

Quantenchemische Untersuchungen zu katalysierten Reaktionen organischer Substrate

vorgelegt von
Diplom-Chemikerin Nadja Sändig

Dem Fachbereich 5
-Chemie-
der Technischen Universität Berlin
zu Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften
-Dr. rer. nat.-

vorgelegte Dissertation

Promotionsauschuß:

Vorsitzender:	Prof. Dr. rer. nat. Herbert Schumann
Berichter:	Prof. Dr. rer. nat. Wolfram Koch
Berichter:	Prof. Dr. rer. nat. Martin Schoen

Tag der mündlichen Prüfung: 10. Aug. 2000

Berlin 2000

D83

Abstract

Nadja Sändig: Quantenchemische Untersuchungen zu katalysierten Reaktionen organischer Substrate

Die vorliegende Arbeit berichtet in drei Kapiteln über theoretische Untersuchungen zu metallorganischen Systemen. Leitfaden der Arbeit ist die Frage nach einem tieferen Verständnis mechanistischer Zusammenhänge von Reaktionen die nur mit Hilfe von Katalysatoren unter Standardbedingungen ablaufen können.

Im ersten Beispiel, der Kopplung von Methan und Kohlendioxid zu einem Keten, ist das Mitwirken von ‘nackten’ Tantalalkationen Notwendigkeit für den Reaktionsverlauf, da beide Reaktionspartner chemisch inert sind. Da die Tantalalkationen bei dieser Reaktion zu kationischem Tantaldioxid oxidiert werden, kann diese Reaktion nicht als homogene Katalyse bezeichnet werden. Als Reaktionspartner sind die Tantalalkationen aber unentbehrlich, da nur durch die Bildung der Organometallkomplexe die Aktivierungsbarrieren so weit herabgesenkt werden, daß die Reaktion unter Standardbedingungen ablaufen kann.

Im zweiten Beispiel einer homogenen Katalyse, der Polymerisation von Ethen und Propen vermittelt durch den Organometallkomplex Cp_2YH , wurde die Frage ‘*Warum polymerisiert Cp_2YH Ethen, aber nicht Propen?*’ behandelt. Bei dem Studium der Details der Reaktionsmechanismen stellte sich heraus, daß zwar keine kinetischen oder thermodynamischen Hindernisse für die Polymerisation von Ethen zu Polyethylen existieren, die Aktivierungsbarrieren für die Bildung des Propendimers allerdings zu hoch liegen.

Im dritten Beispiel wurde der Mechanismus der Reaktion $\text{Y}^+ + 2 \text{C}_3\text{H}_8 \rightarrow \text{Y}^+ + \text{C}_6\text{H}_6 + 3 \text{H}_2$ aufgeklärt. Diese Reaktion stellt ein sehr gutes Beispiel für die Wirkungsweise von homogenen Katalysen dar. Während des gesamten Ablaufes müssen keine kinetischen oder thermodynamischen Barrieren überwunden werden. Die Yttriumkationen stellen somit einen hervorragenden Katalysator dar. Sie liegen nach Beendigung der Reaktion in ihrer ursprünglichen Form vor. Durch die Bildung der Organometallkomplexe wurden die Aktivierungsbarrieren so weit herabgesetzt, daß die Reaktion zügig unter Standardbedingungen ablaufen kann, was vom Experiment bestätigt wurde.

Meinen Eltern und Michael Kammel

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von März 1997 bis Juni 2000 am Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Berlin unter Betreuung von Herrn Professor Dr. Wolfram Koch und Herrn Professor Dr. Martin Schoen.

An erster Stelle möchte ich mich bei meinem Doktorvater Herrn Professor Dr. Wolfram Koch für seine Unterstützung und Anregungen auf den unterschiedlichen Gebieten der Quantenchemie, für das Vertrauen und die Förderung meiner Arbeiten, die ich durch ihn im In- und Ausland präsentieren und erweitern konnte, und für die stete Bereitschaft zu helfen, selbst wenn er nicht mehr an der Technischen Universität Berlin arbeitet, bedanken. Herrn Professor Dr. Martin Schoen danke ich sehr für seine schnelle Hilfe und für die Begutachtung meiner Promotion. Herrn Professor Dr. Helmut Schwarz möchte ich dafür danken, daß mir ein interessantes Thema zur Verfügung stellte und mich im letzten Jahr finanziell unterstützte.

Ich möchte mich bei allen Arbeitsgruppenmitgliedern und bei Heidi Grauel für das angenehme und hilfreiche Arbeitsklima, die Anregungen und Diskussionen bedanken.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. Max Holthausen, der mich in die angewandte, theoretische Chemie einführte, und der mich stets unterstützte und mir freundschaftlich zur Seite stand.

Der Deutschen Forschungsgesellschaft danke ich für die zweijährige finanzielle Unterstützung, dem Deutschen Akademischen Austauschdienst für das Stipendium für einen dreimonatigen Forschungsaufenthalt in Australien, der Gesellschaft Freunde der Technischen Universität für die Bereitstellung finanzieller Mittel für die Teilnahme an verschiedenen Konferenzen und dem Konrad-Zuse-Zentrum und besonders Thomas Steinke für die Möglichkeit, aufwendige und sehr umfangreiche Rechnungen auf der Cray J90 durchzuführen.

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung	1
1.1.	Das Wesen der Katalysatoren	1
1.1.1.	Heterogene Katalyse	2
1.1.2.	Homogene Katalyse	2
1.2.	Vorstellung der Themen	2
1.2.1.	Ein quantenchemischer Blick auf den Mechanismus der Tantalalkation-vermittelten Kopplung von Kohlendioxid mit Methan	2
1.2.2.	Quantenchemische Untersuchungen der ersten Schritte der Polymeri-sation von Ethen und Propen mit Hilfe eines Yttriumkatalysators	3
1.2.3.	Eine <i>ab-initio</i> -Studie der Reaktion von Propen zu Benzol katalysiert durch ‘nackte’ Yttriumkationen	4
1.3.	Literatur und Anmerkungen	5
2.	Theoretische Grundlagen	7
2.1.	Quantenchemische Zustände	7
2.2.	Schrödinger-Gleichung für Mehrteilchensysteme	7
2.2.1.	Zeitabhängige Theorie	7
2.2.2.	Stationäre Zustände	8
2.3.	Born-Oppenheimer-Näherung	8
2.4.	Theorie der Mehrteilchensysteme	9
2.4.1.	Systeme unabhängiger Teilchen	9
2.4.2.	Systeme identischer Teilchen	10
2.4.3.	Antisymmetrische Zustandsfunktionen	10
2.5.	Der Hartree-Fock-Formalismus	12
2.5.1.	Das SCF-Verfahren	12
2.5.2.	Energiemittelwert der Slaterdeterminante	12
2.5.3.	Ableitung der Hartree-Fock-Gleichung	14
2.5.4.	Systeme mit abgeschlossen Schalen (<i>closed shell</i> Singulett-Zustände)	16
2.5.5.	Beschränkte und unbeschränkte Hartree-Fock-Theorie (<i>restricted</i> Hartree-Fock (RHF)- <i>unrestricted</i> Hartree-Fock (UHF))	17

2.5.6.	Die Korrelationsenergie	18
2.5.7.	Der Roothaan-Hall-Formalismus	18
2.5.8.	Basisfunktionen und Basissätze	20
2.5.9.	Pseudopotentiale	22
2.6.	<i>Post</i> -Hartree-Fock-Verfahren	23
2.6.1.	<i>Coupled Cluster</i> -Theorie	23
2.7.	Dichtefunktionaltheorie	24
2.7.1.	Grundlagen	24
2.7.2.	Das Fermi- und Coulombloch	27
2.7.2.1.	Das Fermiloch	27
2.7.2.2.	Das Coulombloch	27
2.7.3.	Die Hohenberg-Kohn-Theoreme	28
2.7.3.1.	Das erste Hohenberg-Kohn-Theorem	28
2.7.3.2.	Das zweite Hohenberg-Kohn-Theorem	28
2.7.4.	Die Kohn-Sham-Näherung	29
2.7.4.1.	Die Kohn-Sham-Gleichungen	29
2.7.4.2.	Die Spindichte-Approximation	32
2.7.5.	Das lokale Austausch-Korrelationsfunktional	33
2.7.5.1.	Das Austausch-Korrelationsloch	33
2.7.5.2.	Die lokale Dichte und die lokale Spindichte-Approximation	34
2.7.5.3.	Die generelle Gradienten Approximation	36
2.7.6.	Hybridfunktionale	38
2.7.7.	Einschränkungen bei der Nutzung der DFT	40
2.8.	Literatur und Anmerkungen	42
3.	Ein quantenchemischer Blick auf den Mechanismus der Tantal- vermittelten Kopplung von Kohlendioxid mit Methan	48
3.1.	Einleitung	48
3.2.	Rechnerische Details	50
3.3.	Experimenteller Hintergrund	53
3.4.	Resultate und Diskussion	55
3.4.1.	Erste Reaktionssequenz	58
3.4.2.	Zweite Reaktionssequenz	59
3.4.3.	Dritte Reaktionssequenz	64

3.5.	Zusammenfassung	67
3.6.	Literatur und Anmerkungen	68
4.	Quantenchemische Untersuchungen der ersten Schritte der Polymerisation von Ethen und Propen mit Hilfe eines Yttriumkatalysators	71
4.1.	Einleitung	71
4.2.	Rechnerische Details	74
4.3.	Resultate und Diskussion	76
4.3.1.	$\text{Cp}_2\text{YH} + 2 \text{ Ethen}$	76
4.3.1.1.	Erste Reaktionssequenz	76
4.3.1.2.	Zweite Reaktionssequenz	83
4.3.2.	$\text{Cp}_2\text{YH} + 2 \text{ Ethen}$	88
4.3.2.1.	Erste Reaktionssequenz	88
4.3.2.2.	Zweite Reaktionssequenz	95
4.4.	Zusammenfassung	107
4.5.	Literatur und Anmerkungen	110
5.	Eine <i>ab-initio</i>-Studie der Reaktion von Propen zu Benzol katalysiert durch ‘nackte’ Yttriumkationen	114
5.1.	Einleitung	114
5.2.	Experimenteller Hintergrund	115
5.3.	Rechnerische Details	118
5.4.	Resultate und Diskussion	119
5.4.1.	Erste Reaktionssequenz	122
5.4.2.	Zweite Reaktionssequenz	145
5.4.3.	Dritte Reaktionssequenz	171
5.5.	Zusammenfassung	185
5.6.	Literatur und Anmerkungen	187
6.	Zusammenfassung und Ausblick	190
	Publikationsliste	197

1. Einleitung

1.1. Das Wesen von Katalysatoren¹

Unter ‘Katalysatoren’ versteht man Stoffe, welche die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion erhöhen (positive Katalysatoren) oder erniedrigen (negative Katalysatoren). Dabei werden diese Stoffe im Endeffekt nicht verbraucht, so daß sie nach der Reaktion wieder unverändert vorliegen. So setzt sich z. B. ein metastabiles² Gemisch aus Wasserstoff und Sauerstoff in Berührung mit fein verteiltem Palladium oder Platin bereits bei Raumtemperatur rasch zu Wasser um. Existieren mehrere Reaktionswege, so kann ein Katalysator erhöhte Produktivitätsspezifität bewirken, indem er nur eine der konkurrierenden Reaktionsfolgen beschleunigt.

Ein positiver Katalysator beeinflusst eine chemische Reaktion, die über einen aktivierten Komplex³ abläuft, in der Weise, daß er die Bildung eines energieärmeren aktivierten Komplexes ermöglicht. Er setzt die freien Aktivierungsenergien einer Hin- und Rückreaktion um den gleichen Betrag herab und erhöht damit die Geschwindigkeit der Reaktion in beide Richtungen gleichermaßen. Dementsprechend wird die Gleichgewichtseinstellung beschleunigt. Negative Katalysatoren erniedrigen in analoger Weise die jeweiligen Geschwindigkeiten um die gleichen Beträge und hemmen damit die Gleichgewichtseinstellung. Die Differenz der freien Enthalpien ΔG bleibt dabei unverändert, d.h., die chemische Affinität einer Reaktion wird durch den Katalysator nicht verändert.

Sehr häufig werden Übergangsmetalle als aktives Zentrum in molekularen Verbindungen als Katalysatoren eingesetzt. Sie zeichnen sich gegenüber den Hauptgruppenelementen durch mehrere stabile Koordinationszahlen und durch eine feine Abstufung der Bindungsverhältnisse aus, die es ermöglichen, Substrate selektiv, aber nicht zu fest zu binden. Übergangsmetallkomplexe wirken in der Katalyse in folgender Weise:

- Die Koordination der Reaktionspartner an ein Übergangsmetall bringt diese in räumliche Nähe zueinander und fördert so die Reaktion.
- Durch Koordination an ein Übergangsmetall kann ein Reaktionspartner für Folgereaktionen aktiviert werden.
- Die Koordination eines organischen Substrats an ein Übergangsmetall kann zur Erleichterung eines nucleophilen bzw. elektrophilen Angriffs führen.

Katalytische Systeme müssen somit über eine freie Koordinationsstelle verfügen oder eine solche in einem primären Dissoziationsschritt bereitstellen können.

Es existieren zwei Arten der Katalyse, die heterogene und homogene.

1.1.1. Heterogene Katalyse

Die freie Koordinationsstelle liegt bei der heterogenen Katalyse an einer Phasengrenze (fest/flüssig, fest/gasförmig). Der Hauptvorteil ist die leichte Katalysatorrückgewinnung. Als Nachteile sind jedoch die relativ hohen Temperaturen und die Schwierigkeit des Studiums von Reaktionsmechanismen zu nennen.

