

Martin Diefenbach · Dissertation

Quantenchemische Berechnung von Übergangsmetallkomplexen in der Gasphase

von Diplom-Chemiker
Martin Ansgar Diefenbach

Von der Fakultät II
— *Mathematik und Naturwissenschaften* —
der Technischen Universität Berlin
zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften
— **Dr. rer. nat.** —

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss:

Vorsitzender: Prof. Dr. rer.nat. Andreas Grohmann

Berichter: Prof. Dr. rer.nat. Dr. h.c. mult. Helmut Schwarz
Prof. Dr. rer.nat. Christoph van Wüllen

Tag der mündlichen Prüfung: 17. Juli 2003

Berlin 2003
D 83

A THEORETICAL CHEMIST IS A TYPE OF CHEMIST
WHOSE EXISTENCE IS PROPOSED
BUT NOT EXPERIMENTALLY VERIFIED.

(Jim Kress)

Kurzzusammenfassung

Martin Ansgar Diefenbach —

Quantenchemische Berechnung von Übergangsmetallkomplexen in der Gasphase

Anhand von drei verschiedenen Themenkomplexen wird der breite Nutzen von quantenchemischen Methoden für das Verständnis und die Interpretation chemischer Prozesse demonstriert. Beginnend bei grundlegenden, physikalisch-chemischen Fragestellungen zur elektronischen Struktur und Thermochemie kleiner hochgeladener Moleküle über die Charakterisierung und Interpretation von Eisen-Aren-Wechselwirkungen bis hin zur Modellierung industriell relevanter Verfahren tragen quantenchemische Rechnungen entscheidend zu einem schlüssigen chemischen Bild bei:

1. Zweiatomige, hochgeladene Teilchen sind nur dann thermochemisch stabil, wenn sie in einem Zustand vorliegen, der energetisch tiefer liegt als der auf Grund von Coulomb-Explosion dissoziierenden Fragmente. Solche hochgeladenen Teilchen können zwar experimentell in der Gasphase erzeugt werden, die Frage nach ihrer Stabilität und nach der Art ihrer Bindung kann auf diese Weise jedoch nicht quantitativ geklärt werden. Hier wird anhand von *ab initio*-Rechnungen gezeigt, dass zum Einen protonierte Metallkationen metastabil vorliegen können. Zum Andern konnte mit dem dreifach positiv geladenen Uranfluoridkation das erste thermochemisch stabile Triktion mit kovalenter Bindung nachgewiesen werden. Die experimentell ermittelten vertikalen Ionisierungsenergien in die entsprechenden Ladungszustände konnten quantenchemisch gut reproduziert werden. Im Gegensatz hierzu deuten die Rechnungen für die Ionisierungsenergien von Samariumhalogenidkationen an, dass im Experiment angeregte Zustände von Dikationen populiert werden.
2. Durch die Kombination verschiedener quantenchemischer Verfahren konnten experimentelle Unstimmigkeiten bei der Bestimmung von Eisen-Benzol- und Eisen-Pyridin-Bindungsenergien geklärt werden. Dichtefunktionalmethoden sind zur energetischen Beschreibung derartiger Komplexe nicht geeignet. *Ab initio*-Methoden konnten jedoch zeigen, dass der Eisen-Pyridin-Komplex im Gegensatz zu Eisen-Benzol nicht π -gebunden vorliegt, sondern das Eisen am freien Elektronenpaar des Stickstoffs koordiniert, und dass der Eisen-Pyridin-Komplex je nach experimenteller Durchführung im Sextett-Grundzustand oder im angeregten Quartettzustand erzeugt wird.
3. Das industriell wichtige BMA-Verfahren zur Gewinnung von Blausäure aus Methan und Ammoniak wurde mit einem drastisch reduzierten Reaktionsmodell untersucht. Basierend auf massenspektrometrischen Experimenten konnten Dichtefunktionalrechnungen ein stimmiges Modell für den BMA-Prozess hervorbringen. Neben der strukturellen und energetischen Beschreibung der Zwischenstufen und Übergangstrukturen in den jeweils relevanten Potentialenergieflächen konnte gezeigt werden, dass die Erzeugung von Blausäure auf zwei voneinander unabhängigen Reaktionspfaden vonstatten geht.

Die vorliegende Arbeit entstand am Institut für Chemie der Technischen Universität Berlin. Meinem Doktorvater, Prof. Dr. Dr. h.c. mult. Helmut Schwarz, gilt mein besonderer Dank für sein Vertrauen in meine selbstständige Arbeit, wodurch mir bei der Forschung nahezu freie Hand gewährt wurde, seine konstruktiven Anmerkungen und hilfreichen Vorschläge, und nicht zuletzt seine außergewöhnliche Effizienz bei der Durchsicht von Manuskripten.

Herrn Prof. Dr. Christoph van Wüllen danke ich zum Einen für die Übernahme des Koreferats, zum Andern für seine stetige Diskussionsbereitschaft bei quantenchemischen Fragen aller Art, die durch seine kollegiale Ader besonders angenehm ist.

Insbesondere die Diskussionen mit Prof. Dr. Jeremy N. Harvey (University of Bristol, UK), Prof. Dr. Wolfram Koch (GDCh, Frankfurt) und Prof. Dr. Michael Dolg (Universität zu Köln) haben meine Sicht auf quantenchemische Problemstellungen geprägt und geschärft.

Den ehemaligen und gegenwärtigen Mitgliedern des Arbeitskreises Schwarz danke ich herzlich für die konstruktive und sehr freundschaftliche Arbeitsatmosphäre. Sowohl für die produktive wissenschaftliche Zusammenarbeit als auch für die über universitäre Grenzen hinausgehende soziale Komponente sei neben der „Schwarz Gang“ Dr. Phil Jackson, Dr. Stephen J. Blanksby und Dr. Andrew M. McAnoy („Aussie Gang“) gedankt.

Ein abschließender Dank gilt dem Graduiertenkolleg 352 „Synthetische, mechanistische und reaktionstechnische Aspekte von Metallkatalysatoren“ für die Gewährung eines Doktorandenstipendiums und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung im Rahmen des Schwerpunktprogramms „Relativistische Effekte“.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theoretische Methoden	5
2.1	Quantenchemie	5
2.2	Lösungsansätze	7
2.3	Erfassung von Korrelationseffekten	10
3	Thermochemisch stabile, binäre Polykationen mit kovalenter Bindung	17
3.1	Protonierte Metalloidekationen	17
3.2	UF ³⁺ — ein thermochemisch stabiles zweiatomiges Trikation	25
4	Mono- und Dikationen der Samarium-Monohalogenide	31
4.1	Elektronenkonfigurationen für Sm-Monohalogenide	32
4.2	Berechnung der Ionisierungsenergien	35
5	Kation-Aromat-Wechselwirkungen: Bindung von Fe⁺ mit Benzol und Pyridin	45
5.1	Technische Details	48
5.2	Quantenchemische Studie über eine ungelöste Kontroverse	51
5.3	Fazit	68
6	Mechanismen der Pt⁺-vermittelten HCN-Synthese	71
6.1	Ein Gasphasenmodell für die Pt ⁺ -vermittelte C–N-Kupplung	73
6.2	Quantenchemische Modellierung	76
6.3	Diskussion	87
6.4	Schlussfolgerung	92
7	Zusammenfassung	95
8	Literaturverzeichnis	99
9	Anhang	117

Teile der vorliegenden Arbeit wurden bereits veröffentlicht.

Folgende Publikationen sind aus den einzelnen Kapiteln hervorgegangen:

Kapitel 3 – „*UF³⁺ — ein thermochemisch stabiles binäres Triktion mit kovalenter Bindung.*“, Detlef Schröder, Martin Diefenbach, Thomas M. Klapötke und Helmut Schwarz, *Angew. Chem.* **1999**, *112*(1/2), 206–209; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*(1/2), 137–140.

„*Nachweis eines langlebigen protonierten Metallkations: Bildung von GeH²⁺ durch Hochenergiestöße.*“, Phillip Jackson, Martin Diefenbach, Ragampeta Srinivas, Detlef Schröder und Helmut Schwarz, *Angew. Chem.* **2000**, *112*(8), 1507–1510; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*(8), 1445–1447.

Kapitel 5 – „*Interactions of Atomic Iron Cation with Pyridine and Benzene: A Theoretical Study of an Unresolved Controversy of Bond Energies and Electronic Ground State Structures.*“, Martin Diefenbach, Claudia Trage und Helmut Schwarz, *Helv. Chim. Acta* **2003**, *86*(4), 1008–1025.

Kapitel 6 – „*Ein Gasphasenmodell für die Pt⁺-katalysierte Kupplung von Methan und Ammoniak.*“, Massimiliano Aschi, Mark Brönstrup, Martin Diefenbach, Jeremy N. Harvey, Detlef Schröder und Helmut Schwarz, *Angew. Chem.* **1998**, *110*(6), 858–861; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*(6), 829–832.

„*H₂CN Synthesis from Methane and Ammonia: Mechanisms of Pt⁺-Mediated C–N Coupling.*“, Martin Diefenbach, Mark Brönstrup, Massimiliano Aschi, Detlef Schröder und Helmut Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*(45), 10 614–10 625.

1 Einleitung

Chemie ist die Wissenschaft von Aufbau, Umwandlung und Eigenschaften der Moleküle, die das Verständnis von Materie auf *molekularer* Ebene anstrebt. Zur Analyse chemischer Prozesse existiert eine Vielzahl experimenteller Methoden. Es gibt jedoch wohl kein zweites chemisches Feld, das eine derart detaillierte Beschreibung atomarer und molekularer Systeme erlaubt, wie es mit der Hilfe von computerchemischen Methoden möglich ist. Ein Traum in der Chemie ist zweifelsohne, die molekulare Ebene systematisch aufbauen und beliebig manipulieren zu können. Wenngleich sich in der „in silico“-Chemie keine Kolben mit Substanz füllen lassen, so ist doch dieser Traum insofern erfüllt, als sich nahezu beliebige Moleküle in beliebigen Zuständen — sogar in experimentell gar nicht zugänglichen — erzeugen lassen. Eben dieses Potential der theoretischen Chemie ermöglicht, im Zusammenspiel mit experimentellen Studien, Mechanismen vielfältigster Art aufzuklären.

Es ist das Ziel dieser Arbeit, anhand von exemplarischen Untersuchungen die Leistungsfähigkeit quantenchemischer Modelle für das Verständnis chemischer und physikalischer Vorgänge aufzuzeigen. So können in experimentellen Studien phänomenologisch charakterisierte Prozesse mit Hilfe von theoretischen Ansätzen im Prinzip quantitativ aufgeklärt werden. Neben der Möglichkeit, experimentell grundsätzlich nicht fassbare Einflüsse wie beispielsweise relativistische Effekte durch „An- und Abschalten“ der Relativität zu erfassen, bietet die Quantenchemie die Möglichkeit, Zusammenhänge zwischen elektronischen, strukturellen und anderen molekularen Eigenschaften im Detail zu analysieren. Sämtliche experimentelle Studien, auf die sich diese Arbeit bezieht, wurden in der Gasphase durchgeführt, so dass in

den zu untersuchenden Systemen keine störenden Aggregations- oder Lösemittelleffekte auftreten. Die hier angewendete Quantenchemie bezieht sich ebenfalls auf die Gasphase und ergänzt derartige Experimente in idealer Weise. Im Zusammenspiel von Theorie und Experiment gelingt es, intrinsische Wechselwirkungen sowie chemische und physikalische Eigenschaften im Detail zu analysieren und ein kongruentes chemisches Bild zu entwickeln.

Die in dieser Arbeit genutzte Quantenchemie gilt als gültiges Modell zur Beschreibung physikalischer Phänomene auf mikroskopischer Ebene. Die hier untersuchten Übergangsmetallsysteme sind allerdings elektronisch sehr komplex und schwierig zu beschreiben. Während die Anwendung der Quantenchemie auf kleine organische Moleküle mittlerweile Routine darstellt,^[1] verhält es sich bei der Berechnung elektronischer Strukturen von Übergangsmetall-haltigen Systemen deutlich anders. Diese Tatsache ist auf viele verschiedene Faktoren zurückzuführen, insbesondere aber darauf, dass sogar für eine nur qualitativ richtige Vorhersage deutlich mehr Beiträge zur Elektronenkorrelation berücksichtigt werden müssen als bei Systemen, die nur aus Hauptgruppenelementen bestehen. Als methodischer Ansatz für quantenchemische Berechnungen dient im Allgemeinen das *ab initio*-Verfahren. In Kapitel 2 werden die in dieser Arbeit im Einzelnen verwendeten Methoden summarisch beschrieben.

Drei unterschiedliche Fragestellungen sollen den breiten Nutzen quantenchemischer Ansätze und Modelle in der Gasphasenchemie von kationischen Übergangsmetallkomplexen demonstrieren. Kapitel 3 und 4 behandeln die Thermochemie hochgeladener zweiatomiger Kationen. Experimentell zugänglich ist hier nur die Existenz des Teilchens auf einer Mikrosekundenzeitskala, die zentrale Frage nach elektronischer Struktur und thermochemischer Stabilität, insbesondere bezüglich Coulomb-Explosion, lässt sich quantitativ jedoch nur mittels quantenchemischer Methoden klären. In Kapitel 5 werden Übergangsmetall-Aren-Bindungstypen am Beispiel von Fe^+ mit Benzol und Pyridin untersucht, wobei genaue *ab initio*-Berechnungen für die bisher existierenden experimentellen Daten zu einer

^[1]Der Chemie-Nobelpreis wurde 1998 an John A. Pople und Walter Kohn für diese bemerkenswerte Leistung verliehen.

neuen Interpretation und einem in sich geschlossenen Bild führen. Kapitel 6 befasst sich schließlich mit einem Modell für den industriell relevanten DEGUSSA-Prozess. Die Bildung der Grundchemikalie HCN aus Methan und Ammoniak konnte an diesem Beispiel erstmals in einer Synergie aus Theorie und Experiment mit einem mechanistischen Modell belegt werden. Die hier berechneten quantenchemischen Modelle ergänzen die bisher gewonnenen experimentellen Daten in idealer Weise.

2 Theoretische Methoden

Dieses Kapitel gibt einen Überblick über die dieser Arbeit zu Grunde liegenden Methoden. Die hier zur Beantwortung chemischer Fragen genutzte computergestützte Quantenchemie sowie die für diese Arbeit relevanten quantenchemischen Methoden werden im Folgenden kurz vorgestellt.

2.1 Quantenchemie

Hinter dem Begriff der Quantenchemie [1,2,3,4,5] — also der Anwendung der Quantenmechanik auf chemische Probleme — steht das Ziel, Atome und molekulare Systeme hinsichtlich der elektronischen Struktur, der Energie und anderer Systemobservablen zu charakterisieren; sprich, das Erzielen von Ergebnissen, die für chemische Problemstellungen relevant sind. Im Schrödinger-Bild wird jeder beliebige Zustand k eines aus n Elektronen und M Kernen bestehenden Systems mit Hilfe einer Darstellung in Form einer Wellenfunktion Ψ_k beschrieben. Nach der Born'schen Interpretation kann die Wellenfunktion dazu genutzt werden, die Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines Elektrons zu bestimmen.

Da sich auf Grund des großen Massenunterschiedes von Elektronen und Protonen (ca. 1:1836) die Elektronen auf eine Positionsänderung der Kerne sehr schnell einstellen können, kann nach der Born-Oppenheimer-Näherung verfahren und somit die Kernbewegung von der Elektronenbewegung separiert werden. Die elektronische Wellenfunktion hängt *parametrisch* lediglich von der Position der Kerne, nicht aber von deren Impuls ab. Damit bewegen sich die Kerne auf Potentialenergieflächen (*Potential*

Energy Surface, PES), die Lösungen der elektronischen Schrödingergleichung darstellen. Üblicherweise werden zunächst stationäre Zustände Ψ berechnet, für die im Anschluss dynamische Eigenschaften in Form von weiteren Näherungsverfahren modelliert werden. Letzteres ist jedoch im gegenwärtigen Kontext nicht von Bedeutung, so dass Lösungen für die zeitunabhängige elektronische Schrödingergleichung, Gleichung (2.1), gesucht sind. Es gilt, eine geeignete Darstellung des Zustands k ($k = 0$: Grundzustand) in Form einer Wellenfunktion Ψ_k und die dazugehörige Energie E_k zu finden. Die Kern-Kern-Abstoßung wird nach der Lösung des elektronischen Problems (2.1) zur elektronischen Energie E_k addiert.

$$\hat{\mathbf{H}} \Psi_k = \left[\sum_{i=1}^n \hat{\mathbf{h}}_i + \sum_{\substack{i=1 \\ j>i}}^n \hat{\mathbf{V}}_{ij} \right] \Psi_k = E_k \Psi_k \quad (2.1)$$

Der Hamiltonoperator $\hat{\mathbf{H}}$ enthält die aus dem Bohr'schen Korrespondenzprinzip hervorgehenden Ausdrücke für die klassische kinetische Energie aller Teilchen und deren Wechselwirkung miteinander. Er besteht aus den Einelektronentermen $\hat{\mathbf{h}}_i$ (kinetische Energie der Elektronen plus Kern-Elektron-Anziehung) und den Zweielektronenwechselwirkungen $\hat{\mathbf{V}}_{ij}$. Aus einer Wellenfunktion Ψ ist nicht nur die Energie des betrachteten Systems zugänglich; ebenso können andere atomare bzw. molekulare Eigenschaften aus den Erwartungswerten der entsprechenden Operatoren $\hat{\mathcal{O}}$, $\langle \Psi | \hat{\mathcal{O}} | \Psi \rangle$, berechnet werden. Dennoch ist wegen des direkten Bezugs zum Konzept der Potentialenergiefläche die Energie des Systems häufig die wichtigste Größe. Die stationären Punkte einer PES sind mit den thermodynamischen (Minima) und kinetischen (Sattelpunkte erster Ordnung, Übergangszustände) Eigenschaften chemischer Reaktionen eng verknüpft.

Da die Wellenfunktion für Mehrelektronensysteme von den Koordinaten aller Elektronen gleichzeitig (und denen der Kerne) abhängt, ist die Lösung der Schrödingergleichung kompliziert. Die Schrödingergleichung lässt sich somit nur für spezielle kleine Probleme geschlossen lösen. Eine exakte Lösung der

Schrödingergleichung ist für beliebig komplizierte atomare oder molekulare Systeme aber ebenso zugänglich wie die exakte Lösung etwa der Gleichung $x = \sqrt{2}$, nämlich durch eine konvergente Entwicklung in eine unendliche Reihe — allerdings erfordert die angesprochene Lösung schon im Falle sehr einfacher Probleme einen enormen rechnerischen Aufwand.

2.2 Lösungsansätze

Praktisch alle chemisch relevanten Systeme müssen daher mit Näherungsverfahren zur Bestimmung der Wellenfunktion Ψ und der Gleichung (2.1) behandelt werden, wobei klassischerweise in zwei Schritten vorgegangen wird. Zunächst wird eine Wellenfunktion nullter Ordnung — üblicherweise mit dem Hartree-Fock(HF)-Verfahren bzw. der Methode der Selbstkonsistenz (*Self Consistent Field*, SCF; siehe unten) — erzeugt, die anschließend in *post*-HF-Verfahren eingesetzt wird. Im Folgenden werden die grundlegenden Aspekte der hier angewendeten quantenchemischen Methoden zusammengefasst. Weiterführende technische und theoretische Details finden sich in der oben erwähnten Literatur sowie in den Handbüchern der in den betreffenden Kapiteln erwähnten Programmpakete.

HF-Theorie und SCF-Methode. In der Hartree-Fock-Theorie [6,7] wird die Schrödingergleichung mit Hilfe von genäherten Wellenfunktionen (Slaterdeterminanten) iterativ gelöst, um die Energie oder andere Observablen des Systems zu bestimmen. Näherungsweise lässt sich ein herausgegriffenes Elektron so behandeln, als würde es sich in einem Feld der positiven Kerne und der negativen Ladungswolke der übrigen Elektronen bewegen, wobei die Bewegung der übrigen Elektronen ohne Einfluss auf die Bewegung des betreffenden Elektrons sind (Modell der unabhängigen Teilchen, Einelektronen-Näherung). Die n -Elektronenwellenfunktion wird also in n Einelektronenwellenfunktionen separiert, die entstehenden Einelektronenwellenfunktionen werden (Spin-)Orbitale genannt. Den mit dieser Näherung verknüpften Energiefehler nennt man Korrelationsenergie.

Die Orbitale werden nun so verknüpft, dass sie eine antisymmetrische n -Elektronen-Produktwellenfunktion in Form einer Slaterdeterminante Φ bilden. Allgemein wird ein antisymmetrisches raum- und spinadaptiertes Produkt aus Orbitalen als Konfigurationszustandsfunktion (*Configuration State Function*, CSF) bezeichnet. Die Slaterdeterminante ist eine gute Näherung an die tatsächliche Wellenfunktion Ψ , sie vernachlässigt allerdings die Korrelation der Bewegung zweier Elektronen mit ungleichem Spin. Im HF-Bild sucht man nun nach dem Satz von Spinorbitalen $\{\psi_i\}$, deren Slaterdeterminante $|\Phi\rangle := |\psi_1 \psi_2 \cdots \psi_n\rangle$ die bestmögliche Näherung für den Grundzustand darstellt. Nach dem Variationsprinzip ist das diejenige, die die niedrigste Energie E_0 liefert, wobei E_0 der Erwartungswert von $\hat{\mathbf{H}}$ ist, wenn sich das System im Grundzustand Ψ_0 befindet. Die Form der Orbitale $\{\psi_i\}$ wird variiert, bis die Energie ein Minimum erreicht. Über die Hartree-Fock-Gleichungen (2.2) erhält man einen Satz von optimierten Spinorbitalen mit Orbitalenergien ε_i .

$$\hat{\mathbf{F}} \psi_i = \varepsilon_i \psi_i \quad (2.2)$$

Der Fockoperator $\hat{\mathbf{F}}$ setzt sich zusammen aus dem Einelektronenoperator, der kinetische Energie und Elektron-Kern-Anziehung enthält, und dem effektiven Einelektronenpotential, bestehend aus Coulomb-Abstoßung eines Elektrons mit allen übrigen $(n - 1)$ Elektronen und aus der Austauschwechselwirkung. Er hängt bereits von der Lösung, den Orbitalen ψ_i , ab. Dies führt zu einem Pseudoeigenwertproblem, so dass das Gleichungssystem mit Hilfe der iterativen SCF-Methode gelöst werden muss. Hierzu beginnt man mit einem plausiblen Satz von Orbitalen und iteriert bis zur Selbstkonsistenz. Die n Orbitale mit den niedrigsten Orbitalenergien sind die besetzten Spinorbitale. Die aus diesen n Orbitalen aufgebaute Slaterdeterminante ist die HF-Grundzustandswellenfunktion. Die übrigen Spinorbitale stellen die virtuellen Orbitale dar. Prinzipielle Probleme mit einem solchen nur auf einer CSF basierenden Ansatz entstehen insbesondere bei angeregten oder quasi-entarteten Zuständen, bei der Dissoziation kovalenter Bindungen und bei Übergangszustandsregionen auf Potentialenergieflächen, für deren Beschreibung ein größerer Satz an CSFs für

die nullte Näherung der Wellenfunktion notwendig ist. Diese Systeme erfordern Multikonfigurationsansätze (MCSCF), in denen die Wellenfunktion aus einer Linearkombination mehrerer CSFs aufgebaut ist. Im weitverbreiteten *Complete Active Space* (CASSCF)-Modell [8,9] wird ein Satz von relevanten Valenzelektronen und -orbitalen gewählt, wobei die daraus hervorgehenden symmetrieadaptierten CSFs Teil der Wellenfunktion sind.

Basissätze. Um das Pseudoeigenwertproblem in Gleichung (2.2) zu vereinfachen, werden nach Roothaan [6] die Orbitale ψ_i in einer endlichen Basis aus bekannten Funktionen ϕ_j mit linearen Variationsparametern entwickelt. Die ϕ_j sind an den Atomen lokalisierte Funktionen, die den exakt bekannten Atomorbitalen des Wasserstoffatoms ähneln. Man erhält also Molekülorbitale aus einer Linearkombination von Atomorbitalen (LCAO-MO Methode). Das bedeutet, dass nicht mehr komplexe Integral- und Differentialgleichungen höherer Ordnung gelöst werden müssen, sondern es muss nur noch ein lineares Gleichungssystem behandelt werden. Die Optimierung der Wellenfunktion reduziert sich also auf die Optimierung der linearen Koeffizienten. Die Wahl des Basissatzes bestimmt bei der Lösung eines n -Elektronenproblems über die Genauigkeit der erzielten Ergebnisse.

Pseudopotentiale. Quantenchemische Berechnungen an Systemen mit elektronenreichen Atomen (Atome ab der dritten Periode im PSE) sind bei Verwendung von Allelektronenbasissätzen mit hohem Rechenaufwand verbunden, da die benötigten Rechenzeiten je nach Methode mit der vierten bis siebten Potenz der Anzahl der Basisfunktionen skalieren. Ein plausibler Ansatz dies zu umgehen ist das Konzept der Pseudopotentiale [10,11] (*Effective Core Potential*, ECP). Dahinter steht die Annahme, dass das chemische Verhalten solcher Systeme größtenteils durch Valenzelektronen bestimmt wird, während sich die inneren Rumpfelektronen nahezu chemisch inert verhalten. Die Pseudopotentiale werden aus HF-Rechnungen an Atomen erhalten und für verschiedene Phänotypen parametrisiert. Zur Beschreibung der Valenzelektronen werden optimierte Basissätze aus Gaußfunktionen auf das

Pseudopotential aufgesetzt. Die Wechselwirkung zwischen Rumpf- und Valenzbereich wird durch Projektionsoperatoren beschrieben. Führt man die Parametrisierung des Pseudopotentials an Ergebnissen aus relativistischen Rechnungen durch, so erhält man Pseudopotentiale, die relativistische Effekte (allerdings keine Spin-Bahn Effekte) zu einem großen Teil erfassen können (Relativistisches ECP, RECP).

Elektronenkorrelation. Im HF-Formalismus steht eine einzelne Slaterdeterminante als Näherung für den exakten Zustand des zu beschreibenden Systems zur Verfügung. Oft ist aber ein solcher „Eindeterminantenansatz“ unzureichend für das betrachtete System. Die Fehler, die durch diese mangelhafte Beschreibung des Systems zustande kommen, werden unter dem Begriff der Korrelationsenergie zusammengefasst. Sie ist als Differenz zwischen exakter Energie und der Energie bei Benutzung einer vollständigen (unendlichen) Basis im HF-Schema (HF-Limit) definiert.

$$E_{\text{korr}} = E_{\text{exakt}} - E_{\text{HF-Limit}} \quad (2.3)$$

Man kann — obwohl es hier keine scharfe Grenze gibt — zwei Arten von Korrelation unterscheiden: Die dynamische Korrelation repräsentiert die Korrelation der Bewegung (Abstoßung) von Elektronen mit gleichem Spin. Sie dürfen nicht dasselbe Raumorbital besetzen. Als nichtdynamische Korrelation wird der Einfluss weiterer, energetisch naheliegender Determinanten bezeichnet, die großen Einfluß auf die korrekte Zustandsbeschreibung haben. Nichtdynamische Korrelationseffekte sind besonders bei offenschaligen Systemen wie zum Beispiel Übergangsmetallen sowie bei Bindungsbildungen und -brüchen von Bedeutung.

2.3 Erfassung von Korrelationseffekten

Ein Großteil der Ansätze, die Elektronenkorrelation in quantenchemische Rechnungen einzubeziehen, baut auf der HF-Wellenfunktion als Basis auf. Hinter diesen Verfahren steht der Begriff der *post*-HF-Methoden [12]. Es existieren aber auch

Theorien, die von einem grundsätzlich anderen Konzept ausgehen, zum Beispiel die Dichtefunktionaltheorie.

CI- und MRCI-Verfahren. Die Grenze des Hartree-Fock-Modells ist im Ansatz durch lediglich eine Konfigurationszustandsfunktion begründet. Mit der Methode der Konfigurationswechselwirkung [13] (*Configuration Interaction*, CI) wird die Erweiterung dieses Ansatzes durch eine Linearkombination von mehreren Slaterdeterminanten erreicht.

$$\Psi = C_0 \Phi_0 + \sum_S C_S \Phi_S + \sum_D C_D \Phi_D + \sum_T C_T \Phi_T + \dots \quad (2.4)$$

Hierin stellt Φ_0 die HF-Grundzustandsdeterminante dar und Φ_S eine Determinante, die sich von Φ_0 dadurch unterscheidet, dass ein vormals besetztes Spinorbital durch ein zuvor unbesetztes ersetzt wird. Man spricht in diesem Fall von einer einfach angeregten Determinante (der Index S steht für *single*). Entsprechend repräsentieren die $\{\Phi_D\}$ zweifach (*double*), die $\{\Phi_T\}$ dreifach (*triple*) angeregte Determinanten und so weiter. Im Gegensatz zur HF-Methode werden die Spinorbitale, aus denen die Determinanten zusammengesetzt sind, hier nicht mehr weiter optimiert. Die Energieberechnung erfolgt über die Variation der CI-Expansionskoeffizienten C_i .

Prinzipiell ist mit der CI-Methode die exakte Energie zugänglich: Eine Ausdehnung auf alle möglichen linear unabhängigen Determinanten in Kombination mit einem vollständigen Basissatz liefert die exakte, nichtrelativistische Wellenfunktion im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung. Ist die Basis endlich, so spricht man von *full* CI in der entsprechenden Basis. Man erhält so die bestmögliche Energie in der gewählten Basis. Da *full* CI Rechnungen für die allermeisten Systeme vom Rechenaufwand her viel zu anspruchsvoll sind, wird die Expansion üblicherweise nach dem dritten Glied, also nach den Doppelanregungen, abgebrochen (CISD). Wird nicht nur die HF-Grundzustandsdeterminante als Ausgangspunkt für Ein- und Zweifachanregungen genutzt, sondern geht man von einer MCSCF-Wellenfunktion aus, so dass zusätzlich weitere CSFs mit bedeutenden CI-Koeffizienten als Referenz herangezogen werden, so lassen sich im Allgemeinen sehr verlässliche Resultate erzielen (Multireferenz CI, MRCI),

Gleichung (2.5).

$$\Psi_{\text{MRCI}} = \sum_i \left[C_0(i) \Phi_0(i) + \sum_S C_S(i) \Phi_S(i) + \sum_D C_D(i) \Phi_D(i) \right] \quad (2.5)$$

Mit dem Abschneiden der CI-Wellenfunktion nach den Zweifachanregungen wird allerdings ein entscheidender Nachteil in Kauf genommen. Die Energie des Supermoleküls (unendlich großer Bindungsabstand) entspricht nicht der Summe der zwei Fragmente, da eine Doppelanregung in beiden Fragmenten einer Vierfachanregung im dissoziierenden Molekül entspräche, die bei CISD nicht berücksichtigt wird. Es ist also keine Größenkonsistenz gewährt. Die mit der CI-Methode verwandten Ansätze *Averaged Coupled Pair Functional* (ACPF) [14] und *Averaged Quadratic Coupled Cluster* (AQCC) [15] erfüllen die Forderung nach Größenkonsistenz und sind daher in ihrer Multireferenzvariante den „abgebrochenen“ MRCI-Modellen vorzuziehen.

„Coupled Cluster“-Ansatz. In der Coupled Cluster(CC)-Theorie [16,12] wird die exakte Wellenfunktion Ψ als exponentiell entwickelte Reihe dargestellt.

$$\Psi = e^{\hat{\mathbf{T}}} \Phi_0 \quad (2.6)$$

$$e^{\hat{\mathbf{T}}} = 1 + \hat{\mathbf{T}} + \frac{1}{2!} \hat{\mathbf{T}}^2 + \frac{1}{3!} \hat{\mathbf{T}}^3 + \dots = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\hat{\mathbf{T}}^k}{k!} \quad (2.7)$$

$$\hat{\mathbf{T}} = \hat{\mathbf{T}}_1 + \hat{\mathbf{T}}_2 + \dots + \hat{\mathbf{T}}_n \quad (2.8)$$

Φ_0 ist die HF-Grundzustandsdeterminante, aus der $\hat{\mathbf{T}}_i$ alle i -fachen Anregungen erzeugt (n ist die Anzahl der Elektronen). Demnach gilt

$$\hat{\mathbf{T}}_1 \Phi = \sum_S T_S \Phi_S, \quad \hat{\mathbf{T}}_2 \Phi = \sum_D T_D \Phi_D. \quad (2.9)$$

Die Formulierung $\Psi = e^{\hat{\mathbf{T}}} \Phi_0$ entspricht also einer vollständigen CI-Expansion der Wellenfunktion, wobei die Amplituden T_i den CI-Koeffizienten C_i entsprechen. Geht man nun zu abgebrochenen CC-Methoden, wie etwa dem CCSD, über, so werden auch nur

bestimmte Operatoren $\hat{\mathbf{T}}_i$ berücksichtigt. Im Gegensatz zur CISD-Methode beinhaltet die CCSD-Wellenfunktion außer den kompletten Ein- und Zweifachanregungen höher angeregte Determinanten:

$$\Psi_{\text{CCSD}} = e^{\hat{\mathbf{T}}_1 + \hat{\mathbf{T}}_2} \Phi_0 = \left(1 + (\hat{\mathbf{T}}_1 + \hat{\mathbf{T}}_2) + \frac{1}{2!} (\hat{\mathbf{T}}_1^2 + \hat{\mathbf{T}}_1 \hat{\mathbf{T}}_2 + \hat{\mathbf{T}}_2^2) + \dots \right) \Phi_0 \quad (2.10)$$

Schon der zweite Klammerausdruck mit dem gemischten Term $\hat{\mathbf{T}}_1 \hat{\mathbf{T}}_2$ in Gleichung (2.10) enthält Dreifach- und Vierfachanregungen. Die Zahl der zu bestimmenden Koeffizienten C_i bzw. T_i bleibt aber in beiden Fällen gleich, da im CCSD die Amplituden höherer Ordnung lediglich Produkte der T_i sind.

Um die Genauigkeit der Ergebnisse noch weiter zu erhöhen, werden oft zusätzlich zum CCSD-Schema störungstheoretisch bestimmte Dreifachanregungen mitberücksichtigt (CCSD(T)). Vorausgesetzt, die HF-Referenzdeterminante stellt eine verhältnismäßig gute Beschreibung des Grundzustandes dar, so liefern solche CCSD(T)-Rechnungen in der Regel sehr genaue Ergebnisse. Die CC-Methoden besitzen außerdem den Vorzug, größenkonsistent zu sein. Allerdings sind die abgebrochenen CC-Verfahren im Gegensatz zu den CI-Verfahren nicht variational, das heißt, die Korrelationsenergie kann größer als der exakte Wert werden.

Dichtefunktionaltheorie. Die Dichtefunktionaltheorie (DFT) [17,18,19,20] basiert auf dem Theorem, dass der Zustand eines Systems vollständig und exakt durch seine Elektronendichte beschrieben wird. Thomas [21] und Fermi [22] haben als erste — stark vereinfacht — die Energie eines elektronischen Systems in Abhängigkeit von der Elektronendichte beschrieben (Thomas-Fermi-Theorie [23,24]). Später haben Hohenberg und Kohn [25] mit ihrem Theorem formal bewiesen, dass ein eindeutiger Zusammenhang zwischen Grundzustandsenergie und Elektronendichte besteht. Die Grundzustandsenergie ist ein *Funktional* der Elektronendichte $\rho(\vec{r})$.

Mit der Gleichung von Kohn und Sham [26], die die Grundzustandsenergie eines Systems aufteilt in die von nicht-wechselwirkenden Elektronen und in einen Term, der alle Wechselwirkungen der Elektronen untereinander berücksichtigt, lässt sich die

Grundzustandsenergie eines beliebigen elektronischen Systems aus n Elektronen und M Kernen formal *exakt* formulieren.

$$E_{\text{el}} = T_{\text{s}} + V_{\text{en}} + V_{\text{ee}} + E_{\text{xc}} \quad (2.11)$$

Hierbei sind T_{s} die kinetische Einelektronenenergie, die keinerlei Wechselwirkungen der Elektronen untereinander beinhaltet, V_{en} die Kern-Elektron-Anziehung, V_{ee} die Coulomb-Wechselwirkung der Elektronen und E_{xc} die Austausch-Korrelations-Energie, die alle Information über das enthält, was in den drei Einelektronentermen noch fehlt.

Die Elektronendichte lässt sich mittels $\rho = \sum_i |\phi_i|^2$ aus den Einelektronen-Kohn-Sham Orbitalen ϕ_i berechnen. Die Einelektronen-Kohn-Sham Orbitale wiederum sind die Lösungen zu den Einelektronen-Kohn-Sham Gleichungen:

$$\hat{\mathbf{h}}_{\text{KS}} \phi_i = \left[\hat{\mathbf{T}}_{\text{s}} + \hat{\mathbf{V}}_{\text{en}} + \hat{\mathbf{V}}_{\text{ee}} + \hat{\mathbf{V}}_{\text{xc}} \right] \phi_i = \varepsilon_i \phi_i \quad (2.12)$$

Sämtliche Information über Austausch und Korrelation der Elektronen sind im Austausch-Korrelations-Term in Form von der sogenannten „Loch“-Funktion enthalten. Sie ist ein Maß für die Abschirmung oder den Ausschluss der anderen Elektronen durch das Elektron an der Stelle \vec{r} . Die exakte Form der „Loch“-Funktion ist nicht bekannt. Es muss also ein Ausdruck an die tatsächliche „Loch“-Funktion angenähert werden. Hierfür stehen Methoden wie LDA bzw. LSDA (*Local (Spin) Density Approximation*) oder NL- (nicht-lokale) Korrekturen bzw. Gradientenkorrekturen (*Generalised Gradient Approximation*, GGA) zur Verfügung.

Bei LDA wird angenommen, die Elektronendichte sei, lokal betrachtet, homogen; es wird nach der Theorie des homogenen Elektronengases verfahren. Zur Bestimmung der Austausch-Korrelations-Energie, E_{xc} , wird im Allgemeinen von einem Separationsansatz ausgegangen: $E_{\text{xc}} = E_{\text{x}} + E_{\text{c}}$. Durch diese „willkürliche“ Aufteilung stimmt diese Korrelationsenergie im Übrigen nicht mit der im HF-Ansatz erwähnten überein. Um die örtliche Änderung der Dichte mit einzubeziehen, wird zur lokalen Dichte eine Gradientenkorrektur (GGA) addiert. Besonders häufig werden die von Becke und Perdew

[27,28,29], Lee, Yang und Parr [30] und Perdew, Burke und Wang [31] entwickelten Gradientenkorrekturen für Austausch und Korrelation eingesetzt.

Neben den „reinen“ Dichtefunktionalen finden insbesondere in der Übergangsmetallchemie die DFT/HF-Hybridmethoden breite Anwendung. Gemäß Beckes Vorschlag [32] wird hierbei der Beitrag zur Austauschenergie aufgeteilt in einen LDA-Anteil und einen „exakten“, mit HF-Theorie berechneten Anteil. Dieses Konzept ist naheliegend, weil die Fehler bei DFT-Rechnungen zum großen Teil auf eine unzureichende Beschreibung von Austauschenergie zurückgeführt werden und in HF-Rechnungen wichtige Korrelationsbeiträge fehlen. In der vorliegenden Arbeit werden vornehmlich zwei Hybridfunktionale verwendet, für die entweder semi-empirisch angepasste (B3LYP, drei Parameter [32]) oder physikalisch abgeleitete (PW1PW91, ein Parameter [33]) Gewichtungsfaktoren bestimmt wurden.

$$E_{xc}^{\text{B3LYP}} = a_{x0}E_x^{\text{LDA}} + (1 - a_{x0})E_x^{\text{HF}} + a_{x1}\Delta E_x^{\text{GGA}} + E_c^{\text{LDA}} + a_c(E_c^{\text{GGA}} - E_c^{\text{LDA}}) \quad (2.13)$$

$$E_{xc}^{\text{PW1PW91}} = \lambda E_x^{\text{HF}} + (1 - \lambda)(E_x^{\text{LDA}} + \Delta E_x^{\text{GGA}}) + E_c^{\text{LDA}} + \Delta E_c^{\text{GGA}} \quad (2.14)$$

3 Thermochemisch stabile, binäre Polykationen mit kovalenter Bindung

Die mitunter ungewöhnlichen Bindungseigenschaften von mehrfach geladenen zweiatomigen Kationen sind bereits seit Paulings grundlegendem Artikel von 1933 [34] sowohl vom Standpunkt des Chemikers als auch dem des Physikers faszinierend. Sogar He_2^{2+} konnte als kleinstes langlebiges Dikation experimentell in der Gasphase nachgewiesen werden [35]. Somit ist klar, dass die chemische Bindung trotz starker Coulombkräfte bestehen kann. Von besonderem Interesse auf dem Gebiet der kleinen Polykationen sind die elektronische Struktur und thermochemische Stabilität im Hinblick auf die Konkurrenz der chemischen Bindung mit der Ladungsseparation.

