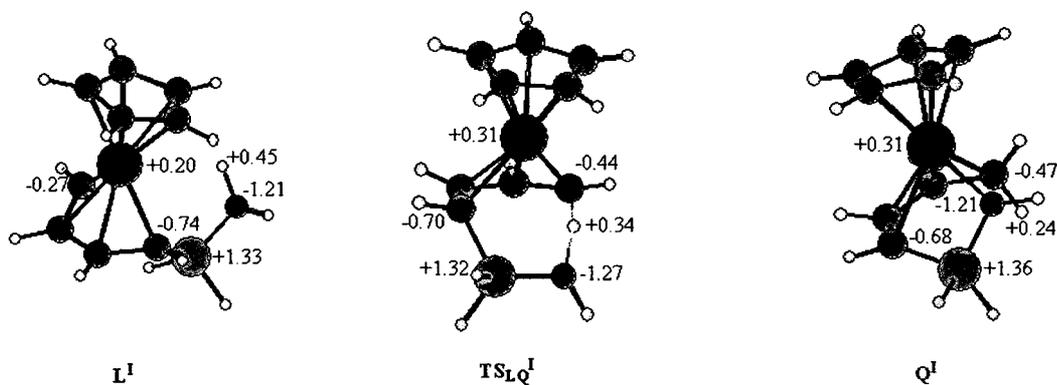


Abbildung 97:
Ladungen der an der H-Migration beteiligten unsubstituierten Grund- und Übergangszustände

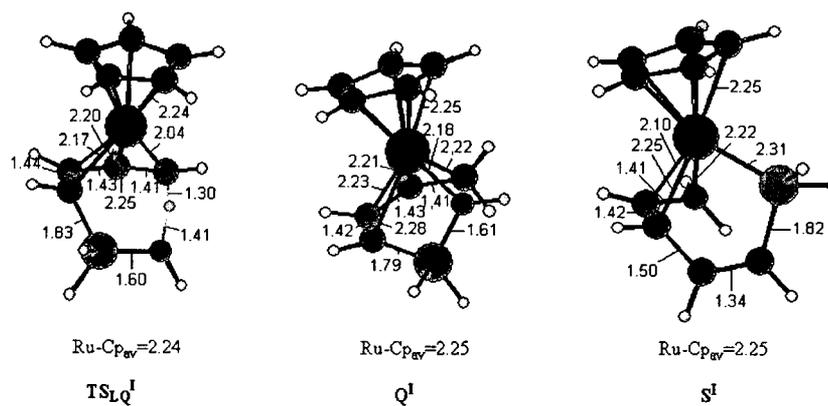


Abbildung 98:

Bindungslängen der an der H-Migration beteiligten unsubstituierten Grund- und Übergangszustände

Die in Abbildung 96 gezeigte Reaktion präsentiert die Übergangszustände $\text{TS}_{\text{LQ}}^{\text{I}}$ und $\text{TS}_{\text{LQ}}^{\text{II}}$ als energetisch fast äquivalent, bezüglich der Grundzustände L^{I} bzw. L^{II} . Der Unterschied zwischen $\text{TS}_{\text{LQ}}^{\text{I}}$ und $\text{TS}_{\text{LQ}}^{\text{II}}$ beträgt lediglich 0,4 kcal/mol. Die berechneten Ladungen weisen den migrierenden Wasserstoff zwar als acid aus, jedoch diminuiert die positive Ladung, je stärker es sich dem Carben-C nähert (Abbildung 97 und Abbildung 99).

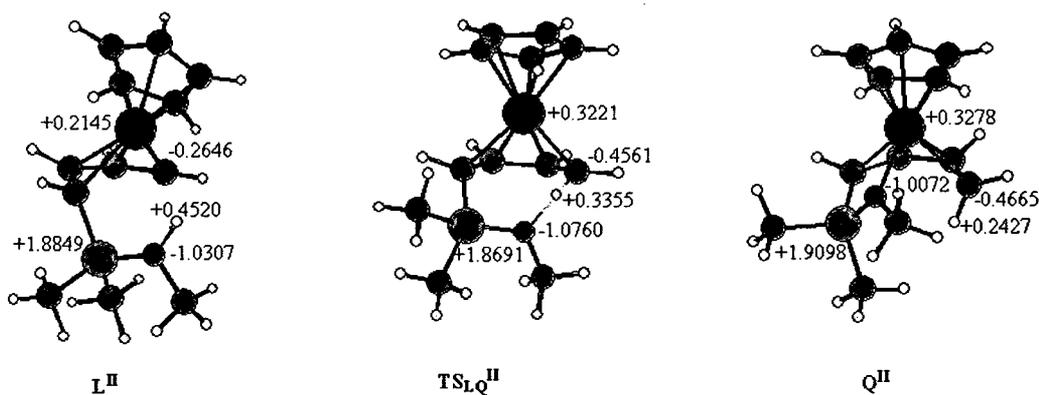


Abbildung 99:

Ladungen der an der H-Migration beteiligten methylsubstituierten Grund- und Übergangszustände

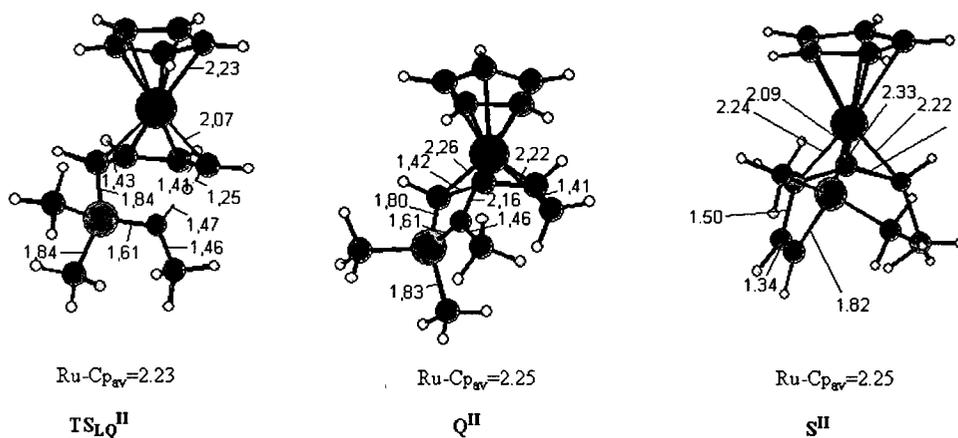


Abbildung 100:

Bindungslängen der an der H-Migration beteiligten methylsubstituierten Grund- und Übergangszustände

Der Unterschied zwischen substituierten und unsubstituierten Komplexen ist marginal. So weist das wandernde Wasserstoffatom in L^{I} und L^{II} eine etwa gleiche Ladung von +0,45 auf, die sich auf den wiederum gleichen Wert von +0,34 in $\text{TS}_{\text{LQ}}^{\text{I}}$ und $\text{TS}_{\text{LQ}}^{\text{II}}$ verringert. Das Carben-C steuert im Übergangszustand Elektronendichte zur Stabilisierung des Wasserstoffs bei. In den N-H-Bindungslängen sind leichte Unterschiede festzustellen: in $\text{TS}_{\text{LQ}}^{\text{I}}$ beträgt 1,41 Å in $\text{TS}_{\text{LQ}}^{\text{II}}$ beträgt 1,47 Å (Abbildung 98 und Abbildung 100).

Die resultierenden Komplexe Q hingegen weisen etwas signifikantere Unterschiede bezüglich L^{I} bzw. L^{II} auf. In beiden Fällen verläuft die Reaktion exotherm, Q^{I} verliert 8,4 kcal/mol, Q^{II} 11,4 kcal/mol.

5.5 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

Für die Frage, ob elektronenschiebende Substituenten am Aminophosphin den elektrophilen Angriff des Wasserstoff am Carben in Komplex L erschweren, und darum die Bildung von Azaallylkomplexen S ermöglichen, oder ob elektronenschiebende Substituenten den nukleophilen Angriff des Stickstoff erleichtern, und somit, aus einem anderen Grund, dasselbe bewirkt, belegte die Berechnung der H-Migration und der Brechung der Bindung zwischen Phosphor und Stickstoff, dass P-N der Einfluss der Substituenten auf diese Reaktion

praktisch keine Rolle spielt, und die Substituenten nur für den nukleophilen Angriff des Stickstoff am Carben von Bedeutung sind. Hier kommt den Substituenten sowohl elektronische, als auch sterische Bedeutung zu, wie etwa in der Umlagerung von Phosphaallylkomplex **O** zu Phosphaallylkomplex **P**.

Von Interesse wäre, auf experimentellem Weg die H-Migration durch Substituenten am Carben-C zu optimieren. Auch hier ließe sich mit theoretischen Methoden eine Prognose erstellen. Die Kinetik der H-Migration sollte durch den Einfluss von Substituenten verändert werden.

6. ZUSAMMENFASSUNG

Im ersten Teil dieser Dissertation wurde ein plausibler Reaktionsmechanismus der Bildung von Pyridin bzw. substituierten Pyridinderivaten aus Alkinen $\text{RC}\equiv\text{CH}$ ($\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{COOMe}$) und Nitrilen RCN ($\text{R} = \text{H}, \text{Cl}, \text{CH}_3, \text{COOMe}$), welcher durch die Verbindungen CpRuCODCl , $\text{Cp}^*\text{RuCODCl}$, CpRhCOD und CpCoCOD katalysiert wird, mittels DFT/B3LYP berechnet. Die konkurrierende Bildung von Benzol an CpRuCODCl und $\text{Cp}^*\text{RuCODCl}$ wurde ebenfalls eingehend untersucht. Für die Bevorzugung der Bildung von Pyridin mit elektronenziehenden Substituenten zeichnet sich die Annäherung des Nitrils an den intermediär gebildeten Metallacyclus **B** verantwortlich. Die Annäherung des Nitrils verläuft kinetisch günstiger, als jene des Alkins.

Im zweiten Teil der vorliegenden Arbeit wurde die Bildung von Cyclobutadien und 1,2-disubstituierten Cyclobutadienderivaten $\text{C}_4\text{H}_2\text{R}_2$, ($\text{R} = (\text{CH}_3)_3\text{Si}, \text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$) welche in der Koordinationssphäre der Metallfragmente CpRuCl -, Cp^*RuCl -, CpCo - und CpRh -stattfindet, näher untersucht. Der von Peter Vollhardt et. al. postulierte Reaktionsmechanismus erwies sich gegen einen alternativen Reaktionsmechanismus als energetisch äußerst ungünstig und daher unwahrscheinlich.

Im dritten Teil dieser Arbeit wurde schließlich ausgehend von Allylcarbenkomplexen $[\text{CpRu}(\text{=CH}-(\eta^3\text{-CHCHCH-PR}_2\text{NHR}))^+$ ($\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3$), die Bildung von η^3 -Phosphaallyl- η^2 -enaminkomplexen $[\text{RuCp}(\eta^3\text{-(P,C,C)-PR}_2\text{CH=CH-}\eta^2\text{-(C,C)-CH=CHNHR})]^+$ und η^1 -Phosphaallyl- η^3 -azaallylkomplexen $[\text{RuCp}(\eta^1\text{-(P)-PR}_2\text{CH=CH-}\eta^3\text{-(C,C,N)-CHCHNHR})]^+$ mit DFT/B3LYP Methoden untersucht.