1.1.2. Homogene Katalyse

Der Katalysator kann durch Ligandvariationen maßgeschneidert und reproduzierbar hergestellt werden. Dadurch läßt sich hohe Spezifität erzielen und die Verfahren können im allgemeinen bei niedriger Temperatur durchgeführt werden. Bei dieser Katalyseart ist die Katalysatorrückgewinnung jedoch häufig mit Schwierigkeiten verbunden. Homogene Katalysen laufen in Elementarschritten ab, die so aneinander gekoppelt werden, daß sie eine Schleife bilden.

1.2. Vorstellung der Themen

Die homogene Katalyse und ihre Probleme werden in dieser Arbeit am Beispiel von drei Reaktionen vorgestellt.

1.2.1. Ein quantenchemischer Blick auf den Mechanismus der Tantalation-vermittelten Kopplung von Kohlendioxid mit Methan

Das erste Beispiel beinhaltet die Reaktion von Methan mit zwei Kohlendioxidmolekülen zu Keten. Unter Standardbedingungen sind weder Methan noch Kohlendioxid bereit, miteinander zu reagieren. Beide sind chemisch inert. Erst beim Einsatz von Katalysatoren lassen sich CH-Aktivierungen des Methans und Reaktionen des Kohlendioxids beobachten.⁴ Die Kopplung von Methan und Kohlendioxid war jedoch bis 1995 nicht gelungen. Wesendrup und Schwarz⁵

fanden dann heraus, daß es sehr auf die Wahl des Katalysators ankommt, um eine CC-Kopplung zu erreichen. Sie benutzten ‘nackte’, d. h. unkoordinierte Tantalkationen, die die Substrate komplexieren und damit die Aktivierungsbarrieren so weit absenkten, daß die Reaktion exotherm verlaufen kann. Leider sind die Tantalkationen am Ende der Reaktionssequenz zu TaO_2^+ oxidiert worden, so daß in diesem Fall nicht von einer Katalyse im engeren Sinne gesprochen werden kann, da der ‘Katalysator’ nach der Reaktion nicht in seiner ursprünglichen Form vorliegt.

Mit Hilfe des Experiments konnten die mechanistischen Schritte des Reaktionsablaufes nicht detailliert aufgeklärt werden, so daß theoretische Untersuchungen, die im Abschnitt 3 vorgestellt werden, zu Hilfe gezogen wurden.⁶

1.2.2. Quantenchemische Untersuchungen der ersten Schritte der Polymerisation von Ethen und Propen mit Hilfe eines Yttriumkatalysators

Die zweite Reaktion beschäftigt sich mit der Polymerisation von Ethen und Propen zu den Produkten Polyethylen und Polypropylen. Die sogenannte Hochdruckpolymerisation von Ethen läuft nur bei relativ hohen Temperaturen (300 °C) und bei sehr hohem Druck (3000 barr) ab.⁷ Ziegler und Natta entwickelten den ersten heterogenen Katalysator, der diese beiden Gase unter Standardbedingungen polymerisiert.⁸ Es wurden viele experimentelle und theoretische Versuche unternommen, um den Mechanismus dieser Reaktion zu verstehen und mit Hilfe dieser Einblicke noch geeignetere katalytische Systeme zu finden.⁹ Marks *et al.*¹⁰ nutzten erstmals 1985 hochreaktive Organolanthanoide als Katalysatoren für die Polymerisation von Olefinen. Dabei wurde unter anderem der Katalysator $[(\text{Cp}'_2\text{MH})_2]$ hergestellt, der insbesondere Ethen sehr schnell zu großen Mengen Polyethylen polymerisiert. Bei dem Monomer Propen zeigte dieser Katalysator jedoch nicht den gewünschten Erfolg. Es wurde nur eine geringe Ausbeute an Dimeren erzeugt. Höhere Oligomere oder gar Polymere konnten nicht nachgewiesen werden. Um eine Erklärung für das unterschiedliche Verhalten eines Katalysators auf zwei ähnlich strukturierte Monomere zu geben, wurden quantenchemische Rechnungen durchgeführt. Die Ergebnisse werden im Abschnitt 4 beschrieben und diskutiert.

1.2.3. Eine *ab-initio*-Studie der Reaktion von Propen zu Benzol katalysiert durch ‘nackte’ Yttriumkationen

Im dritten hier zu behandelnden Beispiel reagieren zwei Propenmoleküle miteinander zu Benzol. Um dies zu erreichen, werden ‘nackte’ Yttriumkationen als Katalysator eingesetzt. Die Katalyse läuft ohne erhebliche Barrieren ab und der Katalysator liegt nach der Reaktion unverändert wieder vor.¹¹ Diese Reaktion stellt damit den klassischen Fall einer homogenen Katalyse dar, die mit einem positiv wirkenden Katalysator eingeleitet wurde. Der mechanistische Ablauf der Kopplung von zwei Propenmolekülen zu Benzol birgt viele Probleme in sich. Es existieren sehr viele unterschiedliche Wege, wie Propen zunächst mit dem Yttriumkation und anschließend mit einem weiteren Propenmolekül reagieren kann. Daher wurden theoretische Untersuchungen zu Rate gezogen, um wenigstens einen in sich schlüssigen Weg zu finden. Die Resultate der Untersuchungen werden im Abschnitt 5 ausführlich erörtert.

1.3. Literatur und Anmerkungen

- ¹ (a) A. F. Hollemann, E. Wiberg *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin, New York (1985)
(b) C. Elschenbroich, A. Salzer *Organometallchemie*, Teubner, Stuttgart (1988)
- ² metastabil: $K = k_{\text{hin}}/k_{\text{rück}}$ mit $k_{\text{hin}} \rightarrow 0$
- ³ Ein aktivierter Komplex entspricht in den folgenden Ausführungen der Übergangsstruktur.
- ⁴ (a) K. K. Irikura, J. L. Beauchamp *J. Am. Chem. Soc.* **111**, 75 (1998).
(b) S. W. Buckner, T. J. MacMahon, G. L. Byrd, B. S. Freiser *Inorg. Chem.* **28**, 3511 (1989).
(c) K. K. Irikura, J. L. Beauchamp *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 2796 (1991).
(d) C. Heinemann, R. Wesendrup, H. Schwarz *Chem. Phys. Lett.* **239**, 75 (1995).
(e) P. L. Watson, G. W. Parshall *Acc. Chem. Res.* **18**, 51 (1985).
(f) K. Otsura, Y. Shimizu, T. Komatsu *Chem. Lett.* 1835 (1987).
(g) T. Ashcroft, A. K. Cheetham, J. S. Foord, M. L. H. Green, C. P. Grey, A. J. Murrell, P. D. F. Vernon *Nature* **344**, 319 (1990).
(h) P. L. Watson in *Selective Hydrocarbon Activation*, Ed.: J. A. Davies, P. L. Watson, A. Greenberg, J. F. Liebman, VCH, New York (1990).
(i) M. J. Capitan, J. Malet, M. A. Centeno, A. Munoz-Paez, I. Carrizosa, J. A. Odriozola *J. Phys. Chem.* **97**, 9223 (1993).
- ⁵ R. Wesendrup, H. Schwarz *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **34**, 2033 (1995).
- ⁶ (a) N. Sändig, W. Koch *Organometallics* **16**, 5244 (1997).
(b) N. Sändig, W. Koch *Organometallics* **17**, 2344 (1998).
- ⁷ D. Braun, H. Cherdron, W. Kern *Techniques of Polymer Syntheses and Characterizations*, J. Wiley and Sons, New York, (1974).
- ⁸ K. Ziegler *Adv. Organomet. Chem.* **6**, 1 (1968); Nobel Prize Lectures Chemistry 1963-1970, Elsevier: Amsterdam (1972).
- ⁹ (a) H. H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mühlhaupt, B. Rieger, R. M. Waymouth *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **34**, 1143 (1995).
(b) A. Andersen, H. G. Cordes, J. Herwig, W. Kaminsky, A. Merck, R. Mottweiler, J. Pein, H. Sinn, H.-J. Vollmer *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **15**, 630 (1976).
(c) J. A. Ewen *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 6355 (1984).

- (d) W. Kaminsky, K. Külper, H. H. Brintzinger, F. R. W. P. Wild *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **24**, 507 (1985).
- (e) J. A. Ewen, R. L. Jones, A. Razavi, J. D. Ferrara *J. Am. Chem. Soc.* **110**, 6255 (1988).
- (f) D. R. Armstrong, P. G. Perkins, J. J. P. Stewart *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1972 (1972).
- (g) P. Cassoux, F. Crasnier, J.-F. Labarre *J. Organomet. Chem.* **165**, 303 (1979).
- (h) R. J. McKinney *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 490 (1980).
- (i) M.-H. Prosenc, C. Janiak, H.-H. Brintzinger *Organometallics* **11**, 4036 (1992).
- (j) H. Kawamura-Kuribayashi, N. Koga, K. Morokuma *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 8687 (1992).
- (k) H. Kawamura-Kuribayashi, N. Koga, K. Morokuma *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 2359 (1992).
- (l) H. Weiss, M. Ehrig, R. Ahlrichs *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 4919 (1994).
- (m) P. E. M. Siegbahn *Chem. Phys. Lett.* **205**, 290 (1993).
- (n) E. P. Bierwagen, J. E. Bercaw, W. A., III Goddard *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 1481 (1994).
- (o) T. Yoshida, N. Koga, K. Morokuma *Organometallics* **14**, 746 (1995).
- (p) L. Fan, D. Harrison, T. K. Woo, T. Ziegler *Organometallics* **14**, 2018 (1995).
- (q) T. K. Woo, L. Fan, T. Ziegler in *40 Years Ziegler-Catalysts*, Freiburg/Breisgau, Germany, (1993).
- (r) F. U. Axe, J. M. Coffin *J. Phys. Chem.* **98**, 2567 (1994).
- ¹⁰ (a) G. Jeske, H. Lauke, H. Mauermann, P. N. Swespston, H. Schumann, T. J. Marks *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 8091 (1985).
- (b) G. Jeske, L. E. Scheck, P. N. Swespston, H. Schumann, T. J. Marks *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 8103 (1985).
- (c) G. Jeske, H. Lauke, H. Mauermann, H. Schumann, T. J. Marks *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 8111 (1985).
- ¹¹ C. Heinemann, D. Schröder, H. Schwarz *Chem. Ber.* **127**, 1807 (1994).

2. Theoretische Grundlagen¹

2.1. Quantenmechanische Zustände

Aufgabe der klassischen Mechanik ist es, durch Lösungen der Bewegungsgleichungen und Vorgabe gewisser Anfangsbedingungen die zukünftige Bewegung $\vec{r} = \vec{r}(t)$ des betrachteten Systems zu berechnen. Daraus lassen sich Aussagen über das System zu einem bestimmten Zeitpunkt ableiten. Alle Aussagen über ein quantenmechanisches System zu einem bestimmten Zeitpunkt sind ableitbar aus der Zustandsfunktion bzw. dem Zustandsvektor ψ des Systems. Die Zustände eines quantenmechanischen Systems bilden eine lineare Mannigfaltigkeit, das heißt, es gilt das Superpositionsprinzip.²

Das Superpositionsprinzip ist Kern des Postulats: Die Zustände eines quantenmechanischen Systems sind Elemente eines komplexen, separablen Hilbertraumes (HR).³

Die Vektoren eines HR sind nicht meßbare Größen und haben daher keine direkte physikalische Bedeutung. Sie können allerdings als Repräsentanten der möglichen Zustände des Systems interpretiert werden. Die Schrödingerdarstellung eines Zustandsvektors wird auch die Schrödingersche Zustandsfunktion oder Wellenfunktion genannt.

2.2. Schrödinger-Gleichung für Mehrteilchensysteme

2.2.1. Zeitabhängige Theorie

Man betrachtet ein System aus N Teilchen. Bei der Beschränkung auf die Ortskoordinaten dieser Teilchen ergibt sich die zeitabhängige Zustandsfunktion eines solchen Systems mit

$$\Psi = \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, t), \quad (1)$$

wobei $\vec{r}_i$ den Ortsvektor des i-ten Teilchen darstellt. Der Zustandsfunktion (1) genügt der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung:

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \mathbf{H} \Psi \quad (2)$$

Zur Behandlung von z. B. Streuproblemen ist das Lösen der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung sehr wichtig. In der vorgelegten Arbeit wurde sie jedoch nicht genutzt, so daß auf eine weitere Diskussion verzichtet wird.

2.2.2. Stationäre Zustände

Mit Hilfe des Separationsansatzes⁴ erhält man die Eigenwertgleichung für den Hamiltonoperator

$$H\Phi_N(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = E_N\Phi_N(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \quad (3)$$

Φ_N wurde in diesem Abschnitt für zeitunabhängige Zustandsfunktionen verwendet, um eine Abgrenzung zu den zeitabhängigen Zustandsfunktionen sichtbar zu machen. Im weiteren Verlauf wird auf die üblichen Symbole Ψ bzw. ψ zurückgegriffen, wenn es sich um die Beschreibung von zeitunabhängigen Zustandsfunktionen handelt.

2.3. Born-Oppenheimer-Näherung⁵

Eine weitere, wichtige Vereinfachung der Schrödinger-Gleichung beruht auf dem großen Massenunterschied zwischen Atomkernen und Elektronen. Das Massenverhältnis zwischen dem Kern und den Elektronen beträgt 10^4 bis 10^5 und mehr. Daraus folgt, daß sich die Elektronen sehr viel schneller bewegen als die Kerne. Sie werden sich der jeweiligen Kernbewegungen sofort anpassen. Näherungsweise läßt sich daher die Kernbewegung von der Elektronenbewegung abtrennen (Born-Oppenheimer-Näherung).

In den folgenden Abschnitten wird der Begriff 'Schrödinger-Gleichung' stets im Sinne der 'elektronischen Schrödinger-Gleichung' verwendet.