Gerade die Suche nach besonders kleinen, vorzugsweise *zweiatomigen*, thermochemisch stabilen Polykationen stellt hierbei eine besondere Herausforderung dar. Thermochemische Stabilität erfordert in diesem Fall ein Teilchen AB^{n+} in einem Zustand, der energetisch tiefer liegt als der der auf Grund von Ladungstrennung dissoziierten Fragmente $\text{A}^{(n-1)+} + \text{B}^+$. Da jedoch die Ionisierungsenergien (IE) von Monokationen AB^+ oft sehr viel höher liegen als die der getrennten Neutralteilchen, $\text{IE}(\text{A})$ und $\text{IE}(\text{B})$, ist die Zahl der thermochemisch stabilen zweiatomigen Dikationen begrenzt [36,37].

3.1 Protonierte Metalloidkationen

Besonders reizvoll ist in diesem Zusammenhang ein zweifach positiv geladenes Metallhydrid — mit anderen Worten, ein protoniertes Metallkation. Wie kann ein

metallisches, positiv geladenes Ion dazu gebracht werden, eine weitere positive Ladung aufzunehmen — und zwar gleichsam den Inbegriff der reinen positiven Ladung ohne abschirmende, stabilisierende Elektronen, nämlich ein Proton? Einen Schritt in diese Richtung stellt die Erzeugung und Charakterisierung von GeH^{2+} , dem ersten metastabilen, protonierten, metallartigen Kation, dar [38,39].

Bisherige Versuche zum Nachweis der zu GeH^{2+} homologen Hydride CH^{2+} und SiH^{2+} lieferten einigen Anlass zu Kontroversen [42,43,44,45,46,47]. Nach neueren Experimenten scheint CH^{2+} allerdings nicht zu existieren [48]; Rechnungen zufolge sollte jedoch ein langlebiges ${}^2\Sigma^+$ - CH^{2+} -Teilchen detektierbar sein, vorausgesetzt, dass dieses Dikation überhaupt präpariert werden kann. Ungünstige Franck-Condon-Faktoren lassen die Erzeugung aus CH^+ in Ladungsabzug (*Charge Stripping*, CS)-Experimenten so gut wie ausgeschlossen erscheinen. Ein weiteres Problem bei der Detektion von CH^{2+} ist die nicht zu vernachlässigende Interferenz durch isobares ${}^{13}\text{C}^{2+}$, die in einigen Veröffentlichungen nicht ausreichend berücksichtigt wurde. Ähnliche Probleme traten bei der Charakterisierung von ${}^{28}\text{SiH}^{2+}$ [47] auf Grund des isobaren ${}^{29}\text{Si}$ -Isotops auf. Interessanterweise konnte GeH^{2+} jedoch eindeutig nachgewiesen werden: CS-Experimente [38,39] (Abb. 3.1) liefern den Beweis, dass GeH^{2+} zumindest auf der Mikrosekundenzeitskala stabil ist. Wie kann nun dieses Teilchen entstehen, wie stabil ist es tatsächlich, und wie sind seine elektronische Struktur und Bindung beschaffen?

Technische Details. Die Grundzustandsgeometrien von GeH_n^+ ($n = 1, 2$) und GeH^{2+} wurden mit dem Gaussian-Programmpaket [49] auf dem B3LYP-Niveau [32,50] in Verbindung mit *Triple-Zeta*-Basissätzen [51] berechnet. Auf dem CCSD(T)-Niveau in Verbindung mit den korrelationskonsistenten Basissätzen von Dunning [52,53] wurden die energetischen Aspekte von GeH^{2+} nachberechnet und die Stabilität von SiH^{2+} bestätigt. Diese Rechnungen wurden mit dem Programm Molpro [54] durchgeführt. Die $1s$ -Schale von Si und die $1s/2s2p$ -Schalen von Ge wurden mit der *Frozen-Core*-Näherung von der Expansion ausgenommen.

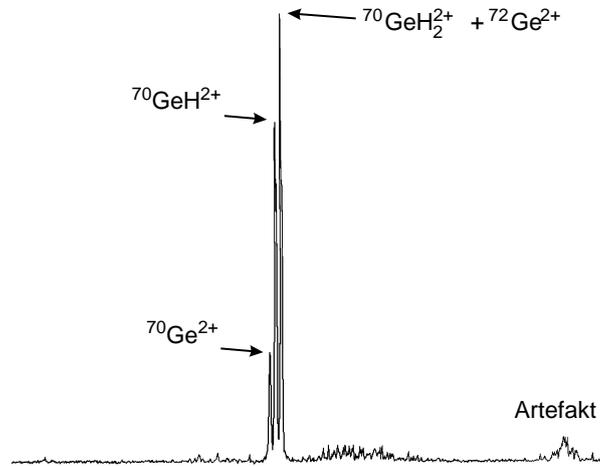


Abbildung 3.1: CS-Massenspektrum von $[\text{}^{70}\text{Ge},\text{H}_2]^+$ aus Lit. [38] mit einem kleinen $^{72}\text{Ge}^+$ -Anteil und ohne Aufzeichnung der einfach geladenen Dissoziationsprodukte (H_n -Verlust, $n = 1, 2$) bei m/z 70 und 71 (O_2 als Stoßgas). Das Signal bei m/z 35 entspricht $^{70}\text{Ge}^{2+}$, das bei m/z 36 einer Mischung aus den isobaren $^{72}\text{Ge}^{2+}$ und $^{70}\text{GeH}_2^+$. Abgesehen von dem Beitrag, den das ^{72}Ge -Isotop zum Spektrum leistet, wurden keine weiteren isobaren Überlappungen beobachtet; da kein ^{71}Ge -Isotop existiert, kann das Signal bei m/z 35.5 nur zu $^{70}\text{GeH}_2^+$ gehören.

Tabelle 3.1: Molekulare Eigenschaften kleiner neutraler und ionischer Germaniumhydride, berechnet auf B3LYP/6-311++G(d,p)-Niveau.

	E_{tot} [Hartree]	r_e [pm]	θ_{HGeH} [°]
$^2\Pi$ GeH	-2077.52295	159.8	
$^1\Sigma^+$ GeH $^+$	-2077.25461	159.2	
$^3\Pi$ GeH $^+$	-2077.16816	169.5	
$^2\text{B}_2$ Ge(H_2) $^+$	-2077.81284	218.5	20.3
$^2\text{A}_1$ HGeH $^+$	-2077.81096	154.8	120.3
$^2\Sigma^+$ GeH $^{2+}$	-2076.58479	201.0	

Entstehung von GeH^{2+} . Die Schwierigkeit, GeH^{2+} experimentell zu erzeugen, besteht darin, einen geeigneten Vorläufer zu finden. Die nächstliegende Methode, mittels Entfernung eines Elektrons aus massenselektiertem GeH^+ (CS-Experiment) zum Ziel zu gelangen, scheitert allerdings. Die Modellierung der $[\text{Ge},\text{H}_2]^+$ -Potentialfläche [55] bietet jedoch einen Ansatz für die Erzeugung von GeH^{2+} . Der Grund hierfür wird bei näherer Betrachtung der DFT-Bindungslängen in Tabelle 3.1 klar. Der Unterschied ist in den beiden zweiatomigen Molekülen GeH^+ und GeH^{2+} recht groß (41.8 pm), so dass der Ladungsabzug von GeH^+ zu geringe Mengen an GeH^{2+} liefert, da die vertikale Ionisierung eine Dissoziation des Dikations zur Folge haben wird. Demgegenüber liegen die Ge–H-Bindungslängen der Struktur von $[\text{Ge},\text{H}_2]^+$ am globalen Minimum, ${}^2\text{B}_2 \text{Ge}(\text{H}_2)^+$, wesentlich dichter an der des Dikations GeH^{2+} . Tatsächlich können im Massenspektrometer aus dem Vorläufer $[\text{Ge},\text{H}_2]^+$ ausreichende Mengen an dem gesuchten Dikation GeH^{2+} erhalten werden. Die Bildung von GeH^{2+} kann also als konzertierter Prozess (Ladungsabzug/Bindungsbruch) auf Grund von inelastischen, mit geringer Stoßwirkung behafteten Kollisionen des Stoßgases mit $\text{Ge}(\text{H}_2)^+$ aus der Ionenquelle angesehen werden.

Struktur und Stabilität von GeH^{2+} . Tabelle 3.2 zeigt CCSD(T)-Rechnungen zu XH^{2+} ($X = \text{Si}, \text{Ge}$). Abgesehen von den Ge–H-Bindungslängen im Dikation stimmen die CCSD(T)-Werte mit den B3LYP-Werten recht gut überein. An obiger Argumentation bezüglich günstigerer Franck-Condon-Faktoren ändert die im Vergleich zum B3LYP-Ergebnis kleinere CCSD(T)-Bindungslänge in GeH^{2+} jedoch aus zwei Gründen nichts. Zum Einen liegt der Ge–H-Abstand in $\text{Ge}(\text{H}_2)^+$ mit $\Delta r = 26.7$ pm immer noch näher an dem des Dikations als der von GeH^+ ($\Delta r = 32.5$ pm). Viel wichtiger ist allerdings die Tatsache, dass eine vertikale Ionisierung bei dem Gleichgewichtsabstand von GeH^+ in einem sehr hoch angeregten Zustand für GeH^{2+} resultieren würde, während dies bei $\text{Ge}(\text{H}_2)^+$ als Vorläufer nicht der Fall wäre. Obwohl der H_2 -Komplex ${}^2\text{B}_2 \text{Ge}(\text{H}_2)^+$ auf CCSD(T)-Niveau nicht mehr das globale Minimum für das $[\text{Ge},\text{H}_2]^+$ -System darstellt, liegt er energetisch so dicht am Dihydridkomplex

Tabelle 3.2: CCSD(T)/cc-pVTZ-Ergebnisse für H, X^{n+} ($n = 0-2$) und XH^{n+} ($n = 1, 2$) mit $X = \text{Si, Ge}$; T_e = Termenergie.

	Term	E [Hartree]	r_e [pm]	T_e [eV]
H	2S	-0.499810		
Si	3P	-288.986846		0.0000
Si ⁺	2P	-288.689336		8.0957
Si ²⁺	1S	-288.093388		16.2167
SiH ⁺	$^1\Sigma^+$	-289.313174	150.9	0.0000
SiH ²⁺	$^2\Sigma^+$	-288.637650	174.3	18.3821
	$^2\Pi$	-288.496015	183.1	22.2362
	$^4\Pi$	-288.405045	209.9	24.7116
Ge	3P	-2075.549500		0.0000
Ge ⁺	2P	-2075.259788		7.8835
Ge ²⁺	1P	-2074.683559		15.6801
GeH ⁺	$^1\Sigma^+$	-2075.877059	156.8	0.0000
GeH ²⁺	$^2\Sigma^+$	-2075.219026	189.3	17.9061
	$^2\Pi$	-2075.062057	191.9	22.1775
	$^4\Pi$	-2074.964850	216.1	24.8870
HGeH ⁺	2A_1	-2076.449285	153.1 ^[a]	0.0000
Ge(H ₂) ⁺	2B_2	-2076.444719	216.0 ^[b]	0.1242
Reaktionsenthalpie bei 0 K in eV				
SiH ⁺	→ Si ⁺ + H	3.3750		
SiH ²⁺	→ Si ²⁺ + H	1.2096		
SiH ²⁺	→ Si ⁺ + H ⁺	-1.4065		
GeH ⁺	→ Ge ⁺ + H	3.1963		
GeH ²⁺	→ Ge ²⁺ + H	0.9703		
GeH ²⁺	→ Ge ⁺ + H ⁺	-1.1092		

^[a]Der Winkel $\alpha(\text{HGeH})$ beträgt 120.8°.^[b]Der Winkel $\alpha(\text{HGeH})$ beträgt 20.6°.

2A_1 HGeH⁺, dass er durchaus am Ladungsabzugsexperiment beteiligt sein kann. Aus den Reaktionswärmern ist ersichtlich, dass die Coulomb-Asymptoten X⁺ + H⁺ unterhalb der Minima der Dikationen liegen, so dass es sich in beiden Fällen (Si und Ge) um metastabile XH²⁺-Moleküle handelt. Die Bindungsenergie $D_e(\text{Si}^{2+}\text{-H})$ beträgt 1.21 eV (116.7 kJ mol⁻¹), die von GeH²⁺ ist mit $D_e(\text{Ge}^{2+}\text{-H}) = 0.97$ eV (93.6 kJ mol⁻¹) etwas niedriger. Beide Dikationen weisen einen $^2\Sigma^+$ -Grundzustand mit einer Einelektronen- σ -Bindung zwischen X und H auf, wobei Wasserstoff der Elektronendonator ist. Formal würde also bei einer hypothetischen Ionisierung GeH⁺ \rightarrow GeH²⁺ aus der σ -Bindung des Monokations ($^1\Sigma^+$) GeH⁺ ein Elektron entfernt. Die angeregten $^2\Pi$ -Zustände sind in beiden Fällen etwa 4 eV weniger stabil und spielen daher keine Rolle. Auf B3LYP-Niveau betragen die Mulliken-Partialladungen +1.68 (Si) und +0.32 (H) bzw. +1.70 (Ge) und +0.30 (H), und die Bindung ist vom Typ X²⁺(4s² 4p⁰)-H(1s¹). Die B3LYP-Spindichten betragen +0.49 (Si) und +0.51 (H) bzw. +0.37 (Ge) und +0.63 (H). Dies deutet darauf hin, dass bei GeH²⁺ das einfach besetzte HOMO wesentlich stärker zum Wasserstoffatom hin polarisiert ist; den Spinverteilungen zufolge ist jedoch in beiden Fällen die H-Elektronendonation auf die Supersäure X²⁺ Ursache der molekularen Stabilisierung.

Spin-Bahn-Effekte haben auf die Bindungsenergie der Dikationen keinen Einfluss, da alle beteiligten Spezies entweder geschlossenschalig sind oder $m_l = 0$ gilt ($m_l =$ Bahndrehimpuls-Quantenzahl). Einzige Ausnahme ist die Asymptote $^2X^+ + ^1H^+$, für die eine empirische Spin-Bahn-Korrektur (gewichtetes Mittel) von 2.3 kJ mol⁻¹ [56] und von 14.1 kJ mol⁻¹ [57] für $^2P_{1/2}/^2P_{3/2} X^+$ (X = Si bzw. Ge) angesetzt werden kann.

Die auf dem B3LYP/6-311++G(d,p)- und dem CCSD(T)/cc-pVTZ-Niveau berechneten unkorrigierten und Spin-Bahn-korrigierten Ionisierungsenergien der Atome bzw. Monokationen in Tabelle 3.3 zeigen, dass die *Coupled-Cluster*-Ergebnisse klar überlegen sind. Dennoch liefert B3LYP mit einer moderaten *Triple-Zeta*-Basis durchaus adäquate Ergebnisse.

Es ist bemerkenswert, dass GeH²⁺ experimentell überhaupt beobachtet werden konnte, denn die (erste) Ionisierungsenergie von Wasserstoff ist 2.34 eV niedriger als

Tabelle 3.3: Ionisierungsenergien der Atome in eV auf B3LYP/6-311++G(d,p)- und CCSD(T)/cc-pVTZ-Niveau. Die Zahlen in Klammern sind Spin-Bahn-korrigierte Werte nach den Daten in Tabelle 3.4. Die letzte Zeile gibt die mittlere Abweichung^[a] von den experimentellen Werten an.

	Atom	B3LYP	CCSD(T)	Expt.
IE(X)	H	13.667	13.601	13.598 ^[b]
	Si	8.113 (8.108)	8.096 (8.091)	8.152 ^[c]
	Ge	7.831 (7.805)	7.884 (7.858)	7.899 ^[d]
IE(X ⁺)	Si	16.397 (16.421)	16.217 (16.241)	16.345 ^[c]
	Ge	15.424 (15.570)	15.680 (15.826)	15.934 ^[d]
mittl. Abw. ^[a]		0.104 (0.078)	0.058 (0.033)	

^[a]Berechnet nach $(\sum(\text{IE}_{\text{calc}} - \text{IE}_{\text{exp}})^2)^{1/2} / N$.

^[b]Lit. [58].

^[c]Lit. [56]

^[d]Lit. [57]

Tabelle 3.4: J -Energielevel (E_J) und gewichtete Mittel^[a] in eV für Si-Atome und Si⁺-Ionen sowie Ge-Atome und Ge⁺-Ionen.

Level	Si	Ge	Level	Si ⁺	Ge ⁺
³ P ₀	0.00000	0.00000	² P _{1/2}	0.00000	0.00000
³ P ₁	0.00956	0.06908	² P _{3/2}	0.03561	0.21912
³ P ₂	0.02767	0.17481			
gew. Mittel ^[a]	0.01856	0.12014		0.02374	0.14608

^[a]Berechnet nach $\sum_{J_{\text{min}}}^{J_{\text{max}}} (2J + 1) E_J / (2L + 1)(2S + 1)$ mit Werten aus Lit. [57,56].

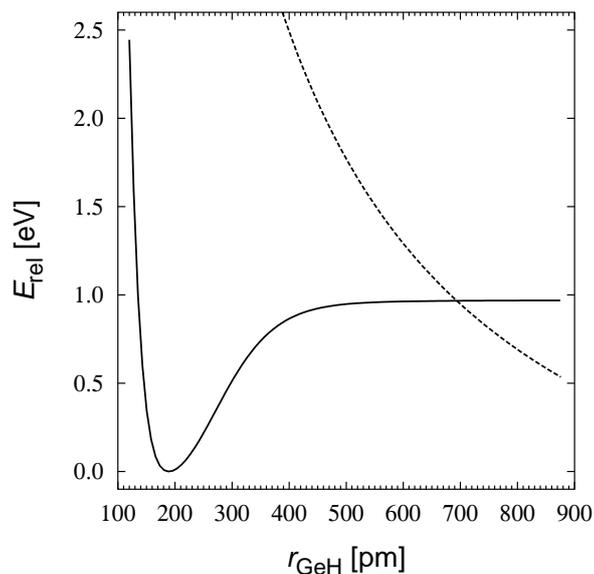


Abbildung 3.2: GeH^{2+} -Potentialkurve (durchgezogene Linie) und zugehörige Kurve der Coulomb-Abstoßung $E(r) = E(\text{Ge}^+) + E(\text{H}^+) + 1/r$ (gestrichelte Linie). Die relative CCSD(T)-Energie E_0 ist in eV angegeben.

die zweite Ionisierungsenergie von Ge (${}^2\text{P Ge}^+ \rightarrow {}^1\text{S Ge}^{2+}$; 15.93 eV); das bedeutet, dass eine exotherme interne Konversion und Dissoziation zu ${}^2\text{P Ge}^+$ und ${}^1\text{SH}^+$ mit einer signifikanten Barriere behaftet sein muss. Diese Tatsache wird durch die Lage der GeH^{2+} -Potentialkurve relativ zur Kurve der Coulomb-Abstoßung (siehe Abb. 3.2) deutlich; der Kreuzungspunkt der beiden Kurven liegt etwa 1 eV oberhalb des globalen GeH^{2+} -Minimums. Das Ion weist somit eine ausreichende Lebenszeit für mehrere Schwingungen nach seiner Bildung auf. Einen Ansatzpunkt für den experimentellen Nachweis des GeH^{2+} -Dikations konnten theoretische Studien zur Potentialfläche eines für CS-Experimente vergleichsweise unüblichen Vorläufers geben. Ausgehend vom Dihydriddikation GeH_2^+ an Stelle vom direkten Vorläufer GeH^+ ergeben sich bei Betrachtung der Ge–H-Bindungslängen Indizien für günstigere Franck-Condon-Faktoren beim Ladungsabzugsexperiment zu GeH^{2+} . Die Ergebnisse bezüglich SiH^{2+} bestätigen die vorangegangenen Zuordnungen von Porter *et al.* [59]; der niedrigere experimentelle Wert für $\text{IE}(\text{SiH}^+)$ von Koch *et al.* [47] ist offensichtlich auf eine Interferenz durch ${}^{29}\text{Si}$ zurückzuführen, das eine niedrigere Ionisierungsenergie als SiH^+ aufweist und somit bei

der Bestimmung des Schwellenwertes dominiert.

3.2 UF^{3+} — ein thermochemisch stabiles zweiatomiges Triktion

Verglichen mit Dikationen ist für *dreifach* positiv geladene, zweiatomige Kationen die energetische Situation noch ungleich anspruchsvoller. Nur sehr wenige zweiatomige Triktionen sind bisher untersucht worden; theoretische Arbeiten beispielsweise zu den metastabilen Al_2^{3+} und BN^{3+} sind in Lit. [60] und [61] zu finden, die metastabilen Ionen X_2^{3+} ($X = Cl, Br, I$) werden in Lit. [62] behandelt. Dreifache Ionisierungen erfordern enorme Energiebeträge, so dass eine Coulomb-Explosion gemäß Reaktion (3.1) meist energetisch drastisch bevorzugt ist.



Aus grundsätzlichen Überlegungen kann die Existenz thermochemisch stabiler binärer Verbindungen für solche Komplexe von Edelgasen (Eg) mit Metallen (M) vorausgesagt werden, für die $IE(M^{2+})$ kleiner ist als $IE(Eg)$. So sollte $ThHe^{3+}$ stabil gegenüber einer Ladungstrennung nach Reaktion (3.1) sein, da $IE(Th^{2+})$ mit 18.3 eV kleiner ist als $IE(He)$ (24.5 eV); sogar die Existenz von $ThHe^{4+}$ ist vorgeschlagen worden [63]. Allerdings sind derartige hochgeladene Edelgaskomplexe nur von bedingter chemischer Relevanz, da überwiegend elektrostatische Wechselwirkungen den Bindungscharakter prägen.

Im Gegensatz dazu wird in diesem Abschnitt ein dreifach positiv geladenes Molekül mit wohldefinierter kovalenter Bindung beschrieben [64], wobei die Bindungsenergie von $A^{3+}-B$ ausschlaggebend für einen AB^{3+} -Grundzustand unterhalb der $A^{2+} + B^+$ -Asymptote ist [65]. In diesem Zusammenhang sollte das Kation UF^{3+} ein vielversprechender Kandidat sein. Die Kombination von Uran und Fluor erscheint nicht nur in Bezug auf thermochemische Stabilität gut geeignet, denn die IEs von Uran sind

moderat, während Fluor als elektronegativstes Element eine recht hohe IE (17.4 eV) und ferner eine ausgeprägte Tendenz zur Bildung starker, ausgesprochen polarer, kovalenter Bindungen zu vielen Elementen aufweist.

Technische Details. Im Rahmen einer konzeptionellen Beschreibung von UF^{n+} ($n = 1-3$) wäre eine komplette Erfassung aller möglichen Zustände auf einem hochkorrelierten Niveau zu aufwändig. Als Kompromiss wurden die niedrig liegenden elektronischen Zustände zunächst mit dem ADF-Programmpaket [66] auf dem nichtlokalen Dichtefunktionalniveau (VWN-Austausch-Korrelations-Funktional mit Gradientenkorrekturen nach Becke88/Perdew86) durchgeführt. Skalare relativistische Effekte wurden näherungsweise mit Hilfe eines Pauli-Operators berücksichtigt. Für die 78 Rumpfelektronen ($[\text{Xe}] 5d^{10} 4f^{14}$) von Uran und die zwei 1s-Elektronen von Fluor wurde die *Frozen-Core*-Näherung, für die verbleibenden Valenzelektronen eine VTZ-Basis verwendet. Jede Konfiguration, die aus der Verteilung der ungekoppelten Elektronen in die nichtbindenden 5f-Orbitale hervorgeht, wurde untersucht, wobei die U-F-Bindungslängen jeweils optimiert wurden. Dies führt zu einer Vielfalt tiefliegender Konfigurationen — für UF^+ sind das 22 Quintett- und Triplettzustände innerhalb 2 eV. Anschließend wurden die tiefstliegenden Konfigurationen (< 0.5 eV) unter Anwendung der in Molpro [54] implementierten *Restricted-Open-Shell-Coupled-Cluster*-Methode, CCSD(T), nochmals berechnet, wobei die Gleichgewichtsabstände nachoptimiert wurden. Diese Rechnungen wurden mit dem quasirelativistischen Pseudopotential von Küchle *et al.* durchgeführt [67], welches 60 kernnahe Elektronen einschließt, und dem dazugehörigen $(12s 11p 10d 8f)/[8s 7p 6d 4f]$ -Valenzbasissatz [67], welcher um zwei *g*-artige Polarisationsfunktionen (Exponenten: 1.2649 und 0.5060) erweitert wurde [68]. Für Fluor wurde der aug-cc-pVTZ Basissatz verwendet [52]. Es wurden alle explizit berücksichtigten Elektronen bis auf die 1s-Elektronen des Fluors und die 5s-, 5p- und 5d-Elektronen des Urans korreliert.

Bildung von UF^{2+} und UF^{3+} . Das Dikation UF^{2+} ist experimentell durch *Charge Stripping* von massenselektiertem UF^+ nach Gleichung (3.2a) zugänglich [69,64]. Die

Tabelle 3.5: Elektronische Grundzustandskonfigurationen, Gleichgewichtsabstände [pm], Totalenergien [Hartree], adiabatische und vertikale Ionisierungsenergien [eV] der UF^{n+} Kationen ($n = 1-3$) und der dazugehörigen Fragmente.

		Konfiguration ^[a]	r_e	E_{tot}	IE_a ^[b]	IE_v ^[b]
UF^+	Quintett	$(\sigma^2 \sigma^2 \pi^4 \sigma^1 \pi^1 \delta^1 \phi^1)$	198	-575.18535	12.01	12.04
UF^{2+}	Quartett	$(\sigma^2 \sigma^2 \pi^4 \pi^1 \delta^1 \phi^1)$	194	-574.74414	21.85	22.01
UF^{3+}	Triplett	$(\sigma^2 \sigma^2 \pi^4 \delta^1 \phi^1)$	185	-573.94109		
U^+	Quartett	$(7s^2 5f^3)$		-475.31115	11.82	
U^{2+}	Quintett	$(5f^4)$		-474.87671	19.08	
U^{3+}	Quartett	$(5f^3)$		-474.17571	32.32	
F^-	Singulett	$(2s^2 2p^6)$		-99.74954	3.32 ^[c]	
F	Dublett	$(2s^2 2p^5)$		-99.62761	17.27	
F^+	Triplett	$(2s^2 2p^4)$		-98.99301		

^[a]Es ist lediglich die Besetzung der Valenzorbitale angegeben. Unter der Voraussetzung maximalen Bahndrehimpulses resultieren folgende Grundzustände: 5I für UF^+ , 4I für UF^{2+} und 3H für UF^{3+} .

^[b]Ionisierung zum nächsthöheren Ion ($A^{n+} \rightarrow A^{(n+1)+}$).

^[c]Dieser Eintrag entspricht der Elektronenaffinität (EA)

Energiebilanz dieser Reaktion entspricht der vertikalen Ionisierungsenergie (IE_v) des monokationischen Vorläufers, hier UF^+ . Das energieaufgelöste CS-Spektrum liefert $IE_v = 11.8 \pm 0.5$ eV [69], was gut mit dem hier theoretisch vorhergesagten Wert von $IE_v(UF^+) = 12.04$ eV übereinstimmt (Tabelle 3.5). In Anbetracht des vernachlässigbaren Unterschieds zwischen vertikaler und adiabatischer Ionisierungsenergie (IE_a) implizieren ergänzende thermochemische Daten [70] eine beträchtliche Bindungsenergie von $D(U^{2+}-F) = 6.5$ eV (berechnet: 6.7 eV, Tabelle 3.5) für das Dikation; die zu den beiden Kationen U^+ und F^+ führende Coulomb-Explosion liegt sogar 12.0 eV entfernt. Damit ergänzt UF^{2+} die Reihe der bereits bekannten, thermochemisch stabilen zweiatomigen Dikationen binärer Fluoride [36].



Analog konnten beim Ladungsabzug von UF^{2+} mit einem Stoßgas T (*Target*) gemäß Gleichung (3.2b) ausreichende Mengen an UF^{3+} detektiert werden. Mit Hilfe des

energieaufgelösten CS-Spektrums des Dikations wurde eine Ionisierungsenergie von $IE(UF^{2+}) = 22.7 \pm 1.0 \text{ eV}$ bestimmt [69]. Dieser Wert stimmt wiederum recht gut mit den hier berechneten Werten $IE_v(UF^{2+}) = 22.01 \text{ eV}$ und $IE_a(UF^{2+}) = 21.85 \text{ eV}$ überein (Tabelle 3.5).

Ist UF^{3+} thermochemisch stabil? Die zentrale Frage betrifft die thermochemische Stabilität des UF^{3+} -Triations. Leider sind die höheren Ionisierungsenergien des Uranatoms experimentell nicht eindeutig bestimmt. In einer Zusammenstellung von Liu *et al.* [71] werden experimentelle Werte für $IE(U^+)$ von 11.07, 11.45 und 11.59 eV angeführt; die Diskrepanz für $IE(U^{2+})$ ist sogar noch größer, 17.73, 17.92 und 19.8 eV. In ihrer detaillierten theoretischen Studie (MR-ACPF-Niveau) sagen Liu *et al.* Ionisierungsenergien von $IE(U^+) = 12.00 \text{ eV}$ und $IE(U^{2+}) = 18.62 \text{ eV}$ voraus. Der hier angewendete, weniger anspruchsvolle CCSD(T)-Ansatz liefert $IE(U^+) = 11.82 \text{ eV}$ und $IE(U^{2+}) = 19.08 \text{ eV}$, was mit den MR-ACPF-Ergebnissen in akzeptabler Übereinstimmung steht. Es wäre allerdings voreilig, diese Werte als definitiv anzusehen, da einerseits die Streuung der experimentellen Daten eher auf systematische als auf statistische Fehler hindeutet und andererseits bei den berechneten Werten die für Uran nicht unerheblichen Spin-Bahn-Effekte nicht explizit, sondern nur zustandsgemittelt erfasst sind. Eine weitere Komplikation tritt bei den Berechnungen der UF^{n+} -Ionen insofern auf, als dass aus den ungekoppelten Elektronen in UF^+ , UF^{2+} und UF^{3+} eine Vielzahl energetisch tiefliegender elektronischer Zustände resultiert, die auf unterschiedliche Besetzungen der mehr oder weniger nichtbindenden $5f$ -Orbitale zurückzuführen sind. Die gute Übereinstimmung von berechneten und mit Ladungsabzugexperiment gemessenen Ionisierungsenergien von UF^{n+} ($n = 1, 2$) rechtfertigt allerdings eine Beschränkung auf die theoretisch berechneten Daten der tiefsten Zustände. Auf dem hier angewendeten CCSD(T)-Niveau lassen sich die elektronischen Grundzustände der verschiedenen Uranfluoridkationen auf *High-Spin*-Multiplizität bei maximalem Gesamtdrehimpuls zurückführen, so dass die in Tabelle 3.5 aufgeführten elektronischen Grundzustandskonfigurationen resultieren.

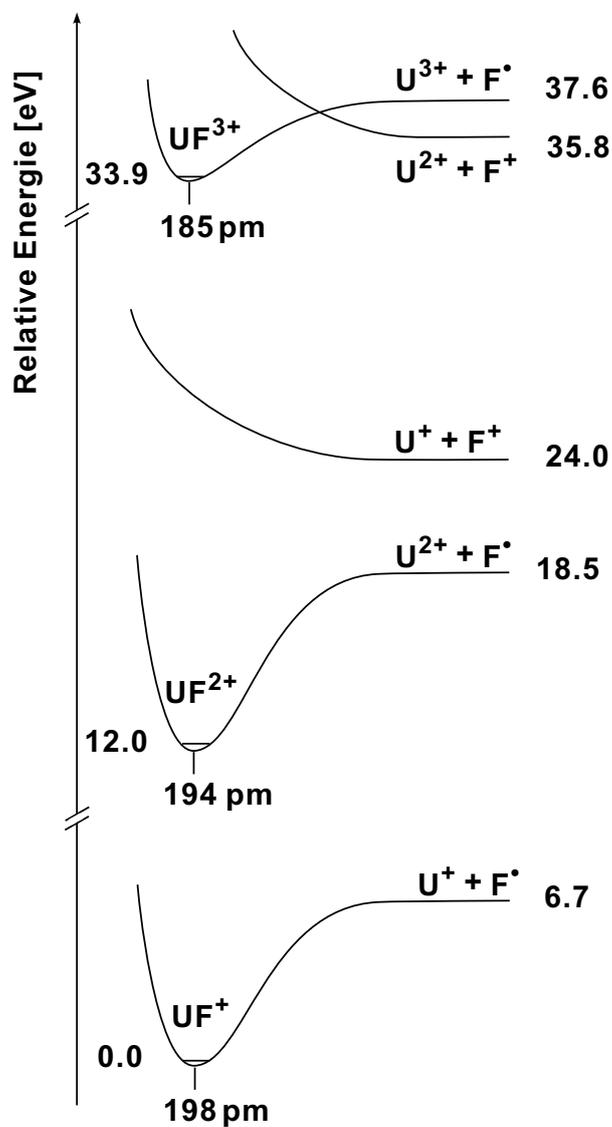


Abbildung 3.3: Schematisches Energiediagramm für UF^{n+} -Ionen ($n = 1-3$) und die dazugehörigen Dissoziationsasymptoten. Die Energieachse [eV] ist nicht proportional.

Thermochemisch stabile, binäre Polykationen mit kovalenter Bindung

Den theoretischen Rechnungen zufolge ist nicht nur UF^{2+} , sondern auch UF^{3+} mit $D(\text{U}^{3+}-\text{F}) = 3.7 \text{ eV}$ und $D(\text{U}^{2+}-\text{F}^+) = 1.9 \text{ eV}$ ein thermochemisch stabiles, zweiatomiges Polykation (Abb. 3.3). Dabei ist die attraktive Wechselwirkung zwischen Uran und Fluor dafür verantwortlich, dass das Triktion unterhalb der zur Coulomb-Explosion führenden Asymptote zu $\text{U}^{2+} + \text{F}^+$ liegt, d.h. durch die starke kovalente U–F-Bindung im Triktion wird die Differenz ($\text{IE}(\text{U}^{2+}) > \text{IE}(\text{F})$) überwunden. Ergänzend zu dieser einfachen energetischen Analyse impliziert die Partiaalladung des Urans, die im Triktion +3.4 beträgt (im Dikation +2.6 und im Monokation +1.6), den kovalenten Bindungscharakter. Somit agiert Fluor selbst im dreifach positiv geladenen UF^{3+} als elektronenziehender Ligand, der die Partiaalladung des Urans weiter erhöht.

UF^{3+} wird als erstes zweiatomiges Triktion vorhergesagt, dessen thermochemische Stabilität auf dem kovalenten Bindungscharakter im Triktion beruht. Diese Herleitung basiert allerdings auf den berechneten Ionisierungsenergien von Uran, weswegen eine genauere experimentelle Bestimmung dieser fundamentalen Größen angezeigt ist. Zukünftige theoretische Ansätze wiederum bedürfen einer expliziten Berücksichtigung der Spin-Bahn-Effekte, um eine akkurate energetische Beschreibung koordinativ ungesättigter Uranverbindungen wie UF^{n+} ($n = 1-3$) zu erhalten.

4 Mono- und Dikationen der Samarium-Monohalogenide

Samariumverbindungen finden breite Anwendung in der organischen Synthesechemie [72,73,74,75]. Sie werden als effiziente Katalysatoren beispielsweise zur Polymerisation von ungesättigten Kohlenwasserstoffverbindungen [76,77] oder zur Reduktion, z.B. von Nitroverbindungen zu Aminen [78], eingesetzt. Bekannt ist Samarium jedoch mit der SmI_2 -vermittelten C–C-Kupplung von Keto- [79], Alkohol- [80], Carboxyl- [81], Imin- [82] und Halogenverbindungen [83] geworden. In dieser Reaktion fungiert die Sm^{II} -Verbindung als effizientes Einelektronen-Reduktionsmittel, wobei Samarium selbst zu Sm^{III} oxidiert wird [84,78]. Als ein Gasphasenäquivalent zu SmI_2 kann das zweiatomige Kation SmI^+ angesehen werden, in dem Samarium ebenfalls formal in der Oxidationsstufe +2 vorliegt. Die zweite Ionisierungsenergie von SmI , d.h. $\text{SmI}^+ \longrightarrow \text{SmI}^{2+}$, spiegelt dann das Redoxpotential von SmI_2 wider; dies gilt natürlich auch allgemein für die vier Samariumhalogenide SmX , mit $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ und I , in Bezug auf SmX_2 .

Die zweiten Ionisierungsenergien der vier Samariumhalogenide sind experimentell mittels Ladungsabzug von SmX^+ ermittelt worden [85]. Hierbei werden vertikale Übergänge gemessen, die der *vertikalen* Ionisierungsenergie von SmX^+ entsprechen, sofern das Monokation im Grundzustand vorliegt und in den Grundzustand des Dikations (beim Gleichgewichtsabstand des Monokations) ionisiert wird. Über strukturelle und elektronische Eigenschaften können diese CS-Experimente allerdings keine Aussage treffen, so dass zur vollständigen Charakterisierung dieser

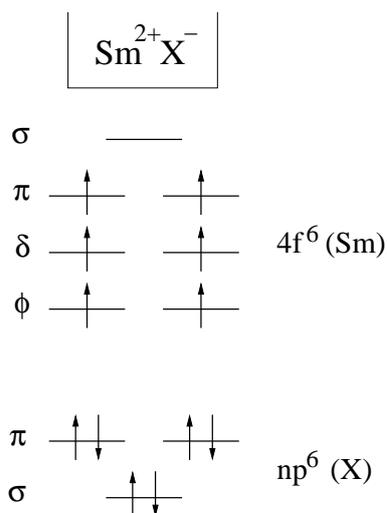


Abbildung 4.1: Schematisches MO-Diagramm für SmX^+ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). Die vertikalen Abstände der MOs entsprechen nicht einer maßstabsgetreuen energetischen Skala. Die $4f$ -Orbitale liegen energetisch dicht beieinander, und die abgebildete Reihenfolge ist nur beispielhaft.

Ionisierungsprozesse quantenchemische Rechnungen angezeigt sind. Zur Berechnung der vertikalen Ionisierungsenergien von SmX^+ müssen die elektronischen Grundzustände sowohl der Mono- als auch der Dikationen (bei der Geometrie des Monokations) von SmX bestimmt werden, was keineswegs ein triviales Unterfangen darstellt. Allein durch die energetisch sehr nahe beieinander liegenden, mit ungepaarten Elektronen besetzten f -Orbitale des Samariums ergibt sich eine große Zustandsvielfalt.