2.4. Theorie der Mehrteilchensysteme

2.4.1. Systeme unabhängiger Teilchen

Betrachtet man ein System aus Teilchen, die nicht miteinander wechselwirken, besitzt der Hamiltonoperator folgende Form:

$$\mathbf{H} = \sum_{i=1}^N \mathbf{h}_i \quad (4)$$

Dieser Mehrteilchen-Hamiltonoperator ist die Summe von Einzelteilchen-Hamiltonoperatoren. Die Schrödinger-Gleichung hat damit die spezielle Form

$$\left(\sum_{i=1}^N \mathbf{h}_i \right) \Psi = E \Psi. \quad (5)$$

Sie ist mit dem Separationsansatz

$$\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \psi_1(\vec{r}_1) \psi_2(\vec{r}_2) \dots \psi_N(\vec{r}_N) \quad (6)$$

lösbar. Die Mehrteilchen-Zustandsfunktionen werden also als Produkte von Einteilchen-Zustandsfunktionen angesetzt. Die Einteilchen-Schrödinger-Gleichung hat nach dem Separationsansatz folgende Form:

$$\mathbf{h}_i \psi_i(\vec{r}_i) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}_i) \quad (i=1, \dots, N) \quad (7)$$

Die $\psi_i(\vec{r}_i)$ sind die Energieeigenfunktionen und ε_i die Separationskonstanten, die Energieeigenwerte der Gleichung. Die Lösung der Mehrteilchen-Schrödingergleichung lässt sich also für unabhängige Teilchen durch Separation auf die Lösung von Einteilchen-Schrödinger-Gleichungen zurückführen.

2.4.2. System identischer Teilchen

Betrachtet man nun ein System von Teilchen, die 'ununterscheidbar' sind (gleiche Masse, Ladung und Spin), so ergibt sich folgendes Bild.

Es sei

$$\Psi = \Psi(\vec{r}_1, \sigma_1, \dots, \vec{r}_N, \sigma_N) \quad (8)$$

eine solche Zustandsfunktion, die zusätzlich zu den Ortskoordinaten eine Spinkoordinaten für jedes der N Teilchen enthält. Der Permutationsoperator $\mathbf{P}_{kl}$ wird wie folgt definiert und auf (8) angewendet.

$$\mathbf{P}_{kl}\Psi(1, \dots, k, \dots, l, \dots, N) = \Psi(1, \dots, l, \dots, k, \dots, N) \quad (9)$$

Da die Teilchen identisch sind, verändert sich der Zustand bei der Vertauschung nicht. Die neue Funktion kann lediglich ein Vielfaches der alten Zustandsfunktion sein.

$$\mathbf{P}_{kl}\Psi(1, \dots, k, \dots, l, \dots, N) = \lambda\Psi(1, \dots, l, \dots, k, \dots, N) \quad (10)$$

Da die Funktion Ψ normiert bleiben soll, muß $|\lambda| = 1$ sein. Durch abermaliges Vertauschen von k und l gelangt man zum Ausgangspunkt zurück. Es gilt also $\lambda^2 = 1$, was bedeutet, es können nur die beiden reellen Eigenwerte $\lambda = +1$, -1 auftreten. Es müssen also entweder alle Teilchen im System symmetrisch ($\lambda = +1$, Bosonen) oder antisymmetrisch ($\lambda = -1$, Fermionen) bezüglich der Vertauschung vorliegen. Da die Quantenchemie sich fast ausschließlich mit Systemen aus Elektronen (Fermionen) beschäftigt, wird im folgenden nur mit antisymmetrischen Zustandsfunktionen gearbeitet.

2.4.3. Antisymmetrische Zustandsfunktionen

Die Forderung nach Antisymmetrie ist also eine weitere Randbedingung an die Lösungsfunktionen. Ausgegangen wird von der Zustandsfunktion $\psi_1(1)\psi_2(2)\dots\psi_N(N)$ eines Systems unabhängiger Elektronen, wobei i ($i = 1, \dots, N$) die Ortskoordinaten und die Spinkoordinate des i-ten Elektrons zusammenfaßt. Vorläufig kann noch angenommen werden, daß mehrere Einelektronen-Zustandsfunktionen gleich sein können. Da der Hamiltonoperator

keine Spinanteile enthält, sind die Einelektronenzustände ψ_i ($i = 1, \dots, N$) Spinorbitale, d.h. Produkte aus einer Ortsfunktion ϕ_i (die Lösung der Einelektronen-Schrödinger-Gleichung ist) und einer Spinfunktion η_i (die anzeigt, ob das Elektron α - oder β -Spin⁶ hat):

$$\psi_i(i) = \phi_i(i)\eta_i(i) = \phi_i(i) \begin{cases} \alpha_i(i) \\ \beta_i(i) \end{cases}. \quad (11)$$

Die Gleichung (11) beschreibt also eine Elektronenkonfiguration, bei der sich das erste Elektron im Spinorbital ψ_1 befindet, das zweite in ψ_2 usw. (unterscheidbare Teilchen). Tatsächlich sind die Elektronen allerdings ununterscheidbar. Wendet man daher auf die Gleichung (12) einen Permutationsoperator an und normiert das Ergebnis, so erhält man eine Zustandsfunktion der Form:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \psi_1(2) & \dots & \psi_1(N) \\ \psi_2(1) & \psi_2(2) & \dots & \psi_2(N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_N(1) & \psi_N(2) & \dots & \psi_N(N) \end{vmatrix}. \quad (12)$$

Zustandsfunktionen dieser mathematischen Struktur werden als Slater-Determinanten bezeichnet. Sie beschreiben eine Elektronenkonfiguration, bei der sich ein Elektron im Spinorbital ψ_1 befindet, ein anderes in ψ_2 usw.. Die Elektronen können nicht unterschieden werden.

Aus dieser Darstellung der antisymmetrischen Zustandsfunktion als Determinante ergibt sich eine wichtige Folgerung: Sind zwei Spinorbitale gleich, so sind die Determinanten in zwei Zeilen gleich und sie verschwindet identisch: $\Psi \equiv 0$. Dies ist das Pauli-Prinzip: Zwei Elektronen können nicht in allen Quantenzahlen übereinstimmen (= den gleichen Einelektronenzustand, das gleiche Spinorbital besetzen). Allerdings werden mit Hilfe der Slaterdeterminanten nur die Wechselwirkungen zwischen den Elektronen gleichen Spins, aber nicht die ungleichen Spins berücksichtigt. Um die 'exakten' Zustandsfunktionen zu ermitteln, müssen Slaterdeterminanten linearkombiniert (Konfigurationswechselwirkungen – *configuration interaction* - CI⁷) werden.

2.5. Der Hartree-Fock-Formalismus⁸

2.5.1. Das SCF-Verfahren

Im atomaren Fall kann der Hamiltonoperator

$$\mathbf{H} = \sum_{i=1}^N \left[-\frac{\hbar^2}{2} \Delta_i - \frac{Z}{r_i} \right] + \sum_{i=1}^N \sum_{i=1, j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (13)$$

durch einen Ansatz der Form

$$\mathbf{H} = \sum_{i=1}^N \left[-\frac{\hbar^2}{2} \Delta_i - \frac{Z}{r_i} \right] + \sum_{i=1}^N V_i^{\text{eff}}(r_i) = \sum_{i=1, j>i}^N \mathbf{h}_i^{\text{eff}}(\vec{r}_i) \quad (14)$$

in eine Summe von Eielektronenoperatoren $\mathbf{h}_i^{\text{eff}}(\vec{r}_i)$ überführt werden. Die konkrete Form der effektiven Potentiale ist in Gleichung (14) zunächst unbekannt. Daher werden mit Hilfe eines Variationsverfahren (Hartree-Fock-Verfahren) diejenigen Eielektronenfunktionen (Spinorbitale) bestimmt, für die die daraus gebildete Slaterdeterminante den minimalen Energiemittelwert liefert. Diese Determinante ist dann Näherung für die Grundzustandsfunktion. Das 'Auffinden' der optimalen Eielektronenfunktionen und der effektiven Potentiale in einer selbstkonsistenten Form ist nur mit Hilfe einer iterativen Prozedur möglich.

2.5.2. Energiemittelwert der Slaterdeterminante

Zur Vorbereitung der Minimierung des Energiemittelwertes für eine Slaterdeterminante wird zunächst der Mittelwert berechnet, worunter die Zurückführung auf Energieintegrale über die in der Determinante enthaltenen Eielektronenfunktionen verstanden werden soll. Zur rationellen Darstellung der folgenden Formeln wird der Energiemittelwert als Skalarprodukt geschrieben:

$$E = \langle \Psi, \mathbf{H} \Psi \rangle. \quad (15)$$

Gleichung (15) bedeutet eine Integration über alle $4N$ Orts- und Spinkoordinaten. Für $\mathbf{H}$ und Ψ werden Kurzformen verwendet

$$\mathbf{H} = \sum_{i=1}^N \mathbf{h}_i + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \mathbf{h}_{ij} \quad \text{mit } \mathbf{h}_{ij} = \frac{1}{r_{ij}} \quad (16)$$

$$\Psi = \sqrt{N!} \mathbf{A} \Pi \psi_n(n), \quad (17)$$

wobei $\Pi \psi_n(n)$ das Produkt $\psi_1(1)\psi_2(2)\dots\psi_N(N)$ bezeichnen soll, und $\mathbf{A}$ der Antisymmetrisierungsoperator ist. Wendet man diesen Operator $\mathbf{A}$ an und formt um, so erhält man:

$$E = \sum_{k=1}^N \langle \psi_k(i), \mathbf{h}_i \psi_k(i) \rangle + \sum_{k=1}^N \sum_{l=1}^N [\langle \psi_k(i), \psi_l(j), \mathbf{h}_{ij} \psi_k(i) \psi_l(j) \rangle - \langle \psi_k(i) \psi_l(j), \mathbf{h}_{ij} \psi_l(i) \psi_k(j) \rangle] \quad (18)$$

Schreibt man die Skalarprodukte als Integrale und führt gleichzeitig die Kurzschreibweise ein, so ergibt sich:

$$\begin{aligned} I_k &= \langle \psi_k(i), \mathbf{h}_i \psi_k(i) \rangle \\ &= \int \psi_k^*(i) \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_i - \frac{Ze^2}{r_i} \right] \psi_k(i) dV_i d\sigma_i \end{aligned} \quad (19)$$

$$\begin{aligned} J_{kl} &= \langle \psi_k(i) \psi_l(j), \mathbf{h}_{ij} \psi_k(i) \psi_l(j) \rangle \\ &= \iint \psi_k^*(i) \psi_l^*(j) \frac{e^2}{r_{ij}} \psi_k(i) \psi_l(j) dV_i d\sigma_i dV_j d\sigma_j \end{aligned} \quad (20)$$

$$\begin{aligned} K_{kl} &= \langle \psi_k(i) \psi_l(j), \mathbf{h}_{ij} \psi_l(i) \psi_k(j) \rangle \\ &= \iint \psi_k^*(i) \psi_l^*(j) \frac{e^2}{r_{ij}} \psi_l(i) \psi_k(j) dV_i d\sigma_i dV_j d\sigma_j \end{aligned} \quad (21)$$

Mit diesen Bezeichnungen nimmt die Gleichung (18) die komprimierte Form

$$E = \sum_{k=1}^N I_k + \sum_{k=1}^N \sum_{l=1, l>k}^N [J_{kl} - K_{kl}] \quad (22)$$

an, wofür man auch

$$E = \sum_{k=1}^N I_k + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^N \sum_{l=1}^N [J_{kl} - K_{kl}] \quad (23)$$

schreiben kann, da $J_{kk} = K_{kk}$ ist. Der mit N-Elektronen-Slater-Determinante gebildete Energiemittelwert läßt sich also auf die Eielektronenintegrale I_k und die Zweielektronenintegrale J_{kl} und K_{kl} zurückführen.

Physikalisch bedeutet I_k den Mittelwert der kinetischen Energie und der potentiellen Energie im Kernfeld für ein Elektron im Spinorbital ψ_k . Da $\psi_k(i)^* \psi_k(i)$ die Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines Elektrons im Spinorbital ψ_k beschreibt, kann $e\psi_k^*(i)\psi_k(i)$ im quantenmechanischen Sinne als 'Ladungsdichte' aufgefaßt werden. Damit entspricht Gleichung (20) dem klassischen Coulomb Gesetz und wird deshalb auch als Coulomb-Integral bezeichnet. K_{kl} wird dagegen als Austausch-Integral bezeichnet, da es die Spinorbitale ψ_k und ψ_l mit der durch den Permutationsoperator verursachten Vertauschung der Elektronenzuordnung enthält.

2.5.3. Ableitung der Hartree-Fock-Gleichung

Es soll nun ein Satz von Eielektronenfunktionen bestimmt werden, für den die Energie minimal wird. Für dieses Ermitteln der optimalen Spinorbitale verwendet man eine Variationsprozedur. Die Variation des Energiemittelwertes soll verschwinden, wobei als Nebenbedingung gefordert wird, daß die zu ermittelnden Spinorbitale orthonormiert sein sollen. Das führt auf folgende Variationsaufgabe:⁹

$$\delta[\langle \Psi, \mathbf{H} \Psi \rangle - \sum_{k=1}^N \epsilon_k \langle \psi_k(i), \psi_l(j) \rangle] = 0. \quad (24)$$

Die Variation δ bezieht sich auf die Spinorbitale in dem zu variierenden Klammerausdruck.