4.1 Elektronenkonfigurationen für Sm-Monohalogenide

Die Monokationen SmX^+ können näherungsweise als $\text{Sm}^{2+}\text{-X}^{-}$ -Spezies aufgefasst werden. Als Elektronenstruktur ergibt sich daher eine $4f^6(\text{Sm})\text{-}np^6(\text{X})$ -Konfiguration mit Septett-Multiplizität (siehe Abb. 4.1), wobei sieben mögliche Permutationen der sechs f -Elektronen innerhalb der quasi-entarteten $4f$ -Orbitale möglich sind. Es resultieren somit sieben Septett-Zustände, ${}^7\Sigma^{-}$, ${}^7\Pi$, ${}^7\Delta$ und ${}^7\Phi$, wobei die letzten drei jeweils zweifach entartet sind (siehe auch Anhang, Tabelle 9.1).

Bei der Ionisierung des Monokations kann das Elektron entweder aus den

rumpf-ähnlichen $4f$ -Orbitalen oder aus dem np_π -Unterraum entfernt werden. Für die Dikationen SmX^{2+} sind somit zwei Grenzfälle zu betrachten. Zum Einen kann analog zum Monokation eine ionische Struktur $\text{Sm}^{3+}\text{-X}^-$ angenommen werden, wobei eine $4f^5(\text{Sm})\text{-}np^6(\text{X})$ -Konfiguration mit Sextett-Multiplizität resultiert (Abb. 4.2 links). Hier ergeben sich bei Permutation der fünf f -Elektronen 21 Sextett-Zustände, nämlich $3^6\Sigma^+$, $3^6\Pi$, $2^6\Delta$, $2^6\Phi$, $^6\Gamma$ und ^6H , von denen alle bis auf die Σ^+ -Zustände zweifach entartet sind (siehe auch Anhang, Tabelle 9.2). Eine zweite Konfiguration geht von einer radikalischen Grenzstruktur $\text{Sm}^{2+}\text{-X}^\cdot$ mit $4f^6(\text{Sm})\text{-}np^5(\text{X})$ -Konfiguration in Oktett-Multiplizität aus (Abb. 4.2 rechts). Die hier möglichen elektronischen Zustände setzen sich aus den sieben bereits erwähnten Permutationen des $4f^6$ -Unterraums und den beiden np_π -Einfach-Besetzungen zusammen, so dass 14 Zustände möglich sind, nämlich $2^8\Sigma^+$, $2^8\Pi$, $2^8\Delta$, $^8\Phi$ und $^8\Gamma$ — alle bis auf die Σ^+ -Zustände zweifach entartet (siehe auch Anhang, Tabelle 9.3). Aus den zwei möglichen Grenzstrukturen $\text{Sm}^{3+}\text{-X}^-$ und $\text{Sm}^{2+}\text{-X}^\cdot$ resultieren auch zwei Grundzustände mit zwei verschiedenen Gleichgewichtsabständen für die Dikationen. Da hier jedoch nur *vertikale* Ionisierungsenergien betrachtet werden, werden die Dikationen nur bei den Bindungsabständen der jeweiligen Monokationen berechnet.

Der Beitrag von Spin-Bahn(SO)-Effekten ist bei Lanthanoidverbindungen nicht vernachlässigbar. Bei der Samariumiodid-Verbindung koppeln sogar zwei schwere Kerne miteinander, weswegen eine grundsätzliche Betrachtung von Spin-Bahn-Aufspaltungen sowohl in den Molekülen als auch in den atomaren Fragmenten angezeigt ist. Das Samarium-Dikation Sm^{2+} liegt im ^7F -Grundzustand vor, der auf Grund von Spin-Bahn-Wechselwirkung in die sieben Niveaus $^7\text{F}_0$ bis $^7\text{F}_6$ aufspaltet. Die energetische Differenz zwischen den Niveaus $^7\text{F}_0$ und $^7\text{F}_6$ beträgt 0.50 eV. In den hier verwendeten einkomponentigen Rechenverfahren wird jedoch lediglich ein gewichtetes Mittel dieser sieben Zustände berechnet, welches 0.31 eV oberhalb des $^7\text{F}_0$ -Zustands liegt (siehe Tabelle 4.1). Ähnlich verhält es sich bei Sm^{3+} mit einem ^6H -Grundzustand, der in die sechs Niveaus $^6\text{H}_{5/2}$ bis $^6\text{H}_{15/2}$ aufspaltet, die wiederum 0.80 eV auseinander liegen. Das gewichtete Mittel liegt hier sogar 0.47 eV oberhalb des $^6\text{H}_{5/2}$ -Zustands. Auf die atomaren

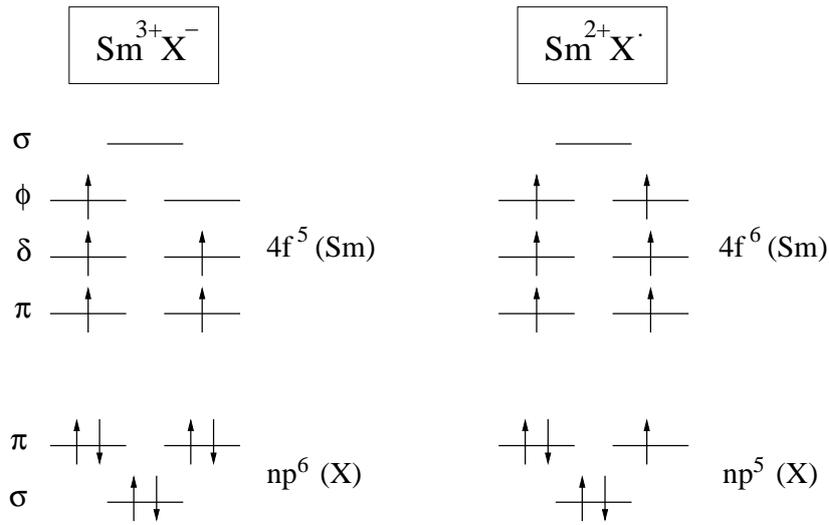


Abbildung 4.2: Schematisches MO-Diagramm für SmX^{2+} ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). Die vertikalen Abstände der MOs entsprechen nicht einer maßstabstreuen energetischen Skala. Die $4f$ -Orbitale liegen energetisch dicht beieinander, und die abgebildete Reihenfolge ist nur beispielhaft.

Halogenidanionen X^- haben Spin-Bahn-Effekte keinen Einfluss, da sie geschlossenschalig sind und für die Nebenquantenzahl $m_l = 0$ gilt, während bei den Halogenatomen X^\cdot die $^2\text{P}_{3/2}$ - und $^2\text{P}_{1/2}$ -Niveaus bis zu beinahe einem eV aufspalten (siehe Tabelle 4.1).

Bei der Betrachtung von Ionisierungsenergien kürzen sich allerdings einige der Spin-Bahn-Beiträge weg. Betrachten wir hierzu wieder die beiden Grenzfälle im Dikation und gehen in erster Näherung davon aus, dass die Spin-Bahn-Aufspaltung im Atom auf die des Moleküls übertragen werden kann, so ergibt sich folgendes Bild. Bei einer Ionisierung von $\text{Sm}^{2+}\text{X}^- \rightarrow \text{Sm}^{3+}\text{X}^-$ ist ein Spin-Bahn-Effekt auf Grund von Samarium (Sm^{2+} und Sm^{3+}) zu erwarten. Der Unterschied in den Aufspaltungen $\Delta\text{SO}(\text{Sm}^{2+/3+})$ beträgt 0.30 eV. Da in den Rechnungen aber von gewichteten Mitteln ausgegangen wird, besteht der Fehler aus der Differenz der gewichteten Mittel und beträgt somit lediglich 0.16 eV. Bei Ionisierung von $\text{Sm}^{2+}\text{X}^- \rightarrow \text{Sm}^{2+}\text{X}^\cdot$ sind Spin-Bahn-Effekte in erster Näherung auf Grund von X^\cdot zu erwarten. Hier ergibt sich im Fall von SmI^+ die maximale Aufspaltung ($0.05 \leq \Delta\text{SO}(\text{X}^{\cdot/-}) \leq 0.94$ eV), was sich bei Betrachtung der gewichteten Mittel auf 0.02–0.31 eV reduziert (siehe Tabelle 4.1).

Tabelle 4.1: Spin-Bahn-Aufspaltungen und gewichtete Mittel in eV für Sm^{n+} ($n = 0, 1, 2, 3$) und X^\bullet ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). Die Werte für Sm^{n+} entstammen Lit. [87], die der Halogenatome Lit. [88].

Spezies	Level	Konfiguration	Aufspaltung	Gew. Mittel
Sm	$^7\text{F}_0$	$4f^66s^2$	0.499	0.310
Sm^+	$^8\text{F}_{1/2}$	$4f^66s^1$	0.485	0.292
Sm^{2+}	$^7\text{F}_0$	$4f^6$	0.499	0.310
Sm^{3+}	$^6\text{H}_{5/2}$	$4f^5$	0.802	0.466
F^\bullet	$^2\text{P}_{3/2}$	$2p^5$	0.050	0.017
Cl^\bullet	$^2\text{P}_{3/2}$	$3p^5$	0.109	0.036
Br^\bullet	$^2\text{P}_{3/2}$	$4p^5$	0.457	0.152
I^\bullet	$^2\text{P}_{3/2}$	$5p^5$	0.943	0.314

4.2 Berechnung der Ionisierungsenergien

Technische Details. Die Dichtefunktional(B3LYP)- [32,50] und MP2(full)- [89] Rechnungen wurden mit dem Programmpaket Gaussian [90] durchgeführt. Als Basissatz dienten für Samarium der in Gaussian implementierte Stuttgarter SDD-Basissatz [91] mit dem dazugehörigen relativistischen 28-Elektronen-Pseudopotential (ECP28MWB) [91]. Für Fluor und Chlor wurden die Dunning’schen aug-cc-pVTZ-Basen [52, 53] verwendet; bei Brom kam Martins und Sundermanns AVTZ-Basis [92] in Verbindung mit dem dazugehörigen relativistischen 28-Elektronen-Pseudopotential (ECP28MWB) [93], bei Iod Martins und Sundermanns AVTZ-Basis [92] mit dem dazugehörigen 46-Elektronen-Pseudopotential (ECP46MWB) [93] zum Einsatz. Die AQCC- und MR-AQCC-Rechnungen [15] wurden in der intern kontrahierten Variante [94,95] mit dem Programmpaket Molpro [96] durchgeführt. In den AQCC-Rechnungen wurde von Eindeterminanten-RHF-Wellenfunktionen ausgegangen, wobei alle Elektronen bis auf die $1s(\text{F})$ -, $1s2s2p(\text{Cl})$ - und $4s4p4d(\text{Sm})$ -Rumpfelektronen korreliert wurden. Die MR-AQCC-Rechnungen basierten auf zustandsgemittelten MCSCF-Rechnungen. Der aktive Raum bestand aus den sechs bindenden und antibindenden p -Orbitalen des Halogenliganden und den sieben $4f$ -Orbitalen von Samarium. Die übrigen Orbitale blieben in allen Konfigurationen doppelt besetzt,

Mono- und Dikationen der Samarium-Monohalogenide

Tabelle 4.2: Elektronische Zustände für SmX^{n+} ($X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, n = 1, 2$), berechnet auf AQCC-Niveau bei den Gleichgewichtsabständen der Monokationen. Relative Termenergien sind in eV angegeben.

Term	SmF^+	SmCl^+	SmBr^+	SmI^+
${}^7\Sigma^-$	0.000	0.011	0.016	0.020
${}^7\Pi$	0.016	0.000	0.000	0.000
${}^7\Delta$	0.143	0.101	0.097	0.091
${}^7\Phi$	0.144	0.085	0.076	0.064
	SmF^{2+}	SmCl^{2+}	SmBr^{2+}	SmI^{2+}
${}^6\Delta$	0.000	0.000	0.111	0.893
${}^6\Phi$	0.005	0.253	0.083	0.850
${}^8\Pi$	3.395	2.324	0.000	0.000

wurden aber mitoptimiert. Gemittelt wurde jeweils über die aus den möglichen $4f$ -Besetzungen hervorgehenden ersten sieben Zustände. In den darauffolgenden MR-AQCC-Rechnungen wurden die jeweils zu berechnenden Zustände separat optimiert. Die 13 aktiven und übrigen virtuellen Orbitale wurden korreliert, während aus den verbleibenden (*Semi-Core*)-Orbitalen keine Anregungen erlaubt wurden. Alle Konfigurationszustandsfunktionen mit Koeffizienten größer als 0.05 wurden als Referenzen einbezogen. Für die Halogenliganden kamen dieselben Basissätze und Pseudopotentiale wie in den B3LYP- und MP2-Rechnungen zum Einsatz, bei Samarium wurde der von Cao und Dolg entwickelte ANO-Basissatz (ECP28ANO) [97,98] in Verbindung mit dem dazugehörigen relativistischen 28-Elektronen-Pseudopotential (ECP28MWB) [91] verwendet. Die Geometrien der Monokationen wurden auf den B3LYP-, MP2- und AQCC-Niveaus optimiert. Die Energien der Dikationen wurden bei den jeweiligen Gleichgewichtsgeometrien der Monokationen berechnet. Für die MR-AQCC-Rechnungen wurden die Gleichgewichtsabstände der AQCC-Ergebnisse eingesetzt.

Elektronische Grundzustände. Zur Charakterisierung der Samariumhalogenide wurden Berechnungen auf DFT- und *ab initio*-Niveau durchgeführt. Sämtliche Methoden sagen für die Monokationen SmX^+ eine dichte Abfolge der Septett-Zustände

Tabelle 4.3: Vergleich der berechneten und experimentell ermittelten vertikalen Ionisierungsenergien in eV von SmX^+ ($X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). Die Gleichgewichtsabstände r_e der Monokationen auf den jeweiligen Niveaus sind in pm angegeben.

	B3LYP	r_e	MP2	r_e	AQCC	r_e	exp.
SmF^+	15.49	200.9	13.83	198.1	14.39	201.4	15.93 ± 0.37
SmCl^+	14.98	247.7	13.98	245.9	14.16	249.2	15.68 ± 0.29
SmBr^+	14.46	262.7	13.83	260.0	14.16	264.4	15.12 ± 0.34
SmI^+	13.41	285.1	13.32	283.2	13.13	286.9	13.77 ± 0.39

voraus. Tabelle 4.2 zeigt die tiefsten elektronischen Zustände auf AQCC-Niveau für Mono- und Dikationen der Samariumhalogenide. Die Zustände der Dikationen lassen sich nicht so einheitlich zusammenfassen. Für das Fluorid und Chlorid sind die Sextett-Zustände gegenüber dem ^8II -Zustand deutlich bevorzugt, während es sich beim Iodid umgekehrt verhält, wo der Oktett-Zustand etwa 0.9 eV günstiger als die Sextett-Zustände ist. SmBr^{2+} stellt einen Grenzfall dar, in dem die beiden Spinmultiplizitäten energetisch etwa gleichberechtigt sind.

Ionisierungsenergien. Tabelle 4.3 und Abbildung 4.3 zeigen einen Vergleich der berechneten und experimentell bestimmten Ionisierungsenergien der Samariumhalogenid-Monokationen. In den Rechnungen sind die Energien für Ionisierungen in die jeweils tiefsten elektronischen Zustände der Dikationen angegeben. Die MP2-Ergebnisse können den experimentell beobachteten Trend abnehmender Ionisierungsenergien in der Reihe Fluorid nach Iodid nicht reproduzieren. Zudem sind die Ionisierungsenergien deutlich kleiner (im Fall vom Fluorid ist der Unterschied >2 eV) als die experimentellen Werte. Bei den AQCC-Werten verhält es sich ähnlich, jedoch liegen sowohl Trend als auch Ionisierungsenergien näher bei den experimentellen Daten. Auch hier ist die Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie beim Fluorid am schlechtesten. Interessanterweise liegen die B3LYP-Ionisierungsenergien nur knapp außerhalb der experimentellen Fehlergrenzen und können ebenso den abnehmenden Trend der Ionisierungsenergien von Fluorid nach Iodid reproduzieren.

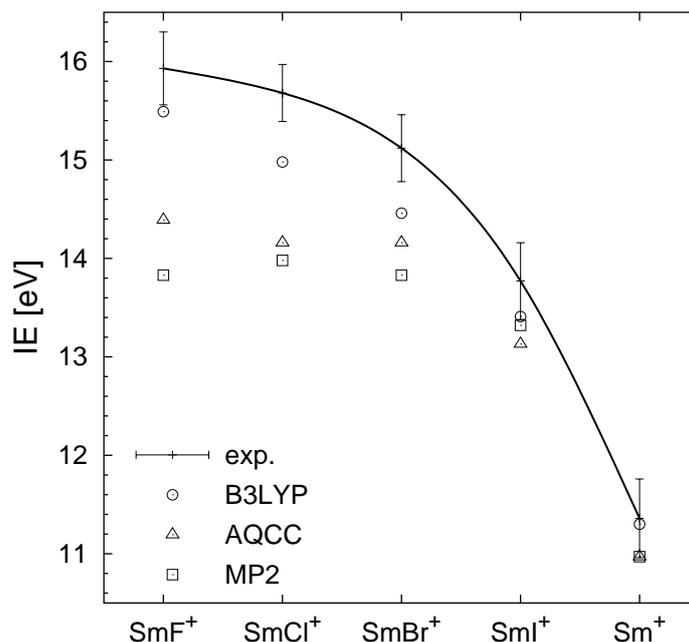


Abbildung 4.3: Vergleich der berechneten und experimentell ermittelten vertikalen Ionisierungsenergien von SmX^+ ($X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$).

Auch wenn die AQCC-Ergebnisse keine gute Übereinstimmung mit den Resultaten aus Ladungsabzug-Experimenten erzielen, können sie dennoch Aufschluss über die Art der Ionisierung und die elektronischen Zustände der jeweiligen Dikationen geben. Wie bereits oben erwähnt, gilt für alle Monokationen SmX^+ ein Septett-Grundzustand. Für die Dikationen hingegen ist eine Ionisierung aus dem $4f$ -Unterraum von Samarium oder aus dem np_π -Unterraum des Halogens möglich. In Abbildung 4.4 sind die AQCC- und B3LYP-Ionisierungsenergien zustandsaufgelöst dargestellt. Von Fluorid nach Iodid ist zunächst eine Ionisierung in einen Sextett-Zustand von SmX^{2+} energetisch bevorzugt. Im Fall von SmI^{2+} ist jedoch das Oktett-Dikation energetisch günstiger. SmBr^{2+} stellt den bereits erwähnten Grenzfall dar, in dem beide Zustände energetisch gleichwertig sind.

Obwohl die DFT-Ionisierungsenergien durchaus zufriedenstellend mit den experimentellen Daten übereinstimmen, bleibt zu klären, warum die übrigen Eindeterminanten-Verfahren in dieser Hinsicht nicht überzeugen können. Die DFT-Ergebnisse sind möglicherweise nur zufällig den experimentellen Werten am

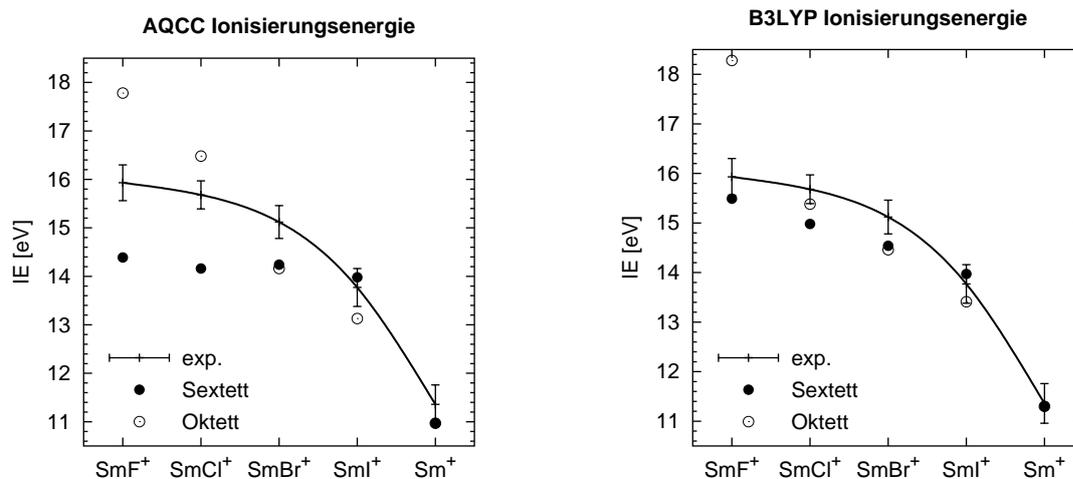


Abbildung 4.4: Vertikale AQCC- und B3LYP-Ionisierungsenergien von SmX^+ ($X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) in Sextett- bzw. Oktett-Zuständen von SmX^{2+} .

nächsten. Sicherlich müssen die energetisch dicht beieinander liegenden elektronischen Zustände adäquat behandelt werden, indem neben der dynamischen Korrelation auch die nichtdynamische in Form von Multireferenzverfahren berücksichtigt wird. Aus diesem Grund wurden MR-AQCC-Rechnungen für die tiefsten elektronischen Zustände der Mono- und Dikationen (bei dem AQCC-Gleichgewichtsabstand des Monokations) durchgeführt. Den aktiven Raum in den zustandsgemittelten CASSCF-Rechnungen bildeten die drei bindenden und die drei antibindenden $np/(n+1)p$ -Orbitale des Halogenliganden und die sieben $4f(\text{Sm})$ -Orbitale, alle übrigen Orbitale blieben doppelt besetzt, wurden aber mitoptimiert. In den darauffolgenden MR-AQCC-Rechnungen wurden diese übrigen Orbitale eingefroren; für Br und I betrifft dies lediglich die ns -Orbitale, da die restlichen Elektronen nicht explizit sondern im ECP behandelt werden.

Die relativen MR-AQCC-Energien der Monokationen in Tabelle 4.4 unterscheiden sich nur wenig von denen in Tabelle 4.2. Der Halogenligand wechselwirkt nur sehr schwach mit dem $4f$ -Raum des Samariums, was in der geringen Aufspaltung der Septett-Zustände manifestiert wird. Diese Perturbation wird umso schwächer, je schwerer der Halogenligand ist. Für alle vier Samariumhalogenid-Monokationen gilt nun ein ${}^7\Sigma^-$ -Grundzustand. Offensichtlich spiegelt die Zustandsreihenfolge die

Mono- und Dikationen der Samarium-Monohalogenide

Tabelle 4.4: Relative Termenergien in eV für die Mono- und Dikationen der Samariumhalogenide, berechnet auf MR-AQCC-Niveau bei den AQCC-Bindungslängen der Monokationen.

Term	SmF ⁺	SmCl ⁺	SmBr ⁺	SmI ⁺
⁷ Σ ⁻	0.000	0.000	0.000	0.000
⁷ Π	0.040	0.014	0.010	0.006
⁷ Δ	0.097	0.046	0.036	0.026
⁷ Φ	0.155	0.089	0.075	0.060
	SmF ²⁺	SmCl ²⁺	SmBr ²⁺	SmI ²⁺
⁶ Φ	0.173	0.000	0.046	0.009
⁶ Δ	0.000	0.168	0.262	0.121
⁸ Π	4.178	0.124	0.000	0.000

Überlappung der nichtbindenden $4f$ -Orbitale mit der σ -Bindung wider. Durch die Überlappung des bindenden σ -Orbitals und der π -Orbitale des Halogens mit den nichtbindenden $4f$ -Orbitalen entsprechender Symmetrie werden das $4f_{\sigma}$ - und die $4f_{\pi}$ -Orbitale destabilisiert. Die $4f_{\delta}$ - und $4f_{\phi}$ -Orbitale liegen energetisch tiefer. Tabelle 4.4 zeigt außerdem die energetisch tiefsten Zustände der Dikationen. Hier stellt SmF²⁺ die Ausnahme dar, in der die Sextett-Zustände deutlich bevorzugt sind. Für alle anderen Samariumhalogenid-Dikationen sind Sextett- und Oktettzustände energetisch dicht beieinander, im Fall von Br und I als Ligand sind sie sogar beinahe entartet.

Aus den MR-AQCC-Werten in Tabelle 4.5 ist ersichtlich, dass wiederum die zweite Ionisierungsenergie des Fluorids den größten Abstand zur experimentell ermittelten enthält. Interessanterweise sind nun lediglich beim Fluorid signifikante energetische Unterschiede zwischen den Sextett- und Oktettkonfigurationen im Dikation vorhanden. Die Oktetts sind für alle vier Halogenide, wie bei den Eindeterminanten-Ergebnissen, Π -Zustände mit sechs ungepaarten $4f$ -Elektronen und einem ungepaarten np_{π} -Elektron und entsprechen einer $\text{Sm}^{2+}\text{-X}^{\bullet}$ -Konfiguration. Der SmF²⁺-Sextett-Zustand besteht aus einer ionischen $4f^5/2p^6\text{-(Sm}^{3+}\text{-F}^{-})$ -Konfiguration wie in den Rechnungen zuvor. Alle anderen Dikationen haben allerdings Sextettkonfigurationen mit *sieben* statt fünf ungepaarten Elektronen und einer $4f^6/np_{\pi}^3$ -Konfiguration wie die Oktettzustände, wobei jedoch die sechs $4f$ -Elektronen α -Spin besitzen und das ungepaarte np_{π} -Elektron mit

Tabelle 4.5: Vertikale Ionisierungsenergien in eV von SmX^+ ($X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), berechnet auf MR-AQCC-Niveau bei den AQCC-Bindungslängen der Monokationen. Angegeben sind die Ionisierungen in das Sextett- und in das Oktett-Dikation.

	MR-AQCC		exp.
	Sextett	Oktett	
SmF^+	13.71	17.88	15.93 ± 0.37
SmCl^+	15.11	15.23	15.68 ± 0.29
SmBr^+	14.23	14.18	15.12 ± 0.34
SmI^+	13.18	13.17	13.77 ± 0.39

β -Spin vorliegt. Somit sind diese Sextettzustände nicht mehr mit der Grenzstruktur $\text{Sm}^{3+}\text{-X}^-$ zu beschreiben. Vielmehr sind sie den $\text{Sm}^{2+}\text{-X}^\bullet$ Oktettkonfigurationen sehr ähnlich, und es ist nachvollziehbar, dass nun auch beim Chlorid, im Gegensatz zu den AQCC-Ergebnissen, Sextett- und Oktettzustand energetisch nicht weit auseinander liegen. In den Rechnungen agiert Fluor also als einziger Ligand auch im Dikation als elektronenziehender Bindungspartner. Möglicherweise entsteht jedoch im Ladungsabzugsexperiment auch beim Samariumfluorid-Dikation eine derartige angeregte $\text{Sm}^{2+}\text{-X}^\bullet$ -Sextettkonfiguration mit sieben ungepaarten Elektronen. Erzwingt man in den MR-AQCC-Rechnungen einen solchen Sextett-Zustand, indem nur Konfigurationen mit sieben ungepaarten Elektronen in der MCSCF-Rechnung zugelassen werden, ergibt sich tatsächlich eine Ionisierungsenergie, die mit 16.2 eV zwischen den beiden MR-AQCC-Werten (13.7 eV für Sextett und 17.9 eV für Oktett) in Tabelle 4.5 liegt. Dieser Wert liegt nun innerhalb der experimentellen Ungenauigkeit der Ladungsabzugsmessungen.

Auf B3LYP-Niveau wird $\text{IE}(\text{Sm}^{2+})$ um ca. 1.7 eV im Vergleich zum experimentellen Wert überschätzt (Tabelle 4.6). Bei einer Ionisierung vom Typ $\text{Sm}^{2+}\text{-X}^- \rightarrow \text{Sm}^{3+}\text{-X}^-$ werden also auch die Ionisierungsenergien der Monokationen, $\text{IE}(\text{SmX}^+)$, auf diesem Niveau überschätzt, was insbesondere beim Samariumfluorid wegen der bevorzugten $\text{Sm}^{3+}\text{-F}^-$ -Konfiguration zum Tragen kommt. Ansonsten stehen MR-AQCC- und B3LYP-Werte für $\text{IE}(\text{Sm}^{n+})$, $\text{IE}(\text{X})$ und $\text{EA}(\text{X})$ in akzeptabler Übereinstimmung. Die Bindungsenergien der Monokationen (Tabelle 4.7), $D_e(\text{Sm}^+\text{-X}^\bullet)$,

Mono- und Dikationen der Samarium-Monohalogenide

Tabelle 4.6: Auf B3LYP- und MR-AQCC-Niveau berechnete und experimentelle Ionisierungsenergien und Elektronenaffinitäten der Fragmentteilchen Sm^{n+} ($n = 0-2$) und X (X = F, Cl, Br, I). Die Werte für Sm^{n+} entstammen Lit. [87], die der Halogenatome Lit. [70].

	IE [eV]			EA [eV]		
	B3LYP	MR-AQCC	exp.	B3LYP	MR-AQCC	exp.
Sm	5.69	5.23	5.64			
Sm^+	11.30	10.65	11.07			
Sm^{2+}	25.11	22.48	23.40			
F	17.74	17.30	17.42	3.35	3.53	3.40
Cl	13.07	12.91	12.97	3.58	3.68	3.61
Br	11.85	11.69	11.81	3.50	3.46	3.36
I	10.59	10.41	10.45	3.32	3.29	3.06

Tabelle 4.7: Auf B3LYP- und MR-AQCC-Niveau berechnete Bindungsenergien der Samariumhalogenid-Monokationen, $D_e(\text{Sm}^+-\text{X}^*)$, in eV.

	SmF^+	SmCl^+	SmBr^+	SmI^+
B3LYP	5.80	4.18	3.60	2.97
MR-AQCC	5.99	4.54	3.96	3.35

sind auf B3LYP-Niveau durchweg etwa 0.2–0.4 eV kleiner als die MR-AQCC-Werte, so dass zwar nichtdynamische Korrelationseffekte durchaus zur Bindung beitragen, jedoch bei der Beschreibung der Samariumhalogenid-Monokationen keine prinzipiellen Unregelmäßigkeiten zu beobachten sind.

Der Vergleich der Eindeterminanten-AQCC- mit den MR-AQCC-Rechnungen zeigt, dass für die qualitative Beschreibung der Dikationen SmX^{2+} Mehrdeterminantenverfahren notwendig sind. Während sich das Bild für die elektronischen Zustände bei den Monokationen SmX^+ nur geringfügig ändert, dominieren bei den Dikationen im Fall von Chlorid bis Iodid durchweg Konfigurationen mit sieben ungepaarten Elektronen. SmF^{2+} stellt das einzige Dikation dar, in dem eine $\text{Sm}^{3+}-\text{X}^-$ -Konfiguration bevorzugt ist und formal Sm^{II} zu Sm^{III} oxidiert wird. Was den Vergleich der berechneten und experimentell bestimmten zweiten Ionisierungsenergien betrifft, so ist bei Korrelation der semi-Rumpforbitale von Sm und vom Halogenliganden

zu erwarten, dass das Monokation energetisch stärker profitiert als das Dikation und somit die Ionisierungsenergien etwas steigen und sich den experimentellen Werten annähern werden. Die MR-AQCC-Ergebnisse deuten darauf hin, dass zumindest im Fall des Samariumfluoridkations nicht in den elektronischen Grundzustand sondern in einen angeregten Sextettzustand des Dikations ionisiert wird. Mit steigender Polarisierbarkeit des Halogenliganden wird eine Ionisierung aus dem np_π -Unterraum immer wahrscheinlicher, was sich zum Einen in der stetig abnehmenden zweiten Ionisierungsenergie in die Oktettzustände zeigt und zum Andern in der bereits beim Chlorid eintretenden Gleichberechtigung von Sextett- und Oktettkonfiguration widerspiegelt. Spin-Bahn-Effekte kürzen sich bei Betrachtung der Ionisierungsenergien zum Teil weg, können aber auf die Zuordnung der elektronischen Zustände im Molekül größeren Einfluss haben. Für zukünftige theoretische Ansätze sind also eine explizite Berücksichtigung von Spin-Bahn-Effekten und weiteren elektronisch angeregten Zuständen sowie eine noch stärkere Behandlung von Korrelationseffekten wünschenswert.

5 Kation-Aromat-Wechselwirkungen: Bindung von Fe⁺ mit Benzol und Pyridin

Neben den zuvor behandelten kleinen zweiatomigen, hochgeladenen Teilchen sind kationische Systeme auch als Modelle für Wechselwirkungen mit π -Systemen, insbesondere mit aromatischen Liganden, von Interesse. Dieses Kapitel soll zum Verständnis solcher Übergangsmetall-Ligand-Wechselwirkungen beitragen und die Bindungsverhältnisse, Stärken und Eigenschaften solcher Bindungen charakterisieren und aufklären helfen.

Seit der Entdeckung des Ferrocens im Jahr 1951 [99,100,101,102] und der ersten effizienten Synthese von Bis-Benzol-Metallkomplexen 1955 [103] sind metallorganische Sandwichkomplexe Gegenstand zahlreicher experimenteller und theoretischer Studien. Sandwichkomplexe mit heteroaromatischen Liganden wurden ebenfalls synthetisiert, beispielsweise Bis(η^6 -pyridin)Chrom mit Pyridin als einfachstem Vertreter [104]. Kationische Systeme mit positiv geladenen Metallzentren sind häufig in biologischen Systemen relevant [105]; so wurden Kation- π -Wechselwirkungen im aktiven Zentrum der Acetylcholinesterase und Alkylamindehydrogenase entdeckt [105]. Gerade in Übergangsmetallsystemen ist die Kation- π -Wechselwirkung jenseits der einfachen elektrostatischen Anziehung besonders stark. Deutlich wird dies anhand der Bindungsstärke von Fe⁺ zu Benzol ($D_0 = 207.5 \pm 9.6 \text{ kJ mol}^{-1}$) [106], die mehr als doppelt so stark ist wie die überwiegend elektrostatische Na⁺-Benzol-Bindung ($D_0 = 88.3 \pm 4.3 \text{ kJ mol}^{-1}$) [107]. Für das Verständnis der Metall-Ligand-Wechselwirkungen in solchen Systemen ist die Kenntnis thermochemischer Daten — insbesondere

Bindungsdissoziationsenergien (BDE) des Metallfragments zum aromatischen Liganden — äußerst nützlich. Die Gasphase stellt eine wohldefinierte Umgebung dar, um Wechselwirkungen zwischen Arenen und isolierten („nackten“) Metallionen zu untersuchen, da störende Einflüsse von Gegenionen, Aggregationseffekte und andere Bulk-Eigenschaften ausgeschlossen werden können. Somit ergänzen sich massenspektrometrische Experimente und quantenchemische Rechnungen in geradezu idealer Weise.

In diesem Kapitel werden die Bindungsenergien von Fe⁺ zu Benzol (bz) und Pyridin (py) im Detail untersucht. Verschiedene experimentelle Bindungsenergien sind bereits für beide Systeme bestimmt worden. Mit der Cooks'schen kinetischen Methode [108,109] fanden Schröder und Schwarz $BDE(\text{Fe}^+-\text{bz}) = 203.3 \pm 8.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ [110]. Armentrout und Mitarbeiter erhielten in ihrem *Threshold-CID*-Experiment eine BDE von $207.5 \pm 9.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ [106,111]. In einer kinetischen Modellierungsstudie von Yang und Klippenstein [112] ist der beste Wert für $BDE(\text{Fe}^+-\text{bz}) = 208.8 \text{ kJ mol}^{-1}$. Diese Zahl ist jedoch in ihrer systematischen Studie von Übergangsmetall-Benzol-Bindungsenergien mit der größten Unsicherheit behaftet. Bauschlicher *et al.* führten *ab initio* Berechnungen auf MCPF/DZP-Niveau durch [113], in denen sie eine $BDE(\text{Fe}^+-\text{bz})$ von $213.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ — mit einer geschätzten Ungenauigkeit von 20 kJ mol^{-1} — erhalten. Die Bindungsenergie des Eisen-Pyridin-Kations wurde kürzlich in *Threshold-CID*-Experimenten von Rodgers *et al.* zu $223.7 \pm 8.9 \text{ kJ mol}^{-1}$ bestimmt [114]. Cooks und Mitarbeiter haben mit der kinetischen Methode eine Bindungsenergie von $BDE(\text{Fe}^+-\text{py}) = 205.0 \pm 11.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ ermittelt [115]. Ein weiterer Wert von $BDE(\text{Fe}^+-\text{py}) = 206.7 \pm 10.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ wurde ebenfalls mit der kinetischen Methode von Schroeter *et al.* bestimmt [116,117]. Kaczorowska und Harvey haben in ihrer Studie zu einfach und doppelt geladenen Eisen-Aren-Komplexen [118] auf DFT-Niveau Bindungsenergien von $\text{Fe}(\text{bz})^+$ und $\text{Fe}(\text{py})^+$ berechnet. Aus ihren Ergebnissen schließen sie, dass der Unterschied der Bindungsenergien ca. 10 bis 30 kJ mol^{-1} zugunsten von $\text{Fe}(\text{py})^+$ beträgt.

Die experimentellen Arbeiten, auf denen dieses Kapitel beruht, basieren auf

den beiden oben genannten massenspektrometrischen Methoden. In der kinetischen Methode werden Verhältnisse von konkurrierenden Dissoziationen analysiert, wobei die Geschwindigkeiten k_A und k_B für unimolekularen oder stoßinduzierten Zerfall von bisligierten Komplexen $M(A)(B)^+$ in die Fragmente $M(B)^+$ bzw. $M(A)^+$ mit der Differenz der Bindungsenergien (ΔBDE) von M^+ zu den Liganden A bzw. B gemäß Gleichung 5.1 korreliert werden.

$$\Delta BDE = RT_{\text{eff}} \ln \frac{k_A}{k_B} \quad (5.1)$$

T_{eff} ist hierbei ein Parameter, der für die effektive Temperatur, die die innere Energie der dissoziierenden Ionen beschreibt, steht. Drei Bedingungen müssen erfüllt sein: (i) Die Dissoziation geht ohne Barriere vonstatten, (ii) die innere Energie der (dissoziierenden) Komplexe entspricht einer Boltzmann-Verteilung und (iii) beide Liganden sind in ähnlicher Weise an das Metallzentrum gebunden [119]. Weil das Intensitätsverhältnis beider Fragmente sehr genau gemessen werden kann, ist die kinetische Methode ein sehr empfindliches Verfahren zur Bestimmung *relativer* BDEn, d.h. insbesondere *kleiner Unterschiede* in Bindungsenergien.

Beim *Threshold-CID*-Experiment wird ein Molekularionenstrahl des zu untersuchenden monoligierten Systems, also $M(A)^+$ bzw. $M(B)^+$, mittels Inertgas bei wohldefinierten Stoßenergien kollisionsaktiviert zum Zerfall gebracht. Der Schwellenwert der zum Ligandverlust notwendigen Kollisionsenergie korreliert mit der Bindungsenergie des Liganden zum verbleibenden Fragment. Dieses Verfahren erlaubt eine direkte Bestimmung *absoluter* Bindungsenergien.

Kürzlich von Schroeter *et al.* durchgeführte Experimente [120] zeigen Widersprüche sowohl von den relativen BDEn (für $Fe^+ - bz$ und $Fe^+ - py$) zu den absoluten, von Meyer *et al.* [106] und Rodgers *et al.* [114] gemessenen Bindungsenergien für $Fe(bz)^+$ bzw. $Fe(py)^+$ als auch zu den relativen BDEn von Cooks und Mitarbeitern [115] auf. In diesem Kapitel werden quantenchemische Berechnungen auf verschiedenen theoretischen Niveaus zur Charakterisierung der Bindungseigenschaften dieser beiden Moleküle und zur Aufklärung der Ursachen der oben genannten Diskrepanzen vorgestellt.