Durch das Lösen dieser Variationsaufgabe erhält man die Hartree-Fock-Gleichungen (bezogen auf die Integration über das j-te Elektron):

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_i - \frac{Ze^2}{r_i} + \sum_{l=1}^N \int \frac{e^2 \psi_l^*(j) \psi_l(j)}{r_{ij}} dV_j d\sigma_j \right\} \psi_k(i) - \left\{ \sum_{l=1}^N \int \frac{e^2 \psi_l^*(j) \psi_k(j)}{r_{ij}} dV_j d\sigma_j \right\} \psi_l(i) = \epsilon_k \psi_k(i) \quad (25)$$

Die Lagrangesche-Multiplikatoren ϵ_k sind die zugehörigen Orbitalenergien zu den optimalen Spinorbitalen. Die Gleichungen (25) sind formal ein System gekoppelter Integro-Differential-Gleichungen. Prinzipiell hat man aus jeder Gleichung ein ψ_k zu ermitteln, der Operator enthält aber selbst alle anderen ψ_l . Dieses Gleichungssystem kann formal vereinfacht werden, und man gelangt dadurch tatsächlich zu einer (statt N) Hartree-Fock-Gleichung

$$(\mathbf{h}(i) + \sum_{l=1}^N [\mathbf{J}_l(i) - \mathbf{K}_l(i)]) \psi_k(i) = \epsilon_k \psi_k(i), \quad (26)$$

die man zuweilen mit dem effektiven Eielektronenoperator $\mathbf{f}(i)$, dem Fock-Operator, noch kompakter schreibt:

$$\mathbf{f}(i) \psi_k(i) = \epsilon_k \psi_k(i). \quad (27)$$

Die Lösung der Hartree-Fock-Gleichung liefert nicht nur N, sondern unendlich viele Spinorbitale. Da die Spinorbitale, die die Lösung sein sollen, schon für die Bildung des Fockoperators benötigt werden, kann die Berechnung nur iterativ durch die Nutzung des SCF-Verfahrens erfolgen. Die dabei erhaltenen Funktionen zu den N niedrigsten Orbitalenergien sind die gesuchten (besetzten) Hartree-Fock-Spinorbitale, die restlichen (unbesetzten) werden als virtuelle Orbitale bezeichnet.

2.5.4. Systeme mit abgeschlossenen Schalen (*closed shell* Singulett-Zustände)

Der einfachste Spezialfall eines N-Elektronensystems ist ein System mit ‘abgeschlossen’¹⁰ Schalen. Betrachtet man zunächst die Coulomb- und Austauschintegrale, so werden diese über die acht Elektronenkoordinaten integriert. Da jedes Spinorbital ψ_N das Produkt aus einer Orts- und einer Spinfunktion η_N ist, zerfallen alle Integrale in Produkte:

$$J_{kl} = \langle \phi_k(i) \phi_l(j), \mathbf{h}_{ij} \phi_k(i) \phi_l(j) \rangle \langle \eta_k(i), \eta_k(i) \rangle \langle \eta_l(j), \eta_l(j) \rangle, \quad (28)$$

$$K_{kl} = \langle \phi_k(i) \phi_l(j), \mathbf{h}_{ij} \phi_l(i) \phi_k(j) \rangle \langle \eta_k(i), \eta_l(i) \rangle \langle \eta_l(j), \eta_k(j) \rangle. \quad (29)$$

Das linke Skalarprodukt beinhaltet die Integration über die sechs Ortskoordinaten der beiden Elektronen, die beiden anderen Skalarprodukte bedeuten die Integration über die Spinkoordinate je eines Elektrons (α oder β). In J_{kl} ergeben die beiden Spinintegrationen 1 unabhängig vom Spin der Elektronen. In K_{kl} dagegen ergeben sie beide nur dann 1, wenn die zwei Elektronen den gleichen Spin besitzen. Bei ungleichem Spin erhält man für beide Spinintegrationen 0. Damit tritt die stabilisierende Austauschwechselwirkung nur zwischen Elektronen gleichen Spins auf.

Bei einem System mit abgeschlossenen Schalen sind $(N/2)$ Ortsorbitale doppelt besetzt. Es ergibt sich also folgender Energieausdruck (vgl. mit Gleichung (23)):

$$E = \sum_{k=1}^{N/2} 2I'_k + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{N/2} \sum_{l=1}^{N/2} [2J'_{kl} - K'_{kl}]. \quad (30)$$

Die Striche in Gleichung (30) zeigen, daß die Spinintegrationen bereits ausgeführt wurden und nur noch Ortsintegrationen durchzuführen sind. Man sieht, daß nun nur halb so viele Austausch- wie Coulomb-Integrale auftreten. Bei der Lösung der Hartree-Fock-Gleichungen hat man in jedem Iterationsschritt die $N/2$ Ortsorbitale mit den niedrigsten Orbitalenergien doppelt zu besetzen und zur Berechnung der Coulomb- und Austauschoperatoren zu verwenden.

2.5.5. Beschränkte und unbeschränkte Hartree-Fock-Theorie (*restricted* Hartree-Fock (RHF) – *unrestricted* Hartree-Fock (UHF))

In Systemen mit offenen Schalen sind, abgesehen vom offenschaligem Singulett-Zustand, mehr α als β -Elektronen vorhanden. Die beiden Elektronen jedes zweifach besetzten Orbitals wechselwirken auf unterschiedliche Weise mit den übrigen Elektronen. Damit sind ihre beiden Orbitalenergien nicht mehr gleich, und jedem einzelnen Elektron muß ein eigenes Ortsorbital zu Verfügung gestellt werden. Ignoriert man dies und 'beschränkt' man sich auf jeweils paarweise gleiche Ortsanteile und Orbitalenergien für die doppelt besetzten Orbitale, so wird dies 'beschränkte' Hartree-Fock-Theorie (RHF) genannt. Beachtet man jedoch den Unterschied, so spricht man vom 'unbeschränkten' Hartree-Fock-Verfahren (UHF). Der Unterschied wird im Bild 1 veranschaulicht:

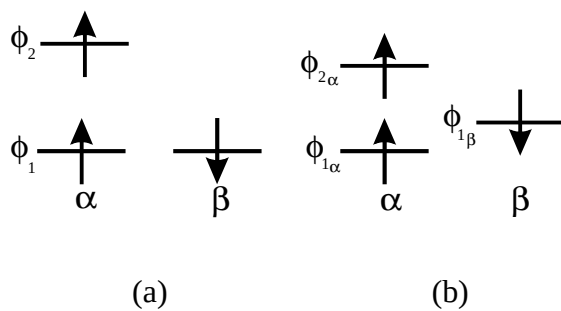


Bild 2.5.5.1: Qualitatives Orbitalenergieschema für die Elektronenkonfiguration $(\phi_1)^2(\phi_2)^1$ im RHF-Fall (a) und UHF-Fall (b)

Für jedes der Elektronen in ϕ_1 gibt es eine Coulomb-Abstoßung mit dem jeweils zweiten Elektron und dem Elektron in ϕ_2 . Für das Elektron in ϕ_1 mit α -Spin besteht aber zusätzlich eine stabilisierende Wechselwirkung mit dem Elektron in ϕ_2 . Die Orbitalenergie $\epsilon_{1\alpha}$ ist daher gegenüber $\epsilon_{1\beta}$ stabilisiert.

Im UHF-Formalismus hat man in jedem Iterationsschritt zwei gekoppelte Hartree-Fock-Gleichungen zu lösen. Die Grundzustandsenergie wird im UHF-Fall tiefer liegen als im RHF-Formalismus. UHF-Zustandsfunktionen sind allerdings keine Eigenfunktionen des Gesamtspins und damit untauglich für anschließende Konfigurationswechselwirkungen.

2.5.6. Die Korrelationsenergie

Im Hartree-Fock-Formalismus wird die beste Eindeterminantennäherung für die exakte Grundzustandsfunktion des N-Eielektronensystems ermittelt. Im Sinne des Variationsprinzips gilt jedoch:

$$E^{\text{HF}} \geq E^{\text{exakt}}.$$

Die Differenz beider Energiewerte bezeichnet man als Korrelationsenergie:

$$E^{\text{exakt}} - E^{\text{HF}} = E^{\text{corr}} \quad (31)$$

E^{corr} ist eine negative Energiegröße, die den Fehler ausdrückt, der durch die Anwendung des Modells unabhängiger Teilchen entsteht. Die Berechnung der exakten Energie ist prinzipiell durch Konfigurationswechselwirkungen möglich, aber praktisch nicht durchführbar, da das Gleichungssystem zur Bestimmung der Entwicklungskoeffizienten aus unendlich vielen Gleichungen besteht. Beschränkt man sich in der Entwicklung auf eine endliche Anzahl von Determinanten, kann man zu einer näherungsweisen Erfassung der Korrelationsenergie kommen. Die Konvergenz ist jedoch sehr langsam, so daß es wichtig ist zu beachten, welche Determinanten mitgenommen werden müssen.

2.5.7. Der Roothaan-Hall-Formalismus¹¹

Die Anwendung des Modells der unabhängigen Teilchen auf molekulare Systeme führt zu effektiven Potentialen, die von allen Kernkoordinaten abhängen. Damit liegt kein Zentralfeld mehr vor. Das hat zur Folge, daß sich aus der Hartree-Fock-Gleichung kein Winkelanteil separieren und lösen läßt. Die Eielektronenzustände können somit nicht als s-, p-, d-Orbitale (usw.) klassifiziert werden. Man muß deshalb für die Eielektronen-Zustandsfunktionen (Molekülorbitale-MOs) bereits vorher gewisse Näherungen bezüglich der analytischen Gestalt machen.

Die universellste und insgesamt erfolgreichste Möglichkeit ist der LCAO-MO-Ansatz (linear combination of atomic orbitals). Die zu bestimmenden MOs werden als Linearkombinationen von gegebenen Atomorbitalen, 'AOs', (Basisfunktionen) angesetzt. In diesem Fall sind die

Linearkombinationskoeffizienten zu bestimmen. Die Variation der Energie bezüglich der Linearkombinationskoeffizienten führt auf ein Säkulargleichungssystem:

$$\sum_{v=1}^M (F_{\mu v} - \varepsilon_n S_{\mu v}) c_{nv} = 0 \quad (\mu, n = 1, \dots, M) \quad (32)$$

$$F_{\mu v} = h_{\mu v} + \sum_{\rho=1}^M \sum_{\sigma=1}^M P_{\rho\sigma} \left[(\mu v, \rho\sigma) - \frac{1}{2} (\mu\sigma, \rho v) \right]. \quad (33)$$

$F_{\mu v}$ sind die Matricelemente der Fock-Matrix. Die Gleichungen (33) werden als Roothaan-Hall-Gleichungen bezeichnet. Sie sind die Hartree-Fock-Gleichungen für den Fall, daß die Einelektronenfunktionen als Linearkombinationen von $\phi_n(i) = \sum_{\mu=1}^M c_{n\mu} \chi_{\mu}(i)$ angesetzt werden.

M bezeichnet die Anzahl der atomaren Ortsorbitale $\chi_{\mu} (\mu=1, \dots, M)$. Die Lösung der Roothaan-Hall-Gleichungen erfolgt iterativ mit Hilfe eines SCF-Verfahrens. Die auftretenden Integrale lassen sich in verschiedene Typen einteilen. Zuerst erhält man die Überlappungsintegrale $\langle \chi_a, \chi_b \rangle$. $h_{\mu v}$ enthält Integrale der kinetischen Energie $\langle \chi_a, \mathbf{T} \chi_b \rangle$ und Kernanziehungsintegrale $\langle \chi_a, (e^2 / r_c) \chi_b \rangle$. Die bisher genannten Integrale sind Einelektronenintegrale. Die Elektronenwechselwirkungsintegrale $\langle \chi_a \chi_b, (e^2 / r_{ij}) \chi_c \chi_d \rangle$ sind Zweielektronenintegrale. Je nach Anzahl der Atome existieren Ein-, Zwei-, Drei-, Vierzentrenintegrale.

Die Anzahl der zu berechnenden Integrale steigt mit der Anzahl M der Basisfunktionen. Die Anzahl der Einelektronenintegrale ist vergleichsweise gering. Sie liegt in der Größenordnung um M^2 . Die Anzahl der Zweielektronenintegrale steigt dagegen mit M^4 und nimmt mit wachsendem M bereits bei ‘mittelgroßen’ Molekülen Werte über 10^6 an. Würde M nun gegen unendlich laufen, so werden exakte Lösungen der Roothaan-Hall-Gleichungen berechnet. Dies ist jedoch bisher auf Grund des aufgeführten Rechenaufwandes praktisch nicht möglich.

2.5.8. Basisfunktionen und Basissätze¹²

Von grundlegender Bedeutung für die praktische Anwendung dieses Verfahrens ist die schnelle Berechnung der Elektronenwechselwirkungsintegrale. Das erfordert die Auswahl einer geeigneten analytischen Gestalt der Basisfunktionen.

Slater-Funktionen (slater type orbital - STOs)

$$\chi^{STO} = N r^{n-1} e^{-\zeta r} S_l^m(\vartheta, \varphi) \quad (34)$$

stimmen in ihrem Kurvenverlauf sehr gut mit den für die wasserstoffähnlichen Atomen exakten Funktionen überein. Die Wellenfunktion hat in Kernnähe, also bei geringem Abstand r eine Spitze (cusp: $\chi(r) \rightarrow \infty$ für $r \rightarrow 0$) und flacht mit größer werdenden r exponentiell gegen Null ab. Die Slater-Exponenten ζ werden üblicherweise durch Rechnungen am freien Atom festgelegt. Eine einzelne Slater-Funktion besitzt keine Nullstellen (auch Knoten genannt). Damit stehen die einzelnen Slaterfunktionen nicht orthogonal zueinander. Dies kann nur durch eine Linearkombination mehrerer Slater-Funktionen erreicht werden.

Gauß-Funktionen (gaussian type orbitals - GTOs)

$$\chi^{GTO} = N x^u y^v z^w e^{-\alpha r^2} \quad (35)$$

Der wesentliche Unterschied zu (34) besteht in der unterschiedlichen Radialabhängigkeit. Slater-Funktionen enthalten den 'richtigen' Exponentialfaktor $e^{-\zeta r}$. Die Gauß-Funktionen fallen dagegen mit wachsendem r wesentlich schneller auf 0 ab. Sie sind in Kernnähe stetig und weisen daher keine Spitze (cusp) auf.