5.1 Technische Details

Dichtefunktionalberechnungen auf dem B3LYP- [32,50] und *mPW1PW91*-Niveau [33] wurden mit dem Gaussian98-Programmpaket [90] durchgeführt. Für die monoligierten Komplexe, Fe(bz)⁺ und Fe(py)⁺, wurde der TZV-Allelektronenbasissatz von Ahlrichs und Mitarbeitern [121] für Eisen mit zwei unkontrahierten *p*-Funktionen (Exponenten $\alpha = 0.134915$ und 0.041843) und einer *f*-Polarisationsfunktion ($\alpha = 2.5$) erweitert [121]. Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff wurden mit Poples 6-311++G(d,p)-Basissätzen beschrieben [51,122]. Diese Kombination von Basissätzen wird im Folgenden als TZP abgekürzt. Auf diesem theoretischen Niveau wurden Geometrieoptimierungen und Frequenzberechnungen zur Bestimmung von lokalen Minima und Übergangsstrukturen (TS) durchgeführt. Die lokalen Minima der bisligierten Komplexe wurden mit dem unmodifizierten Ahlrichs-TZV-Basissatz auf Eisen und 6-31G*-Basissätzen auf den Nichtmetallatomen [51] (DZP-Basis) identifiziert und anschließend mit der größeren TZP-Basis als Einzelpunkte zur genaueren Bestimmung der relativen Energien nachberechnet. Der Effekt dieses TZP//DZP-Ansatzes auf Geometrien und Energien wurde anhand von TZP-Einzelpunktrechnungen der monoligierten Quartettkomplexe Fe(bz)⁺ und Fe(py)⁺ auf den DZP-Geometrien abgeschätzt. Diese Geometrien weichen von den *mPW1PW91*/TZP-optimierten Werten um weniger als 2.5 pm ab, die Energien sind innerhalb von 0.5 kJ mol⁻¹ identisch. Um mögliche Fehler in der numerischen Integration auf Grund von niedrigen Frequenzmoden auszuschließen, wurde in allen DFT-Rechnungen ein enges Integrationsgitter von 590 Lebedevknoten und 99 Radialknoten verwandt.

Die beiden unterschiedlichen DFT-Ansätze wurden aus den folgenden Gründen eingesetzt: Das B3LYP-Funktional sagt im Allgemeinen recht genaue Geometrien und relative Energien für eine Reihe organischer und verschiedener metallorganischer Verbindungen bei gleichzeitigem moderatem rechnerischem Aufwand voraus [123]. Das *mPW1PW91*-Funktional ist speziell für die Beschreibung von schwachen und nichtkovalenten Wechselwirkungen, wie sie in π -Komplexen und Übergangsstrukturen auftreten, parametrisiert [33], während gemäß einem Theorem von Lacks und Gordon

[124] die Genauigkeit zur Beschreibung kovalenter Bindungen unbeeinträchtigt bleibt. Was Übergangsmetalle angeht, haben Arbeiten von Porembski und Weisshaar gezeigt [125,126], dass letztere Methode besser zur Beschreibung koordinativ ungesättigter Übergangsmetallverbindungen geeignet ist als der übliche B3LYP-Ansatz. Insbesondere die korrekte Beschreibung der Low-Spin/High-Spin-Aufspaltung in $3d$ -Atomen stellt mit B3LYP ein Problem dar, wobei Eisen ganz besonders stark betroffen ist. So sagt beispielsweise das in vorangegangenen Studien genutzte B3LYP/6-311+G*-Niveau [127,128] fälschlicherweise für Fe^+ einen $^4\text{F}(3d^7)$ -Grundzustand voraus, der 17 kJ mol^{-1} stabiler als der $^6\text{D}(3d^64s^1)$ -Zustand ist, wohingegen der spektroskopische Grundzustand für Fe^+ ^6D ist und der ^4F -Zustand 24 kJ mol^{-1} weniger stabil ist [129,130]. Etwas Besserung lässt sich mit einem größeren Basissatz erzielen, denn B3LYP/TZP liefert die richtige Reihenfolge der Grund- und angeregten Zustände, wenn auch mit einer viel zu kleinen Aufspaltung von nur 0.1 kJ mol^{-1} zugunsten des $\text{Fe}^+(^6\text{D})$ -Grundzustands. Deutlich besser verhält es sich beim *m*PW1PW91/TZP-Niveau, das eine korrekte Zuordnung des ^6D -Grundzustands mit einer Sextett-Quartett-Aufspaltung von 17 kJ mol^{-1} für Fe^+ ergibt.

Eine Einzeldeterminante ist nicht notwendigerweise eine Eigenfunktion des Spins. Des Weiteren können in Übergangsmetallsystemen quasi-entartete d -Orbitale zu einer komplexen Zustandsvielfalt führen, weswegen nur Multikonfigurationsansätze ein realistisches Bild von Übergangsmetallverbindungen zu liefern vermögen. In einem ersten Schritt kann der CASSCF-Ansatz [8,9] die nichtdynamische Korrelation erfassen, jedoch sind sogar für eine nur qualitative Beschreibung metallhaltiger Komplexe dynamische Korrelationseffekte explizit zu berücksichtigen. Dies kann auf der CAS-Wellenfunktion aufbauend geschehen durch Multireferenzvarianten der Rayleigh-Schrödinger-Störungstheorie (z.B. CASPT2) [131], mit dem Multireferenz-*Averaged-Coupled-Pair*-Funktional (MR-ACPF) [14] oder der Multireferenz-*Averaged-Quadratic-Coupled-Cluster-Expansion* (MR-AQCC) [15]. Klassische abgebrochene Multireferenz-CI-Verfahren [13] sind mangels Größenextensivität weniger ratsam. Für größere bzw. mittelgroße Systeme stellt

der MR-AQCC-Ansatz wohl derzeit das umfassendste Verfahren zur Ermittlung von Korrelationsbeiträgen dar.

Letzterer Ansatz ist jedoch rechnerisch extrem aufwändig, weswegen sinnvolle Kompromisse zwischen Genauigkeit und CPU-Zeit notwendig sind. Das recht effiziente CASPT2-Verfahren ist aus zweierlei Gründen nicht geeignet. Zum Einen kann die weiter oben erwähnte Sextett-Quartett-Aufspaltung des Eisenkations nicht reproduziert werden; so ergibt eine CASPT2-Rechnung auf Fe⁺ mit den 3d- und 4s-Orbitalen im aktiven Raum in Verbindung mit einer *Atomic-Natural-Orbital*(ANO)-Basis [132] einen Quartett-Grundzustand, der 18 kJ mol⁻¹ unter dem Sextett-Zustand liegt, so dass auf Grund der fälschlichen Zuordnung des Grundzustands möglicherweise ebenso falsche Grundzustände in den Komplexen vorausgesagt werden. Zum Vergleich beträgt die auf AQCC/ANO-Niveau berechnete Sextett-Quartett-Aufspaltung 31 kJ mol⁻¹ zugunsten des Sextett-Grundzustands. Zum Anderen führen CASPT2-Berechnungen der Komplexe zu starken *Intruder-State*-Problemen, was die Perturbationsreihe zur Divergenz führt und sich in einer „Explosion“ der Wellenfunktion äußert. Aus diesen Gründen wurden die tiefsten Quartett- und Sextett-Zustände der Fe(bz)⁺- und Fe(py)⁺-Komplexe als Einzelpunkte auf den *mPW1PW91/TZV*-Geometrien mit der RHF(Einzeldeterminanten)-basierten AQCC-Methode berechnet. Die tiefsten Zustände wurden anschließend auf MR-AQCC-Niveau gerechnet, wobei die Eisen-Ligand-Abstände schrittweise auf eine Genauigkeit von 0.1 pm nachoptimiert wurden.

Für die AQCC- und MR-AQCC-Berechnungen [94,95,15] wurde die intern kontrahierte Variante im Programmpaket Molpro [96] eingesetzt. Eisen wurde mit dem (21s 15p 10d 6f 4g)/[8s 7p 5d 3f 2g]-ANO-Basissatz von Pou-Américo [132], Kohlenstoff und Stickstoff mit Dunning's korrelationskonsistenten Valenz-*Triple-Zeta*-Basissätzen (cc-pVTZ) [52] beschrieben; für Wasserstoff wurde der kleinere cc-pVDZ-Basissatz benutzt. In den Einzeldeterminanten-basierten AQCC-Rechnungen wurden die 1s 2s 2p 3s 3p(Fe)- und 1s(C)/1s(N)-Rumpfelektronen eingefroren. Der aktive Raum in den CASSCF-Rechnungen bestand aus den 3d 4s(Fe)- und π/π^* (Ligand)-Orbitalen,

wobei die restlichen zwölf besetzten $2s$ $2p$ -Valenzorbitale des jeweiligen Liganden für jeden Zustand zwar mitoptimiert wurden, aber immer doppelt besetzt blieben. In den darauffolgenden MR-AQCC-Rechnungen wurden Anregungen aus diesen zwölf Valenz- und den 15 Rumpforbitalen nicht zugelassen. Alle Konfigurationszustandsfunktionen (CSF) mit einem Koeffizienten größer als 0.025 wurden als Referenz einbezogen. Die Korrelation aller Valenzorbitale wäre zweifelsohne erstrebenswert, übersteigt jedoch sowohl die Grenzen der benutzten Software als auch die der rechnerischen Ressourcen. Zur Ermittlung der Bindungsenergien wurden die Grundzustände der isolierten Fragmente Fe^+ , Benzol und Pyridin berechnet.

5.2 Quantenchemische Studie über eine ungelöste Kontroverse bei Bindungsenergien und elektronischen Grundzuständen

Die aus *Threshold*-CID-Experimenten und mit der kinetischen Methode erhaltenen Bindungsenergien und ΔBDE -Werte für $\text{Fe}(\text{bz})^+$ und $\text{Fe}(\text{py})^+$ sind in Tabelle 5.1 aufgeführt. Obwohl alle Werte innerhalb ihrer Fehlergrenzen konsistent sind, ergeben sich widersprüchliche Details. Zunächst fällt der recht große Unterschied des *Threshold*-CID- ΔBDE -Werts zu denen aus der kinetischen Methode ermittelten auf. Laut *Threshold*-CID-Messung ist Pyridin um mehr als 16 kJ mol^{-1} stärker an Fe^+ gebunden als Benzol, während beide kinetischen Ansätze fast identische Bindungsenergien für $\text{Fe}(\text{py})^+$ und $\text{Fe}(\text{bz})^+$ liefern ($|\Delta\text{BDE}| < 2 \text{ kJ mol}^{-1}$). Außerdem sind die beiden mit der kinetischen Methode ermittelten Werte wegen ihrer unterschiedlichen Vorzeichen für ΔBDE nicht stimmig. Man beachte, dass das Verhältnis der Benzol- und Pyridinverluste in jeder kinetischen Messung genau und reproduzierbar ist und somit eine Vorzeichenumkehr ausgeschlossen ist; eine Diskussion hierzu erfolgt weiter unten.

Zunächst werden die Ergebnisse aus den Dichtefunktionalrechnungen vorgestellt, um

Kation-Aromat-Wechselwirkungen: Bindung von Fe⁺ mit Benzol und Pyridin

Tabelle 5.1: Bindungsenergien und ΔBDE -Werte^[a] für Fe(bz)⁺ und Fe(py)⁺ aus *Threshold-CID*- und kinetischen Studien. Die Werte sind in kJ mol⁻¹ angegeben.

Fe ⁺ -bz	Lit.	Fe ⁺ -py	Lit.	ΔBDE ^[a]	Lit.	Methode
207.5 ± 9.6	[106]	223.7 ± 8.9	[114]	-16.2		<i>Threshold-CID</i>
		209.2 ^[b]		-1.7 ± 0.9	[115]	Kinetische Methode
		206.7 ^[b]		0.8 ± 0.4	[116]	Kinetische Methode

^[a]Die Differenz in Bindungsenergien ist definiert als $\Delta\text{BDE} = \text{BDE}(\text{Fe}^+\text{-bz}) - \text{BDE}(\text{Fe}^+\text{-py})$.

^[b]Die absolute Bindungsenergie setzt sich aus der experimentellen ΔBDE und $\text{BDE}(\text{Fe}^+\text{-bz})$ aus Lit. [106] zusammen.

die Bindungsverhältnisse und Bindungsenergien von Fe(bz)⁺ und Fe(py)⁺ zu diskutieren. Im Fe(bz)⁺-Komplex ist Eisen π -gebunden. Pyridin kann das Eisenkation entweder als π -Donor mit der π -Wolke (Fe⁺ über dem Ring) oder als σ -Donor (Fe⁺ in der Ringebene) über das freie Elektronenpaar am Stickstoff binden. Neben ladungsinduzierten oder Ion-Dipol-Wechselwirkungen ist zu erwarten, dass die Bindung des Metalls zu diesen Liganden durch Effekte wie Promotion, Hybridisierung und Orientierung der einfach oder doppelt besetzten d -Orbitale des Metallions beeinflusst wird. Im Falle von Fe⁺ kann die Promotion vom $3d^6 4s^1$ -Grundzustand in eine $3d^7$ -Konfiguration zu einer Verstärkung der Bindungswechselwirkung führen, da eine Besetzung des kompakteren d -Orbitals die effektive Größe des Ions herabsetzt und so einen geringeren Abstand zum Liganden ermöglicht.

Metall- $d \rightarrow$ Ligand- π^* -Donorwechselwirkung kann besonders in den π -gebundenen Komplexen zur Bindung beitragen. Somit ist es am günstigsten, diejenigen d -Orbitale zu besetzen, für die maximale Donorwechselwirkung in π^* -Orbitale möglich ist. Zusätzliche Elektronen müssen in Orbitalen verweilen, die mit den bindenden π -Orbitalen überlappen und damit die Metall-Ligand-Abstoßung erhöhen. In C_{6v} -Symmetrie beispielsweise transformieren die d -Orbitale des Metalls nach den $a_1(d_\sigma)$, $e_1(d_\pi)$ und $e_2(d_\delta)$ Darstellungen, die π^* -Orbitale des Liganden nach b_1 und e_2 . Folglich können gemäß Symmetriebedingung nur $e_2(d_\delta)$ -Orbitale des Metalls Elektronendichte in die π^* -Orbitale abgeben, da für das $b_1(\pi^*)$ -Orbital kein entsprechender $b_1(d)$ -Partner zur Verfügung steht. Die $a_1(d_\sigma)$ -Überlappung ist in flächenzentrierten π -Komplexen klein,

da das kompakte Orbital in das „Loch“ des Liganden ragt. Die energetische Reihenfolge der elektronischen Zustände wird sich somit nach der Besetzungsreihenfolge $e_2(d_\delta)$, $a_1(d_\sigma)$, $e_1(d_\pi)$ richten. In reduzierten Symmetrien (z.B. C_{2v}) ist diese Reihenfolge aller Wahrscheinlichkeit nach allerdings weit weniger ausgeprägt, da für jede irreduzible Darstellung der Ligandorbitale ein entsprechendes Symmetrieäquivalent bei den d -Orbitalen des Metalls existiert.

Im C_{2v} -symmetrischen σ -Komplex von $\text{Fe}(\text{py})^+$ ist die Zustandsreihenfolge von repulsiver Wechselwirkung der Metall(d)- zu Ligand(σ)-Orbitale bestimmt. Die geringste Überlappung besteht bei d_δ -Orbitalen. d_π -Orbitale zeigen entweder in Richtung der Ringebene oder senkrecht dazu in die π -Wolke des Liganden, während das d_σ -Orbital direkt in das freie Elektronenpaar am Stickstoff ragt und stark mit den Orbitalen des Liganden mischt und die Metall-Ligand-Bindung bildet. Die energetisch günstigsten Orbitale sind somit die d_δ - und d_π -Orbitale, gefolgt vom d_σ -Orbital.

DFT Energien und Geometrien. Sowohl $m\text{PW1PW91}$ als auch B3LYP sagen für alle Komplexe, einschließlich der Übergangsstruktur zwischen σ - und π -Struktur von $\text{Fe}(\text{py})^+$, Quartett-Grundzustände voraus (Tabelle 5.2). Für $\text{Fe}(\text{bz})^+$ wird der Sextettzustand auf $m\text{PW1PW91}$ - bzw. B3LYP -Niveau 71 kJ mol^{-1} bzw. 94 kJ mol^{-1} energetisch höher berechnet als der entsprechende Quartettzustand. Die tiefste Dublettconfiguration liegt nochmals um 58 kJ mol^{-1} bzw. 25 kJ mol^{-1} weiter entfernt. Im Pyridinliganden liegen die besetzten und virtuellen π -Orbitale energetisch tiefer als in Benzol, weswegen eine π -Rückbindung vom d -Orbital des Metalls eine größere Rolle spielt und *High-Spin*-Konfigurationen entsprechend weniger bevorzugt sein sollten. Folglich konnte für den π -Komplex von $\text{Fe}(\text{py})^+$ keine Sextettstruktur lokalisiert werden; dementsprechend existiert wohl auch keine Sextett-Übergangsstruktur. Die Dublettconfiguration des π -gebundenen $\text{Fe}(\text{py})^+$ -Komplexes liegt ca. 90 kJ mol^{-1} energetisch höher als die Quartettspezies (Tabelle 5.2). Ganz analog ist auch die Dublett-Übergangsstruktur um 112 kJ mol^{-1} bzw. 103 kJ mol^{-1} weniger stabil als die entsprechende Quartettstruktur. Im $\text{Fe}(\text{py})^+$ σ -Komplex liegt die Sextettspezies —

Kation-Aromat-Wechselwirkungen: Bindung von Fe⁺ mit Benzol und Pyridin

Tabelle 5.2: Relative Energien in kJ mol⁻¹ für Dublett-, Quartett- und Sextett-Zustände von Fe(bz)⁺ und Fe(py)⁺.

	Symmetrie	Zustand	$E_{\text{rel}}(m\text{PW1PW91})$	$E_{\text{rel}}(\text{B3LYP})$
Fe(bz) ⁺	C _{2v}	⁴ A ₁ (3da ₁ ⁴ 3da ₂ ¹ 3db ₁ ¹ 3db ₂ ¹)	0.0	0.0
	C _{6v}	⁶ E ₂ (3da ₁ ¹ 3de ₁ ² 3de ₂ ³ 4s ¹)	70.5	94.2
	C _{2v}	² B ₁ (3da ₁ ⁴ 3da ₂ ² 3db ₁ ¹)	128.9	119.2
Fe(π-py) ⁺	C _s	⁴ A' (3da' ⁵ 3da'' ²) — ^[a]	0.0	0.0
	C ₁	² A (3da ⁷)	94.0	88.9
TS ^[b]	C _s	⁴ A' (3da' ⁵ 3da'' ²) — ^[a]	0.0	0.0
	C ₁	² A (3da ⁷)	112.0	102.8
Fe(σ-py) ⁺	C _{2v}	⁴ A ₁ (3da ₁ ⁴ 3da ₂ ¹ 3db ₁ ¹ 3db ₂ ¹)	0.0	0.0
	C _{2v}	⁶ A ₁ (3da ₁ ³ 3da ₂ ¹ 3db ₁ ¹ 3db ₂ ¹ 4s ¹)	11.3	36.4
	C _{2v}	² A ₁ (3da ₁ ³ 3da ₂ ² 3db ₁ ¹ 3db ₂ ¹)	114.8	107.2

^[a]Für den Fe⁺-Pyridin π-Komplex konnte kein Minimum auf der Sextett-Spinhyperfläche lokalisiert werden. Entsprechend gilt gleiches für die Übergangsstruktur.

^[b]Übergangsstruktur für den σ ↔ π-Übergang von Fe(py)⁺.

insbesondere auf *m*PW1PW91-Niveau (11 kJ mol⁻¹; B3LYP: 36 kJ mol⁻¹) — recht nahe bei der Quartettstruktur, wohingegen die Dublettkonfigurationen mehr als 100 kJ mol⁻¹ instabiler auf beiden DFT-Niveaus sind. Generell sagt *m*PW1PW91 für Sextettspezies relative Energien voraus, die etwa 15 kJ mol⁻¹ tiefer sind als die B3LYP-Energien, was im Unterschied der atomaren Sextett-Quartett-Aufspaltung für Fe⁺ von 17 kJ mol⁻¹ begründet ist (siehe oben). Analog sind die Dublettkonfigurationen 5–10 kJ mol⁻¹ energetisch höher als die mit B3LYP berechneten. Im übrigen liefern beide Funktionale sehr ähnliche Grunzustandswellenfunktionen und Elektronenkonfigurationen.

Abbildung 5.1 zeigt die DFT-Grunzustandsgeometrien der Liganden Benzol und Pyridin und der kationischen Eisenkomplexe. Beide Funktionale liefern ähnliche Strukturen, wobei B3LYP eine leichte Tendenz zu längeren C–C- und C–N-Bindungen aufweist. In den Metallkomplexen werden insbesondere für die π-Komplexe die

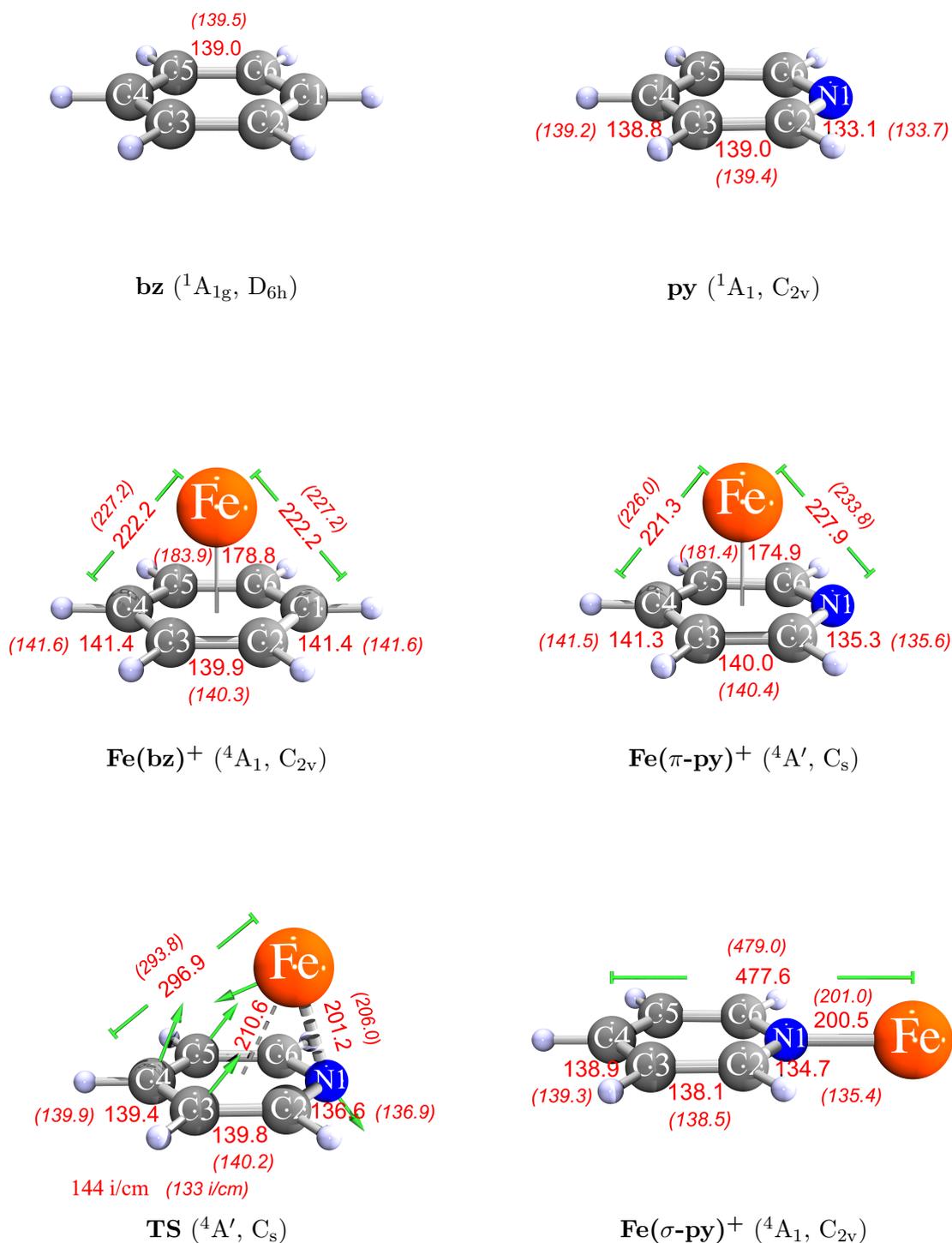


Abbildung 5.1: *m*PW1PW91/TZP-Geometrien für die Quartettstrukturen der $Fe(py)^+$ σ - und π -Komplexe, der entsprechenden Übergangsstruktur (TS) und Pyridin, Benzol und $Fe(bz)^+$. Bindungslängen sind in pm angegeben (B3LYP/TZP-Werte in Klammern).

Eisen-Ligand-Abstände auf *mPW1PW91*-Niveau etwas kürzer vorhergesagt als auf *B3LYP*-Niveau, was möglicherweise in der zusätzlichen Parametrisierung für nichtkovalente Wechselwirkungen im *mPW1PW91*-Funktional begründet ist. Soweit nicht anders angegeben, wird im Folgenden Bezug auf die *mPW1PW91*-Geometrien genommen.

Im Quartett-Grundzustand von Fe(bz)⁺ resultiert die partielle Besetzung der in C_{6v}-Symmetrie ansonsten entarteten 3*d*_π- und 3*d*_δ-Orbitale in einer leichten Jahn-Teller-Verzerrung nach C_{2v}. In Übereinstimmung mit früheren Arbeiten [112] führt dies zu einem Liganden mit leichter Bootkonfiguration, dessen C₂-symmetrische C-Atome (C1 und C4) in Richtung Metallzentrum geneigt sind. Der CCCC-Diederwinkel beträgt 6°. Der ⁴A₁-Grundzustand resultiert aus einer 3*d*⁷-Besetzung mit doppelt besetzten a₁-Orbitalen, wodurch einerseits mit dem *d*_δ-Orbital Elektronendichte in die antibindenden π*-Orbitale übertragen wird und gleichzeitig die Metall-Ligand-Abstoßung mit einem kompakten, doppelt besetzten *d*_σ-Orbital minimiert wird. Der Eisen-Benzol-Abstand beträgt 179 pm (Abb. 5.1). Durch die Abgabe von Elektronendichte in die π*-Orbitale sind die C–C-Bindungslängen ca. 1 pm länger als im freien Benzol. Der ⁶E₂-Komplex ist C_{6v}-symmetrisch und besitzt eine Elektronenkonfiguration, die die obigen Anforderungen von Metall-π*-Wechselwirkung erfüllt, denn das doppelt besetzte 3*d*-Orbital stimmt mit der e₂-Symmetrie der π*-Orbitale überein. Wegen des größeren Radius des Metallkations in der Sextett-3*d*⁶4*s*¹-Konfiguration ist der Metall-Ligand-Abstand von 216 pm um 37 pm länger als im Quartettkomplex. Die C–C-Bindungen sind gegenüber freiem Benzol nur minimal ausgelenkt. Im ²B₁-Komplex ist die Verzerrung des Liganden mit einem CCCC-Diederwinkel von 5° ähnlich der im Quartettfall, während die Metall-Ligand-Bindung von 157 pm auf Grund von stärkerer 3*d*-π*-Wechselwirkung um 22 pm kürzer ist. Folglich sind die C–C-Bindungen 1 pm bzw. 3 pm länger als im freien Liganden.

Im Quartett-Grundzustand des C_s-symmetrischen Fe(py)⁺ π-Komplexes sitzt das Eisenkation leicht versetzt zur Mitte oberhalb des Pyridinrings. Der Abstand von Eisen

zum Stickstoffatom ist 7 pm länger als der zu C4 (Abb. 5.1), der Eisen-Ligand-Abstand beträgt 175 pm. Analog zur Quartett-Struktur von $\text{Fe}(\text{bz})^+$ liegt der Pyridinligand in einer bootartigen Konformation vor, in der N und C4 zum Eisenatom geneigt sind und der CCCC-Diederwinkel 6° bzw. der CNCC Diederwinkel 7° beträgt. Der $^4\text{A}'$ -Grundzustand resultiert aus einer Konfiguration mit doppelt besetzten a' -symmetrischen d_δ - und d_σ -Orbitalen, die sowohl Elektronendonations von Metall- $3d$ - nach Ligand- π^* -Orbitalen als auch minimale Abstoßung ermöglichen, gerade so wie im Quartettkomplex von $\text{Fe}(\text{bz})^+$. Die C–N- bzw. C–C-Bindungen sind ca. 1–2 pm länger als in freiem Pyridin. Die Dublettstruktur liegt in C_1 -Symmetrie vor, da der Pyridinring leicht verdrillt ist. Der Eisen-Ligand-Abstand beträgt hier 167 pm, die C–N- bzw. C–C-Bindungen sind ca. 2–3 pm länger als im freien Liganden.

Ebenso liegt der $^4\text{A}'$ -Grundzustand der Übergangsstruktur zwischen den $\text{Fe}(\text{py})^+$ π - und σ -Komplexen in C_s -Symmetrie vor und resultiert aus doppelt besetzten a' -symmetrischen d_δ - und d_σ -Orbitalen. Die Übergangsstruktur liegt geometrisch sehr nahe beim π -Komplex und kann somit als eduktähnlich (ausgehend vom π -Komplex) im Sinne des Hammond-Postulats angesehen werden. Die imaginäre Schwingungsmoden von 144 cm^{-1} beschreibt die Bewegung des Eisenatoms entlang der C_s -Spiegelebene zum Ligandenzentrum hin (siehe Vektorpfeile in Abb. 5.1). Die Dublett-Übergangsstruktur besitzt C_1 -Symmetrie und liegt nicht ganz so dicht an der Geometrie des π -Komplexes ($r(\text{Fe–N}) = 196\text{ pm}$; $r(\text{Fe–C4}) = 301\text{ pm}$).

Der $^4\text{A}_1(\text{C}_{2v})$ -Grundzustand des $\text{Fe}(\text{py})^+$ σ -Komplexes kommt durch eine $3d^7$ -Konfiguration mit doppelt besetzten a_1 -Orbitalen zu Stande. Die Metall-Ligand-Abstoßung ist damit auf Grund der Besetzung eines nichtbindenden $a_1(d_\delta)$ -Orbitals gering. Das freie Elektronenpaar am Pyridin gibt Elektronendichte an das andere Orbital mit a_1 -Symmetrie, ein $3d_\sigma/4s$ -Hybridorbital, ab. Der $\langle \mathbf{S}^2 \rangle$ -Erwartungswert von 3.97 in diesem Komplex ist allerdings für einen Quartettzustand zu hoch und enthält Sextettbeimischungen. Die Fe–N-Bindung ist 201 pm lang, der C–N-Abstand im Pyridinliganden ist etwas geringer als im π -Komplex und die C–C-Bindungen sind etwa 2 pm kürzer; der C2–C3-Abstand

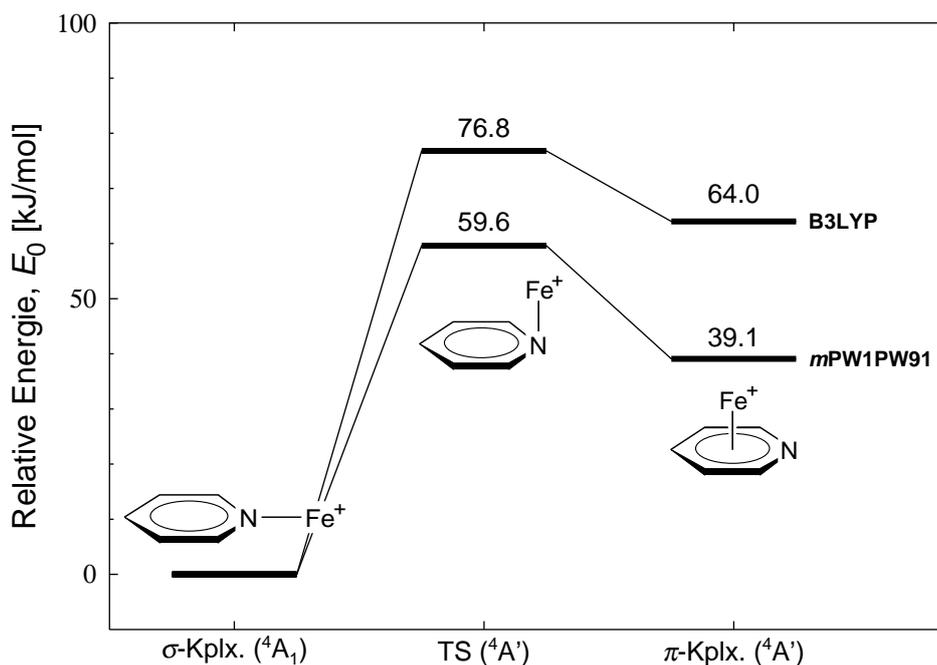


Abbildung 5.2: Potentialenergiefläche für die σ - π -Umlagerung von $\text{Fe}(\text{py})^+$, berechnet auf $m\text{PW1PW91}/\text{TZP}$ - und $\text{B3LYP}/\text{TZP}$ -Niveau. Die Energien enthalten Beiträge zur Nullpunktschwingungsenergie.

(138 pm) ist sogar kleiner als der in freiem Pyridin (139 pm). Im 6A_1 -Zustand ist ein $a_1(d_\delta)$ -Orbital doppelt und das $4s$ -Orbital einfach besetzt, was eine längere Fe–N-Bindung (210 pm) zur Folge hat, während die Bindungsabstände im Liganden mit denen des Quartettkomplexes fast identisch sind. Der Dublettzustand hat eine C_{2v} -Struktur mit einer Fe–N-Bindung von 196 pm und zwei doppelt besetzten d_δ - und d_σ -Orbitalen. Die beiden b_1 - und b_2 -Orbitale vom d_π -Typ sind jeweils mit α -Spin einfach besetzt, das verbleibende $a_1(d_\delta)$ -Orbital ist mit einem einfachen β -Spinelektron besetzt. Auch dieser Zustand weist eine deutliche Spinkontamination auf ($\langle S^2 \rangle = 1.75$).

In allen Grundzustandskomplexen ist die Spindichte auf Eisen lokalisiert. In den π -Komplexen und der Übergangsstruktur ist laut NBO-Analyse [133] die Partialladung am Eisen +1.05, während in den σ -Komplexen mehr Ladungstransfer vom Eisenkation auf den Pyridinliganden stattfindet, so dass eine Fe-Partialladung von +0.86 im Quartett- und von +0.90 im Sextettzustand resultiert.

Tabelle 5.3: Relative Energien in kJ mol^{-1} für Dublett-, Quartett- und Sextettzustände von $\text{Fe}(\text{bz})(\text{py})^+$.

	Symmetrie	Zustand	$E_{\text{rel}}(m\text{PW1PW91})$	$E_{\text{rel}}(\text{B3LYP})$
$\text{Fe}(\text{bz})(\sigma\text{-py})^+$	C_1	^4A	0.0	0.0
	C_1	^2A	83.1	81.3
	C_{2v}	$^6\text{A}_1$	168.1	181.4
$\text{Fe}(\text{bz})(\pi\text{-py})^+$	C_1	^4A	87.7	89.3
	C_1	^2A	96.4	122.0
	C_1	^6A	249.7	274.2

σ vs. π Koordination bei Pyridin. Obwohl Pyridin in den meisten Fällen bevorzugt über das freie Elektronenpaar des Stickstoffs bindet, ist auch eine π -Koordination möglich. Ein experimenteller Hinweis auf σ -Koordination ist die Tatsache, dass das atomare Eisenkation bis zu vier Pyridinliganden aufnimmt [134], was für eine reine π -Koordinationssphäre zu viel wäre. Abbildung 5.2 zeigt das Energieprofil für die σ - π -Umlagerung von einfach koordiniertem $\text{Fe}(\text{py})^+$. Beide Funktionale stimmen darin überein, dass der σ -Komplex die Grundzustandsstruktur darstellt und der π -Komplex um 39 kJ mol^{-1} ($m\text{PW1PW91}$) bzw. 64 kJ mol^{-1} (B3LYP) energetisch ungünstiger ist. Die Potentialenergiefläche ist, besonders auf B3LYP -Niveau, recht flach in der Region um den $\text{Fe}(\text{py})^+$ π -Komplex, mit einer kleinen Barriere (B3LYP : 13 kJ mol^{-1} ; $m\text{PW1PW91}$: 20 kJ mol^{-1}) zwischen der π -gebundenen Struktur und dem stabileren σ -Komplex. Sowohl die Übergangsstruktur (TS) als auch das π -gebundene $\text{Fe}(\text{py})^+$ liegen auf $m\text{PW1PW91}$ -Niveau 17 kJ mol^{-1} bzw. 25 kJ mol^{-1} tiefer in der Energie als bei B3LYP . Offensichtlich profitieren die π -artig gebundenen Strukturen von der zusätzlichen Parametrisierung für nichtkovalente Wechselwirkung im $m\text{PW1PW91}$ -Funktional.

Zur Bewertung der kinetischen Experimente ist der bisligierte Komplex, $\text{Fe}(\text{bz})(\text{py})^+$, ebenfalls von Interesse. Die beiden Isomere, $\text{Fe}(\text{bz})^+$ mit einem σ - und mit einem π -koordinierten Pyridinliganden, wurden auf $m\text{PW1PW91}/\text{TZP}/m\text{PW1PW91}/\text{DZP}$ - und $\text{B3LYP}/\text{TZP}/\text{B3LYP}/\text{DZP}$ -Niveau berechnet. Tabelle 5.3 zeigt, dass wie auch beim monoligierten $\text{Fe}(\text{py})^+$ -Komplex die σ -gebundene bisligierte Struktur stabiler ist als der Sandwich-artige π -Komplex. Erneut ist der Grundzustand für beide Komplexe eine

Quartettkonfiguration. Darauf folgen die Dublettzustände, während die Sextettkomplexe mehr als 160 kJ mol⁻¹ höher als die Quartettkonfigurationen liegen und somit auf diesem theoretischen Niveau klar energetisch benachteiligt sind.

DFT-Bindungsenergien. Neben den absoluten Bindungsenergien von Fe(bz)⁺ und Fe(py)⁺ ist für die kinetischen Δ BDE-Messungen die Frage, welcher der beiden Liganden, Pyridin oder Benzol, stärker an Fe⁺ bindet, von zentraler Bedeutung. In Tabelle 5.4 sind die auf *m*PW1PW91/TZP- und B3LYP/TZP-Niveau berechneten Bindungsenergien, bezogen auf die ⁶D(Fe⁺) Grundzustands-Asymptote, aufgeführt. Der Basissatz-Superpositionsfehler (BSSE) wurde auf *m*PW1PW91-Niveau mit der Counterpoise-Methode [135] abgeschätzt und beträgt 6–8 kJ mol⁻¹. Auf beiden theoretischen Niveaus ist $D_0(\text{Fe}^+ - \text{bz})$ innerhalb von 3 kJ mol⁻¹ identisch (*m*PW1PW91: 239 kJ mol⁻¹; B3LYP: 236 kJ mol⁻¹) und ist damit ca. 30 kJ mol⁻¹ größer als der von Meyer *et al.* gemessene Wert von 208 kJ mol⁻¹ [106]. Der σ -gebundene Fe(py)⁺-Komplex hat auf *m*PW1PW91/TZV-Niveau eine BDE von 229 kJ mol⁻¹ und ist damit weniger stark gebunden als Fe(bz)⁺, laut B3LYP ist allerdings die Bindungsenergie von Fe(py)⁺ größer als die von Fe(bz)⁺. Der Unterschied in der Bindungsenergie von σ -Fe(py)⁺ beträgt für die beiden Funktionale beinahe 27 kJ mol⁻¹. Dabei stimmt die *m*PW1PW91-Bindungsenergie des σ -Komplexes mit dem von Rodgers *et al.* gemessenen experimentellen Wert von 224 ± 9 kJ mol⁻¹ [114] überein. Die Bindungsenergie des Fe(py)⁺ π -Komplexes wiederum ist auf beiden Niveaus gleich, nämlich 186 kJ mol⁻¹. Ganz offensichtlich werden nicht die π -Strukturen, sondern der σ -Fe(py)⁺-Komplex von den beiden Funktionalen unterschiedlich behandelt, obwohl doch eine Differenzierung auf Grund von Parametrisierung von nichtkovalenten Beiträgen inklusive π -Wechselwirkungen vom *m*PW1PW91-Funktional zu erwarten wäre. Die Unterschiede in den Bindungsdissoziationsenergien auf den beiden DFT-Niveaus betragen $\Delta\text{BDE}(\textit{mPW1PW91}) = 11$ kJ mol⁻¹ und $\Delta\text{BDE}(\text{B3LYP}) = -19$ kJ mol⁻¹. Diese Diskrepanz in den berechneten Δ BDE-Werten zwischen dem *m*PW1PW91- und dem B3LYP-Funktional ist äußerst unbefriedigend. Eine Gegenprobe

Tabelle 5.4: DFT-Bindungsenergien in kJ mol^{-1} für kationische Eisen-Benzol- und Eisen-Pyridin-Komplexe.

		$D_e^{[a]}$	BSSE	ZPVE	$D_0^{[b]}$
$\text{Fe}(\text{bz})^+$	<i>m</i> PW1PW91	248.3	-7.8	-1.3	239.2
	B3LYP	244.5		-0.9	235.8
$\text{Fe}(\sigma\text{-py})^+$	<i>m</i> PW1PW91	238.7	-5.6	-5.0	228.6
	B3LYP	266.0		-5.3	255.1
$\text{Fe}(\pi\text{-py})^+$	<i>m</i> PW1PW91	194.6	-7.7	-0.9	186.0
	B3LYP	194.0		-0.6	185.7

^[a]Bindungsdissoziationsenergie bei Null K.

^[b]Bindungsdissoziationsenergie bei Null K inklusive ZPVE- und BSSE-Korrekturen.

mit anderen Dichtefunktionalen kann allerdings auch keine endgültige Antwort liefern. Um zu klären, ob der einparametrische Austauschanteil im *m*PW1PW91-Funktional für die Diskrepanzen verantwortlich ist, wurden B1LYP Berechnungen durchgeführt, die eine ΔBDE von -29 kJ mol^{-1} , also dasselbe Vorzeichen wie für B3LYP, ergeben. Wird das *un*modifizierte PW91-Funktional verwendet, erhält man $\Delta\text{BDE} = +24 \text{ kJ mol}^{-1}$, was wiederum mit dem für *m*PW1PW91 erhaltenen Vorzeichen übereinstimmt. Somit werden diese Diskrepanzen weder durch die Modifizierung für nichtkovalente Wechselwirkungen in *m*PW1PW91 noch durch den Unterschied im Beitrag zum exakten Austausch verursacht.

Vergleich der beiden kinetischen ΔBDE -Werte. Cooks und Mitarbeiter fanden, dass die $\text{Fe}^+\text{-py}$ -Bindung um 1.7 kJ mol^{-1} stärker als die von $\text{Fe}^+\text{-bz}$ ist, was in Widerspruch zu der umgekehrten ΔBDE von $+0.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ aus dem Arbeitskreis Schwarz steht. Während in den hiesigen Experimenten von Schroeter *et al.* [116,117] der Dissoziationsprozess von metastabilen Ionen untersucht wird, fragmentieren die Ionen im Cooks'schen Experiment stoßinduziert [115]. Außerdem wurden, anders als im Schroeter'schen Experiment, die Ergebnisse von Ma *et al.* nicht durch direkten Vergleich von $\text{BDE}(\text{Fe}^+\text{-bz})$ und $\text{BDE}(\text{Fe}^+\text{-py})$ erhalten, sondern indirekt in zwei Schritten via $\Delta\text{BDE}(\text{bz}/4\text{-CD}_3\text{-py})$ und $\Delta\text{BDE}(4\text{-CD}_3\text{-py}/\text{py})$ bestimmt, da eine Massenseparation

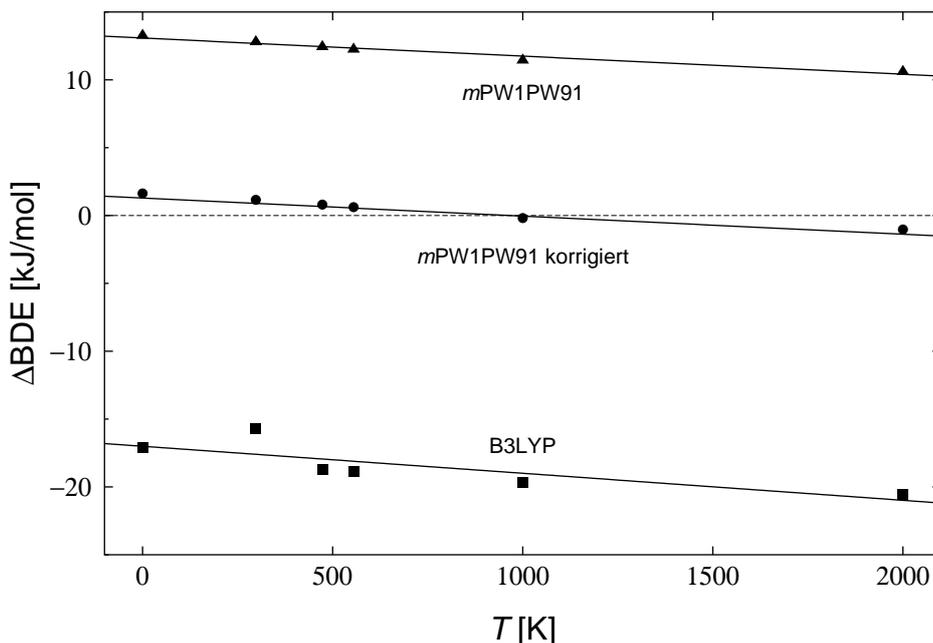


Abbildung 5.3: Temperaturabhängigkeit von ΔBDE , berechnet auf DFT-Niveau. Dreiecke bzw. Quadrate stehen jeweils für *mPW1PW91*- und B3LYP-Ergebnisse, Kreise für empirisch korrigierte *mPW1PW91*-Werte (siehe Text).

von $\Delta m/z = 1$ in dem dortigen Quadrupol-Gerät schwierig zu erreichen ist, was allerdings für einen direkten Vergleich von Benzol/ Fe^+ und Pyridin/ Fe^+ notwendig wäre. Dieses Zweischnitt-Verfahren birgt einen zusätzlichen Schwachpunkt bzw. eine zusätzliche Fehlerquelle, da der experimentelle Fehler mit steigender Massendifferenz zunimmt und die Fehler der Einzelmessungen additiv sind.

Obwohl sich die absoluten Bindungsenergien aus Tabelle 5.1 auf 0 K beziehen, sind die relativen BDEn aus der kinetischen Methode mit einer endlichen Temperatur der dissoziierenden Ionen (T_{eff}) verknüpft, die in der Literatur kontrovers diskutiert wurde [136,137,138] und durchaus eine zusätzliche Fehlerquelle darstellen kann. Um mögliche Einflüsse und Effekte von T_{eff} zu untersuchen, wurde die Temperaturabhängigkeit von ΔBDE berechnet. Beide Funktionale zeigen das gleiche thermische Verhalten in identischen, negativen Steigungen, wie in Abbildung 5.3 dargestellt. Jedoch sind, wie weiter oben bereits diskutiert, weder *mPW1PW91* noch B3LYP in der Lage, die experimentellen ΔBDE -Werte zu reproduzieren. Einzeln betrachtet kreuzt auch keine

der beiden Kurven in Abbildung 5.3 $\Delta\text{BDE} = 0$. Nach Verschieben der Kurve, so dass sie auf den experimentellen Wert bei $T_{\text{eff}} = 473\text{ K}$ angepasst ist, erfolgt jedoch eine Vorzeichenumkehr bei etwa 1000 K. Der Trend der Temperaturabhängigkeit von ΔBDE ist damit etwa qualitativ reproduziert, ist aber keinesfalls quantitativ exakt.

Ab initio-Berechnungen. Da die DFT-Bindungsdissoziationsenergien keine endgültige Antwort vorgeben können, ist offensichtlich ein rigoroseres Verfahren zur Bestimmung der Bindungsenergien angezeigt. Hierzu wurden Berechnungen auf *Averaged-Quadratic-Coupled-Cluster* (AQCC)-Niveau durchgeführt. Man beachte jedoch, dass die Eisen-Benzol- und Eisen-Pyridin-Komplexe nicht notwendigerweise mit Eindeterminanten-Verfahren beschrieben werden können. Beiträge von Konfigurationszustandsfunktionen (CSF), die aus den quasi-entarteten $3d$ -Orbitalen von Eisen und aus $\pi \rightarrow \pi^*$ -Anregungen am Liganden hervorgehen, sind nicht vernachlässigbar. Eine Multireferenzbehandlung des kompletten Valenzraums ist jedoch ausgeschlossen. Deswegen wurden zunächst die tiefsten Quartett- und Sextett-Zustände von $\text{Fe}(\text{bz})^+$ und $\text{Fe}(\text{py})^+$ mit dem RHF-basierten Einzelreferenz-AQCC-Formalismus bei Korrelation sämtlicher Valenzorbitale behandelt. Die Moleküle wurden als Einzelpunkte auf den jeweiligen $m\text{PW1PW91/TZV}$ -Geometrien mit größeren, korrelationskonsistenten Basissätzen (siehe Abschnitt 5.1) berechnet. Zusätzlich wurden Multireferenz-AQCC-Rechnungen ausgehend von MCSCF-Wellenfunktionen mit 13 Elektronen in 12 aktiven Orbitalen ($3d4s$ von Fe und π/π^* vom Liganden) durchgeführt, wobei die übrigen besetzten Valenzorbitale eingefroren wurden und nur die 12 aktiven und die verbleibenden virtuellen Orbitale in den darauffolgenden MR-AQCC-Rechnungen korreliert wurden. Auf diesem rechnerischen Niveau wurden die Eisen-Ligand-Abstände nachoptimiert.

AQCC- und MR-AQCC-Bindungsenergien. Tabelle 5.5 enthält Bindungsenergien für Quartett- und Sextettzustände von $\text{Fe}(\text{bz})^+$ und $\text{Fe}(\text{py})^+$. Die Geometrien stammen von den jeweiligen Quartett- und Sextettstrukturen der $m\text{PW1PW91/TZP}$ -Rechnungen. Die AQCC-Ergebnisse bestätigen den $^4\text{A}_1$ -Grundzustand für $\text{Fe}(\text{bz})^+$ mit einer

Tabelle 5.5: AQCC- und MR-AQCC-Bindungsenergien bei 0 K von Fe(bz)⁺ und Fe(py)⁺ in kJ mol⁻¹. Gleichgewichtsabstände r_e , d.h. $r(\text{Fe-bz})$ bzw. $r(\text{Fe-N})$, sind in pm angegeben.

		AQCC		MR-AQCC		Exp.
		T_e ^[a]	D_e	D_e	r_e	D_e
Fe(bz) ⁺ (C _{2v})	⁴ A ₁	0.0	198.9	192.5	180.6	207.5 ± 9.6
	⁴ A ₂	12.1	186.8			
	⁴ B ₁	61.9	137.0			
	⁴ B ₂	55.8	143.1			
Fe(bz) ⁺ (C _{6v})	⁶ A ₁	34.3	164.6			
	⁶ E ₁	49.6	149.2			
	⁶ E ₂	22.1	176.8			
Fe(σ-py) ⁺ (C _{2v})	⁴ A ₁	31.8	198.4	155.7	202.0	
	⁴ A ₂	31.6	198.5	156.9		
	⁴ B ₁	34.8	195.4	129.9		
	⁴ B ₂	33.2	197.0	134.1		
Fe(σ-py) ⁺ (C _{2v})	⁶ A ₁	0.1	230.1	194.9	213.8	223.7 ± 8.9
	⁶ A ₂	0.0	230.2	198.6		
	⁶ B ₁	22.1	208.1	174.0		
	⁶ B ₂	15.9	214.3	140.9		
Fe(π-py) ⁺ (C _s)	⁴ A'	88.0	142.2			
	⁴ A''	97.6	132.5			

[a]Termenergien relativ zu den Grundzustandspezies.

Bindungsenergie von 199 kJ mol^{-1} , die innerhalb der experimentellen Unsicherheiten der *Threshold-CID*-Werte von Meyer *et al.* [106] liegt. Der nächstliegende Sextettzustand (${}^6\text{E}_2$) ist um 22 kJ mol^{-1} weniger stabil. Im Gegensatz zu den DFT-Ergebnissen besitzt der $\text{Fe}(\text{py})^+$ σ -Komplex jedoch einen Sextett-Grundzustand auf AQCC-Niveau. Der ${}^6\text{A}_2$ -Zustand von $\text{Fe}(\text{py})^+$ geht aus einem doppelt besetzten $a_2(d_\delta)$ -Orbital hervor und wird um 32 kJ mol^{-1} stabiler vorhergesagt als der niedrigste ${}^4\text{A}_2$ -Zustand. Wiederum ist die berechnete Bindungsenergie von 230 kJ mol^{-1} in Übereinstimmung innerhalb der abgeschätzten Ungenauigkeit des experimentellen *Threshold-CID*-Wertes ($224 \pm 9 \text{ kJ mol}^{-1}$) von Rodgers *et al.* [114]. Wie bei den DFT-Ergebnissen geht der tiefste Quartettzustand (${}^4\text{A}_2$) von $\text{Fe}(\text{py})^+$ auf ein doppelt besetztes d_δ - und ein doppelt besetztes d_σ -Orbital zurück. Alle Quartettzustände sind energetisch sehr dicht beieinander und beinahe äquivalent. Der π -gebundene $\text{Fe}(\text{py})^+$ -Komplex ist 56 kJ mol^{-1} weniger stabil als Quartett- $\text{Fe}(\sigma\text{-py})^+$ und sogar 88 kJ mol^{-1} über dem Sextett-Grundzustand von $\text{Fe}(\text{py})^+$, wodurch bestätigt wird, dass π -Koordination in $\text{Fe}(\text{py})^+$ -Komplexen, wenn überhaupt, nur eine untergeordnete Rolle spielt. Die Bindungsenergien von ${}^4\text{A}_1 \text{Fe}(\text{bz})^+$ und dem niedrigsten Quartettzustand von $\text{Fe}(\text{py})^+$, ${}^4\text{A}_2$, sind mit $\Delta\text{BDE} = 0.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ fast identisch und damit sehr nahe an den von Schroeter *et al.* [116,120] und von Ma *et al.* [115] gemessenen ΔBDE -Werten. Dies deutet darauf hin, dass in den kinetischen Experimenten, ausgehend von bisligiertem ${}^4\text{A} \text{Fe}(\text{bz})(\text{py})^+$ und damit in einer spinerlaubten Dissoziation Quartett- $\text{Fe}(\text{bz})^+$ und Quartett- $\text{Fe}(\text{py})^+$ erzeugend, ΔBDE als Differenz von Bindungsenergien der beiden Quartettspezies gemessen wird, und nicht als Differenz zwischen den beiden Komplexen im Grundzustand, ${}^4\text{A}_1 \text{Fe}(\text{bz})^+$ und ${}^6\text{A}_2 \text{Fe}(\text{py})^+$. Man beachte, dass trotz der fehlerhaften Zuordnung eines Quartett-Grundzustands für $\text{Fe}(\text{py})^+$ auf DFT-Niveau die berechnete Differenz zwischen Quartett und Sextett für den bisligierten Komplex $\text{Fe}(\text{bz})(\text{py})^+$ substantiell höher ist ($\Delta E_{m\text{PW}1\text{PW}91}({}^4\text{A}_1/{}^6\text{A}_1 \text{Fe}(\text{py})^+) = 11 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta E_{m\text{PW}1\text{PW}91}({}^4\text{A}/{}^6\text{A}_1 \text{Fe}(\text{bz})(\text{py})^+) = 168 \text{ kJ mol}^{-1}$). Wenngleich also der Quartett-Grundzustand für $\text{Fe}(\text{bz})(\text{py})^+$ auf AQCC- und MR-AQCC-Niveau lediglich aus technischen Gründen nicht bestätigt werden kann, so liegt der Sextettzustand

vermutlich energetisch zu hoch, um für die kinetische Messung und eine Fragmentierung in Sextett Fe(py)⁺ überhaupt relevant zu sein.

Sowohl die Quartett- als auch die Sextettzustände von Fe(bz)⁺ enthalten Beiträge von $\pi \rightarrow \pi^*$ -Doppelanregungen in externen Konfigurationen mit Koeffizienten von etwa 0.06, was darauf hindeutet, dass diese Konfigurationen für eine komplette Beschreibung berücksichtigt werden müssen. Die externen Beiträge von $\pi \rightarrow \pi^*$ -Anregungen sind im ⁶A₂-Zustand von Fe(py)⁺ mit Koeffizienten von 0.07 etwas höher als in Fe(bz)⁺. Im Quartettzustand von Fe(py)⁺ erscheint eine weitere externe Konfiguration mit einem Koeffizienten von 0.16 auf Grund von Anregung in das unbesetzte 4s-Orbital von Eisen. Folglich ist das 4s-Orbital von Eisen nicht nur in Sextettkonfigurationen involviert, sondern spielt auch eine Rolle in den Quartettzuständen von Fe(py)⁺. Deswegen wurde für ein Multireferenzverfahren der aktive Raum in den CASSCF-Rechnungen als 3d4s(Fe) und π/π^* (Ligand) gewählt. In den darauffolgenden MR-AQCC-Rechnungen wurden die verbleibenden 27 besetzten Orbitale, die neben den 15 Rumpforbitalen auch die 12 besetzten 2s2p-Valenzorbitale des Liganden enthalten, eingefroren.

Auf MR-AQCC-Niveau liegt die Fe(bz)⁺-Bindungsenergie von 193 kJ mol⁻¹ dicht am Eindeterminanten-AQCC-Wert. Der σ -Komplex von Eisen-Pyridin bleibt eine Sextett-Grundzustandspezies, hat aber eine Bindungsenergie von nurmehr 199 kJ mol⁻¹; die des Fe(σ -py)-Quartettkomplexes ist nur noch 157 kJ mol⁻¹ stark. Auf diesem Niveau ist die Bindungsenergie von ⁴A₂ Fe(py)⁺ 36 kJ mol⁻¹ geringer als die von ⁴A₁ Fe(bz)⁺, während diejenige von ⁶A₁ Fe(py)⁺ nur 6 kJ mol⁻¹ stärker als die ⁴A₁ Fe(bz)⁺-Bindung ist. Die Elektronenkonfigurationen für Fe(bz)⁺ und Sextett-Fe(σ -py)⁺ sind in allen rechnerischen Ansätzen äquivalent, Quartett-Fe(σ -py)⁺ hat jedoch, im Gegensatz zu den DFT- und AQCC-Ergebnissen, eine recht hohe 4s-Besetzung auf Grund von starker d_σ -Beimischung. Dieses Phänomen zeigt sich bereits in der relativ hohen Spinkontamination von Quartett-Fe(σ -py)⁺ in den DFT-Rechnungen und in den externen Beiträgen zur Anregung in das 4s-Orbital in den AQCC-Rechnungen. Die Eisen-Ligand-Abstände sind ca. 2–4 pm länger als die von *mPW1PW91/TZV*. Bei Korrelation der übrigen Valenzorbitale ist allerdings zu erwarten, dass diese Bindungen

etwas kürzer werden.

Zur Abschätzung von Basissatzeffekten auf die Bindungsenergie wurden unter Verwendung der größeren *Quadruple-Zeta*-Basis (VQZ) und einem kleineren *Double-Zeta-Basis* (VDZ) MR-AQCC-Einzelpunktrechnungen zu den monoligierten Komplexen ${}^4A_2\text{Fe}(\text{py})^+$, ${}^6A_2\text{Fe}(\text{py})^+$ und ${}^4A_1\text{Fe}(\text{bz})^+$ auf den MR-AQCC/*Triple-Zeta*-Geometrien durchgeführt. Damit lediglich „reine“ Bindungsenergien ohne verfälschende Sextett-Quartett-Einflüsse verglichen werden können, wurde Gebrauch von Bauschlichers Spinkorrektur [113] gemacht: Die Bindungsenergien der Quartettkomplexe werden bezüglich der angeregten ${}^4F(\text{Fe}^+)$ -Asymptote berechnet und anschließend um die experimentelle Sextett-Quartett-Aufspaltung von 23.94 kJ mol^{-1} (gemittelt über alle J -Level) korrigiert. Die Bindungsenergie des Eisen-Pyridin-Komplexes im Quartettzustand nimmt graduell leicht ab, von 176 kJ mol^{-1} (VDZ) über 165 kJ mol^{-1} (VTZ) zu 161 kJ mol^{-1} (VQZ), was auf eine Sättigung bei größerer Basis hindeutet; trotzdem ist der Unterschied zwischen *Triple-Zeta*- und *Quadruple-Zeta*-Wert recht akzeptabel. Die gleiche Differenz zwischen VTZ- und VQZ-Bindungsenergien tritt beim Sextettkomplex von $\text{Fe}(\text{py})^+$ auf, allerdings mit umgekehrtem Vorzeichen, d.h. $\text{BDE}({}^6A_2\text{Fe}^+-\text{py})$ steigt leicht mit größer werdendem Basissatz. Auf die Bindungsenergie des Eisen-Benzolkomplexes haben die verschiedenen Basissätze so gut wie keinen Einfluss; sie beträgt in allen drei Fällen 200 kJ mol^{-1} . Der VTZ-Basissatz ist also nicht völlig konvergiert, er ist aber sicherlich für diese Studie dennoch adäquat.

Die MR-AQCC/VQZ-Rechnungen bestätigen ebenfalls den Sextett-Grundzustand für $\text{Fe}(\text{py})^+$. Die Sextett-Quartett-Aufspaltung im Eisen-Pyridin-Komplex beträgt 38 kJ mol^{-1} , was gut mit den *Triple-Zeta*-Werten auf MR-AQCC-Niveau (42 kJ mol^{-1}) und AQCC-Niveau (32 kJ mol^{-1}) vergleichbar ist.

Eine mögliche Ursache der niedrigeren Bindungsenergien auf MR-AQCC-Niveau verglichen mit den AQCC-Werten ist der Mangel an Korrelation der übrigen 12 besetzten $2s2p$ -Valenzorbitale des Liganden, die das Ringgerüst und die C–H-Bindungen beschreiben. Die Tatsache, dass die Eisen-Pyridin-Komplexe offenbar stärker betroffen

sind, liegt möglicherweise zum Teil an den niedriger als in Benzol liegenden π - und π^* -Orbitalen des Pyridinliganden, die somit stärker mit den übrigen 12 Ringgerüst- und C–H-Orbitalen wechselwirken. Der in dieser Studie angewendete MR-AQCC-Ansatz mit 12 aktiven und 27 Rumpforbitalen eignet sich hier am Besten zur Beschreibung der elektronischen Valenzsituation in den Komplexen, lässt jedoch eine vollständige Behandlung hauptsächlich dynamischer Korrelation vermissen. An diesem Punkt sollen deshalb die AQCC-Bindungsenergien als zuverlässiger angesehen werden.

5.3 Fazit

Elektronische Strukturen, Geometrien und Bindungsenergien kationischer Eisen-Benzol- und Eisen-Pyridin-Komplexe wurden mit Dichtefunktionaltheorie und *ab initio*-Methoden untersucht. Dabei ergaben die Berechnungen, dass der Fe(py)⁺-Komplex σ -gebunden ist und einen Sextett-Grundzustand besitzt. Offenbar sind DFT-Methoden nicht in der Lage, diesen elektronischen Grundzustand zu reproduzieren, sondern sagen vielmehr einen Quartett-Grundzustand für Fe(py)⁺ voraus. Des Weiteren untermauern die AQCC-Ergebnisse die *Threshold-CID*-Experimente, d.h. Pyridin ist klar stärker an Fe⁺ gebunden als Benzol. Obwohl B3LYP vorhersagt, dass Fe(py)⁺ um 19 kJ mol⁻¹ stärker gebunden ist als Fe(bz)⁺, ist dies lediglich eine richtige Antwort aus falschen Gründen, da Fe(py)⁺ nicht im Grundzustand als Quartettspezies vorliegt. Diesbezüglich verhält sich *mPW1PW91* besser, weil der Quartettzustand von Fe(py)⁺ weniger stark gegenüber dem Sextettzustand bevorzugt ist; auf B3LYP-Niveau wird Quartett-Fe(py)⁺ also künstlich stabilisiert. Dasselbe trifft folglich auch auf die beiden verschiedenen *mPW1PW91*- und B3LYP- Δ BDE-Werte zu. Für eine vollständige Beschreibung der elektronischen Struktur der kationischen Eisen-Benzol- und Eisen-Pyridin-Komplexe wäre zweifelsohne ein komplettes Valenz-Multireferenzverfahren wünschenswert. Der hier verwendete moderate MR-AQCC-Ansatz zeigt, dass das 4s(Fe)-Orbital auch im Quartett-Fe(σ -py)⁺-Komplex stark involviert ist und dass Korrelation der restlichen Valenzorbitale des Liganden für

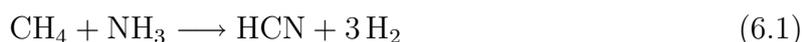
die energetische Beschreibung der Eisen-Ligand-Bindung notwendig ist.

In den kinetischen Experimenten wird von einem bisligierten $\text{Fe}(\text{bz})(\text{py})^+$ -Quartettkomplex ausgegangen, der in zwei monoligierte Quartettfragmente, $\text{Fe}(\text{bz})^+$ bzw. $\text{Fe}(\text{py})^+$, dissoziiert. Die gemessene ΔBDE entspricht deshalb der Differenz in Bindungsenergien von zwei Quartettkomplexen und nicht der von Quartett- $\text{Fe}(\text{bz})^+$ und Sextett- $\text{Fe}(\text{py})^+$. Außerdem kann eine der anfangs gestellten Forderungen nicht erfüllt werden, denn der bisligierte Komplex besitzt Liganden, die in verschiedener Weise an Fe^+ gebunden sind. Ein möglicher Grund für die voneinander abweichenden Vorzeichen der ΔBDE -Werte von Ma *et al.* [115] und von Schroeter *et al.* [116,117,120] ist möglicherweise die Wahl der effektiven Temperatur, T_{eff} , in der Evaluierung der experimentellen Daten.

6 Mechanismen der Pt⁺-vermittelten HCN-Synthese

Nachdem in den vorangegangenen Kapiteln kleine kationische Systeme zur Charakterisierung von Bindungseigenschaften und elektronischen Strukturen herangezogen wurden, soll in diesem Teil der Arbeit versucht werden, ein (kationisches) Modell zur Aufklärung einer industriell wichtigen Reaktion zu nutzen. Der auf heterogener Katalyse basierende DEGUSSA-Prozess wird im Folgenden auf seine wesentlichsten Bestandteile reduziert, um auf die intrinsischen physikalischen und chemischen Eigenschaften des Systems zugreifen und so den Prozess an sich im Detail charakterisieren zu können.

Trotz des ambivalenten geschichtlichen Hintergrunds [139,140] war die industrielle Bedeutung von Blausäure (HCN) schon immer eminent wichtig. In verschiedenen industriellen Prozessen dient sie als Ausgangsmaterial zur Herstellung von Aminosäuren und Polymerwerkstoffen, beispielsweise zur Produktion von Nylon über Adiponitril und von Polyacrylamid via Acrylnitril. Die großtechnische Synthese von HCN wird üblicherweise mit dem BMA(Blausäure-Methan-Ammoniak)-Verfahren durch Kupplung von Methan mit Ammoniak gemäß Gleichung (6.1) realisiert.



Diese Reaktion verläuft allerdings endotherm ($\Delta_r H_{298}^\circ = +256 \text{ kJ mol}^{-1}$) [141], so dass das thermochemische Gleichgewicht durch geeignete Eingriffe zur Produktseite verschoben werden muss. Industriell werden zwei Konzepte verfolgt, die beide auf

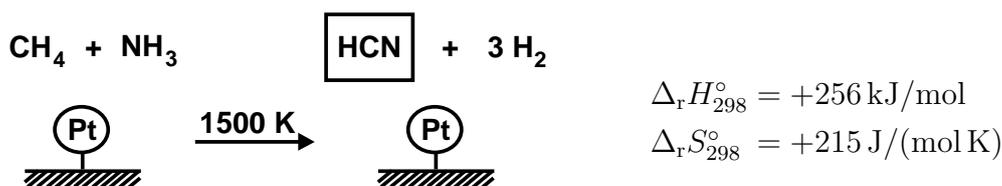


Abbildung 6.1: Formalismus zum DEGUSSA-Prozess.

Platin als Katalysator zurückgreifen. Der DEGUSSA-Prozess arbeitet bei sehr hohen Temperaturen (ca. 1500 K), wobei ein mit Platin beschichteter Röhrenreaktor mit einer 1:1 Mischung aus Methan und Ammoniak bespeist wird (Abb. 6.1); beim ANDRUSSOW-Verfahren hingegen wird Sauerstoff zudosiert, um die Energiebilanz durch Bildung von Wasser anstelle von Wasserstoff zu verbessern. Trotz der enormen technischen und wirtschaftlichen Bedeutung beider Prozesse sind mechanistische Details nur sehr begrenzt verfügbar [142,143,144,145].

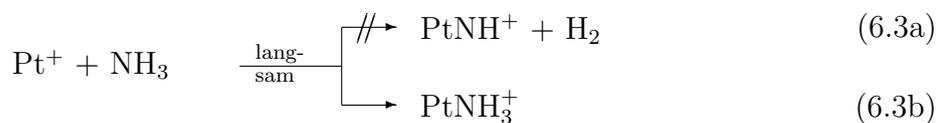
Ziel dieses Kapitels ist es, aufbauend auf massenspektrometrischen Experimenten [146] mittels quantenchemischer Rechnungen ein Gasphasenmodell des BMA-Verfahrens aufzustellen und zu beschreiben. Das hier verwendete Modellsystem, Pt⁺/CH₄/NH₃, ist von drastisch reduzierter Komplexität. Wenngleich keine Oberflächeneffekte berücksichtigt werden, kann die Gasphasenreaktion von „nacktem“ Platin mit Methan und Ammoniak als ein solches Modell dienen, da, neben dem wertvollen Einblick in *intrinsische* physikalische und chemische Eigenschaften der Reaktanden, insbesondere die Rolle der elektronischen Struktur des Metalls zugänglich ist. Somit können weitere, störende, durch Aggregateffekte hervorgerufene Faktoren ausgeschlossen werden. Die positive Ladung in den Ion-Molekülkomplexen mag zunächst recht drastisch erscheinen, jedoch können die aktiven Zentren von Feststoffkatalysatoren durchaus kationische Strukturen enthalten [149], die durch Gitterdefekte, lineare, planare oder volumetrische Effekte bei hohen Temperaturen hervorgerufen werden. Quantenchemische Rechnungen ergänzen hier die Katalyseforschung in idealer Weise, da sie über Elementarprozesse wie Bindungsaktivierungen und -knüpfungen wertvolle Informationen liefern und zudem durch sie Intermediate der Reaktion charakterisiert werden können.

Im Folgenden soll zunächst ein kurzer Überblick zum bisherigen Kenntnisstand der

oben genannten Gasphasenreaktion gegeben werden [146]. Im Anschluss daran werden die Ergebnisse der quantenchemischen Berechnungen vorgestellt und diskutiert.

6.1 Ein Gasphasenmodell für die Pt⁺-vermittelte C–N-Kupplung von Methan und Ammoniak

Methan wird, wie bereits in Lit. [150,151,152,153,154,155,156] beschrieben, durch nackte Platinkationen unter Bildung des Platincarbonkations PtCH₂⁺, Reaktion 6.2, schnell und effizient ($\phi = 0.5$) dehydriert. Pt⁺ und Ammoniak hingegen reagieren langsam und ineffizient ($\phi \leq 0.001$) nur zum Adduktcomplex Pt(NH₃)⁺, eine Dehydrierung bleibt aus (Reaktion 6.3). PtCH₂⁺ wiederum reagiert schnell ($\phi = 0.3$) mit Ammoniak unter Bildung von CH₂NH₂⁺, PtC(H)NH₂⁺ und NH₄⁺ im Verhältnis von 70:25:5 (Reaktionen 6.4a–c). Die Folgereaktion 6.5 von PtCH₂⁺ mit weiterem Methan zu Pt(C₂H₄)⁺ und höheren PtC_nH_m⁺-Ionen ist zu langsam ($\phi = 0.02$), um mit der C–N-Bindungsknüpfung konkurrieren zu können. Somit ergeben sich für das Pt⁺/CH₄/NH₃-System ideale Voraussetzungen zur C–N-Kopplung.





Die C–N-Bindungsknüpfung in Reaktion 6.4 ist zentraler Bestandteil dieses Kapitels. Wie bereits beschrieben [150,157], reagieren PtCH₂⁺ und NH₃ in Reaktion 6.4a zu neutralem PtH und protoniertem Formimin, CH₂NH₂⁺. Die beiden isomeren Spezies CH₃NH⁺ und CHNH₃⁺ können auf Grund ihrer deutlich geringeren Stabilität ausgeschlossen werden. Die Konnektivität von CH₂NH₂⁺ wird durch Deuterium-Markierungsexperimente untermauert. Ebenso kann aus Isotopenmarkierungsexperimenten auf die Struktur des Aminocarbens PtC(H)NH₂⁺ aus Reaktion 6.4b geschlossen werden. Die Dehydrierung von PtC(H)NH₂⁺ durch Energiezufuhr führt zum Platin-Isonitril-Komplex PtCNH⁺, welcher in Pt⁺ + HCN dissoziiert.

Von besonderer Bedeutung im Gasphasenmodell des BMA-Verfahrens ist die hohe Selektivität von Pt⁺ gegenüber Methan mit der darauf folgenden bevorzugten C–N-Kupplung durch PtCH₂⁺ mit NH₃. Die umgekehrte Sequenz, in der zunächst Pt⁺-vermittelte Aktivierung von NH₃ gefolgt von einer C–N-Kupplung des ionischen Produkts mit CH₄ stattfindet, ist ebenfalls denkbar. In massenspektrometrischen Experimenten [150,157] konnte jedoch gezeigt werden, dass die Bildung von PtNH⁺ aus Pt⁺ und NH₃ in Reaktion 6.3a endotherm und nicht etwa durch kinetische Restriktionen gehindert ist.

Obwohl PtNH⁺ im Rahmen des Pt⁺/CH₄/NH₃-Modellsystems keine Rolle spielt, ist eine Beteiligung von Platiniminen unter den drastischen Reaktionsbedingungen des DEGUSSA-Prozesses durchaus möglich. Doch selbst wenn PtNH⁺ an der Reaktion teilnähme, werden keine neuen Reaktionspfade zugänglich, sondern in Gegenwart von Methan neben C–N-Kopplungsprodukten die Ausgangsmaterialien PtCH₂⁺ und NH₃ gebildet. Andererseits kann PtNH⁺ durch überschüssiges NH₃ unter Bildung von neutralem PtN und NH₄⁺ deprotoniert werden. Dieser Prozess zeigt einen formalen Zusammenhang mit der thermischen Zersetzung von Ammoniak zu Stickstoff unter

heterogenen Bedingungen.

Variation des Metalls. Von zentraler Bedeutung ist die Frage, ob der Gasphasenprozess der metallvermittelten C–N-Kupplung bei der Funktionalisierung von Methan auf Platin beschränkt ist, oder ob auch andere Metallkationen Kohlenstoff-Stickstoffbindungen gemäß Gleichung (6.6) aufzubauen vermögen. Untersuchungen mit ausgewählten $3d$ -, $4d$ - und $5d$ -Elementen M^+ ($M = Fe, Co, Rh, W, Os, Ir, Pt, Au$) deuten in der Tat auf eine Sonderstellung des Platins hin [157].



Die Carbene der $3d$ -Metalle Fe^+ und Co^+ sind unreaktiv gegenüber Ammoniak, was jedoch nicht mit den Trends von $D(M^+-CH_2)$ als Ursache zusammenhängt; vielmehr sind orbitalgesteuerte Faktoren für den Mangel an Reaktivität bei nukleophilem Angriff von NH_3 auf MCH_2^+ ($M = Fe, Co$) verantwortlich. Die $4d$ - und $5d$ -Metallcarbene von Rh, W, Os und Ir reagieren mit moderater Effizienz mit NH_3 . In der Reaktion von $RhCH_2^+$ mit NH_3 sind die Hauptprodukte kationisches Rhodium, Rh^+ , und CH_3NH_2 — ein für Pt und die anderen $5d$ -Metalle nicht beobachteter Reaktionskanal. Nur zwei Reaktionspfade existieren für die $5d$ -Metallcarbene WCH_2^+ , $OsCH_2^+$ und $IrCH_2^+$, nämlich Dehydrierung und Säure-Base-Reaktion zu NH_4^+ und neutralem MCH ; diese Carbinspezies können konzeptionell als Vorläufer zur Rußbildung angesehen werden. In der sehr effizienten ($\phi = 0.60$) Reaktion von $AuCH_2^+$ mit NH_3 entsteht ausschließlich $CH_2NH_2^+$ zusammen mit neutralem AuH . Die Reaktion ist auf Grund einer im Vergleich zum $PtCH_2^+/NH_3$ -System schwachen Au^+-CH_2 - und einer starken $Au-H$ -Bindung mit $\Delta_r H = -180 \text{ kJ mol}^{-1}$ sehr exotherm. Die relevanten Bindungsenergien (in kJ mol^{-1}) sind $D_0(Au^+-CH_2) = 393.3$, $D_0(Pt^+-CH_2) = 470.7$, $D_0(Au-H) = 324.3$ und $D_0(Pt-H) = 326.8$. Nichtsdestotrotz ist Au^+ nicht in der Lage, Methan zu aktivieren, so dass Pt^+ unter allen untersuchten Elementen das effizienteste ist, denn es vereint zwei essentielle Eigenschaften in einer äußerst günstigen Art und Weise: (i) die Fähigkeit Methan, nicht aber Ammoniak, zu aktivieren und (ii) bevorzugter Angriff des Metallcarbens durch Ammoniak und nicht

durch Methan. Diese Befunde sprechen deutlich für Experimente mit heteronuklearen Pt_xAu_y⁺-Clustern, und erste Untersuchungen mit dem gemischten zweiatomigen Cluster PtAu⁺ sind äußerst vielversprechend [158]. So aktiviert beispielsweise Pt₂⁺ effizient CH₄, der resultierende Pt₂CH₂⁺-Komplex reagiert jedoch nicht weiter mit NH₃ zu C–N-Kupplungsprodukten. Au₂⁺ hingegen ist nicht in der Lage, Methan zu aktivieren. Im Gegensatz dazu vermag der gemischte Cluster PtAu⁺ sowohl die Methanaktivierung als auch die nachfolgende Kupplung mit Ammoniak zu moderieren.

6.2 Quantenchemische Modellierung

Die C–H-Aktivierung durch Pt⁺ von Methan zu PtCH₂⁺ und H₂ wurde bereits eingehend experimentell und theoretisch untersucht [151,152,153,154,155,156,159,160,161]. Die quantenchemischen Berechnungen beschränken sich daher auf die C–N-Kupplung mit PtCH₂⁺ und NH₃ gemäß Reaktion 6.4a und 6.4b. Der einfache Protonentransfer zu NH₄⁺ und PtCH in Reaktion 6.4c ist mit $\Delta_r H = 8.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ fast thermoneutral und wird hier nicht weiter berücksichtigt, da keine C–N-Bindungsknüpfung involviert ist. Die Berechnungen zu den Reaktionen 6.4a und 6.4b orientieren sich an den experimentellen Befunden, so dass Reaktionspfade, die definitiv ausgeschlossen werden können, nicht untersucht werden. Ziel der Rechnungen in diesem Kapitel ist also, die experimentellen Ergebnisse um die fehlenden Informationen bezüglich mechanistischer Details zu ergänzen und das Reaktionsprofil mit geometrischen und elektronischen Strukturen, der Thermochemie und insbesondere Reaktionsbarrieren zu vervollständigen.