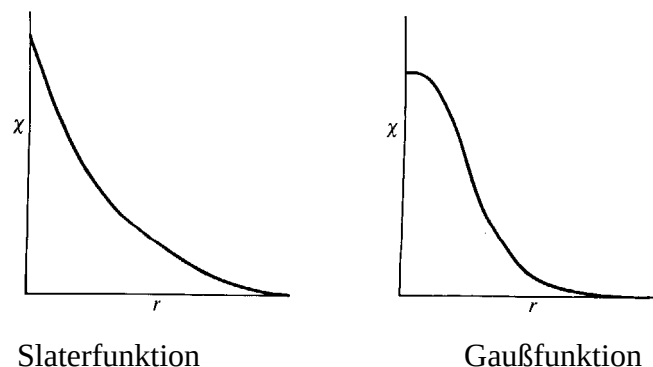


Bild 2.5.8.1: Kurvenverlauf der Slater- und Gaußfunktion in Abhängigkeit des Kernabstands r

Um diese Mängel auszugleichen, werden mehrere Gauß-Funktionen linearkombiniert. Der Vorteil der Gauss-Funktionen liegt in der analytischen Integrierbarkeit. Linearkombinierte Gauss-Funktionen werden auch als kontrahierte Gauss-Funktionen bezeichnet. Die individuellen Funktionen werden primitive Gauß-Funktionen genannt.

Ein minimaler Basissatz enthält eine kontrahierte Gauß-Funktion für jedes im freien Atom besetzte Atomorbital sowie jedes unbesetzte Valenzorbital. Der üblichste minimale Basissatz ist der STO-3G-Basissatz.¹³ STO-3G bedeutet, daß die ein betreffendes Atomorbital beschreibende Slater-Funktion durch eine kontrahierte Gauß-Funktion ersetzt wird, die aus drei primitiven Gauß-Funktionen zusammengesetzt ist. Minimale Basissätze sind allerdings sehr unflexibel.

Erweiterte Basissätze enthalten für einzelne Atomorbitale mehrere Gauß-Funktionen (kontrahierte oder primitive). Sind jeweils zwei Gauß-Funktionen pro AO vorhanden, spricht man von einem Basissatz mit double-zeta-Qualität. Werden jeweils drei, vier, ... Gauß-Funktionen linearkombiniert, so hat der Basissatz triple-, quadruple-, ... zeta-Qualität.

Ein weitverbreiteter Typ von Basissätzen sind valence-split-Basissätze, bei denen die inneren Orbitale zum Beispiel mit minimaler Qualität, die Valenzorbitale jedoch mit double-zeta-Qualität einbezogen werden. Auf diese Weise wird der Rechenaufwand geringer gehalten, wobei gleichzeitig die Flexibilität der 'wichtigeren' Valenzorbitale bewahrt bleibt. Standardvarianten sind 3-21G-¹⁴, 6-31G-¹⁵ ... Basissätze. 3-21G bedeutet zum Beispiel, daß die inneren Orbitale jeweils durch drei primitive Gauß-Funktionen, die zu einer Gauß-Funktion kontrahiert wurden, beschrieben werden. Die Valenzorbitale jedoch werden zwar ebenfalls durch drei primitive Gauß-Funktionen beschrieben, von denen allerdings nur zwei zu einer kontrahierten Gauß-Funktion linearkombiniert werden und die dritte separat bleibt.

Um der Anisotropie der Ladungsverteilung im Molekül Rechnung zu tragen, können Polarisationsfunktionen eingesetzt werden. Das sind zusätzliche Basisfunktionen mit höheren Nebenquantenzahlen. Besonders beim Auftreten von stark polaren Bindungen sind solche Polarisationsfunktionen unbedingt erforderlich. Charakterisiert wird das Vorhandensein von Polarisationsfunktionen an Basissätzen durch einen 'Stern', zum Beispiel: 6-31G*. Werden an den Hauptatomen und den Wasserstoffatomen Polarisationsfunktionen hinzugefügt, erscheint ein zweiter 'Stern', 6-31G**.¹⁶

Bei der Berechnung anionischer Systeme hat man diffuse Funktionen hinzuzufügen, da bei Anionen die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen bei größerem Kernabstand relativ hoch ist. Bei Hauptgruppenelementen wäre das ein Satz aus zum Beispiel einer s-Funktion

und drei p-Funktionen. mit sehr kleinen Exponenten. Die Einbeziehung solcher diffusen Funktionen wird durch ein 'Plus' angezeigt, 6-31+G.¹⁷

2.5.9. Pseudopotentiale

Die oben beschriebenen Allelektronen-Rechnungen sind insbesondere bei Molekülen, die schwere Elemente enthalten, mit einem sehr hohen Rechenaufwand und relativistischen Problemen¹⁸ verbunden. Man unterscheidet in chemischen Systemen die Valenzelektronen von den Rumpfelektronen. Diese Rumpfelektronen befinden sich in der Nähe des Kernes und nehmen nicht an der Bildung einer chemischen Bindung teil. Es ist deswegen nicht notwendig, die Rumpfelektronen explizit zu beschreiben, sondern nur ihre Wechselwirkung untereinander und mit den Valenzelektronen. Die einmal mit atomaren HF-Rechnungen ermittelten Rumpforbitale der Rumpfelektronen, werden in den Basissatz eingebracht und in späteren SCF-Rechnungen konstant gehalten. Man erhält die *frozen core* Basis. Wenn die Rumpfelektronen nicht mehr durch ihre Orbitale, sondern nur noch durch ein von ihnen erzeugtes Feld beschrieben werden, spricht man von Pseudopotentialen (*effective core potentials*, ECPs).

$$V(r) = -\frac{Q}{r} + \sum_{l=0}^{l_{\max}} \sum_K A_{lk} e^{-a_{lk} r^2} \mathbf{P}_l \quad (36)$$

Hier sind A und a an Allelektronen-Rechnungen anzupassende Parameter für jede Nebenquantenzahl (Drehimpulsquantenzahl) l.

Die meist reoptimierten Basissätze der Valenzelektronen eines Atoms werden auf das Pseudopotential aufgesetzt und die Wechselwirkung zwischen *core*- und Valenzbereich durch Projektionsoperatoren $\mathbf{P}_l$ beschrieben. Führt man die Ermittlung der Pseudopotentiale mit relativistischen Rechnungen durch, so bekommt man Pseudopotentiale, die relativistische Effekte zum großen Teil erfassen können, da diese im Kernbereich am größten sind (RECP). Da die relativistischen Effekte auf Bindungslängen und -energien bei Elementen höherer Perioden einen entscheidenden Einfluß ausüben, ist die Verwendung von RECPs unerlässlich, wenn nicht andere quasi- oder vollrelativistische Verfahren angewendet werden.¹⁹ In dieser Arbeit wurden relativistische Pseudopotentiale genutzt, die von Hay und Wadt²⁰ und von Dolg²¹ entwickelt wurden.

2.6. Post-Hartree-Fock-Verfahren²²

2.6.1. Coupled Cluster-Theorie

In dieser Methode wird die exakte Wellenfunktion als $\Psi = e^{\mathbf{T}}\Psi_0$ dargestellt, wobei Ψ_0 die HF-Referenzdeterminante und $e^{\mathbf{T}}$ den Exponential-Operator bezeichnet. Der Exponential-Operator wird über eine Reihenentwicklung der Exponentialfunktion definiert:

$$e^{\mathbf{T}} = 1 + \mathbf{T} + (2!)^{-1} \mathbf{T}^2 + (3!)^{-1} \mathbf{T}^3 + \dots = \sum_k \frac{\mathbf{T}^k}{k!} \quad (37)$$

$$\mathbf{T} = \mathbf{T}_1 + \mathbf{T}_2 + \mathbf{T}_3 + \dots + \mathbf{T}_N \quad (38)$$

Der Operator $\mathbf{T}_p$ erzeugt alle p-fachen Anregungen aus der HF-Referenzdeterminante. Daraus ergibt sich für $\mathbf{T}_1$ und $\mathbf{T}_2$:

$$\mathbf{T}_1\Psi_0 = \sum_{ar} t_a^r \Psi_a^r \quad (39)$$

$$\mathbf{T}_2\Psi_0 = \sum_{a<b, r<s} t_{ab}^{rs} \Psi_{ab}^{rs} \quad (40)$$

In dieser Formulierung entspricht $\Psi = e^{\mathbf{T}}\Psi_0$ einer vollständigen CI-Entwicklung der Wellenfunktion. Es werden nur bestimmte Anregungen, d.h. bestimmte Operatoren $\mathbf{T}_p$ berücksichtigt. In der CCD-Methode werden zum Beispiel nur Doppelanregungen mit aufgenommen.

$$\Psi_{\text{ccd}} = e^{\mathbf{T}_2} \Psi_0 = [1 + \mathbf{T}_2 + (2!)^{-1}\mathbf{T}_2^2 + (2!)^{-1}\mathbf{T}_2^2 + \dots]\Psi_0 \quad (41)$$

Im Gegensatz zur ebenfalls auf Doppelanregungen beschränkten CID-Methode⁷ beinhaltet diese Wellenfunktion nicht nur doppelt, sondern auch vierfach, sechsfach usw. angeregte Determinanten. Durch diese Einbeziehung höherer Anregungen ist eine CCD-Rechnung bei vergleichbarem Rechenaufwand genauer als eine entsprechende CID-Rechnung. In der Praxis werden auch Einfachanregungen (CCSD) und störungstheoretisch erfaßte Dreifachan-

regungen (CCSD(T)) mit berücksichtigt. Rechnungen auf CCSD(T)-Niveau liefern bei Verwendung hinreichend guter Basissätze unter der Bedingung, daß die Hartree-Fock-Referenz eine gute Beschreibung der Grundzustandswellenfunktion darstellt, sehr gute Ergebnisse.

2.7. Dichtefunktionaltheorie²³

2.7.1. Grundlagen

Die Dichtefunktionaltheorie verfolgt gegenüber konventionellen, quantenmechanischen Verfahren ein völlig anderes Konzept. Die Kernidee besteht in der Aussage, daß die Energie eines elektronischen Systems durch seine Elektronendichte bestimmt ist.

Die Interpretation der Gleichung (42):

$$\Psi^*(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) dV_1 \dots dV_N, \quad (42)$$

die der Wahrscheinlichkeit, das System mit dem Zustand $\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$ am Punkt $(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$ im Volumenelement $dV_1 \dots dV_N$ des Konfigurationsraumes zu finden, entspricht, führt zur Elektronendichte $\rho(\vec{r})$. Dabei muß diese Wahrscheinlichkeit auf 1 normiert werden. Die Elektronendichte $\rho(\vec{r})$ ist durch das folgende multiple Integral über alle Spinkoordinaten und alle, bis auf eine der Ortskoordinaten, definiert:

$$\rho(\vec{r}_1) = N \int \dots \int |\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N)|^2 ds_1 dx_1 dx_2 \dots dx_N \quad (43)$$

$\rho(\vec{r})$ bestimmt die Wahrscheinlichkeit, irgendeins der Elektronen im Volumenelement $d(\vec{r}_1)$ mit beliebigem Spin zu finden, während jedes andere der N-1 Elektronen eine beliebige Position innehat. Strikt gesprochen ist $\rho(\vec{r})$ damit eine Wahrscheinlichkeitsdichte, wird aber häufig auch als Elektronendichte bezeichnet.

Im Gegensatz zur Wellenfunktion ist die Elektronendichte eine Observable, die experimentell gemessen werden kann.

Betrachtet man nun die Frage, wie wahrscheinlich es ist, zwei Elektronen mit den Spins σ_1 und σ_2 gleichzeitig in zwei Volumenelementen $d\vec{r}_1$ und $d\vec{r}_2$ zu finden, während alle anderen $N-2$ Elektronen sich an beliebigen Orten mit beliebigen Spins aufhalten, dann kommt man zur Paardichte $\rho_2(\vec{x}_1, \vec{x}_2)$, welche folgendermaßen definiert ist:

$$\rho_2(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = N(N-1) \int \dots \int |\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N)|^2 d\vec{x}_3 \dots d\vec{x}_N. \quad (44)$$

Diese Gleichung (44) ist deshalb besonders wichtig, weil sie alle Informationen über die Elektronenkorrelation beinhaltet. Da die Elektronen zu Massenpunkten ohne Volumen idealisiert wurden, wäre es möglich, daß sich beide Elektronen gleichzeitig im selben Volumenelement befinden, allerdings nur unter der Bedingung, daß sie nicht wechselwirken und keine Fermionen sind. In diesem Fall reduziert sich die Paardichte auf ein einfaches Produkt der individuellen Wahrscheinlichkeiten,

$$\rho_2(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = \frac{N-1}{N} \rho(\vec{x}_1) \rho(\vec{x}_2) \quad (45)$$

Die Wahrscheinlichkeit, daß sich nun ein anderes Elektron gleichzeitig in $\vec{x}_2$ befindet, beträgt nur $(N-1)/N \rho(\vec{x}_2)$.

Elektronen sind allerdings Fermionen und besitzen damit eine antisymmetrische Wellenfunktion. Benutzt man das Konzept der reduzierten Dichtematrizen²³ für zwei Elektronen (γ_2), so gelangt man zu folgender Gleichung:

$$\gamma_2(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \vec{x}_1', \vec{x}_2') = N(N-1) \int \dots \int \Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) \Psi^*(\vec{x}_1', \vec{x}_2', \dots, \vec{x}_N) d\vec{x}_3 \dots d\vec{x}_N. \quad (46)$$

Wenn man die Variablen $\vec{x}_1$ mit $\vec{x}_2$ oder $\vec{x}_1'$ mit $\vec{x}_2'$ austauscht, wird sich das Vorzeichen für γ_2 wegen der Antisymmetrie der Wellenfunktion verändern:

$$\gamma_2(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \vec{x}_1', \vec{x}_2') = -\gamma_2(\vec{x}_2, \vec{x}_1, \vec{x}_2', \vec{x}_1'). \quad (47)$$

Betrachtet man nun die spezielle Situation, daß sich zwei Elektronen im gleichen Volumenelement mit dem gleichen Spin aufhalten ($\vec{x}_1 = \vec{x}_2$), so erhält man die Beziehung:

$$\rho_2(\vec{x}_1, \vec{x}_1) = -\rho_2(\vec{x}_1, \vec{x}_1), \quad (48)$$

was, bis auf die Situation, daß $\rho_2(\vec{x}_1, \vec{x}_1) = 0$ ist, einen Widerspruch darstellt. Die Wahrscheinlichkeit, zwei Elektronen im gleichen Volumenelement mit dem gleichen Spin zu finden, beträgt also Null. Dem Pauli-Prinzip wird somit Rechnung getragen. Dieser Effekt wird auch als Austausch- bzw. Fermi-Korrelation bezeichnet.