Technische Details. Die Potentialenergieflächen wurden mit dem in Gaussian [49] implementierten B3LYP DFT/HF-Hybridfunktional [32,50] berechnet. Geometrieoptimierungen lokaler Minima und Übergangsstrukturen wurden mit *Double-Zeta*-Basissätzen inklusive Polarsiationsfunktionen (DZP) durchgeführt. Für Wasserstoff, Kohlenstoff und Stickstoff wurden die 6-31+G*-Basissätze eingesetzt, bei Platin wurden zur Erfassung skalarer relativistischer Effekte die inneren 60 Rumpfelektronen ([Kr] 4d¹⁰ 4f¹⁴) mit dem relativistischen LANL2DZ-Pseudopotential

beschrieben, welches zusammen mit dem dazugehörigen LANL2DZ-Basissatz angewendet wurde. Auf diesem Niveau wurden Frequenzrechnungen durchgeführt, um stationäre Punkte als Minima, Übergangsstrukturen oder Sattelpunkte höherer Ordnung identifizieren zu können.

Relative Energien und Populationsanalysen wurden als Einzelpunkte auf den optimierten DZP-Geometrien mit größeren *Triple-Zeta*-Basissätzen (TZP) berechnet. Auf den Nichtmetallzentren wurden die 6-311+G**-Basen angewendet, für Pt kam eine erweiterte Basis [151] inklusive *f*-Polarisationsfunktionen, wiederum in Verbindung mit dem LANL2DZ-Pseudopotential, zum Einsatz. Die Energien wurden um die Nullpunktschwingungsenergien aus den DZP-Frequenzrechnungen korrigiert.

Man kann nicht erwarten, dass dieses rechnerische Niveau genaue Ergebnisse liefert wie beispielsweise die Arbeiten zu den thermochemischen Daten der 3*d*-Übergangsmetallreihe [162,163], da relativistische Effekte [164,165,166,167,168] bei Platin substantiell sind und das Pseudopotential lediglich die skalaren relativistischen Effekte in einer ersten Näherung enthält, ohne Spin-Bahn-Effekte zu berücksichtigen. Die relativen Energien sollten deshalb nicht als rigoros quantitativ genaue Größen angesehen werden; vielmehr bilden sie eine Basis für eine sinnvolle mechanistische Beschreibung der relevanten Potentialenergieflächen in Bezug auf strukturelle Eigenschaften der Minima und insbesondere der energetischen Barrieren der dazugehörigen Übergangsstrukturen.

Potentialenergieflächen. Eine erster, wichtiger Befund ist die Tatsache, dass alle im $\text{PtCH}_2^+/\text{NH}_3$ -System berücksichtigten Reaktionen auf der Dubletthyperfläche stattfinden. Die Quartettzustände aller Minima sind höher in der Energie als die relevanten Dublett-Übergangsstrukturen. Andere Spinmultiplizitäten außer Dublett spielen also keine Rolle unter thermischen Bedingungen und werden deshalb nicht weiter untersucht. In diesem Zusammenhang sollte jedoch erwähnt werden, dass das LS-Kopplungsschema für offenschalige Platinverbindungen nicht zwingend gültig ist, so dass die Energien bei Berücksichtigung von Spin-Bahn-Kopplung leicht variieren können.

Mechanismen der Pt⁺-vermittelten HCN-Synthese

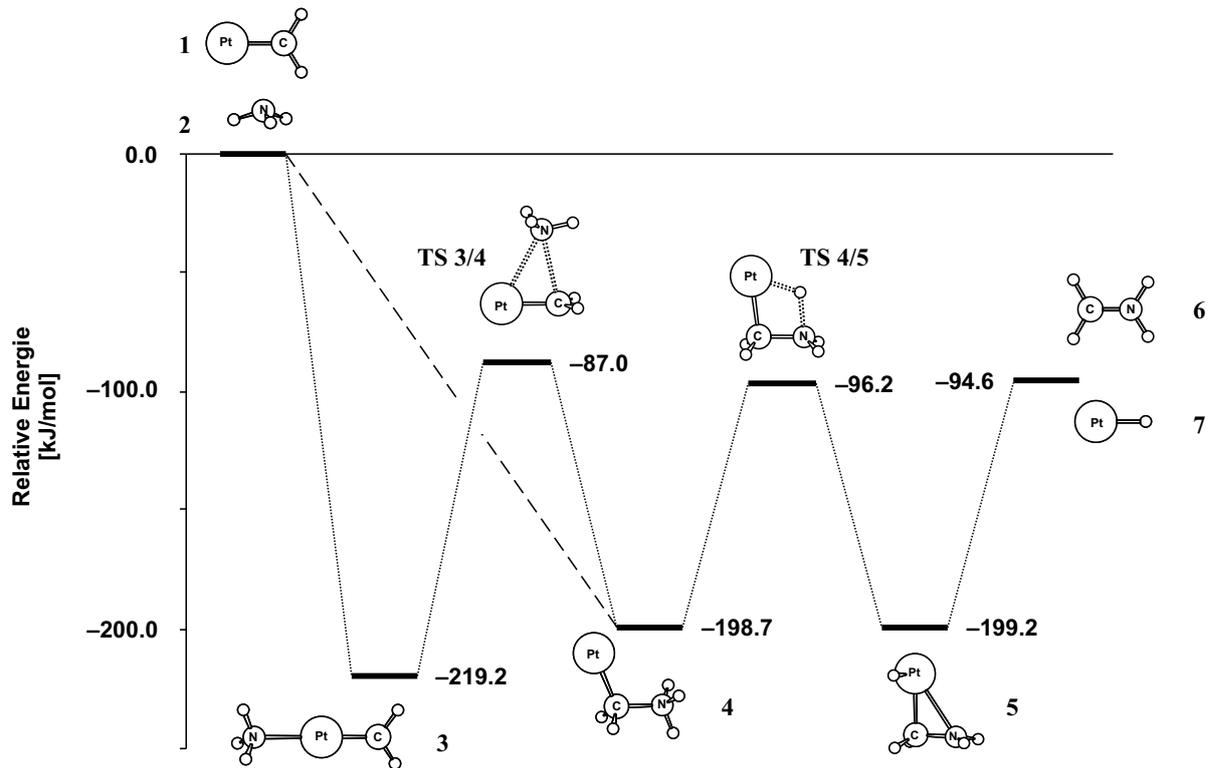


Abbildung 6.2: Potentialenergiefläche für Reaktion 6.4a. Die relativen Energien enthalten Nullpunktschwingungsenergien.

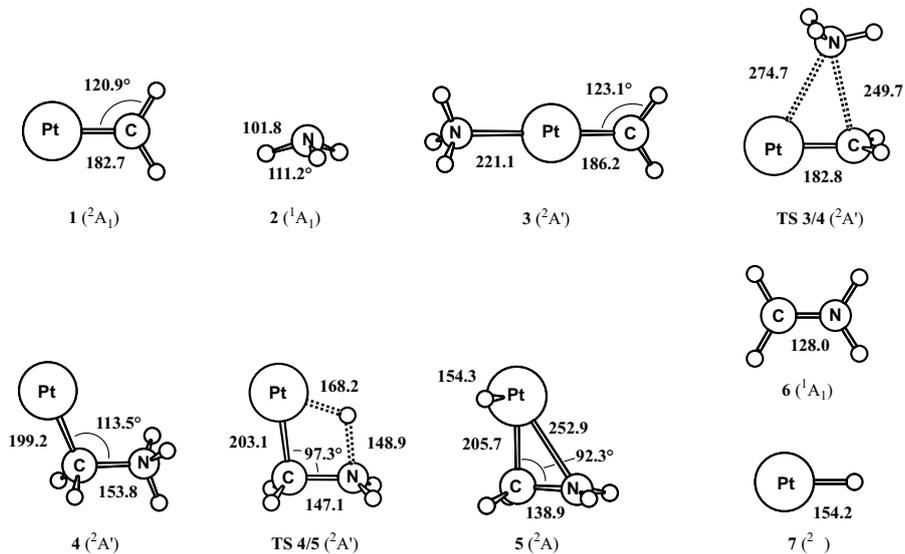


Abbildung 6.3: Berechnete Strukturen zu Reaktion 6.4a mit Bindungslängen in pm und Bindungswinkeln in Grad; elektronische Zustände sind in Klammern angegeben.

Reaktionen 6.4a und 6.4b. Zunächst soll der Hauptreaktionszweig zur Bildung von CH_2NH_2^+ und PtH (Abb. 6.2 und 6.3) in Reaktion 6.4a diskutiert werden. Unter Gasphasenbedingungen kann Ammoniak (**2**) das kationische Platincarben **1** entweder am Metall angreifen, um die Platin-zentrierte Spezies **3** zu bilden, oder in einem nukleophilen Angriff auf das Carbenkohlenstoffzentrum die C–N-gebundene Struktur **4** bilden. Erstere Variante ist für eine Ion-Dipol-Wechselwirkung wohl wahrscheinlicher, da laut NBO-Analyse die positive Ladung zum großen Teil am Platin lokalisiert ist ($q_{\text{Pt}} = 0.71$, siehe Tabelle 6.1). Bei der Bildung von **3** werden 219 kJ mol^{-1} Komplexierungsenergie frei. Damit ist die Pt–N-Bindung mit $D_0(\text{H}_3\text{N–PtCH}_2^+) = 219 \text{ kJ mol}^{-1}$ um 91 kJ mol^{-1} schwächer als die in PtNH_3^+ ($D_0(\text{H}_3\text{N–Pt}^+) = 310 \text{ kJ mol}^{-1}$). Die Pt–N-Bindung in **3** ($r_{\text{Pt–N}} = 221 \text{ pm}$) ist 17 pm länger als in PtNH_3^+ ($r_{\text{Pt–N}} = 204 \text{ pm}$). Laut NBO-Analyse besteht zu Kohlenstoff eine Pt–C-Doppelbindung und zwischen Platin und Stickstoff nur eine Donor-Akzeptor-Wechselwirkung. Diese strukturelle Eigenschaft stimmt mit der Beschreibung von **3** als Ion-Dipol-Komplex zwischen PtCH_2^+ und NH_3 überein. Die Barriere für die NH_3 -Wanderung von Platin zu Kohlenstoff via **TS 3/4** beträgt 134 kJ mol^{-1} und liegt damit deutlich unterhalb des Eintrittskanals. In Struktur **4**, die nur 21 kJ mol^{-1} instabiler ist als **3**, und die wahrscheinlich auch auf direktem, barrierelosem Weg durch nukleophilen Angriff auf das Carbenfragment (gestrichelte Linie in Abb. 6.2) zugänglich ist, besteht bereits eine Kohlenstoff-Stickstoff-Bindung. Hierbei ist mit $r_{\text{C–N}} = 154 \text{ pm}$ die C–N-Bindungslänge von **4** der in Methylamin ($r_{\text{C–N}} = 147 \text{ pm}$) recht ähnlich. Auf dem Weg von **3** nach **4** findet laut NBO-Analyse ein Wechsel von einer Pt–C-Doppelbindung zu einer Einfachbindung statt, was sich in der um 13 pm längeren Pt–C-Bindung in **4** widerspiegelt. Die direkte Bildung von **4** aus PtCH_2^+ und NH_3 kann als Gasphasen-Analogon zur wohlbekannteren Addition von Nukleophilen an Fischer-Carbene [169] angesehen werden. Die positive Ladung in **4** ist größtenteils am NH_3 -Fragment lokalisiert ($q_{\text{N}} > q_{\text{Pt}}$), während sich das ungepaarte Elektron an Pt befindet ($\rho_{\text{Pt}} > \rho_{\text{N}}$). Somit kann **4** als metallorganisches distonisches Ion [170], $\cdot\text{Pt–CH}_2\text{–}^+\text{NH}_3$, beschrieben werden.

Im nächsten Schritt wird über die C_s -symmetrische Übergangsstruktur **TS 4/5** ein

Mechanismen der Pt⁺-vermittelten HCN-Synthese

Tabelle 6.1: Mulliken Spindichten an den Atomen Pt, C und N (ρ_i) und NBO Partialladungen (q_i), wobei die Partialladungen der Wasserstoffatome in die benachbarten schweren Atome Pt, C bzw. N summiert sind.

	Mulliken Spindichte			NBO Partialladung		
	ρ_{Pt}	ρ_{C}	ρ_{N}	q_{Pt}	q_{C}	q_{N}
PtNH₃⁺	0.93		0.07	0.70		0.30
1	0.85	0.14		0.71	0.29	
3	0.94	0.07	-0.02	0.70	0.14	0.16
TS 3/4	0.77	0.12	0.11	0.54	0.21	0.25
4	0.90	0.07	0.04	0.39	0.01	0.61
TS 4/5	0.71	0.10	0.17	0.70	0.20	0.10
5	0.67	-0.03	0.32	0.57	0.26	0.17
TS 4/10	0.84	0.11	0.07	0.45	0.55	0.00
TS 4/8	0.39	0.67	-0.03	0.43	-0.03	0.61
8	0.18	0.84	-0.04	0.37	0.04	0.59
TS 8/9	0.20	0.76	-0.02	0.77	0.21	0.01
9	0.87	0.13	0.00	0.60	0.20	0.21
5/9	0.85	0.07	0.09	0.59	0.23	0.19
10	0.83	0.15	0.01	0.53	0.26	0.21
TS 10/12	0.43	0.54	-0.07	0.65	0.18	0.17
12	0.31	0.66	-0.08	0.54	0.31	0.15
TS 12/14	0.37	0.48	0.08	0.89	0.35	-0.24
TS 10/13	0.63	0.08	0.20	0.80	0.35	-0.15
13	0.67	-0.07	0.30	0.71	0.33	-0.05
TS 13/14	0.90	0.02	0.08	0.70	0.27	0.02
14	0.82	0.15	0.03	0.72	0.28	0.00
15	0.79	0.18	0.03	0.71	0.30	-0.01
PtNCH⁺	0.87	-0.03	0.15	0.85	0.63	-0.49
16	1.01	-0.01	-0.01	0.70	0.54	-0.24
17	0.61	-0.05	0.40	0.75	0.35	-0.10
20	0.87	0.05	0.03	0.47	0.34	0.09

Wasserstoffatom von Stickstoff auf Platin übertragen. Dieser Prozess sollte als einfacher Protonentransfer angesehen werden, bei dem die positive Ladung auf das Metall übertragen wird. Abgesehen vom H-Transfer ist die ausgeprägteste Änderung in der Geometrie bei **TS 4/5** die Abnahme des Pt–C–N-Winkels von 114° nach 97° , so dass Pt, C, N und das wandernde H-Atom einen annähernd rechtwinkligen Vierring aufspannen. Das Produktminimum für PtH-Verlust in Reaktion **6.4a** ist Struktur **5**, die gemäß den geometrischen Parametern in der Methyleninheit als Komplex zwischen PtH und einem Formiminiumion angesehen werden kann. Der Pt–C–N-Winkel beträgt nur noch 91° , und die CH_2NH_2 -Einheit ist beinahe planar, was auf eine sp^2 -Hybridisierung an Kohlenstoff und eine Dreizentren- $d_\pi p_\pi$ -Wechselwirkung zwischen Pt, C und N hindeutet. Während die positive Ladung im Laufe von Reaktion **6.4a** zwischen Pt und N hin und her wandert, verbleibt das ungepaarte Elektron größtenteils an Platin ($\rho_{\text{Pt}} \approx 0.8$, siehe Tabelle **6.1**). Die Gesamtreaktion zu **6** und **7** ist um 96 kJ mol^{-1} exotherm. Laut NBO-Analyse befindet sich in **6** eine C–N-Doppelbindung, die mit 128 pm etwa 10 pm kürzer ist als in **5**. Gleichzeitig wird neutrales PtH gebildet. Die Bindungsenergie wird zu $D_0(\text{Pt–H}) = 326 \text{ kJ mol}^{-1}$ berechnet, was mit derjenigen von Wittborn und Wahlgren [171] auf Douglas-Kroll/Modified Coupled Pair Functional- (DK-MCPF)-Niveau von $D_0(\text{Pt–H}) = 310 \text{ kJ mol}^{-1}$ durchaus vergleichbar ist.

In Reaktion **6.4b** wird aus PtCH_2^+ und NH_3 molekularer Wasserstoff freigesetzt und das Aminocarben PtC(H)NH_2^+ gebildet (siehe Abb. **6.4** und **6.5**). Im ersten Schritt ist anzunehmen, dass die Bildung von **4** wie oben erwähnt entweder direkt oder über **3** erfolgt. Abbildung **6.4** zeigt drei mögliche Reaktionswege für eine H_2 -Eliminierung aus **4**: (i) direkte 1,2-Eliminierung an Kohlenstoff und Stickstoff ohne Beteiligung des Pt-Zentrums, (ii) eine 1,2-H-Wanderung von Kohlenstoff auf Platin, gefolgt von einer 1,3-H-Wanderung von N nach Pt und (iii) eine 1,3-H-Wanderung von N nach Pt gefolgt von einer 1,2-H-Wanderung von C nach Pt. In den Reaktionswegen (ii) und (iii) ist Platin beteiligt, so dass alle stationären Punkte unterhalb des Eintrittskanals liegen und Pt als „Katalysator“ fungiert. Die direkte Route zur 1,2-Eliminierung an der C–N-Einheit über **TS 4/10** hingegen liegt 97 kJ mol^{-1} oberhalb des Eintrittskanals

Mechanismen der Pt⁺-vermittelten HCN-Synthese

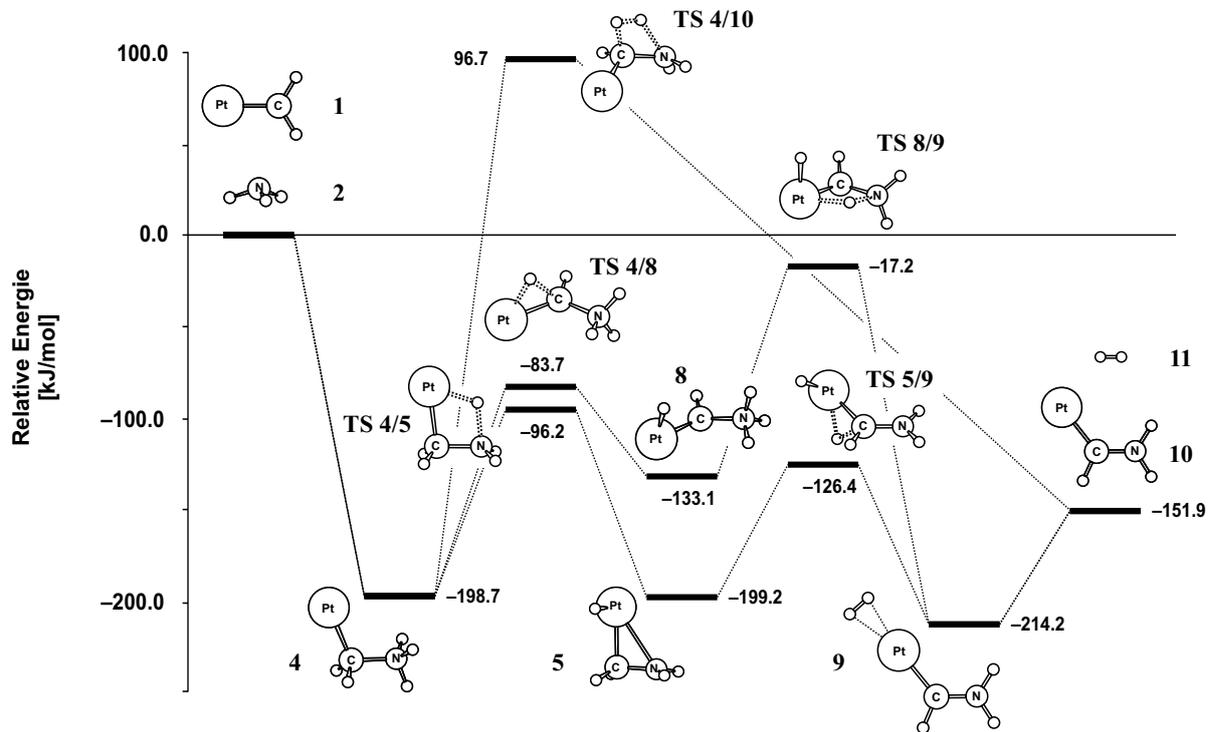


Abbildung 6.4: Potentialenergiefläche für Reaktion 6.4b. Die relativen Energien enthalten Nullpunktschwingungsenergien.

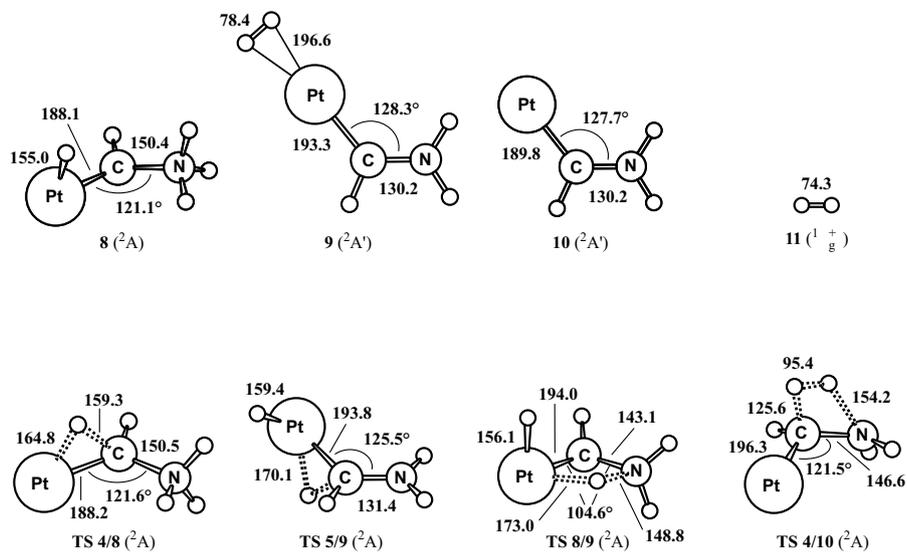


Abbildung 6.5: Berechnete Strukturen zu Reaktion 6.4b mit Bindungslängen in pm und Bindungswinkeln in Grad; elektronische Zustände sind in Klammern angegeben.

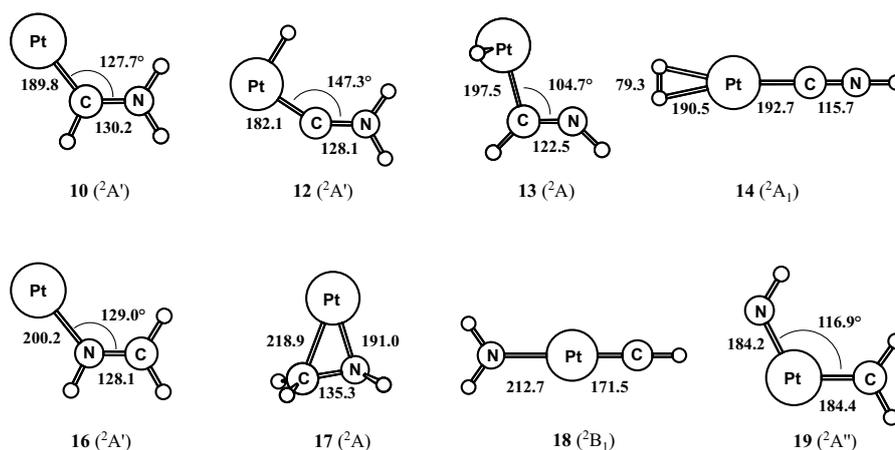


Abbildung 6.6: Berechnete Minima von Isomeren des $[\text{Pt,C,N,H}_3]^+$ -kations mit Bindungslängen in pm und Bindungswinkeln in Grad; elektronische Zustände sind in Klammern angegeben.

und ist deshalb nicht relevant; zudem ist ein solcher Prozess formal symmetrieverboten [172,173,174,175]. Die 1,2-H-Wanderung über **TS 4/8** in Weg (ii) ist mit einer Barriere von 115 kJ mol^{-1} relativ zu **4** verbunden. Die zweite H-Wanderung von **8** zu dem Platinaminocarben- H_2 -Komplex **9** erfordert weitere 116 kJ mol^{-1} Aktivierungsenergie via **TS 8/9**, die demnach lediglich 17 kJ mol^{-1} vom Eintrittskanal entfernt liegt. Der Komplex **9** befindet sich in einer tiefen Mulde von -214 kJ mol^{-1} unterhalb der Edukte und ist von den Produkten 62 kJ mol^{-1} durch einfache H_2 -Abspaltung getrennt. **TS 4/5**, **5** und **5/9** von Reaktionspfad (iii) sind strukturell weit weniger gespannt und liegen somit weit unterhalb des Eintrittskanals. Die Destabilisierung der Intermediate aus Pfad (ii) rührt von der hohen Spindichte an Kohlenstoff ($\rho_{\text{C}} \approx 0.7$). Pfad (iii) wird deshalb im $\text{PtCH}_2^+/\text{NH}_3$ -System bei der Dehydrierung überwiegen. Interessanterweise ist die Zwischenstufe nach 1,3-H-Wanderung in Pfad (iii), **5**, auch das zentrale Intermediat in Reaktion 6.4a. Ist **5** also erst einmal gebildet, wird die einfache Dissoziation durch Verlust von neutralem PtH mit der Umlagerung unter 1,2-H-Wanderung via **TS 5/9** zu **9** und nachfolgender H_2 -Abspaltung konkurrieren. Im Endprodukt **10** der Reaktion 6.4b sind die Partiaalladungen gleichmäßig auf Pt und den Aminocarbenliganden verteilt, was zusammen mit der absolut planaren Struktur des Platinaminocarbenkations auf eine π -Bindungsdelokalisierung hindeutet, d.h., ${}^+\text{Pt}=\text{CH}-\text{NH}_2 \leftrightarrow \text{Pt}-\text{CH}={}\text{NH}_2^+$.

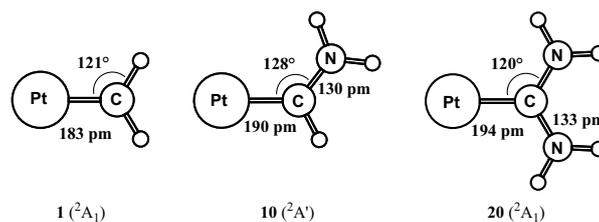


Abbildung 6.7: Berechnete Minima von Platincarbonkation PtCH_2^+ und seinen Aminoderivaten PtC(H)NH_2^+ und $\text{PtC(NH}_2)_2^+$ mit Bindungslängen in pm und Bindungswinkeln in Grad; elektronische Zustände sind in Klammern angegeben.

Strukturelle Aspekte. Abbildung 6.6 zeigt verschiedene als Minima charakterisierte Isomere von $[\text{Pt,C,N,H}_3]^+$. Das Aminocarben **10** ist die stabilste Struktur, gefolgt vom bisligierten Komplex **14**, der nur 30 kJ mol^{-1} energetisch höher liegt. Die H-Pt-gebundenen Strukturen **12** und **13** sind um 78 bzw. 111 kJ mol^{-1} ungünstiger als **10**. Eine andere, Pt-N-C-gebundene Struktur, **16**, liegt 74 kJ mol^{-1} oberhalb **10**. Zu den energetisch ungünstigsten Strukturen zählt der η^2 -verbrückte Platin-Formiminkomplex **17** mit 138 kJ mol^{-1} oberhalb von **10**. Die beiden insertierten Isomere **18** und **19** sind sogar um 251 bzw. 297 kJ mol^{-1} höher als **10**. Somit ist die experimentell abgeleitete Platinaminocarbenstruktur auch die thermochemisch stabilste. Es sei noch angemerkt, dass die beobachtete Spezifität in Markierungsexperimenten die Beteiligung der Strukturen **14**, **16**, **17** und **19** ausschließt.

Interessante Aspekte liefert auch ein Vergleich des Platincarbens PtCH_2^+ **1** mit seinen Mono- und Diaminoderivaten PtC(H)NH_2^+ **10** und $\text{PtC(NH}_2)_2^+$ **20** (siehe Abb. 6.7). Die Pt-C-Bindung wird bei zunehmender Aminosubstitution länger ($r_{\text{Pt-C}} = 183, 190$ bzw. 194 pm in **1**, **10** bzw. **20**) und somit auf den ersten Blick schwächer. Dieser geometrische Effekt kann auf die Donoreigenschaften der Aminogruppe zurückgeführt werden. Durch partielle Abgabe von Elektronendichte aus dem freien Elektronenpaar des Stickstoffs in das p -Orbital des Kohlenstoffs wird die positive Ladung stabilisiert, was sich auch in der NBO-Analyse zeigt, die $q_{\text{Pt}} = 0.71$ für **1**, 0.53 für **10** und 0.47 für **20** vorhersagt. Die Pt-C-Bindungsenergien steigen dagegen um etwa 50 kJ mol^{-1} von $D_0(\text{Pt}^+-\text{CH}_2) = 494 \text{ kJ mol}^{-1}$ nach

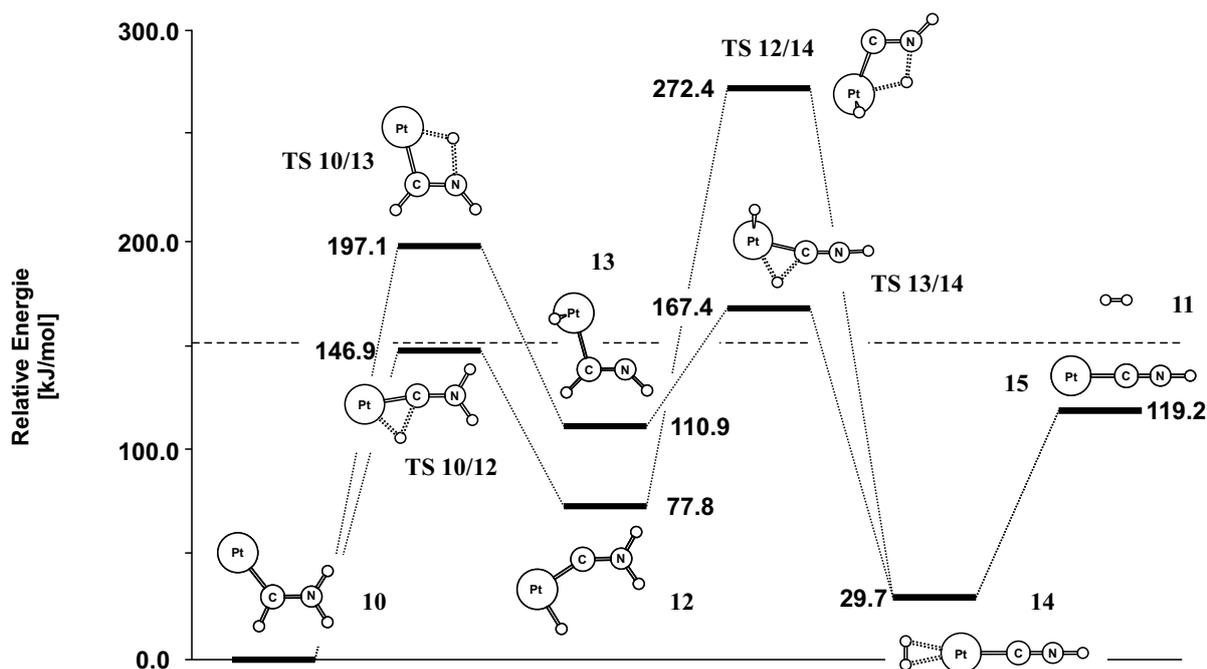


Abbildung 6.8: Potentialenergiefläche für den H_2 -Verlust von PtC(H)NH_2^+ (**10**), berechnet auf B3LYP/TZP//B3LYP/DZP-Niveau inklusive Nullpunktschwingungsenergien. Die gestrichelte Linie bei $151.9 \text{ kJ mol}^{-1}$ repräsentiert die relative Energie des $\text{PtCH}_2^+/\text{NH}_3$ -Eintrittskanals als Referenz.

$D_0(\text{Pt}^+-\text{C(H)NH}_2) = 544 \text{ kJ mol}^{-1}$ bzw. $D_0(\text{Pt}^+-\text{C(NH}_2)_2) = 540 \text{ kJ mol}^{-1}$, was gerade die Stabilisierung des Carbenkomplexes durch Heteroatomsstitution [176, 177] und die bessere Ladungsverteilung widerspiegelt. Diesem Stabilisierungseffekt wirkt in **20** die Stabilisierung im freien Diaminocarben jedoch entgegen: Von **10** nach **20** ist eine geringfügige Abnahme der Bindungsenergie zu verzeichnen, was auf die besondere Stabilität des freien Diaminocarbens zurückzuführen ist. Das freie Carben profitiert in stärkerem Maße von einer Heteroatomsstitution als es bei den Platinaminocarbenkomplexen **10** und **20** der Fall ist; der Stabilisierungseffekt ist für den Schritt von Monoaminocarben nach Diaminocarben 9 kJ mol^{-1} größer als für **10** nach **20**.

Dehydrierung von PtC(H)NH_2^+ . Verlust von H_2 aus **10** kann auf zwei verschiedenen Reaktionswegen stattfinden, die beide aufeinanderfolgende Wasserstoffwanderungen enthalten (siehe Abb. 6.8 und 6.9). Insgesamt ist die Dehydrierung **10** \rightarrow

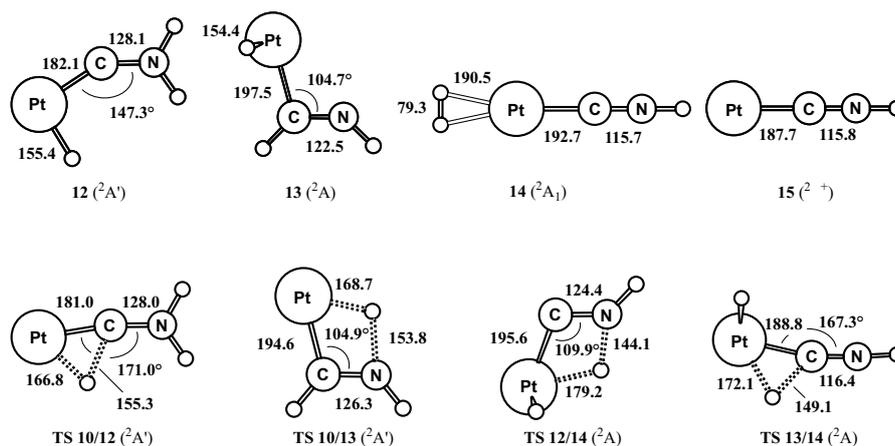


Abbildung 6.9: Berechnete Strukturen zu den Spezies in Abb. 6.8 mit Bindungslängen in pm und Bindungswinkeln in Grad; elektronische Zustände sind in Klammern angegeben.

15 um 119 kJ mol^{-1} endotherm und mit beträchtlichen Barrieren verbunden. Wie zuvor besteht auch hier der energetisch weniger anspruchsvolle Pfad in einer 1,3-H-Wanderung, gefolgt von einer 1,2-Wanderung, d.h., **10** \rightarrow **13** \rightarrow **14**. Für die alternative Route, also **10** \rightarrow **12** \rightarrow **14**, liegt die höchste Barriere (**TS 12/14**) auf 272 kJ mol^{-1} relativ zu **10** und 120 kJ mol^{-1} höher als der Eintrittskanal des PtCH₂⁺/NH₃-Systems. Nichtsdestotrotz liegt für den energetisch günstigeren Pfad die höchste Barriere (**TS 10/13**) um 45 kJ mol^{-1} über den getrennten Reaktanden PtCH₂⁺ und NH₃. Damit ist die Gesamtreaktion PtCH₂⁺ + NH₃ \rightarrow PtCNH⁺ + 2 H₂, trotz Exothermizität von 33 kJ mol^{-1} , wegen der Barriere zur 1,3-H-Umlagerung via **TS 10/13** gehindert. Dieses theoretische Ergebnis ist gänzlich konsistent mit den oben beschriebenen experimentellen Befunden: Die Reaktion von PtCH₂⁺ und NH₃ ergibt keine spontane Dehydrierung zu [Pt,C,N,H]⁺, während gerade dieser Reaktionspfad für das Pt⁺/CH₃NH₂-System zugänglich ist, da es 105 kJ mol^{-1} energetisch höher liegt. Die hierfür berechneten 146 kJ mol^{-1} sind einigermaßen hoch im Vergleich zu dem experimentellen Unterschied in Energien der Reaktanden von 105 kJ mol^{-1} [141,159,160]. Jedoch ist die Spin-Bahn-Aufspaltung im Pt⁺ erheblich; mit einer Aufspaltung der ²D_{5/2}- und ²D_{3/2}-Levels von 100 kJ mol^{-1} [88] liegt das gewichtete Mittel in dem hier angewendeten Pseudopotentialansatz 38 kJ mol^{-1} oberhalb des

$^2D_{5/2}$ Grundzustands. Außerdem liegt das gewichtete Mittel von $PtCH_2^+$ 17 kJ mol^{-1} über dem 2A_1 Grundzustand [160]. Somit reduziert sich bei Berücksichtigung dieses Spin-Bahn-Effektes erster Ordnung der energetische Unterschied der Reaktanden auf 125 kJ mol^{-1} , was in akzeptabler Übereinstimmung mit der experimentellen Zahl ist.

6.3 Diskussion

Reaktionen 6.4a und 6.4b. Die Bildung von $CH_2NH_2^+$ stellt den Hauptreaktionskanal in der Reaktion von $PtCH_2^+$ und NH_3 dar. Die Berechnungen sagen für Reaktion 6.4a eine Exothermizität von 95 kJ mol^{-1} voraus, was mit den experimentellen Befunden unter FTICR-Bedingungen im Einklang steht, da hier bei thermalisierten Ionen nur exotherme Reaktionen auftreten. Des Weiteren stimmen Experiment und Theorie überein, da laut Berechnungen beide Übergangsstrukturen, **TS 3/4** und **TS 4/5**, deutlich unterhalb des Eintrittskanals liegen. Gleiches gilt für die Potentialfläche von Reaktion 6.4b in so fern, als alle Intermediate der Reaktionspfade (ii) und (iii) energetisch unterhalb des Eintrittskanals liegen. Wie bereits in Abschnitt 6.2 erwähnt, trägt Pfad (i) nicht zum H_2 -Verlust bei, da **TS 4/10** deutlich oberhalb der Eintrittsenergie liegt und somit energetisch nicht erreichbar ist. Interessanterweise ist der H_2 -Verlust zur Bildung von $PtC(H)NH_2^+$ weniger effizient als die Bildung von $CH_2NH_2^+$ und PtH , obwohl Reaktion 6.4b um 57 kJ mol^{-1} exothermer ist und die Barrieren gleich hoch oder niedriger sind als die in Reaktion 6.4a. Folglich kann die Produktverteilung zugunsten von Reaktion 6.4a nicht gänzlich auf energetische Kriterien zurückgeführt werden, zumal die Intermediate in Reaktion 6.4a und im energetisch günstigsten Pfad (iii) von Reaktion 6.4b bis zur Bildung von **5** identisch sind. Während jedoch Reaktion 6.4a mit einer einfachen Dissoziation direkt zu den Produkten $CH_2NH_2^+$ und PtH führt, folgt bei der Dehydrierung von **5** mit der 1,2-H-Wanderung ein weiterer entropisch anspruchsvoller Schritt über **TS 5/9** zu Struktur **9**. Da bei der Eintrittsenergie die Zustandsdichte und somit die Lebenszeit von **TS 5/9** eher gering ist, wird das Durchlaufen einer solchen "rigiden" Übergangsstruktur weniger effizient sein als die

direkte Dissoziation von **5** in die Produkte CH₂NH₂⁺ und PtH. Die experimentell erhaltene Produktverteilung der Reaktionen **6.4a** und **6.4b** spiegelt also sowohl die Thermochemie als auch kinetische Restriktionen wider.