Elektronen sind geladene Teilchen, die per Coulomb-Repulsion mit anderen geladenen Teilchen wechselwirken. Diese elektrostatische Repulsion manifestiert sich im Hamiltonoperator durch den Term $1/r_{12}$, dem Abstand zwischen zwei Elektronen, der unabhängig vom Spin bestimmt wird. Dieser Effekt wird auch als Coulomb-Korrelation bezeichnet.

Um den Einfluß der Fermi- und Coulomb-Korrelation auf die Paardichte zu erläutern, wird die Paardichte in zwei Teile separiert. Davon enthält der eine das einfache Produkt der unabhängigen Dichten, während der Rest durch die Fermi- und Coulomb-Effekte bestimmt wird:

$$\rho_2(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = \rho(\vec{x}_1)\rho(\vec{x}_2)[1 + f(\vec{x}_1; \vec{x}_2)] \quad (49)$$

$f(\vec{x}_1; \vec{x}_2)$ wird oft auch als Korrelationsfaktor bezeichnet. $\rho(\vec{x}_1, \vec{x}_2)$ ist dabei allerdings auf die verkehrte Anzahl der Elektronenpaare normiert, die eigentlich $N(N-1)$ betragen müßte und nicht N^2 . Damit enthält dieser Term eine unphysikalische Wechselwirkung der Elektronen mit sich selbst. Um diesen Fehler zu korrigieren, wird die konditionale Wahrscheinlichkeit $\Omega(\vec{x}_2; \vec{x}_1) = \rho_2(\vec{x}_1, \vec{x}_2)/\rho(\vec{x}_1)$ eingeführt, die zusätzlich auch die Austausch- und Coulomb-Korrelationen enthält. Das Integral dieser konditionalen Wahrscheinlichkeit $\Omega(\vec{x}_2; \vec{x}_1)$ über $d(\vec{x}_2)$ beträgt $N-1$. Die Differenz zwischen $\Omega(\vec{x}_2; \vec{x}_1)$ und der unkorrelierten Wahrscheinlichkeit führt zum Austausch-Korrelationsloch $h_{XC}(\vec{x}_1; \vec{x}_2)$,

$$h_{XC}(\vec{x}_1; \vec{x}_2) = \rho_2(\vec{x}_1, \vec{x}_2)/\rho(\vec{x}_1) - \rho(\vec{x}_2) \quad (50)$$

dessen Integration über $\vec{x}_2$ exakt -1 ergibt, was der Ladung eines Elektron entspricht.

2.7.2. Das Fermi- und Coulombloch

Das Austausch-Korrelationsloch kann formal in das Fermiloch $h_X(\vec{x}_1; \vec{x}_2)$ und in das Coulombloch $h_C(\vec{x}_1; \vec{x}_2)$ separiert werden

$$h_{XC}(\vec{x}_1; \vec{x}_2) = h_X^{\sigma_1=\sigma_2}(\vec{x}_1; \vec{x}_2) + h_C(\vec{x}_1; \vec{x}_2). \quad (51)$$

Das Fermiloch beinhaltet dabei die Wechselwirkung zwischen Elektronen gleichen Spins. Es schließt die Möglichkeit aus, daß sich in ein- und demselben Volumenelement zwei Elektronen mit dem gleichen Spin aufhalten. Das Coulombloch dagegen beschreibt sämtliche Wechselwirkungen der Elektronen, die mit dem Fermiloch nicht erfaßt werden. Beide Lochfunktionen erzeugen einen abstoßenden Effekt in der Nähe eines Elektrons und haben am Aufenthaltsort dieses Elektrons ein Maximum.

2.7.2.1. Das Fermiloch

Das Fermiloch, welches die Antisymmetrie der Wellenfunktion beinhaltet, dominiert das Coulombloch. Sein Integral beträgt wie beim totalen Austausch-Korrelationsloch -1 , was der Ladung eines Elektrons entspricht. Es existieren noch mehr Gemeinsamkeiten in der Form des Fermiloches mit dem des Austausch-Korrelationsloches. So ist es überall negativ und es gilt die zu (50) äquivalente Gleichung:

$$h_X(\vec{r}_1; \vec{r}_2) = \rho(\vec{r}_2) f_X(\vec{r}_1; \vec{r}_2). \quad (52)$$

Die Form des Fermiloches hängt also nicht nur vom Fermi-Korrelationsfaktor, sondern auch von der Dichte $\rho(\vec{r}_2)$ ab.

2.7.2.2. Das Coulombloch

Da die Integrale des Austausch-Korrelationsloches und des Fermiloches -1 betragen, muß das Integral des Coulombloches nach Gleichung (51) Null sein. Dieses Ergebnis ist unabhängig

von der Position des Elektrons mit dem Spin $\sigma' \neq \sigma$, womit die Korrektur des Selbstwechselwirkung entfällt. Das Coulombloch ist an der Stelle negativ und am größten, wo die elektrostatischen Wechselwirkungen mit $1/r_{12}$ die Distanz zwischen dem Referenzelektron und dem Originalelektron bestimmen.

2.7.3. Die Hohenberg-Kohn-Theoreme²⁴

2.7.3.1. Das erste Hohenberg-Kohn-Theorem

Hohenberg und Kohn bewiesen 1964 in ihrem ersten Theorem, daß das externe Potential $V_{\text{ext}}(\vec{r})$ ein eindeutiges Funktional der Elektronendichte $\rho(\vec{r})$ ist.²⁵ Sie zeigten, daß die Grundzustandsenergie E_0 als Funktional von $\rho(\vec{r})$ ausgedrückt werden kann.

$$E_0[\rho_0] = \int \rho_0(\vec{r}) V_{\text{Ne}} d\vec{r} + F_{\text{HK}}[\rho_0] \quad (53)$$

mit

$$F_{\text{HK}}[\rho] = T[\rho] + E_{\text{ee}}[\rho] = \langle \Psi | \mathbf{T} + \mathbf{V}_{\text{ee}} | \Psi \rangle. \quad (54)$$

Hierbei wird F_{HK} als Hohenberg-Kohn-Funktional bezeichnet, das die Summe der kinetischen Energie eines Systems nichtwechselwirkender Elektronen und des Elektron-Elektron-Repulsionsoperators beinhaltet. Da F_{HK} nicht bekannt ist, stellt es bezüglich des Funktionals der kinetischen Energie und der Elektron-Elektron-Wechselwirkungen das grundlegende Problem der Dichtefunktional-Rechnungen dar.

2.7.3.2. Das zweite Hohenberg-Kohn-Theorem

Dieses zweite Theorem legt fest, daß das Funktional F_{HK} die niedrigste Energie für ein System ergibt, wenn die eingegebene Dichte die wahre Grundzustandsdichte ist. Dies kann natürlich am einfachsten durch das Variationsprinzip ausgedrückt werden. Diese Handlungsweise gewährleistet die V_{ext} - und N-Darstellbarkeit der Elektronendichte $\rho(\vec{r})$. Die V_{ext} -Darstellbarkeit ist gegeben, wenn die Elektronendichte $\rho(\vec{r})$ mit einer antisymmetrischen

Grundzustandswellenfunktion und einem Hamiltonoperator, der ein externes Potential V_{ext} beinhaltet, assoziiert ist. N-darstellbar ist die Elektronendichte $\rho(\vec{r})$ dann, wenn sie aus einer antisymmetrischen Wellenfunktion entstammt, ohne eine explizite Verbindung mit einem externen Potential zu haben. Die V_{ext} - und N-Darstellbarkeit sind die Voraussetzungen für die Anwendung der Dichtefunktionaltheorie auf elektronische Systeme.

Die Hohenberg-Kohn-Theoreme sind für Systeme mit homogenen und inhomogenen Elektronendichten, also von Atomen bis zu sehr großen Molekülen, gültig. Die theoretischen Voraussetzungen für die Anwendung der sogenannten Dichtefunktionaltheorie sind mit diesen beiden Theoremen von Hohenberg und Kohn gegeben. Allerdings stellt sich die wichtige Frage, wie das Funktional F_{HK} gefunden werden kann.

2.7.4. Die Kohn-Sham-Näherung²⁶

2.7.4.1. Die Kohn-Sham-Gleichungen

Einen entscheidenden Ansatz zur Lösung des Problems machten Kohn und Sham. Sie führten ein nichtwechselwirkendes Referenzsystem gleicher Elektronenzahl ein, in dem keine Coulomb-Wechselwirkungen zwischen den Elektronen existieren sollen, dessen Grundzustandselektronendichte aufgrund seines externen Potentials $V_s(\vec{r}_i)$ aber dennoch identisch mit der des zu untersuchenden wechselwirkenden Systems ist.

Aus der Diskussion über das Hartree-Fock-Schema ist bekannt, daß zur Konstruktion der exakten Wellenfunktion als Slater-Determinante bzw. als Linearkombination verschiedener Slaterdeterminanten vom Modell der unabhängigen (nichtwechselwirkenden) Teilchen ausgegangen wird. Man stellt nun eine entsprechende Referenz-Determinante auf, die der Slaterdeterminante im Hartree-Fock-Ansatz entspricht. Der Hamiltonoperator mit dem effektiven, lokalen Potential nimmt folgende Gestalt an:

$$\mathbf{H} = \sum_{i=1}^N \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_i - \frac{Ze^2}{r_i} \right] + \sum_{i=1}^N V_s(\vec{r}_i) \quad (55)$$

Seine Grundzustandswellenfunktion wird durch eine Slaterdeterminante:

$$\Theta_S = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1) & \varphi_1(2) & \dots & \varphi_1(N) \\ \varphi_2(1) & \varphi_2(2) & \dots & \varphi_2(N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_N(1) & \varphi_N(2) & \dots & \varphi_N(N) \end{vmatrix} \quad (56)$$

repräsentiert, deren Spinorbitale durch die Einelektronen-Kohn-Sham-Operatoren f^{KS} analog zur Gleichung (27) bestimmt werden:

$$f^{\text{KS}} \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i \quad (57)$$

mit

$$f^{\text{KS}} = -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_S(\vec{r}) \quad (58)$$

Diese Einelektronenoperatoren werden, äquivalent zu den Fockorbitalen, als Kohn-Sham-Orbitale bezeichnet. Sie haben allerdings keine physikalische Bedeutung. Die Formen der beiden Orbitaltypen sind sich jedoch so ähnlich, daß die Kohn-Sham-Orbitale analog zu den Hartree-Fock-Orbitalen betrachtet werden können.

Aus dem zweiten Hohenberg-Kohn-Theorem ist bekannt, daß das Funktional F_{HK} die niedrigste Energie für ein System ergibt, wenn die eingegebene Dichte der wahren Grundzustandsdichte entspricht. Man wählt nun das effektive Potential V_S des Referenzsystems so, daß die Dichte aus der Summe über die quadrierten Orbitale (φ_i) exakt der Grundzustandsdichte des reellen System von wechselwirkenden Elektronen entspricht:

$$\rho_S(\vec{r}) = \sum_i^N \sum_s |\varphi_i(\vec{r}, s)|^2 = \rho_0(\vec{r}) \quad (59)$$

Die Ermittlung dieser Kohn-Sham-Orbitale macht es nun möglich, die exakte kinetische Energie des nichtwechselwirkenden Referenzsystems zu bestimmen, wobei die Dichte dieses Referenzsystems der des Systems miteinander wechselwirkender Teilchen entspricht.

$$T_S = -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \varphi_i | \nabla^2 | \varphi_i \rangle \quad (60)$$

Die Energie des wechselwirkenden Systems wird nun in die kinetische Energie T_S des nichtwechselwirkenden Systems, in die Energie der Kern-Elektron-Wechselwirkungen E_{Ne} , in die klassische Elektron-Elektron-Repulsionsenergie J_S und die sogenannte Austausch-Korrelationsenergie E_{XC} separiert. Der letztgenannte Teil, die Austausch-Korrelationsenergie E_{XC} , enthält dabei die quantenmechanischen Anteile der potentiellen Energie, wie der Selbstwechselwirkungskorrektur, des Austausches und der Korrelation, und den Teil der kinetischen Energie, der nicht durch T_S abgedeckt ist.

$$E[\rho(\vec{r})] = T_S[\rho] + J[\rho] + E_{XC}[\rho] + E_{Ne}[\rho] \quad (61)$$

$$\begin{aligned} &= T_S[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1) \rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E_{XC}[\rho] + \int V_{Ne} \rho(\vec{r}) d\vec{r} \\ &= -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \phi_i | \nabla^2 | \phi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N \iint |\phi_i(\vec{x}_1)|^2 \frac{1}{r_{12}} |\phi_j(\vec{x}_2)|^2 d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \\ &\quad + E_{XC}[\rho(\vec{r})] - \sum_i^N \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{1A}} |\phi_i(\vec{x}_1)|^2 d\vec{x}_1 \end{aligned}$$

E_{XC} ist hierbei der Teil der Energie des wechselwirkenden Systems, in dem alle unbekannten Komponenten zusammengefaßt sind.