Des Weiteren sind thermische Beiträge zu berücksichtigen. Die Dissoziation von **5** in PtH + CH₂NH₂⁺ erzeugt zwei Partikel im Gegensatz zur unimolekularen Umlagerung via **TS 5/9**. Bei Berücksichtigung der bei 298 K berechneten Potentialfläche kann der Effekt einer endlichen Temperatur abgeschätzt werden. Basierend auf der Energie des Eintrittskanals ist die effektive Temperatur von **5** deutlich höher. Thermische Effekte haben keinen großen Einfluss auf die relativen Energien der Potentialflächen (< 8 kJ mol⁻¹), jedoch erfahren die Austrittskanäle eine deutliche Stabilisierung auf Grund der Entropiebeiträge. Bei 298 K ist die freie Enthalpie des Austrittskanals (-92 kJ mol⁻¹) sogar niedriger als die von **TS 5/9** bei dieser Temperatur (-88 kJ mol⁻¹). Die Bevorzugung von Reaktion **6.4a** ist also recht offensichtlich bei den experimentellen Bedingungen der Gasphasenexperimente.

Bildung von PtCNH⁺. Die Dehydrierung von PtC(H)NH₂⁺ führt zu einem PtCNH⁺-Kation, welches schließlich durch Dissoziation das im DEGUSSA-Prozess gewünschte Produkt HCN freisetzen kann. Obwohl die Dehydrierung von PtC(H)NH₂⁺ exotherm ist ($\Delta_r H = -32 \text{ kJ mol}^{-1}$ für die Nettoreaktion PtCH₂⁺ + NH₃ → PtCNH⁺ + 2H₂), sind beide Reaktionspfade durch beträchtliche Barrieren gehindert (siehe Abb. **6.8**). Selbst für den energetisch weniger anspruchsvollen Pfad via **10** → **TS 10/13** müssen mindestens 45 kJ mol⁻¹ relativ zu **1** und **2** aufgewendet werden. Dieses Ergebnis stimmt mit der Tatsache überein, dass PtCNH⁺ unter thermischen Bedingungen nicht vom PtCH₂⁺/NH₃-System aus zugänglich ist, jedoch bei Erhöhung der Eintrittsenergie durch den Austausch von PtCH₂⁺/NH₃ mit Pt⁺/CH₃NH₂ das PtCNH⁺-Kation gebildet wird.

Interessanterweise ist der Pt-N-gebundene Platin-Blausäure-Komplex PtNCH⁺ ($r_{\text{Pt-N}} = 193 \text{ pm}$, $r_{\text{N-C}} = 115 \text{ pm}$) laut B3LYP-Berechnungen um 54 kJ mol⁻¹ instabiler als der Platinisonitrilkomplex PtCNH⁺, obwohl die Bildungsenthalpie von HNC 67 kJ mol⁻¹

höher ist als die von HCN [141] (59 kJ mol^{-1} auf B3LYP-Niveau). Das Platinkation ist im Pt-Isonitril-Isomer um 108 kJ mol^{-1} stärker an den Liganden gebunden, d.h., $D_0(\text{Pt}^+-\text{CNH}) = 372 \text{ kJ mol}^{-1}$ und $D_0(\text{Pt}^+-\text{NCH}) = 264 \text{ kJ mol}^{-1}$. Platin agiert also als stabilisierender Partner für das Isonitrilisomer. Stoßinduzierte Zerfallsexperimente [150] zeigen außerdem, dass Regenerierung von Pt^+ und Freisetzung von HCN/HNC aus $[\text{Pt,C,N,H}]^+$ möglich sind. Trotz hoher Barrieren für die unimolekulare HNC/HCN-Isomerisierung [178,179] ist eine Säure-Base-katalysierte Isomerisierung leicht möglich [180]. Eine intramolekulare Isomerisierung des Platinisonitrilkomplexes zu PtNCH^+ verläuft über eine [1,2]-H-Wanderung von Stickstoff nach Kohlenstoff. Diese Barriere liegt 253 kJ mol^{-1} oberhalb des PtCNH^+ -Komplexes. Ausgehend vom Platinisonitrilkomplex kostet die direkte Freisetzung des Isoblausäure-Liganden also 372 kJ mol^{-1} , eine Isomerisierung zu PtNCH^+ und anschließende Dissoziation zu Pt^+ und HCN ist um 119 kJ mol^{-1} thermochemisch günstiger.

Implikation für den Degussa-Prozess. Das $\text{Pt}^+/\text{CH}_4/\text{NH}_3$ -System kann als ein funktionstüchtiges Modell für die Pt-katalysierte Kupplung von Methan mit Ammoniak im DEGUSSA-Prozess dienen. Hierbei ist eine äußerst günstige Selektivität zu beobachten. Pt^+ reagiert deutlich schneller mit Methan als mit Ammoniak, während der umgekehrte Fall bei PtCH_2^+ eintritt. Die Berechnungen sagen voraus, dass das Reaktionsprofil über einen Angriff des Ammoniak an der Carbeneinheit aus den Begegnungskomplexen **3** und **4** entsteht und zum C–N-Kupplungsprodukt **5** führt. Struktur **5** stellt das zentrale Intermediat dar, von dem aus die Hauptproduktkanäle hervorgehen.

In Reaktion 6.4a wird ein Iminiumion, CH_2NH_2^+ , freigesetzt, das nach einer darauffolgenden Deprotonierung in das neutrale Formimin übergehen kann. Letzteres stellt einen unmittelbaren Vorläufer zu HCN dar. Konzeptionell kann die Deprotonierung des Iminiumions zusammen mit der Bildung des formalen Metallhydrids PtH als schrittweise Dehydrierung angesehen werden, bei der gemäß $\text{H}^+ + \text{H}^- \longrightarrow \text{H}_2$ letztlich molekularer Wasserstoff entsteht. Protonierungs-, Deprotonierungs- und

Wasserstofftransfersequenzen dieses Typs können zu einem energetisch günstigen Pfad bei der Dehydrierung von Formimin zu Blausäure führen, so dass über solche bi- oder termolekulare, schrittweise Varianten die beträchtliche Barriere von 389 kJ mol⁻¹, die mit dem entsprechenden unimolekularen Prozess der formalen 1,2-Eliminierung verbunden ist, umgangen werden kann. Thermochemisch gesehen stellt die Dehydrierung von Formimin kein weiteres Hindernis auf dem Weg zur Blausäure dar, da die Reaktion $\text{CH}_2\text{NH} \longrightarrow \text{HCN} + \text{H}_2$ mehr oder weniger thermoneutral ist [178,179].

Dagegen ist Platin bei der Dehydrierungssequenz in Reaktion 6.4b aktiv beteiligt. Schlüsselschritt ist hierbei die Bildung des Aminocarbens **10** über einen nukleophilen Angriff am Kohlenstoff und eine Substitution des Wasserstoffs durch NH₂. In guter Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen sind die Barrieren zu einer weiteren Dehydrierung von **10** $\longrightarrow \text{PtCNH}^+ + \text{H}_2$ zu hoch für das PtCH₂⁺/NH₃-System, können aber bei Energiezufuhr durch stoßinduzierten Zerfall oder durch die Wahl von Pt⁺ + CH₃NH₂ als Startsystem überwunden werden. Der Energiebedarf für die Gesamtreaktion zur HCN-Synthese konzentriert sich also im Großen und Ganzen auf den letzten Dehydrierungsschritt und insbesondere auf die Desorption des Produktes. Zusätzlich muss bei der Desorption der stabilere Isonitrilkomplex in die in der Gasphase energetisch günstigere Blausäure isomerisieren. Auch für diesen Prozess ist ein rein unimolekularer Verlauf unwahrscheinlich, während er leicht in einer Protonierungs- und Deprotonierungssequenz vonstatten gehen könnte [180].

HCN wird also gemäß dem Modellsystem über zwei unabhängige Reaktionsrouten gebildet. Beide beginnen mit der Pt-vermittelten Aktivierung von Methan, gefolgt von einem Angriff des Ammoniak an der Methylenfunktion, verzweigen dann aber zu zwei konkurrierenden Pfaden. Reaktion 6.4a führt zur Freisetzung von Formimin, welches ohne weitere Metallkatalyse zu HCN dehydrieren kann, während in Reaktion 6.4b ein oberflächengebundener Weg über Aminocarbene eingeschlagen wird. Abbildung 6.10 skizziert vereinfacht die vorgeschlagenen Elementarschritte.

Dieses mechanistische Szenario mit zwei konkurrierenden Pfaden zur HCN-Bildung impliziert ein mindestens bimodales Temperatur- und Druckprofil im DEGUSSA-Prozess,

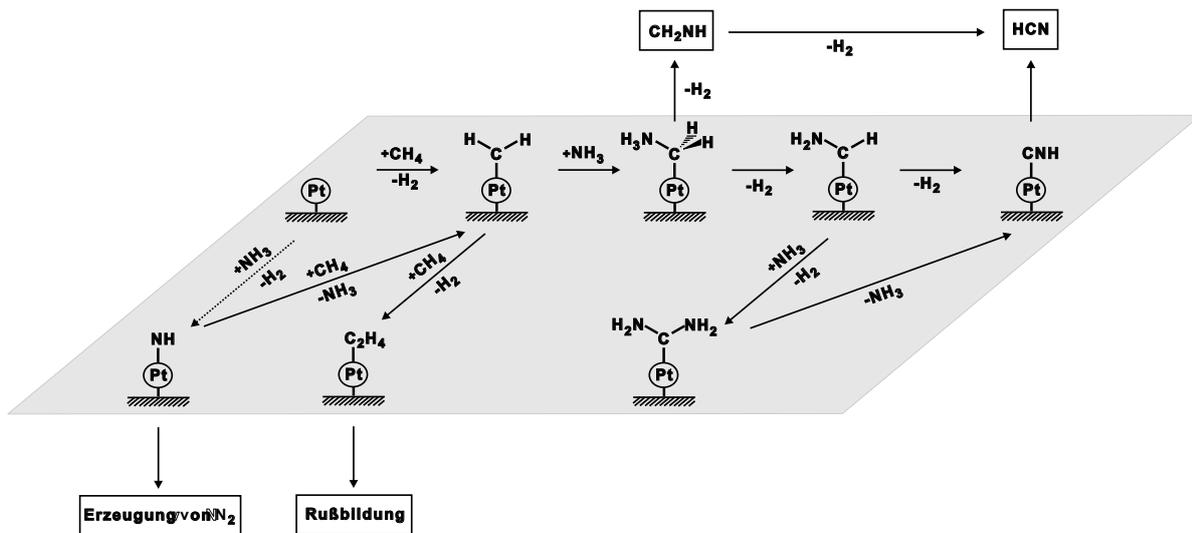


Abbildung 6.10: Schematische Darstellung der Elementarschritte für das Modellsystem zum DEGUSSA-Prozess.

da die Gasphasenroute und der Oberflächenprozess unterschiedliche thermodynamische Eigenschaften haben sollten. Das mechanistische Szenario könnte für den DEGUSSA-Prozess durch einen Vergleich mit der Belegung der Pt-Kontakte durch Methylamin validiert werden. Da sich die Produktverteilungen der Reaktionen 6.4a und 6.4b im $\text{Pt}^+/\text{CH}_4/\text{NH}_3$ -System und im $\text{Pt}^+/\text{CH}_3\text{NH}_2$ -System unterscheiden, wären auch im DEGUSSA-Prozess merkliche Effekte beim Substratwechsel von CH_4/NH_3 zu CH_3NH_2 zu erwarten.

Wie bereits weiter oben erwähnt, ist die Aktivierung von Ammoniak durch Pt^+ weit schwieriger als die von Methan. Überdies würde, selbst wenn Pt-Imin-Spezies auf dem Katalysator entstünden, wegen der hohen Effizienz der Reaktion von PtNH^+ in Gegenwart von Methan eine rasche Regenerierung und Rückkehr zur Katalysesequenz erfolgen. Wenn außerdem berücksichtigt wird, dass Pt-Imine mögliche Vorläufer für die thermische Zersetzung von Ammoniak zu molekularem Stickstoff sind, bedeutet die Entfernung des Iminliganden durch Methathese mit Methan eine Verminderung der Pt-katalysierten Ammoniakzersetzung bei Zugabe von Methan. Eine Erhöhung des Methanpartialdrucks bedeutet gewiss auch erhöhtes Risiko an Rußbildung und somit Passivierung des Katalysators. In der Gasphase wird dieser Schritt durch die Bildung von $\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)^+$ in Reaktion 6.5 repräsentiert. Diese Reaktion kann allerdings nicht mit

der C–N-Bindungsknüpfung in Reaktion 6.4 konkurrieren.

Schließlich soll noch auf die spezielle Rolle von Platin bei der CH₄/NH₃-Bindungsknüpfung im Vergleich zu anderen Metallen eingegangen werden. Bis auf FeCH₂⁺ und CoCH₂⁺ können alle erwähnten Metallcarbene C–N-Bindungen mit NH₃ ausbilden. Der Angriff von Ammoniak auf die Methyleneinheit ist also nicht auf das Platinsystem beschränkt. Ebenso sind die 5*d*-Metalle W⁺, Os⁺, Ir⁺ und Pt⁺ in der Lage, Methan unter thermischen Bedingungen zu aktivieren [153,154]. Dennoch ist die Kombination von Methanaktivierung und Ammoniakaktivierung bei dem Pt-System einzigartig. Fe⁺, Co⁺, Rh⁺ und Au⁺ können weder Methan noch Ammoniak aktivieren [181] und scheitern so bereits am Ausgangspunkt der Reaktion. Die Dehydrierung von Methan zu MCH₂⁺ findet mit vergleichbaren Reaktionsraten für M = W⁺, Ir⁺, Os⁺ und Pt⁺ statt. Im Falle von WCH₂⁺ und IrCH₂⁺ folgt jedoch schnelle Oligomerisierung des Methans [153,154]. Derartige C–C-Bindungsknüpfungen können als Anzeichen für Katalysatorpassivierung durch Rußbildung angesehen werden; ähnliches gilt für die ausgeprägte Bildung von neutralem MCH bei M = Os und Ir. Des Weiteren schränkt die starke Oxophilie von Wolfram die Aktivität solcher niedervalenten Katalysatoren deutlich ein. Platin kombiniert also zwei Eigenschaften in besonders günstiger Art und Weise: (i) die Fähigkeit Methan, nicht aber Ammoniak zu aktivieren und (ii) bevorzugter Angriff an das Metallcarben durch Ammoniak und nicht durch Methan.

6.4 Schlussfolgerung

In diesem Kapitel ist das Pt⁺/CH₄/NH₃-System im Detail untersucht worden. Die Übereinstimmung zwischen der quantenchemisch vorhergesagten Potentialfläche und den experimentellen Ergebnissen zur C–N-Bindungsknüpfung ist sehr gut, wenn dies auch teilweise auf (zufälliger) Fehlerkompensation beruhen kann. Dieser Befund verleiht dem hier gewählten B3LYP/RECP/TZP//DZP-Ansatz Vertrauenswürdigkeit im Hinblick auf die Verlässlichkeit für semiquantitative quantenchemische Studien

von Reaktionsmechanismen solcher kleiner metallorganischer Systeme mit Platin als Schwermetallatom.

Für das Gasphasenmodell des DEGUSSA-Prozesses ist eine Ausdehnung des gegenwärtigen Systems auf neutrale [182] und anionische Platinatome und auch auf kleine Pt-Cluster [183,184,185] wünschenswert. Eine derartige Erweiterung auf Pt_n -Cluster in einer quantenchemischen Studie wäre sicherlich ebenso aufschlussreich, allerdings sind hier insbesondere bei der Beschreibung der Kopplung der schweren Metallkerne enorme Schwierigkeiten zu erwarten. Was den „echten“ heterogenen Prozess betrifft, wäre auf Grund der Gasphasenexperimente eine Untersuchung der Rolle von positiven Ladungen auf dem Katalysator besonders interessant.

Die aus der Gasphasenstudie gezogenen Schlussfolgerungen und Implikationen beziehen sich lediglich auf das dargestellte Szenario von Elementarschritten einkerniger Übergangsmetallsysteme. In der Praxis werden Metallcluster eine größere Rolle spielen und die Reaktivitätsmuster unter Umständen fundamental ändern [186]. So können nacktes Rh^+ und Rhodiumcluster Rh_n^+ ($n = 3-10$) Methan nicht aktivieren, das zweikernige Rh_2^+ bildet aber $Rh_2CH_2^+$ mit bemerkenswerter Effizienz ($\phi = 0.7$) [187]. Trotzdem ist die Methan-Ammoniak-Kupplung für Rh/Pt weniger effizient als für nacktes Platin [188]. Besonders vielversprechend hingegen sind erste Untersuchungen zu dem gemischten zweikernigen $PtAu^+$ -System [158], das effizient die positiven Eigenschaften von Pt^+ und Au^+ hinsichtlich C–N-Kupplung vereint. Die in diesem Kapitel zusammengetragenen Ergebnisse sollen also keine exakte Beschreibung des aktiven Katalysatorsystems im angewandten Prozess darstellen, sondern müssen vielmehr als mechanistischer Leitfaden angesehen werden.

7 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde demonstriert, dass quantenchemische Modelle die in Gasphasenexperimenten beobachteten Phänomene erklären, im Detail beschreiben und in ein vollständiges chemisches Bild überführen können. Die Quantenchemie kann also als wertvolles Werkzeug zur Beantwortung offener, mit experimentellen Methoden nur sehr schwer, oder auch gar nicht beantwortbarer Fragen dienen. Im Einzelnen wurden folgende Bereiche mit theoretischen Ansätzen untersucht:

(1) Die mehrfach positiv geladenen zweiatomigen Moleküle GeH^{2+} , SiH^{2+} , UF^{3+} und SmX^{n+} ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}; n = 1, 2$) wurden hinsichtlich elektronischer Struktur und Stabilität untersucht. Dabei konnte unter anderem zweifelsfrei bestimmt werden, dass das Uranmonofluorid-Trikation thermochemisch stabil ist — eine Feststellung, die mit den zur Verfügung stehenden experimentellen Methoden allein nicht möglich ist. Ebenso konnte quantitativ gezeigt werden, dass GeH^{2+} sowie SiH^{2+} metastabil existente Teilchen in der Gasphase sind. Die experimentell ermittelten Ionisierungsenergien der Samariummonohalogenid-Kationen konnten quantenchemisch nicht reproduziert werden. Dies liegt zum Einen an einer unvollständigen Beschreibung der Spin-Bahn- und Korrelationsbeiträge in den Rechnungen und zum Anderen daran, dass möglicherweise im Experiment dikationische Teilchen nicht im elektronischen Grundzustand entstehen, so dass Übergänge in angeregte Zustände der Dikationen beim Ladungsabzug gemessen werden.

(2) Diskrepanzen bei der Interpretation von experimentellen Daten zur Bestimmung von Fe^+ -Aren-Bindungsenergien konnten durch systematische quantenchemische Ansätze weitgehend aufgeklärt werden. Durch die Nutzung hochkorrelierter *ab*

initio-Verfahren zur verlässlichen Bestimmung der elektronisch tiefstliegenden Zustände war es möglich, scheinbar widersprüchliche experimentelle Ergebnisse diskreten experimentellen Phänomenen zuzuordnen. Dichtefunktionalrechnungen sind zur Berechnung derartiger Systeme allerdings nur bedingt geeignet. Speziell Vorhersagen zur relativen Bindungsenergie und zu elektronischen Spinzuständen erweisen sich problematisch.

(3) Für den industriell wichtigen DEGUSSA-Prozess konnte in Verbindung mit massenspektrometrischen Modellstudien ein schlüssiges Gasphasenmodell aufgestellt werden. Hierbei konnte aufgezeigt werden, dass die Erzeugung von Blausäure auf zwei unterschiedlichen, voneinander unabhängigen Reaktionswegen zugänglich ist. Damit ergeben sich neue Einsichten und weiterführende Implikationen für den tatsächlichen industriellen Prozess.

Trotz der in dieser Arbeit aufgezeigten Möglichkeiten sind der quantenchemischen Modellierung chemisch relevanter Systeme immer noch klare Grenzen gesetzt. Sowohl die (wenn auch rasant voranschreitende) Rechenleistung als auch die Entwicklung quantenchemischer Methoden betreffend sind für sämtliche hier untersuchte Systeme weitergehende Möglichkeiten wünschenswert. So ist beispielsweise die Beschreibung der monoligierten Eisen-Aren-Komplexe unter Korrelation aller Valenzorbitale technisch immer noch nicht realisierbar. Für Modellsysteme, die schwere Übergangsmetalle enthalten, sind zur Berücksichtigung von Spin-Bahn-Effekten effektive vollrelativistische Methoden unter Einbeziehung der Elektronenkorrelation erstrebenswert.

Die computergestützte Modellierung chemischer Prozesse geht jedoch über die Gasphasenchemie isolierter Systeme hinaus. Die *ab initio*-Verfahren sind zwar für eine akkurate Beschreibung isolierter und wohldefinierter Moleküle unentbehrlich, sie sind aber auch immer noch recht weit entfernt von der Lösung praktischer Probleme in den meisten chemischen Laboratorien. Der Einfluss kooperativer Effekte und die Beschreibung der makroskopischen Ebene sind nach wie vor wenig verstanden und auf quantenchemischer Basis nicht zu erfassen, so dass hier auf empirische

Verfahren zurückgegriffen werden muss. Dennoch ist es gerade die Zuverlässigkeit der Quantenchemie, die bei der Interpretation von experimentellen Ergebnissen unterstützend eingreifen oder in manchen Fällen sogar Widersprüche aufklären kann. Neben dem Einblick in grundlegende chemische und physikalische Eigenschaften von Molekülen ist es eben doch möglich auch für chemische Laboratorien relevante industrielle Prozesse bei geschickter Wahl des Modellsystems zu beschreiben und aufzuklären.

8 Literaturverzeichnis

- [1] F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*. John Wiley & Sons, Chichester, UK, **1999**. 5
- [2] A. Szabo, N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry*. McGraw Hill, New York, **1989**. 5
- [3] H. Primas, U. Müller-Herold, *Elementare Quantenchemie*. Teubner, Stuttgart, **1984**. 5
- [4] I. N. Levine, *Quantum Chemistry*. Prentice Hall, London, **1991**. 5
- [5] P. W. Atkins, R. S. Friedman, *Molecular Quantum Mechanics*. Oxford University Press, Oxford, 3. Aufl., **1997**. 5
- [6] C. C. J. Roothaan, „New Developments in Molecular Orbital Theory.“ *Rev. Mod. Phys.* **1951**, 23(2), 69–89. 7, 9
- [7] J. A. Pople, R. K. Nesbet, „Self-Consistent Orbitals for Radicals.“ *J. Chem. Phys.* **1954**, 22(3), 571–572. 7
- [8] B. O. Roos, P. R. Taylor, P. E. M. Siegbahn, „A complete active space SCF method (CASSCF) using a density matrix formulated super-CI approach.“ *Chem. Phys.* **1980**, 48(2), 157–173. 9, 49
- [9] B. O. Roos, „The Complete Active Space Self-Consistent Field Method and its Applications in Electronic Structure Calculations.“ *Adv. Chem. Phys.* **1987**, 69(2), 399–445. 9, 49
- [10] G. Frenking, I. Antes, M. Boehme, S. Dapprich, A. W. Ehlers, V. Jonas, A. Neuhaus, M. Otto, R. Stegmann, A. Veldkamp, S. F. Vyboishchikov, „Pseudopotential Calculations of Transition Metal Compounds: Scope and Limitations.“ In *Reviews in Computational Chemistry* (Hg. K. B. Lipkowitz, D. B. Boyd), Bd. 8, VCH, New York, **1996**, S. 63–143. 9
- [11] T. R. Cundari, M. T. Benson, M. L. Lutz, S. O. Sommerer, „Effective Core Potential Approaches to the Chemistry of the Heavier Elements.“ In *Reviews in Computational Chemistry* (Hg. K. B. Lipkowitz, D. B. Boyd), Bd. 8, VCH, New York, **1996**, S. 145–202. 9

- [12] R. J. Bartlett, J. F. Stanton, „Applications of Post-Hartree-Fock Methods: A Tutorial.“ In *Reviews in Computational Chemistry* (Hg. K. B. Lipkowitz, D. B. Boyd), Bd. 5, VCH, New York, **1994**, S. 65–169. [10](#), [12](#)
- [13] P. E. M. Siegbahn, „The configuration interaction method.“ In *Lecture Notes in Quantum Chemistry* (Hg. B. O. Roos), Bd. 58, Springer, Berlin, **1992**, S. 255–293. [11](#), [49](#)
- [14] R. J. Gdanitz, R. Ahlrichs, „The averaged coupled-pair functional (ACPF) – a size-extensive modification of MR CI(SD).“ *Chem. Phys. Lett.* **1988**, *143*(5), 413–420. [12](#), [49](#)
- [15] P. G. Szalay, R. J. Bartlett, „Multireference averaged quadratic coupled-cluster method: a size-extensive modification of multi-reference CI.“ *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *214*(5), 481–488. [12](#), [35](#), [49](#), [50](#)
- [16] R. J. Bartlett, „Coupled-Cluster Approach to Molecular Structure and Spectra: A Step toward Predictive Quantum Chemistry.“ *J. Phys. Chem.* **1989**, *89*(5), 1697–1708. [12](#)
- [17] R. G. Parr, W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, Bd. 16 aus *International Series of Monographs on Chemistry*. Oxford University Press, New York, **1989**. [13](#)
- [18] N. H. March, *Electron Density Theory of Atoms and Molecules*. Academic Press, London, **1992**. [13](#)
- [19] T. Ziegler, „Approximate Density Functional Theory as a Practical Tool in Molecular Energetics and Dynamics.“ *Chem. Rev.* **1991**, *91*(5), 651–667. [13](#)
- [20] W. Koch, M. C. Holthausen, *A Chemist’s Guide to Density Functional Theory*. Wiley-VCH, Weinheim, 2. Aufl., **2001**. [13](#)
- [21] L. H. Thomas, „The calculation of atomic fields.“ *Proc. Cambridge Phil. Soc.* **1927**, *23*, 542–548. [13](#)
- [22] E. Fermi, „A statistical method for the determination of some properties of atoms. II. Application to the periodic system of the elements.“ *Z. Physik* **1928**, *48*, 73–79. [13](#)
- [23] E. H. Lieb, „Thomas-Fermi and related theories of atoms and molecules.“ *Rev. Mod. Phys.* **1981**, *53*(4), 603–641. [13](#)
- [24] E. H. Lieb, „Erratum: Thomas-Fermi and related theories of atoms and molecules.“ *Rev. Mod. Phys.* **1982**, *54*(1), 311. [13](#)
- [25] P. Hohenberg, W. Kohn, „Inhomogeneous Electron Gas.“ *Phys. Rev. B* **1964**, *136*(3), 864–871. [13](#)

-
- [26] W. Kohn, L. J. Sham, „Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects.“ *Phys. Rev. A* **1965**, *140*(4), 1133–1138. [13](#)
- [27] A. D. Becke, „Density-Functional Exchange-Energy Approximation with Correct Asymptotic Behavior.“ *Phys. Rev. A* **1988**, *38*(6), 3098–3100. [15](#)
- [28] J. P. Perdew, „Density-Functional Approximation for the Correlation Energy of the Inhomogeneous Electron Gas.“ *Phys. Rev. B* **1986**, *33*(12), 8822–8824. [15](#)
- [29] J. P. Perdew, „Correction.“ *Phys. Rev. B* **1986**, *34*(10), 7406. [15](#)
- [30] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, „Development of the Colle-Salvetti Correlation-Energy Formula into a Functional of the Electron Density.“ *Phys. Rev. B* **1988**, *37*(2), 785–789. [15](#)
- [31] J. P. Perdew, K. Burke, Y. Wang, „Generalized gradient approximation for the exchange-correlation hole of a many-electron system.“ *Phys. Rev. B* **1996**, *54*(23), 16 533–16 539. [15](#)
- [32] A. D. Becke, „Density-Functional Thermochemistry. III. The role of exact exchange.“ *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*(7), 5648–5652. [15](#), [18](#), [35](#), [48](#), [76](#)
- [33] C. Adamo, V. Barone, „Exchange functionals with improved long-range behavior and adiabatic connection methods without adjustable parameters: The *m*PW and *m*PW1PW models.“ *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*(2), 664–675. [15](#), [48](#)
- [34] L. Pauling, „The Normal State of the Helium Molecule-Ions He_2^+ and He_2^{++} .“ *J. Chem. Phys.* **1933**, *1*(1), 56–59. [17](#)
- [35] M. Guilhaus, A. G. Brenton, J. H. Beynon, M. Rabrenović, P. von Ragué Schleyer, „ He_2^{2+} , the Experimental Detection of a Remarkable Molecule.“ *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, S. 210–211. [17](#)
- [36] M. Kolbuszewski, J. S. Wright, R. J. Buenker, „Avoided crossings in potential curves of BF^{2+} : A study of models for bonding in diatomic dications.“ *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*(19), 7519–7529. [17](#), [27](#)
- [37] D. Schröder, H. Schwarz, „Generation, Stability, and Reactivity of Small, Multiply Charged Ions in the Gas Phase.“ *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*(37), 7385–7394. [17](#)
- [38] P. Jackson, M. Diefenbach, R. Srinivas, D. Schröder, H. Schwarz, „Nachweis eines langlebigen protonierten Metallkations: Bildung von GeH^{2+} durch Hochenergiestöße.“ *Angew. Chem.* **2000**, *112*(8), 1507–1510. [18](#), [19](#)
- [39] Sämtliche Experimente wurden von Dr. Phil Jackson an der TU Berlin durchgeführt. Die Charge-stripping-Spektren von $^{70}\text{GeH}^{2+}$ wurden unter chemischer Ionisierung von GeH_4 erhalten. Die Experimente wurden mit einem
-

Viersektoren-Massenspektrometer mit BEBE-Konfiguration durchgeführt (B steht für magnetischer, E für elektrischer Sektor). Das Instrument wurde bereits detailliert beschrieben [40,41]. Die Experimente wurden wie folgt durchgeführt: $^{70}\text{GeH}^{2+}$ wurde mit B(1)E(1) bei einer Auflösung von $m/\Delta m \approx 3000$ massenselektiert und mit stationärem molekularem Sauerstoff bei 8 keV kollidiert, so dass die Ionen beim Passieren der Kollisionszelle im Durchschnitt 1.0–1.2 Stößen unterliegen. Dies hat sowohl Stoßaktivierungs- als auch *Charge-stripping*-Produkte zur Folge, was unter anderem zur Bildung kleiner Mengen an $^{70}\text{GeH}^{2+}$ (m/z 35.5) führt. Glücklicherweise existiert kein ^{71}Ge -Isotop; das Vorliegen von $^{70}\text{GeH}_2^{2+}$ bleibt allerdings wegen der Überlagerung von $^{72}\text{Ge}^{2+}$ unklar. 18

- [40] R. Srinivas, D. Sülzle, T. Weiske, H. Schwarz, „Generation and Characterization of Neutral and Cationic 3-Sila-Cyclopropenylidene in the Gas Phase — Description of a New BEBE Tandem Mass-Spectrometer.“ *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1991**, 107(2), 369–376. 102, 104, 106
- [41] R. Srinivas, D. Sülzle, W. Koch, C. H. DePuy, H. Schwarz, „SiOH⁺/HSiO⁺ and SiOH[•]/HSiO[•] — Gas-Phase Generation and Characterization — A Combined Neutralization Reionization Mass-Spectrometry and Ab Initio Molecular-Orbital Study.“ *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113(16), 5970–5975. 102, 104, 106
- [42] T. Ast, C. J. Porter, C. J. Proctor, J. H. Beynon, „Doubly charged molecular ions of methane.“ *Chem. Phys. Lett.* **1981**, 78(3), 439–441. 18
- [43] C. J. Proctor, C. J. Porter, T. Ast, P. D. Bolton, J. H. Beynon, „Charge stripping reactions of ions formed from methane, ammonia, water, and hydrogen sulfide by protonation and by electron impact.“ *Org. Mass Spectrom.* **1981**, 16(10), 454–458. 18
- [44] J. A. Pople, B. Tidor, P. v. R. Schleyer, „The structure and stability of dications derived from methane.“ *Chem. Phys. Lett.* **1982**, 88(6), 533–537. 18
- [45] W. Koch, B. Liu, T. Weiske, C. B. Lebrilla, T. Drewello, H. Schwarz, „The methanediylumyl (CH²⁺) dication: metastable or not? A combined theoretical and experimental investigation.“ *Chem. Phys. Lett.* **1987**, 142(3–4), 147–152. 18
- [46] T. L. Wetzel, R. F. Welton, E. W. Thomas, R. F. Borkman, T. F. Moran, „The elusive methanediylumyl ion (CH²⁺).“ *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **1993**, 26(1), 49–59. 18
- [47] W. Koch, G. Frenking, H. Schwarz, F. Maquin, D. Stahl, „Experimental and theoretical studies on SiH_n²⁺ dications ($n = 1–5$).“ *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1986**, S. 757–760. 18, 24
- [48] I. Ben-Itzhak, E. Y. Sidky, I. Gertner, Y. Levy, B. Rosner, „Long lived CH²⁺ and CD²⁺ dications.“ *Int. J. Mass Spectrom.* **1999**, 192(1–3), 157–163. 18

-
- [49] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, J. A. Pople, „Gaussian 94 (Revision E.1).“ Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **1995**. 18, 76
- [50] P. J. Stephens, F. J. Devlin, M. J. Frisch, C. F. Chabalowski, „*Ab Initio* Calculation of Vibrational Absorption and Circular Dichroism Spectra Using SCF, MP2, and Density Functional Theory Force Fields.“ *J. Phys. Chem.* **1994**, 98(45), 11 623–11 627. 18, 35, 48, 76
- [51] R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, J. Pople, „Self-consistent molecular orbital methods. XX. A basis set for correlated wave functions.“ *J. Chem. Phys.* **1980**, 72(1), 650–654. 18, 48
- [52] T. H. Dunning, Jr., „Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen.“ *J. Chem. Phys.* **1989**, 90(2), 1007–1023. 18, 26, 35, 50
- [53] D. E. Woon, T. H. Dunning, Jr., „Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. III. The atoms aluminum through argon.“ *J. Chem. Phys.* **1993**, 98(2), 1358–1371. 18, 35
- [54] J. Almlöf, R. D. Amos, A. Berning, M. J. O. Deegan, F. Eckert, S. T. Elbert, C. Hampel, R. Lindh, W. Meyer, A. Nicklass, K. Peterson, R. Pitzer, A. J. Stone, P. R. Taylor, M. E. Mura, P. Pulay, M. Schütz, H. Stoll, T. Thorsteinsson, D. L. Cooper, „MOLPRO, a package of ab initio programs designed by H.-J. Werner and P. J. Knowles, version 96.1.“ Birmingham, UK, **1996**. 18, 26
- [55] P. Jackson, N. Sändig, M. Diefenbach, D. Schröder, H. Schwarz, R. Srinivas, „The Importance of Dihydrogen Complexes $H_nGe(H_2)^+$ ($n = 0, 1$) to the Chemistry of Cationic Germanium Hydrides: Advanced Theoretical and Mass Spectrometric Analysis.“ *Chem. Eur. J.* **2001**, 7(1), 151–160. 20
- [56] W. C. Martin, R. Zalubas, „Energy Levels of Silicon, Si I through Si XIV.“ *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1983**, 12(2), 323–380, URL: <http://physics.nist.gov/PhysRefData/>. 22, 23
- [57] J. Sugar, A. Musgrove, „Energy Levels of Germanium, Ge I through Ge XXXII.“ *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1993**, 22(5), 1213–1278, URL: <http://physics.nist.gov/PhysRefData/>. 22, 23
- [58] S. G. Lias, „Ionization Energy Evaluation.“ In *NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database* (Hg. P. J. Linstrom, W. G. Mallard), Nr. 69, National
-

Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, 20899, **2001**, URL:
<http://webbook.nist.gov>. 23

- [59] C. J. Porter, C. J. Proctor, T. Ast, J. H. Beynon, „Charge stripping reactions in mass spectrometry: a study of diatomic and triatomic inorganic and organic ions.“ *Croat. Chem. Acta* **1981**, *54*(4), 407–419. 24
- [60] P. J. Bruna, J. S. Wright, „Metastability in diatomic trications. An ab initio case study of Al_2^{3+} .“ *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **1993**, *26*(12), 1819–1837. 25
- [61] R. C. Mawhinney, P. J. Bruna, F. Grein, „Metastable states of the trication BN^{3+} : an ab initio MRD-CI study.“ *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **1995**, *28*(18), 4015–4024. 25
- [62] H. Sakai, H. Stapelfeldt, E. Constant, M. Y. Ivanov, D. R. Mausek, J. S. Wright, P. B. Corkum, „Metastable Triply Charged Diatomic Molecules Produced with Femtosecond Pulses.“ *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *81*(11), 2217–2220. 25
- [63] M. Hotokka, T. Kindstedt, P. Pyykkö, B. O. Roos, „On Bonding in Transition-Metal Halide-Ions.“ *Mol. Phys.* **1984**, *52*(1), 23–32. 25
- [64] Sämtliche Experimente wurden von Dr. Detlef Schröder, TU Berlin, durchgeführt. Die Experimente wurden mit einem modifizierten VG-ZAB/HF/AMD-604 Vier-Sektoren-Massenspektrometer mit BEBE-Konfiguration durchgeführt (B steht für magnetischer, E für elektrischer Sektor) [40,41]. Die UF^{n+} -Ionen ($n = 1-3$) wurden durch Elektronenionisation von gasförmigem UF_6 gebildet (Energie der Elektronen: 50–100 eV), durch eine Spannung von 8 keV beschleunigt und mit B(1)E(1) bei einer Auflösung von $m/\Delta m \approx 4000$ massenselektiert. Die *Charge-stripping*-Experimente der Monokationen wurden mit Sauerstoff als Stoßgas (50–80 % Transmission) durchgeführt, für die Dikationen wurden Helium und Neon als Stoßgase eingesetzt. Die Bestimmung der Ionisierungsenergien erfolgte durch Abstimmen von E(1) für mit B(1) massenselektierte Spezies bei einer Auflösung von $E/\Delta E \approx 6000$. Anzeichen für elektronisch angeregte Vorstufenionen wurden in den CS-Experimenten nicht beobachtet. 25, 26
- [65] D. Schröder, J. N. Harvey, H. Schwarz, „Long-Lived, Multiply Charged Diatomic TiF^{n+} Ions ($n = 1-3$).“ *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*(21), 3639–3642. 25
- [66] G. te Velde, E. J. Baerends, „Amsterdam Density Functional (ADF), version 2.3.0.“ Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, Amsterdam, *J. Comp. Phys.* **1992**, *99*, 84. 26
- [67] W. Kuchle, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuß, „Energy-adjusted pseudopotentials for the actinides. Parameter sets and test calculations for thorium and thorium monoxide.“ *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*(10), 7535–7542. 26

- [68] H. H. Cornehl, C. Heinemann, J. Marçalo, A. Pires de Matos, H. Schwarz, „Das „nackte“ Uranyl(2+)-Kation UO_2^{2+} .“ *Angew. Chem.* **1996**, *108*(8), 950–952. **26**
- [69] D. Schröder, M. Diefenbach, T. M. Klapötke, H. Schwarz, „ UF^{3+} — ein thermochemisch stabiles binäres Triktion mit kovalenter Bindung.“ *Angew. Chem.* **1999**, *112*(1/2), 206–209. **26, 27, 28**
- [70] S. G. Lias, J. E. Bartmess, J. F. Liebman, J. L. Holmes, R. D. Levin, W. G. Mallard, „Ion Energetics Data.“ In *NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database* (Hg. P. J. Linstrom, W. G. Mallard), Nr. 69, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, 20899, **2001**, URL: <http://webbook.nist.gov>. **27, 42**
- [71] W. Liu, W. Küchle, M. Dolg, „*Ab initio* pseudopotential and density-functional all-electron study of ionization and excitation energies of actinide atoms.“ *Phys. Rev. A* **1998**, *58*(2), 1103–1110. **28**
- [72] J. Soupe, L. Danon, J. L. Namy, H. B. Kagan, „Some Organic Reactions Promoted by Samarium Diiodide.“ *J. Organomet. Chem.* **1983**, *250*(1), 227–236. **31**
- [73] H. B. Kagan, „Divalent Samarium Compounds — Perspectives for Organic Chemistry.“ *New J. Chem.* **1990**, *14*(6–7), 453–459. **31**
- [74] G. A. Molander, C. R. Harris, „Sequencing Reactions with Samarium(II) Iodide.“ *Chem. Rev.* **1996**, *96*(1), 307–338. **31**
- [75] W. J. Evans, „Perspectives in Reductive Lanthanide Chemistry.“ *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *206–207*(1), 263–283. **31**
- [76] S. Kobayashi, *Lanthanides: Chemistry and Use in Organic Chemistry*. Springer, Berlin, **1999**. **31**
- [77] M. Glanz, S. Dechert, H. Schumann, D. Wolff, J. Springer, „Der Einfluss der Koordinationssphäre von Samarocenen auf die Synthese von flüssigkristallinen Polymethacrylaten.“ *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*(12), 2467–2477. **31**
- [78] E. D. Brady, D. L. Clark, D. W. Keogh, B. L. Scott, J. G. Watkin, „A Mechanistic Study of the Samarium(II)-Mediated Reduction of Aryl Nitro Compounds to the Corresponding Arylamines. The Crystal Structures of $\{\text{Sm}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2(\text{thf})\}_2(\mu_2\text{-O})$ and $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_2\text{Sm}(\text{thf})(\mu\text{-PhNNPh})\text{Sm}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$.“ *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*(24), 7007–7015. **31**
- [79] H. B. Kagan, J. L. Namy, P. Girard, „Divalent Lanthanide Derivatives in Organic-Synthesis. 2. Mechanism of SmI_2 Reactions in Presence of Ketones and Organic Halides.“ *Tetrahedron* **1981**, *37*(Suppl. 9), 175–180. **31**

- [80] K. Kusuda, J. Inanaga, M. Yamaguchi, „Lanthanides in Organic-Synthesis. 21. A Highly Efficient Deoxygenation of α -Oxygenated Esters via SmI_2 -Induced Electron-Transfer Process.“ *Tetrahedron Lett.* **1989**, 30(22), 2945–2948. 31
- [81] Y. Kamochi, T. Kudo, „Novel and facile selective reduction of carboxylic acid with a samarium diiodide-lanthanide triflate-methanol-base system.“ *Tetrahedron Lett.* **2000**, 41(3), 341–344. 31
- [82] O. Hoffmann, H.-G. Schmalz, „Electron-Transfer Driven Addition of Ketimine-Derived Radicals to Arene- $\text{Cr}(\text{CO})_3$ Complexes.“ *Synlett* **1998**, (12), 1426–1428. 31
- [83] H.-G. Schmalz, O. Kiehl, B. Gotov, „Electron-Transfer Driven Transformations of Transition-Metal π -complexes: Samarium(II) Iodide-Mediated Coupling of Fluoroarene- $\text{Cr}(\text{CO})_3$ Complexes with Ketones.“ *Synlett* **2002**, (8), 1253–1256. 31
- [84] E. Prasad, R. A. Flowers, II, „Reduction of Ketones and Alkyl Iodides by SmI_2 and $\text{Sm}(\text{II})$ -HMPA Complexes. Rate and Mechanistic Studies.“ *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124(24), 6895–6899. 31
- [85] Sämtliche Experimente wurden von Dr. Detlef Schröder, TU Berlin, durchgeführt. Die Experimente wurden mit einem modifizierten VG-ZAB/HF/AMD-604 Vier-Sektoren-Massenspektrometer mit BEBE-Konfiguration durchgeführt (B steht für magnetischer, E für elektrischer Sektor) [40,41]. Die SmX^{2+} -Ionen ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) wurden zum Einen durch *Fast Atom Bombardment*, FAB, von wässrigen SmX_3 -Lösungen und zum Anderen durch Elektronenionisation von verdampften $(\text{Cp}^*)_2\text{SmX}$ -Komplexen [86] gebildet, durch eine Spannung von 8 keV beschleunigt und mit B(1)E(1) massenselektiert. Die Ladungsabzug-Experimente wurden mit Sauerstoff als Stoßgas bei 50–80 % Transmission durchgeführt. Die Bestimmung der Ionisierungsenergien erfolgte durch Abstimmen von E(1) für mit B(1) massenselektierte Spezies bei einer Auflösung von $E/\Delta E \approx 6000$. 31
- [86] Die Vorläuferkomplexe für die Elektronenionisations-Experimente wurden von Dr. Jochen Gottfriedsen an der TU Berlin synthetisiert. Hierzu wurden die Bis(pentamethylcyclopentadienyl)Samarium-Vorstufen (Cp_2^*Sm) unter Luftsauerstoffausschluss mit den jeweiligen Dihalogenen umgesetzt. 106
- [87] W. C. Martin, R. Zalubas, L. Hagan, „Atomic Energy Levels — The Rare-Earth Elements.“ In *National Bureau of Standards, National standard reference data series*, Bd. IV aus *NSRDS-NBS*, US Government Printing Office, Washington, DC, **1978**, S. 162–183, URL: <http://physics.nist.gov/PhysRefData/>. 35, 42
- [88] C. E. Moore, *Atomic Energy Levels*. National Standard Reference Data Series NSRDS-NBS 35, National Bureau of Standards, Washington DC, **1971**, URL: <http://physics.nist.gov/PhysRefData/>. 35, 86

-
- [89] C. Møller, M. S. Plesset, „Note on an Approximation Treatment for Many-Electron Systems.“ *Phys. Rev.* **1934**, *46*(7), 618–622. [35](#)
- [90] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. J. A. Montgomery, R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, „Gaussian 98 (Revision A.7).“ Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **1998**. [35](#), [48](#)
- [91] M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, „Energy-adjusted ab initio pseudopotentials for the rare earth elements.“ *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*(3), 1730–1734. [35](#), [36](#)
- [92] J. M. L. Martin, A. Sundermann, „Correlation consistent valence basis sets for use with the Stuttgart-Dresden-Bonn relativistic effective core potentials: The atoms Ga–Kr and In–Xe.“ *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*(8), 3408–3420. [35](#)
- [93] A. Bergner, M. Dolg, W. Küchle, H. Stoll, H. Preuss, „Ab Initio Energy-Adjusted Pseudopotentials for Elements of Group 13–17.“ *Mol. Phys.* **1993**, *80*(6), 1431–1441. [35](#)
- [94] P. J. Knowles, H.-J. Werner, „An efficient method for the evaluation of coupling coefficients in configuration interaction calculations.“ *Chem. Phys. Lett.* **1988**, *145*(6), 514–522. [35](#), [50](#)
- [95] H.-J. Werner, P. J. Knowles, „An efficient internally contracted multiconfiguration-reference configuration interaction method.“ *J. Chem. Phys.* **1988**, *89*(9), 5803–5814. [35](#), [50](#)
- [96] R. D. Amos, A. Bernhardsson, A. Berning, P. Celani, D. L. Cooper, M. J. O. Deegan, A. J. Dobbyn, F. Eckert, C. Hampel, G. Hetzer, P. J. Knowles, T. Korona, R. Lindh, A. W. Lloyd, S. J. McNicholas, F. R. Manby, W. Meyer, M. E. Mura, A. Nicklass, P. Palmieri, R. Pitzer, G. Rauhut, M. Schütz, U. Schumann, H. Stoll, A. J. Stone, R. Tarroni, T. Thorsteinsson, H.-J. Werner, „MOLPRO, a package of ab initio programs designed by H.-J. Werner and P. J. Knowles, version 2002.1.“ Birmingham, UK, **2002**. [35](#), [50](#)
- [97] X. Cao, M. Dolg, „Valence basis sets for relativistic energy-consistent small-core lanthanide pseudopotentials.“ *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*(16), 7348–7355. [36](#)
-

- [98] X. Cao, M. Dolg, „Segmented contraction scheme for small-core lanthanide pseudopotential basis sets.“ *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **2002**, 581(1–3), 139–147. 36
- [99] T. J. Kealy, P. L. Pauson, „A New Type of Organo-Iron Compound.“ *Nature* **1951**, 168(4285), 1039–1040. 45
- [100] S. A. Miller, J. A. Tebboth, J. F. Tremaine, „Dicyclopentadienyliron.“ *J. Chem. Soc.* **1952**, S. 632–635. 45
- [101] G. Wilkinson, M. Rosenblum, M. C. Whiting, R. B. Woodward, „The Structure of Iron Bis-cyclopentadienyl.“ *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, 74(8), 2125–2126. 45
- [102] G. Wilkinson, „The Preparation and Some Properties of the Cobalticinium Salts.“ *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, 74(23), 6148–6149. 45
- [103] E. O. Fischer, W. Hafner, „Dibenzene Chromium.“ *Z. Naturforsch. B* **1955**, 10(12), 665–668. 45
- [104] C. Elschenbroich, J. Koch, J. Kroker, M. Wunsch, W. Massa, G. Baum, G. Stork, „Metall- π -Komplexe von Heteroaromaten, II — η^6 -Koordination von unsubstituiertem Pyridin: (η^6 -Benzol)(η^6 -pyridin)chrom und Bis(η^6 -pyridin)chrom.“ *Chem. Ber.* **1988**, 121(11), 1983–1988. 45
- [105] J. C. Ma, D. A. Dougherty, „The Cation- π Interaction.“ *Chem. Rev.* **1997**, 97(5), 1303–1324. 45
- [106] F. Meyer, F. A. Khan, P. B. Armentrout, „Thermochemistry of Transition Metal Benzene Complexes: Binding Energies of $M(C_6H_6)_x^+$ ($x = 1, 2$) for $M = Ti$ to Cu .“ *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117(38), 9740–9748. 45, 46, 47, 52, 60, 65
- [107] P. B. Armentrout, M. T. Rodgers, „An Absolute Sodium Cation Affinity Scale: Threshold Collision-Induced Dissociation Experiments and ab Initio Theory.“ *J. Phys. Chem. A* **2000**, 104(11), 2238–2247. 45
- [108] R. G. Cooks, T. L. Kruger, „Intrinsic basicity determination using metastable ions.“ *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99(4), 1279–1281. 46, 109
- [109] S. A. McLuckey, D. Cameron, R. G. Cooks, „Proton affinities from dissociations of proton-bound dimers.“ *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103(6), 1313–1317. 46, 109
- [110] D. Schröder, H. Schwarz, „Ligand effects as probes for mechanistic aspects or remote C–H bond activation by Iron(I) cations in the gas phase.“ *J. Organomet. Chem.* **1995**, 504(1–2), 123–135. 46
- [111] M. T. Rodgers, P. B. Armentrout, „Noncovalent metal-ligand bond energies as studied by threshold collision-induced dissociation.“ *Mass Spectrom. Rev.* **2000**, 19(4), 215–247. 46

-
- [112] C.-N. Yang, S. J. Klippenstein, „Theory and Modeling of the Binding in Cationic Transition-Metal–Benzene Complexes.“ *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*(8), 1094–1103. 46, 56
- [113] C. W. Bauschlicher, Jr., H. Partridge, S. R. Langhoff, „Theoretical Study of Transition-Metal Ions Bound to Benzene.“ *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*(8), 3273–3278. 46, 67
- [114] M. T. Rodgers, J. R. Stanley, R. Ammunugama, „Periodic Trends in the Binding of Metal Ions to Pyridine Studied by Threshold Collision-Induced Dissociation and Density Functional Theory.“ *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*(44), 10 969–10 978. 46, 47, 52, 60, 65
- [115] S. Ma, P. Wong, S. S. Yang, R. G. Cooks, „Gas-Phase Molecular, Molecular Pair, and Molecular Triplet Fe⁺ Affinities of Pyridines.“ *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*(25), 6010–6019. 46, 47, 52, 61, 65, 69
- [116] K. Schroeter, *Gasphasenstudien zu aromatischen Kohlenwasserstoffen und deren Übergangsmetallkomplexe*. Dissertation, Technische Universität Berlin, D83, **2001**. 46, 52, 61, 65, 69
- [117] D. Schröder, K. Schroeter, H. Schwarz, „Competitive ligand losses in mono- and dicationic L'FeL⁺²⁺ complexes (L', L = arene): structural insight and charge-state dependent reversals of branching ratios.“ *Int. J. Mass Spectrom.* **2001**, *212*(1–3), 327–336. 46, 61, 69
- [118] M. Kaczorowska, J. N. Harvey, „A computational study of arene coordination to singly- and doubly-charged iron atoms.“ *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*(21), 5227–5233. 46
- [119] Letztere Bedingung ist streng genommen eine Annahme [108,109], die aus der Forderung resultiert, dass für beide Fragmente die Frequenzfaktoren A in der Arrheniusgleichung $k = A \exp(\varepsilon/RT)$ gleich sein müssen. 47
- [120] K. Schroeter, C. Trage, M. Diefenbach, D. Schröder, H. Schwarz, „Bond dissociation energies of transition-metal arene complexes.“, manuscript in preparation. 47, 65, 69
- [121] A. Schäfer, C. Huber, R. Ahlrichs, „Fully optimized contracted Gaussian basis sets of triple zeta valence quality for atoms Li to Kr.“ *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*(8), 5829–5835, URL: <ftp://ftp.chemie.uni-karlsruhe.de/pub/basen/fe>. 48
- [122] T. Clark, J. Chandrasekhar, G. W. Spitznagel, P. von Ragué Schleyer, „Efficient Diffuse Function-Augmented Basis Sets for Anion Calculations. III. The 3-21+G Basis Set for the Elements Li–F.“ *J. Comput. Chem.* **1983**, *4*(3), 294–301. 48
- [123] T. R. Cundari (Hg.), *Computational Organometallic Chemistry*. Marcel Dekker, New York, **2001**. 48
-

- [124] D. J. Lacks, R. G. Gordon, „Pair interactions of rare-gas atoms as a test of exchange-energy-density functionals in regions of large density gradients.“ *Phys. Rev. A* **1993**, *47*(6), 4681–4690. 49
- [125] M. Porembski, J. C. Weisshaar, „Singlet and Triplet Reaction Paths for Gas-Phase $\text{Zr} + \text{C}_2\text{H}_4$ by Density Functional Theory.“ *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*(20), 4851–4864. 49
- [126] M. Porembski, J. C. Weisshaar, „Kinetics and Mechanism of the Reactions of Ground-State Y ($4d^15s^2$, 2D) with Ethylene and Propylene: Experiment and Theory.“ *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*(27), 6655–6667. 49
- [127] S. Bärsch, D. Schröder, H. Schwarz, „A Density-Functional Theory Based Study on the $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$ -Exchange Reactions of the Prototype Iron-Oxygen Compounds FeO^+ and FeOH^+ with H_2^{18}O in the Gas Phase.“ *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*(10), 1789–1796. 49
- [128] S. Bärsch, D. Schröder, H. Schwarz, P. B. Armentrout, „Methane to Methanethiol Conversion by FeS^+ . A Combined Experimental and Theoretical Study.“ *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*(10), 2005–2014. 49
- [129] J. Sugar, C. Corliss, „Atomic Energy Levels of the Iron Period Elements: Potassium through Nickel.“ *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1985**, *14*, Supplement No. 2, URL: <http://physics.nist.gov/PhysRefData/>. 49
- [130] C. E. Moore, *Atomic Energy Levels. ^{24}Cr – ^{41}Nb* , Bd. II aus *NSRDS-NBS 35*. U.S. Government Printing Office, Washington, DC, 2. Aufl., **1971**, URL: <http://physics.nist.gov/PhysRefData/>. 49
- [131] K. Andersson, B. O. Roos, P.-Å. Malmqvist, P.-O. Widmark, „The Cr_2 potential-energy curve studied with multiconfigurational 2nd-order perturbation-theory.“ *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *230*(4–5), 391–397. 49
- [132] R. Pou-Amérigo, M. Merchán, I. Nebot-Gil, P.-O. Widmark, B. O. Roos, „Density matrix averaged atomic natural orbital (ANO) basis sets for correlated molecular wave functions. III. First row transition metal atoms.“ *Theor. Chim. Acta* **1995**, *92*(3), 149–181. 50
- [133] J. E. Carpenter, F. Weinhold, „Analysis of the Geometry of the Hydroxymethyl Radical by the Different Hybrids for Different Spins Natural Bond Orbital Procedure.“ *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **1988**, *169*, 41–62. 58
- [134] D. K. Bohme, „Chemistry of Fe^+ and pyridine measured in the Ion-Chemistry Lab at York University using ICP/SIFT instrument.“, **2002**, private communication. 59

-
- [135] S. F. Boys, F. Bernardi, „The calculation of small molecular interactions by the differences of separate total energies. Some procedures with reduced errors.“ *Mol. Phys.* **1970**, *19*(4), 553–566. [60](#)
- [136] P. B. Armentrout, „Is the kinetic method a thermodynamic method?“ *J. Mass Spectrom.* **1999**, *34*(1), 74–78. [62](#)
- [137] L. Drahos, K. Vékey, „How closely related are the effective and the real temperature?“ *J. Mass Spectrom.* **1999**, *34*(1), 79–84. [62](#)
- [138] R. G. Cooks, J. T. Koskinen, P. D. Thomas, „The kinetic method of making thermochemical determinations.“ *J. Mass Spectrom.* **1999**, *34*(1), 85–92. [62](#)
- [139] E. Kogon, H. Langbein, A. Rückerl (Hg.), *Nationalsozialistische Massentötungen durch Giftgas. Eine Dokumentation*. Fischer Taschenbücher, Frankfurt (Main), **1986**. [71](#)
- [140] J. Kalthoff, M. Werner, *Die Händler des Zyklon B*. VSA, Hamburg, **1998**. [71](#)
- [141] S. G. Lias, J. E. Bartmess, J. F. Liebman, J. L. Holmes, R. D. Levin, W. G. Mallard, „Gas-Phase Ion and Neutral Thermochemistry.“ *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1988**, *17*(Suppl. 1), URL: <http://webbook.nist.gov/chemistry/>. [71](#), [86](#), [89](#)
- [142] D. Hasenberg, L. D. Schmidt, „HCN Synthesis from CH₄ and NH₃ on Clean Rh.“ *J. Catal.* **1985**, *91*(1), 116–131. [72](#)
- [143] D. Hasenberg, L. D. Schmidt, „HCN Synthesis from CH₄ and NH₃ on Clean Pt.“ *J. Catal.* **1986**, *97*(1), 156–168. [72](#)
- [144] D. Hasenberg, L. D. Schmidt, „HCN Synthesis from CH₄, NH₃, and O₂ on Clean Pt.“ *J. Catal.* **1987**, *104*(2), 441–453. [72](#)
- [145] N. Waletzko, L. D. Schmidt, „Modeling Catalytic Gauze Reactors: HCN Synthesis.“ *AIChE Journal* **1988**, *34*(7), 1146–1156. [72](#)
- [146] Sämtliche Experimente wurden von Dr. Massimiliano Aschi und Dr. Mark Brönstrup an der TU Berlin durchgeführt. Die Experimente wurden mit einem Spectrospin CMS-47X FTICR-Massenspektrometer durchgeführt, das an anderer Stelle beschrieben wurde [[147](#),[148](#)]. Dabei wurden in der externen Ionenquelle Pt⁺-Ionen durch Laserionisation erzeugt und in die Reaktionszelle überführt, die sich innerhalb eines supraleitenden Magneten (7.05 T) befindet. Vor den Ion-Molekül-Reaktionen wurde das ¹⁹⁵Pt⁺-Isotop durch Doppelresonanztechniken isoliert und durch Stöße mit zugespulstem Argon thermalisiert. Die Reaktionen finden bei Raumtemperatur statt. Anschließend wurde Pt⁺ mit Ammoniak umgesetzt, das mit einem Partialdruck zwischen 0.5 und 10 × 10⁻⁸ mbar kontinuierlich zugeführt wurde. Auf gleiche Weise wurde PtCH₂⁺ aus Pt⁺
-

und zugepulstem Methan erzeugt, isoliert und anschließend mit Ammoniak zur Reaktion gebracht. Die Reaktivitäten von Folgeprodukten wurden analog untersucht. [72](#), [73](#)

- [147] K. Eller, H. Schwarz, „Organometallic chemistry in the gas phase. A comparative Fourier transform-ion cyclotron resonance/tandem mass spectrometry study.“ *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1989**, *93*(2), 243–257. [111](#)
- [148] K. Eller, W. Zummack, H. Schwarz, „Gas-phase chemistry of bare transition-metal ions in comparison.“ *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*(2), 621–627. [111](#)
- [149] G. A. Somorjai, *Introduction to Surface Chemistry and Catalysis*. Wiley, New York, **1994**. [72](#)
- [150] M. Aschi, M. Brönstrup, M. Diefenbach, J. N. Harvey, D. Schröder, H. Schwarz, „Ein Gasphasenmodell für die Pt⁺-katalysierte Kupplung von Methan und Ammoniak.“ *Angew. Chem.* **1998**, *110*(6), 858–861. [73](#), [74](#), [89](#)
- [151] M. Pavlov, M. R. A. Blomberg, P. E. M. Siegbahn, R. Wesendrup, C. Heinemann, H. Schwarz, „Pt⁺-Catalyzed Oxidation of Methane: Theory and Experiment.“ *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*(8), 1567–1579. [73](#), [76](#), [77](#)
- [152] K. K. Irikura, J. L. Beauchamp, „Osmium tetroxide and its fragment ions in the gas phase: reactivity with hydrocarbons and small molecules.“ *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*(1), 75–85. [73](#), [76](#)
- [153] K. K. Irikura, J. L. Beauchamp, „Methane oligomerization in the gas phase by third-row transition-metal ions.“ *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*(7), 2769–2770. [73](#), [76](#), [92](#)
- [154] K. K. Irikura, J. L. Beauchamp, „Electronic structure considerations for methane activation by third-row transition-metal ions.“ *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*(21), 8344–8351. [73](#), [76](#), [92](#)
- [155] R. Wesendrup, D. Schröder, H. Schwarz, „Katalytische Pt⁺-vermittelte Oxidation von Methan mit molekularem Sauerstoff in der Gasphase.“ *Angew. Chem.* **1994**, *106*(11), 1232–1235. [73](#), [76](#)
- [156] C. Heinemann, R. H. Hertwig, R. Wesendrup, W. Koch, H. Schwarz, „Relativistic Effects on Bonding in Cationic Transition-Metal Carbene Complexes: A Density-Functional Study.“ *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*(1), 495–500. [73](#), [76](#)
- [157] M. Diefenbach, M. Brönstrup, M. Aschi, D. Schröder, H. Schwarz, „HCN Synthesis from Methane and Ammonia: Mechanisms of Pt⁺-Mediated C–N Coupling.“ *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*(45), 10614–10625. [74](#), [75](#)

- [158] K. Koszinowski, D. Schröder, H. Schwarz, „Probing Cooperative Effects in Bimetallic Clusters: Indications of C–N Coupling of CH₄ and NH₃ Mediated by the Cluster Ion PtAu⁺ in the Gas Phase.“ *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*(13), 3676–3677. 76, 93
- [159] C. Heinemann, R. Wesendrup, H. Schwarz, „Pt⁺-mediated activation of methane: theory and experiment.“ *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *239*(1–3), 75–83. 76, 86
- [160] C. Heinemann, H. Schwarz, W. Koch, K. G. Dyall, „Relativistic effects in the cationic platinum carbene PtCH₂⁺.“ *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*(12), 4642–4651. 76, 86, 87
- [161] H. Schwarz, D. Schröder, „Concepts of metal-mediated methane functionalization. An intersection of experiment and theory.“ *Pure Appl. Chem.* **2000**, *72*(12), 2319–2332. 76
- [162] M. N. Glukhovtsev, R. D. Bach, C. J. Nagel, „Performance of the B3LYP/ECP DFT Calculations of Iron-Containing Compounds.“ *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*(3), 316–323. 77
- [163] C. B. Kellogg, K. K. Irikura, „Gas-Phase Thermochemistry of Iron Oxides and Hydroxides: Portrait of a Super-Efficient Flame Suppressant.“ *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*(8), 1150–1159. 77
- [164] P. Pyykkö, „Relativistic Effects in Structural Chemistry.“ *Chem. Rev.* **1988**, *88*(3), 563–594. 77
- [165] N. Kaltsoyannis, „Relativistic effects in inorganic and organometallic chemistry.“ *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, *1*, 1–11. 77
- [166] B. A. Hess, C. M. Marian, S. D. Peyerimhoff, „Ab Initio Calculation of Spin-Orbit Effects in Molecules Including Electron Correlation.“ In *Modern Electronic Structure Theory, Part I* (Hg. D. R. Yarkony), World Scientific, Singapore, **1995**, S. 152–278. 77
- [167] B. A. Hess, „Relativistic Effects in Heavy-Element Chemistry.“ *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1997**, *101*(1), 1–10. 77
- [168] Eine Literaturdatenbank mit 11486 Einträgen (Stand: Mai 2003) zum Thema „Relativistic Treatment of Atoms and Molecules (RTAM, Version 8.0, 10-Oct-2002)“ kann unter <http://www.csc.fi/lul/rtam/> abgerufen werden. 77
- [169] C. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallics: A Concise Introduction*. VCH, Weinheim, 2. Aufl., **1992**. 79
- [170] R. Flammang, M. T. Nguyen, G. Bouchoux, P. Gerbaux, „Characterization of ionized carbenes in the gas phase.“ *Int. J. Mass Spectrom.* **2000**, *202*(1–3), A8–A26. 79

- [171] C. Wittborn, U. Wahlgren, „New Relativistic Effective Core Potentials for Heavy Elements.“ *Chem. Phys.* **1995**, *201*(2,3), 357–362. [81](#)
- [172] D. H. Williams, G. Hvistendahl, „Kinetic energy release in relation to symmetry-forbidden reactions.“ *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*(21), 6753–6755. [83](#)
- [173] T. Vulpius, E. L. Øiestad, Å. M. L. Øiestad, H. Skaane, K. Ruud, T. Helgaker, E. Uggerud, „Loss of H₂ from CH₃NH₃⁺, CH₃OH₂⁺ and CH₃FH⁺. Reaction mechanisms and dynamics from observation of metastable ion fragmentations and ab initio calculations.“ *Eur. Mass Spectrom.* **1995**, *1*(2), 121–129. [83](#)
- [174] E. Uggerud, Å. M. L. Øiestad, „Loss of H₂ from CH₂NH₂⁺ and NHNH₂⁺. Reaction Mechanisms and Dynamics from Observation of Metastable Ion Fragmentations and ab initio Calculations.“ *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1997**, *167/168*, 117–126. [83](#)
- [175] I. Fleming, *Grenzorbitale und Reaktionen organischer Verbindungen*. VCH, Weinheim, 2. Aufl., **1990**. [83](#)
- [176] W. A. Herrmann, C. Köcher, „N-Heterocyclische Carbene.“ *Angew. Chem.* **1997**, *109*(20), 2256–2282. [85](#)
- [177] C. Heinemann, T. Müller, Y. Apeloig, H. Schwarz, „On the Question of Stability, Conjugation, and “Aromaticity” in Imidazol-2-ylidenes and Their Silicon Analogs.“ *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*(8), 2023–2038. [85](#)
- [178] W. Koch, G. Frenking, H. Schwarz, „On the Barrier and Nature of [1,2] Hydrogen Migrations in HCN/HNC and their Cation Radicals.“ *Naturwissen.* **1984**, *71*(9), 473–474. [89](#), [90](#)
- [179] A. Palma, E. Semprini, F. Stefani, A. Talamo, „Extensive *ab initio* study of the OH+HCN reaction: Low lying electronic states of the stationary points on the ²A' surface.“ *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*(12), 5091–5098. [89](#), [90](#)
- [180] G. Bouchoux, M. T. Nguyen, P. Longevialle, „Unimolecular Chemistry of Protonated Ethyl Cyanide and Ethyl Isocyanide: An experimental and Molecular Orbital Study.“ *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*(25), 10 000–10 005. [89](#), [90](#)
- [181] H. Schwarz, „Aktivierung von Methan.“ *Angew. Chem.* **1991**, *103*(7), 837–838. [92](#)
- [182] J. J. Carroll, J. C. Weisshaar, P. E. M. Siegbahn, C. A. M. Wittborn, M. R. A. Blomberg, „Experimental and Theoretical Study of the Gas Phase Reactions between Small Linear Alkanes and the Platinum and Iridium Atoms.“ *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*(39), 14 388–14 396. [93](#)

- [183] G. S. Jackson, F. M. White, C. L. Hammill, R. J. Clark, A. G. Marshall, „Gas-Phase Dehydrogenation of Saturated and Aromatic Cyclic Hydrocarbons by Pt_n^+ ($n = 1-4$).“ *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*(32), 7567–7572. 93
- [184] U. Achatz, C. Berg, S. Joos, B. S. Fox, M. K. Beyer, G. Niedner-Schatteburg, V. E. Bondybey, „Methane activation by platinum cluster ions in the gas phase: effects of cluster charge on the Pt_4 tetramer.“ *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *320*(1–2), 53–58. 93
- [185] K. Koszinowski, D. Schröder, H. Schwarz, „On the Reactivity of Small Cationic Platinum Clusters.“ *J. Phys. Chem. A* **2003**, im Druck. 93
- [186] U. Heiz, A. Sanchez, S. Abbet, W.-D. Schneider, „Catalytic Oxidation of Carbon Monoxide on Monodispersed Platinum Clusters: Each Atom Counts.“ *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*(13), 3214–3217. 93
- [187] G. Albert, C. Berg, M. Beyer, U. Achatz, S. Joos, G. Niedner-Schatteburg, V. E. Bondybey, „Methane activation by rhodium cluster argon complexes.“ *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *268*(3–4), 235–241. 93
- [188] A. Bockholt, I. S. Harding, R. M. Nix, „Hydrogen cyanide synthesis on polycrystalline platinum and 90:10 platinum-rhodium surfaces.“ *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1997**, *93*(21), 3869–3878. 93

9 Anhang

Elektronische Zustände für SmF^+ und SmF^{2+}

Tabelle 9.1: SmX^+ : Aus der $4f^6 np^6$ -Konfiguration resultieren $\binom{7}{6} = 7$ Septett-Zustände bei Berücksichtigung des $4f$ -Unterraums. Die erste Spalte gibt die Symmetrie des unbesetzten f -Orbitals an, in der letzten Spalte stehen die irreduziblen Darstellungen der jeweiligen Zustände für die Abel'sche Untergruppe C_{2v} .

Loch	Term ($C_{\infty v}$)	Term (C_{2v})
σ	${}^7\Sigma^-$	$\longrightarrow A_2$
π	${}^7\Pi$	$\longrightarrow B_1 + B_2$
δ	${}^7\Delta$	$\longrightarrow A_1 + A_2$
ϕ	${}^7\Phi$	$\longrightarrow B_1 + B_2$
$\Sigma^- + \Pi + \Delta + \Phi$		
$A_1 + 2B_1 + 2B_2 + 2A_2$		

Tabelle 9.2: SmX^{2+} : Aus der $4f^5 np^6$ -Konfiguration resultieren $\binom{7}{5} = 21$ Sextett-Zustände bei Berücksichtigung des $4f$ -Unterraums. Die erste Spalte gibt die Symmetrie der unbesetzten f -Orbitale an, in der letzten Spalte stehen die irreduziblen Darstellungen der jeweiligen Zustände für die Abel'sche Untergruppe C_{2v} .

Loch	Term ($C_{\infty v}$)	Term (C_{2v})
$\sigma\pi$	${}^6\Pi$	$\longrightarrow B_1 + B_2$
$\sigma\delta$	${}^6\Delta$	$\longrightarrow A_1 + A_2$
$\sigma\phi$	${}^6\Phi$	$\longrightarrow B_1 + B_2$
$\pi\pi$	$3 \times {}^6\Sigma^+ \longrightarrow 3 A_1$	
$\delta\delta$		
$\phi\phi$		
$\pi\delta$	${}^6\Phi + {}^6\Pi$	$\longrightarrow 2 B_1 + 2 B_2$
$\pi\phi$	${}^6\Gamma + {}^6\Delta$	$\longrightarrow 2 A_1 + 2 A_2$
$\delta\phi$	${}^6H + {}^6\Pi$	$\longrightarrow 2 B_1 + 2 B_2$
$3 \Sigma^+ + 3 \Pi + 2 \Delta + 2 \Phi + \Gamma + H$		
$6 A_1 + 6 B_1 + 6 B_2 + 3 A_2$		

Tabelle 9.3: SmX^{2+} : Aus der $4f^6 2p^5$ -Konfiguration resultieren $2 \times \binom{7}{6} = 14$ Oktett-Zustände bei Berücksichtigung des $4f$ - und des np_π -Unterraums. Die erste Spalte gibt die Symmetrie des unbesetzten f -Orbitals bzw. des einfach besetzten p -Orbitals an, in der letzten Spalte stehen die irreduziblen Darstellungen der jeweiligen Zustände für die Abel'sche Untergruppe C_{2v} .

Loch	Term ($C_{\infty v}$)	Term (C_{2v})
$\sigma_f \pi_p$	${}^8\Pi$	$\longrightarrow B_1 + B_2$
$\pi_f \pi_p$	${}^8\Delta + 2 {}^8\Sigma^+$	$\longrightarrow A_1 + A_2 + 2 A_1$
$\delta_f \pi_p$	${}^8\Phi + {}^8\Pi$	$\longrightarrow 2 B_1 + 2 B_2$
$\phi_f \pi_p$	${}^8\Gamma + {}^8\Delta$	$\longrightarrow 2 A_1 + 2 A_2$
$2 \Sigma^+ + 2 \Pi + 2 \Delta + \Phi + \Gamma$		
$5 A_1 + 3 B_1 + 3 B_2 + 3 A_2$		

Publikationsverzeichnis

- [1] HANS H. CORNEHL, RALF WESENDRUP, MARTIN DIEFENBACH, HELMUT SCHWARZ:
„A Comparative Study of Oxo-Ligand Effects in the Gas-Phase Chemistry of Atomic Lanthanide and Actinide Cations.“
Chem. Eur. J. **1997**, 3(7), 1083–1090.
- [2] MASSIMILIANO ASCHI, MARK BRÖNSTRUP, MARTIN DIEFENBACH, JEREMY N. HARVEY, DETLEF SCHRÖDER, HELMUT SCHWARZ:
„Ein Gasphasenmodell für die Pt⁺-katalysierte Kupplung von Methan und Ammoniak.“
Angew. Chem. **1998**, 110(6), 858–861.
Angew. Chem. Int. Ed. **1998**, 37(6), 829–832.
- [3] DETLEF SCHRÖDER, MARTIN DIEFENBACH, THOMAS M. KLAPÖTKE, HELMUT SCHWARZ:
„UF³⁺ — ein thermochemisch stabiles binäres Triktion mit kovalenter Bindung.“
Angew. Chem. **1999**, 112(1/2), 206–209.
Angew. Chem. Int. Ed. **1999**, 38(1/2), 137–140.
- [4] JEREMY N. HARVEY, MARTIN DIEFENBACH, DETLEF SCHRÖDER, HELMUT SCHWARZ:
„Oxidation properties of the early transition-metal dioxide cations MO₂⁺ (M = Ti, V, Zr, Nb) in the gas phase.“
Int. J. Mass Spectrom. **1999**, 182/183, 85–97.
- [5] PHILLIP JACKSON, MARTIN DIEFENBACH, DETLEF SCHRÖDER, HELMUT SCHWARZ:
„Combined Quantum Chemical and Mass Spectrometry Study of [Ge,C,H]⁺ and Its Neutral Counterpart.“
Eur. J. Inorg. Chem. **1999**, S. 1203–1210.
- [6] MARTIN DIEFENBACH, MARK BRÖNSTRUP, MASSIMILIANO ASCHI, DETLEF SCHRÖDER, HELMUT SCHWARZ:
„HCN Synthesis from Methane and Ammonia: Mechanisms of Pt⁺-Mediated C–N Coupling.“
J. Am. Chem. Soc. **1999**, 121(45), 10 614–10 625.

- [7] PHILLIP JACKSON, MARTIN DIEFENBACH, RAGAMPETA SRINIVAS, DETLEF SCHRÖDER, HELMUT SCHWARZ:
„Nachweis eines langlebigen protonierten Metallkations: Bildung von GeH^{2+} durch Hochenergiestöße.“
Angew. Chem. **2000**, *112*(8), 1507–1510.
Angew. Chem. Int. Ed. **2000**, *39*(8), 1445–1447.
- [8] PHILLIP JACKSON, RAGAMPETA SRINIVAS, NORBERT LANGERMANN, MARTIN DIEFENBACH, DETLEF SCHRÖDER, HELMUT SCHWARZ:
„Collisional activation, neutralisation-reionisation, and computational studies of $[\text{Ge,C,H}_n]^{0/+}$, $n = 2, 3$.“
Int. J. Mass Spectrom. **2000**, *201*(1–3), 23–40.
- [9] PHILLIP JACKSON, NADJA SÄNDIG, MARTIN DIEFENBACH, DETLEF SCHRÖDER, HELMUT SCHWARZ, RAGAMPETA SRINIVAS:
„The Importance of Dihydrogen Complexes $\text{H}_n\text{Ge}(\text{H}_2)^+$ ($n = 0, 1$) to the Chemistry of Cationic Germanium Hydrides: Advanced Theoretical and Mass Spectrometric Analysis.“
Chem. Eur. J. **2001**, *7*(1), 151–160.
- [10] DETLEF SCHRÖDER, MARTIN DIEFENBACH, HELMUT SCHWARZ, ANNETTE SCHIER, HUBERT SCHMIDBAUR:
„Experimental probes for relativistic effects in the chemistry of heavy d- and f-elements“
In: Bernd A. Heß (Hrsg.), *Relativistic Effects in Heavy-Element Chemistry and Physics*.
John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, 2002, Kap. 7.
- [11] MARTIN DIEFENBACH, CLAUDIA TRAGE, HELMUT SCHWARZ:
„Interactions of Atomic Iron Cation with Pyridine and Benzene: A Theoretical Study of an Unresolved Controversy of Bond Energies and Electronic Ground State Structures.“
Helv. Chim. Acta **2003**, *86*(4), 1008–1025.

Bildungsweg

Martin Diefenbach

Geboren am 18. Dezember 1970 in Bruchsal
Ledig, deutsch

Schulbildung

1977 – 1981	Grundschule Ubstadt-Weiher
1981 – 1983	Dietrich-Bonhoeffer-Grundschule Berlin
1983 – 1990	Erich-Hoepner-Gymnasium Berlin
06/1990	Erlangung der Allgemeinen Hochschulreife

Studium

10/1991 – 04/1993	Vordiplom (Chemie) an der TU Berlin
07/1993 – 06/1997	Studium der Chemie an der TU Berlin und der University of Kent at Canterbury, England
06/1994	University Diploma der University of Kent at Canterbury, England Forschungsarbeit bei Prof. Dr. Alan Chadwick zum Thema <i>„Polymer Electrolytes — A study of low molecular weight NaI.P(EO)_N“</i>
11/1995	Erhalt des Klaus-Koch-Stipendiums
11/1996 – 06/1997	Diplomarbeit in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Helmut Schwarz an der TU Berlin zum Thema <i>„Gasphasenreaktionen von 4f-Elementhalogenid-Kationen“</i>

Berufsweg

09/1996 – 08/1997	Wissenschaftliche Hilfskraft im Institut für Chemie der TU Berlin bei Prof. Dr. Helmut Schwarz
09/1997 – 12/2000	Wissenschaftlicher Mitarbeiter im Institut für Chemie der TU Berlin bei Prof. Dr. Helmut Schwarz
seit 09/1997	Doktorarbeit über das Thema <i>„Quantenchemische Berechnungen von Übergangsmetallkomplexen“</i>
	Administration von AIX- und Linux-Netzwerken
seit 01/2001	Stipendiat im Graduiertenkolleg 352 <i>„Synthetische, mechanistische und reaktionstechnische Aspekte von Metallkatalysatoren“</i>