Genau wie im Hartree-Fock-Schema wird nun das Variationsprinzip angewendet, um die Orbitale so zu optimieren, daß sie der niedrigsten Energie entsprechen. Die resultierenden Gleichungen

$$\begin{aligned} &\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + \left[\int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_2 + V_{XC}(\vec{r}_1) - \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{1A}} \right] \right) \phi_i = \epsilon_i \phi_i \quad (62) \\ &= \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{eff}(\vec{r}_1) \right) \phi_i = \epsilon_i \phi_i. \quad \text{mit } V_{XC} = \frac{\partial E_{XC}}{\partial \rho} \end{aligned}$$

zeigen, daß das effektive Potential V_S , folgenden Aussehens bedarf

$$V_S(\vec{r}) \equiv V_{eff}(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_2 + V_{XC}(\vec{r}_1) - \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{1A}}, \quad (63)$$

um die korrekten Orbitale des nichtwechselwirkenden Referenzsystems zu berechnen. V_S wird durch die Summe des Kern-Elektron-Potentials V_{Ne} , des klassischen Coulombpotentials V_C und des Potentials V_{XC} , das durch die Austausch-Korrelationsenergie E_{XC} generiert wird, dargestellt. Da bis auf V_{XC} alle Potentiale bekannt sind, muß nur dieses durch Näherungen beschrieben werden. Würde es bekannt sein, könnte die exakte Grundzustandsenergie eines Systems berechnet werden.

2.7.4.2. Die Spindichte-Approximation

Kohn-Sham-Orbitale sind Raum- oder Spinorbitale. Als Raumorbitale werden sie entweder doppelt oder nicht besetzt, was dem RHF-Bild entspricht.

$$\rho(\vec{r}) = \rho^\alpha(\vec{r}) + \rho^\beta(\vec{r}); \quad \rho^\beta(\vec{r}) = \rho^\alpha(\vec{r}) = 0,5\rho(\vec{r}) \quad (64)$$

Dabei ist der Anteil der α -Elektronenspindichte genauso groß wie der Anteil der β -Elektronenspindichte. Trifft diese Annahme nicht mehr zu, muß eine generalisierte Dichtefunktionaltheorie eingeführt werden, die *Spindichte-Approximation*. Dieser Ansatz entspricht konzeptionell dem UHF-Bild. Die Teilelektronendichten werden jetzt Spindichten genannt:

$$\rho^\alpha(\vec{r}) = \sum_i n_{i\alpha} |\phi_{i\alpha}(\vec{r})|^2; \quad \rho^\beta(\vec{r}) = \sum_i n_{i\beta} |\phi_{i\beta}(\vec{r})|^2 \quad (65)$$

Die Spindichteorbitale werden analog zu den Hartree-Fock-Orbitalen konstruiert:

$$\phi_{i\sigma}(\vec{r}, s) = \phi(\vec{r}) \cdot \sigma(s) \quad \text{mit } \sigma = \alpha \text{ oder } \beta \quad (66)$$

Hier bezeichnet σ die Spinfunktion.

Die vollständig generalisierte Kohn-Sham-Gleichung sieht folgendermaßen aus:

$$H_{KS}^\gamma \phi_{i\sigma}(r_1) = \left[-\frac{1}{2} \Delta + \sum_A \frac{Z_A}{|R_A - r_1|} + \int \frac{\rho^\gamma(r_2)}{|r_1 - r_2|} + \frac{\partial E_{XC}[\rho^\alpha(r); \rho^\beta(r)]}{\partial \rho^\gamma} \right] \phi_{i\sigma}(r_1) = \epsilon_{i\sigma} \phi_{i\sigma}(r_1) \quad (67)$$

Dabei entspricht γ dem Spin α oder β .

2.7.5. Das lokale Austausch-Korrelationsfunktional

2.7.5.1. Das Austausch-Korrelationsloch

Im Abschnitt 2.7.2. wurden Lochfunktionen eingeführt, welche sämtliche Informationen über die nichtklassischen Anteile der potentiellen Energie sowie über die Elektron-Elektron-Wechselwirkungen beinhalten (E_{ncl}). Kohn und Sham haben allerdings gezeigt, daß in ihrem Formalismus zusätzlich ein Teil der kinetischen Energie T_C im Term für die Austausch-Korrelationsenergie beachtet werden muß.

$$E_{\text{xc}}[\rho] = \{T[\rho] - T_{\text{s}}[\rho]\} + E_{\text{ncl}}[\rho] = T_C[\rho] + E_{\text{ncl}}[\rho] \quad (68)$$

T_C stellt dabei die Differenz der kinetischen Energie T des realen, voll wechselwirkenden Systems und der kinetischen Energie T_{s} , die sich auf das nichtwechselwirkende System bezieht, dar. Um diesen zusätzlichen Betrag der kinetischen Energie zu erfassen, wird ein entsprechendes Loch benötigt. Das Austausch-Korrelationsloch $\bar{h}_{\text{xc}}$ hat die Eigenschaften, ein derartiges System beschreiben zu können.

$$\bar{h}_{\text{xc}}(\bar{x}_1; \bar{x}_2) \equiv \int_0^1 h_{\text{xc}}^{\lambda}(\bar{x}_1; \bar{x}_2) d\lambda \quad (69)$$

λ ist hierbei der Kopplungsparameter, der von Null bis Eins läuft. Er verbindet die beiden Systeme des Kohn-Sham-Modells²⁷ (das Nichtwechselwirkende mit dem Realen) über die Gleichung:

$$\hat{H}_{\lambda} = \hat{T} + V_{\text{ext}}^{\lambda} + \lambda \sum_i^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}}. \quad (70)$$

Beträgt λ nun Null, wird das nichtwechselwirkende System betrachtet und ist $\lambda = 1$, so beschreibt die Gleichung das reale System. Gleichung (70) beschreibt den Übergang von einem zum anderen System, was auch als adiabatische Verbindung bezeichnet wird.

Mit Hilfe des Austausch-Korrelationsloches kann die Energie des realen, wechselwirkenden Systems beschrieben werden als:

$$E_{\lambda=1} = T_s + \int \rho(\vec{r}) V_{\text{eff}} d\vec{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1) \rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{x}_1) \bar{h}_{\text{XC}}(\vec{x}_1; \vec{x}_2)}{r_{12}} d\vec{x}_1 d\vec{x}_2. \quad (71)$$

Wäre nun also das Austausch-Korrelationsloch bekannt, wüßte man auch die Austausch-Korrelationsenergie:

$$E_{\text{XC}} = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1) \bar{h}_{\text{XC}}(\vec{x}_1; \vec{x}_2)}{r_{12}} d\vec{x}_1 d\vec{x}_2. \quad (72)$$

Wie im Abschnitt 2.7.2. weiterhin gezeigt wurde, ist es möglich, das Austausch-Korrelationsloch in das Fermi- und das Coulombloch zu zerlegen. Dabei übernimmt das Fermiloch den weitaus wichtigeren Anteil. Die exakten Lochfunktionen sind allerdings sehr unsymmetrisch, und es ist daher schwierig, eine gute Näherung für die Form der Löcher zu finden, die die sechsdimensionale (abhängig von zwei Elektronen) Gestalt beschreibt.

2.7.5.2. Die lokale Dichte und die lokale Spindichte-Approximationen

Es wurde nach verschiedenen Modellen gesucht, um sich dem exakten Austausch-Korrelations-Funktional anzunähern. Aus der Idee, ein hypothetisches homogenes Elektronengas²⁸ zu nutzen, wurde folgendes Modell entwickelt.

Schreibt man E_{XC} in der einfachen Form:

$$E_{\text{XC}}^{\text{LDA}}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{\text{XC}}(\rho(\vec{r})) d\vec{r}, \quad (73)$$

so erhält man die Austausch-Korrelationsenergie $\epsilon_{\text{XC}}(\rho(\vec{r}))$ pro Partikel des homogenen Elektronengases mit der Dichte $\rho(\vec{r})$. Diese Gleichung (73) definiert die lokale Dichte

Approximation (LDA). Die Austausch-Korrelationsenergie $\epsilon_{xc}(\rho(\vec{r}))$ kann weiter in die Austausch- und Korrelationsanteile separiert werden:

$$\epsilon_{xc}(\rho(\vec{r})) = \epsilon_x(\rho(\vec{r})) + \epsilon_c(\rho(\vec{r})) \quad (74)$$

Dabei entspricht die Austauschenergie ϵ_x dem von Slater in seiner Hartree-Fock-Näherung gefundenen Austausch, der schon in den zwanziger Jahren von Bloch und Dirac als:

$$\epsilon_x = -\frac{3}{4} \sqrt{\frac{3\rho(\vec{r})}{\pi}} \quad (75)$$

abgeleitet wurde. Es gibt allerdings für den etwas weniger wichtigen Ausdruck des Korrelationsteil ϵ_c keinen derartigen exakten Ausdruck wie für ϵ_x . Es wurden später analytische Ausdrücke für ϵ_c präsentiert, die auf verfeinerten Interpolationsschemata basieren:

So schlugen Vosko, Wilk und Nusair (VWN)²⁹ 1980 Lösungen für den Korrelationsbeitrag pro Elektron in einem homogenen Elektronengas vor. Sie konstruierten durch ein modifiziertes Interpolationsverfahren eine Formel, in der E_c als Funktion von r_1 ausgedrückt wird.

$$E_c(r_1) = A \left\{ \ln \frac{x^2}{X(x)} + \frac{2b}{Q} \tan^{-1} \frac{Q}{2x+b} - \frac{bx_0}{X(x)} \left[\ln \frac{(x-x_0)^2}{X(x)} + \frac{2(b-2x_0)}{Q} \tan^{-1} \frac{Q}{2x+b} \right] \right\} \quad (76)$$

x_0, b, c sind Parameter, $X(x) = x^2 + bx$ und $Q = \sqrt{4c - b^2}$.

Erweitert man das LDA-Verfahren für den offenschaligen Fall, welcher bei höheren Multiplizitäten oder bei der Dissoziation von Molekülen auftreten kann, gelangt man zur lokalen Spindichte-Approximation (LSD). Man schreibt jetzt anstatt der Gleichung (76) die Gleichung:

$$E_{xc}^{LSD}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}(\rho_\alpha(\vec{r}), \rho_\beta(\vec{r})) d\vec{r} \quad (77)$$

Näherungen, die vorher zu diesem Problem entwickelt wurden, waren bis dahin von noch ungenauen Rechnungen des freien Elektronengases und von fehlerhaften Interpolationen geprägt. Die Genauigkeit der Rechnungen wurde zwar von Vosko, Wilk und Nusair gesteigert, und es wurde ein neues und genaueres Interpolationsverfahren eingesetzt. Trotzdem kam es zu Überschätzungen der Korrelationsenergie um bis zu 100%. Daher wurde schon in der originalen Veröffentlichung der Ergebnisse darauf hingewiesen, daß es sich um andersartige Fehler handelt. Wahrscheinlich ist, daß die Fehler aus der unterschiedlichen Beschreibung der Korrelation im homogenen Elektronengas im Vergleich zu atomaren und molekularen Strukturen hervorgerufen wurden. Das Problem liegt darin, daß $\rho(\vec{r})$ in Atomen und Molekülen nicht homogen ist. Es waren also nachfolgende Korrekturen notwendig geworden.

2.7.5.3. Die generelle Gradienten-Approximation

In den frühen achtziger Jahren wurde vorgeschlagen, nicht mehr nur von der Dichte $\rho(\vec{r})$ an einem bestimmten Punkt (entspricht nur separierten Atomen) auszugehen. Die Dichte wurde nun mit Informationen über die Entwicklung der Ladungsdichte ergänzt, um die Inhomogenität der wahren Elektronendichte in Molekülen zu erfassen. Die lokale Dichte-Approximation wird als erster Term einer Taylorreihe aufgefaßt, die jetzt durch den zweiten Term erweitert wird.

$$E_{XC}^{GEA}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int \rho \epsilon_{XC}(\rho_\alpha, \rho_\beta) d\vec{r} + \sum_{\sigma, \sigma'} \int C_{XC}^{\sigma, \sigma'}(\rho_\alpha, \rho_\beta) \frac{\nabla \rho_\sigma}{\rho_\sigma^{2/3}} \frac{\nabla \rho_{\sigma'}}{\rho_{\sigma'}^{2/3}} d\vec{r} + \dots \quad (78)$$

σ und σ' stehen für den Spin α oder β . Dieses Funktional wird Gradientenexpansion-Approximation (GEA) genannt. Es betrachtet ein Modellsystem, das nicht mehr homogen ist, dessen Ladungsdichte aber nur sehr langsam variiert. Unglücklicherweise führte die GEA aber nicht zu einer Verbesserung der Genauigkeit. Im Gegenteil, sie verhielt sich sogar schlechter als die einfache LDA.

Das Funktional wurde weiter entwickelt, und man gelangte zur generalisierten Gradienten-Approximation (GGA). Diese Funktionale werden in der gegenwärtigen Dichtefunktionaltheorie benutzt:

$$E_{XC}^{GGA}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int f(\rho_\alpha, \rho_\beta, \nabla \rho_\alpha, \nabla \rho_\beta) d\vec{r}. \quad (79)$$

E_{XC}^{GGA} kann wie die anderen Austausch-Korrelationsfunktionen in den Austausch- und Korrelationsbeitrag zerlegt werden:

$$E_{XC}^{GGA} = E_X^{GGA} + E_C^{GGA} \quad (80)$$

Der Austauschanteil E_{XC}^{GGA} kann auch folgendermaßen geschrieben werden:

$$E_X^{GGA} = E_X^{LSD} - \sum_{\sigma} \int F(s_{\sigma}) \rho_{\sigma}^{4/3}(\vec{r}) d\vec{r}, \quad (81)$$

wobei das Argument der Funktion F der reduzierte Dichtegradient für den Spin σ ist und s_{σ} der lokale Inhomogenizitätsparameter.

$$s_{\sigma}(\vec{r}) = \frac{|\nabla \rho_{\sigma}(\vec{r})|}{\rho_{\sigma}^{4/3}(\vec{r})} \quad (82)$$

Es existieren zwei Hauptklassen zur Realisierung der Funktion. Die erste basiert auf einem GGA-Austauschfunktional, das von Becke³⁰ 1988 entwickelt wurde.

$$F^B = \frac{\beta s_{\sigma}^2}{1 + 6\beta s_{\sigma} \sinh^{-1} s_{\sigma}}. \quad (83)$$

Hierin ist β ein empirischer Parameter, der über den Vergleich mit exakten Edelgas-Austausch-Energien bestimmt wurde ($\beta = 0.0042$).

Zu dieser Funktionalgruppe gehören noch andere Funktionale, wie das von Filatov und Thiel (1997), das PW91 Austauschfunktional von Perdew 1991³¹ und von Perdew und Wang 1998, die CAM-A- und CAM-B-Funktionale von Handy 1993.

Die zweite Klasse der GGA-Austauschfunktionale nutzen für F eine rationale Funktion von Dichtegradienten, wie zum Beispiel Becke 1996 (B96)³⁷, Perdew 1986 (P)³² oder Perdew, Burke und Ernzerhof 1996 (PBE). Perdews Austauschfunktional von 1986 sieht zum Beispiel folgendermaßen aus:

$$F^{P86} = \left(1 + 1.296 \left(\frac{s_\sigma}{(24\pi^2)^{1/3}} \right)^2 + 14 \left(\frac{s_\sigma}{(24\pi^2)^{1/3}} \right)^4 + 0.2 \left(\frac{s_\sigma}{(24\pi^2)^{1/3}} \right)^6 \right)^{1/15}. \quad (84)$$

Ein anderes, inzwischen häufig genutztes Funktional³³ stammt von Lee, Yang und Parr 1988 (LYP)³⁴. Es basiert nicht wie die vorhergenannten Funktionale auf dem Modell des homogenen Elektronengases. Sie schrieben die Colle-Salvetti-Korrelationsenergie-Formel³⁵ (gültig für das Hartree-Fock-Modell) in eine reine Dichtefunktionalformel um. In der Colle-Salvetti-Gleichung wurde E_C als Funktion der Elektronendichte und des HF-Dichtematrix-Gradienten beschrieben. Diese Größen lassen sich als Funktion der kinetischen HF-Energiedichte ausdrücken, die in die dichtefunktionale kinetische Thomas-Fermi-Energiedichte³⁶ transformierbar ist.

Es ist möglich, die bekannten Austauschfunktionale mit den Korrelationsfunktionalen in beliebiger Weise zu kombinieren. Es haben sich aber nur wenige Kombinationen durchgesetzt. So wird zum Beispiel der Austauschteil von Becke und der Korrelationsteil von Perdew 1986 (BP86)³⁷ oder von Lee, Yang, Parr (BLYP)³⁷ zusammen genutzt.

2.7.6. Hybridfunktionale

Wie im Abschnitt 2.4.3 behandelt, kann die Austauschenergie durch Hartree-Fock-Determinanten exakt berechnet werden. Da diese Energie mit Hilfe der Dichtefunktionaltheorie nur genähert ermittelt werden kann, wurde eine Strategie entwickelt, diesen Beitrag aus der Hartree-Fock-Theorie zu nehmen und mit dem Korrelationspart aus den Dichtefunktionalmethoden zu kombinieren.

$$E_{XC} = E_X^{\text{exact}} + E_C^{\text{KS}} \quad (85)$$

Dieses Zusammenspiel des Hartree-Fock-Schemas und der DFT brachte zwar verglichen mit den Hartree-Fock-Daten eine Verbesserung der Energiewerte. Es erreichte aber noch lange

nicht die Werte des GGA-Typs, wo sowohl der Austausch also auch die Korrelation genähert wurden.

1993 entwickelte Becke³⁸ daher eine neue Herangehensweise. Gleichung (72) zeigte, daß die Kohn-Sham-Austausch-Korrelationsenergie aus dem Austausch-Korrelationsloch hergeleitet werden kann. Diese Gleichung ist äquivalent zur Gleichung:

$$E_{XC} = \int_0^1 E_{ncl}^{\lambda} d\lambda, \quad (86)$$

wo über die λ -abhängige Austausch-Korrelationspotentialenergie integriert wird, welche nichts anderes als die nicht-klassischen Anteile der Elektron-Elektron-Wechselwirkung für verschiedene Werte von λ beinhaltet.

In dieser Gleichung sind nur bei $\lambda = 0$ Lösungen für das Integral exakt auffindbar. Für $\lambda = 1$ stehen gute Näherungen zur Verfügung.

Die einfachste Methode, diese Gleichung zu lösen, beruht auf der Annahme, daß E_{ncl}^{λ} eine lineare Funktion von λ ist. Das führt zu

$$E_{XC}^{HH} = \frac{1}{2} E_{XC}^{\lambda=0} + \frac{1}{2} E_{XC}^{\lambda=1} \quad (87)$$

Benutzt man das LDA-Austausch-Korrelationsfunktional für $E_{ncl}^{\lambda=1}$, wird Gleichung (87) auch *half-and-half-Kombination*³⁹ des exakten Austauschs- und des Austausch-Korrelations-Dichtefunktionals genannt. Diese Methode brachte dann auch eine Verbesserung, so daß der Fehler z.B. in den Atomisierungsenergien⁴⁰ ausgewählter Spezies auf Werte sank, die mit dem GGA-Typ vergleichbar sind. Es müssen dazu allerdings nur basissatzfreie, voll numerische Resultate erzielt werden.

Becke optimierte die semiempirischen Koeffizienten, die ausdrücken, wie hoch die Gewichtung der unterschiedlichen Komponenten a, b, c angesetzt werden sollte, was zu folgender Gleichung führte:

$$E_{XC}^{B3} = E_{XC}^{LSD} + a(E_{XC}^{\lambda=0} - E_X^{LSD}) + bE_X^B + cE_C^{PW91} \quad (88)$$

Die drei, in dieser Gleichung auftretenden Parameter a , b und c geben dabei den Betrag des exakten Austausches (a) und die Anteile der Austausch- (b) und Korrelationsgradientenkorrektur (c) der lokalen Dichte-Approximation an. Hier wurde das Austauschfunktional von Becke (1988)³⁰ und das Korrelationsfunktional von Perdew und Wang (1991)³¹ eingesetzt. Die Parameter a , b und c wurden mit Hilfe verschiedener Atomisierungs- und Ionisierungsenergien zu $a = 0.20$, $b = 0.72$ und $c = 0.81$ optimiert. Die Größe der Fehler in den Atomisierungsenergien wurde für den G1-Satz⁴¹ auf niedrige Werte (2-3 kcal/mol) gesenkt. Unter Verwendung verschiedener Dichtefunktional- und *post*-Hartree-Fock-Methoden wurden die Bildungsenthalpien von Kohlenwasserstoffen, substituierten Kohlenwasserstoffen, anorganischen Hydriden und Radikalen des erweiterten G3-Satzes⁴¹ miteinander verglichen. Dabei ergaben sich Abweichungen von den experimentellen Werten, die insbesondere bei den reinen Dichtefunktionalen zum Teil gravierend ausfielen. So beträgt z.B. der gemittelte Fehler für SVWN 30-190 kcal mol⁻¹, für BLYP 3-14 kcal mol⁻¹, für B3LYP 1-7 kcal mol⁻¹. Im Gegensatz dazu liegen die Abweichungen für die *post*-Hartree-Fock-Verfahren wesentlich niedriger (0.5-3 kcal mol⁻¹ für MP2 und MP3).⁴²

Funktionale dieser Art werden auch als DFT/HF-Hybridfunktionale bezeichnet, da sie ein Hybrid aus reinen Dichtefunktionalen für den Austausch und exakten Hartree-Fock-Austausch darstellen. Das meist genutzte Hybridfunktional ist B3LYP⁴³, welches 1994 von Stevens *et al.* vorgestellt wurde. Es ähnelt in seiner Form sehr der ursprünglichen Gleichung (88) von Becke, enthält jedoch anstatt des PW91-Korrelationsfunktionals nun das LYP-Funktional. Die Werte der drei Parametern wurden direkt von Becke übernommen.

Insbesondere B3LYP erwies sich als ein sehr gutes Funktional, daß sich auch auf schwierigen Gebieten wie beispielsweise der Beschreibung offenschaliger Strukturen in der Übergangsmetallchemie, behauptete. Es wurde daher in der vorliegenden Arbeit überwiegend eingesetzt.

2.7.7. Einschränkungen bei der Nutzung der DFT

Gradientenkorrigierte DFT-Methoden und die HF/DFT-Hybridmethoden wie BLYP und B3LYP stellen eine sehr gute Alternative zu *post*-HF-Verfahren wie MP2 zur Untersuchung komplizierter elektronischer Strukturen in der Chemie dar.⁴⁴ Schon auf LSDA-Niveau werden geometrische Parameter gut beschrieben. Problematischer sind allerdings die Beschreibungen der Bindungsdissoziationsenergien und der Übergangsstrukturen für chemische Reaktionen.

Lokale Funktionale zeigen zum Teil erhebliche Überschätzungen der Bindungsenergien, so daß die Verwendung nichtlokaler Korrekturen unumgänglich scheint.⁴⁵ Die nichtlokalen LSDA-Modelle weisen jedoch große Schwächen bei der Berechnung relativer Energien großer Moleküle auf.⁴⁶ Dagegen erwiesen sich die DFT/HF-Hybridmethoden gegenüber korrelierten *ab-initio* Rechnungen als ebenbürtig. Diese erstaunliche Leistungsfähigkeit wurde in mehreren Studien zu organischen Reaktionen belegt.³³

Besonders auf dem Gebiet der übergangsmetallorganischen Chemie kam es zu einer dramatischen Überschätzung der Bindungsenergien bei der Nutzung lokaler Dichtefunktionale. Die Einführung nichtlokaler Korrekturen konnten dies nur leicht mildern. Koordinativ gesättigte organische und anorganische Verbindungen konnten mit den nichtlokalen LSDA-Verfahren noch recht gut beschrieben werden, koordinativ ungesättigte, offenschalige Verbindungen brachten hingegen neue schwerwiegende Probleme auf. Es erschienen in den letzten Jahren sorgfältige Analysen der Fehler der reinen Dichtefunktionalberechnungen, aus denen hervorgeht, daß die durch Einführung von Gradientenkorrekturen erzielten Verbesserungen der Ergebnisse zu einem nicht unwesentlichen Teil auf Fehlerkompensationseffekten beruht.⁴⁷

Während auf dem Gebiet der konventionellen, wellenfunktionsbasierten quantenchemischen Methoden bekannt ist, wie Ergebnisse prinzipiell zu verbessern sind, gibt es formal keine Möglichkeit, eine gewählte Näherung für E_{XC} systematisch zu verbessern, da die genaue Form des Funktional nicht bekannt ist. Es wurden jedoch mehrere Randbedingungen abgeleitet, denen das exakte E_{XC} genügen muß.⁴⁸ Bei den heute eingesetzten Funktionalen ergibt sich ihre Güte nur aus dem Vergleich von berechneten Daten mit Experimenten oder verlässlichen *post*-HF-Rechnungen. Insgesamt zeigen die bisherigen Untersuchungen aber, daß die Dichtefunktionaltheorie aus rein pragmatischer Sicht neue Perspektiven für die Entwicklung von chemisch relevanten Modellen eröffnet. Unter der Voraussetzung, daß die Anwendbarkeit eines gewählten Funktional für einen gegebenen chemischen Problemkreis bewertbar ist, erscheinen DFT-basierte Untersuchungen auf Grund der hohen rechentechnischen Effizienz der Methoden als einzig gangbarer Weg, um die Chemie der Übergangsmetallchemie auch an ausgedehnteren Systemen quantenchemisch zu studieren.

2.8. Literatur und Anmerkungen

- ¹
- (a) W. Koch *Moderne theoretische Methoden und ihre Anwendung*, Skript zur Vorlesung an der TU-Berlin (1994).
 - (b) M. C. Holthausen *Theoretische Untersuchungen zu Mechanismen der Aktivierung von CH- und CC-Bindungen durch Übergangsmetallkationen*, Dissertation, TU-Berlin (1996).
 - (c) A. Szabo, N. S. Ostlund *Modern Quantum Chemistry*, McGraw-Hill: New York (1989).
 - (d) H. Primas, U. Müller-Herold *Elementare Quantenchemie*, Teubner: Stuttgart (1984).
 - (e) W. Kutzelnigg *Einführung in die theoretische Chemie*, Bd. I & II, VCH: Weinheim (1975).
 - (f) J. Reinhold *Quantentheorie der Moleküle*, Teubner: Stuttgart (1994).
 - (g) I. N. Levine *Quantum Chemistry*, Prentice-Hall International: London (1991).
- ² Sind $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n$ Zustände des betrachteten Systems, so ist auch jede Linearkombination (Superposition) $c_1\psi_1 + c_2\psi_2 + \dots + c_n\psi_n$ mit beliebigen komplexen Koeffizienten $c_1, c_2, \dots, c_n$ Zustand des Systems.
- ³ Ein Hilbertraum ist ein linearer Raum (endlich oder unendlich dimensional definiert), in dem ein Skalarprodukt definiert ist und der bezüglich der Norm, die durch das Skalarprodukt gegeben ist, vollständig ist.
- Ein Raum ist dann vollständig bezüglich der Norm, wenn jede konvergente Folge einen Grenzwert besitzt, der zu diesem Raum gehört.
- Ein komplexer Hilbertraum ist über dem Körper der komplexen Zahlen definiert.
- Ein separabler Hilbertraum besitzt eine abzählbare Basis.
- H. Heuser *Funktionalanalysis*, Teubner: Stuttgart (1992).
- ⁴
$$\psi(q,t) = \phi(q)\theta(t) \quad (4.1)$$
- Durch Einsetzen von (6.1) in die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung ergibt sich
- $$-\frac{\hbar}{i}\phi(q)\frac{\partial}{\partial t}\theta(t) = \theta(t)\mathbf{H}\phi(q), \quad (4.2)$$
- da $\mathbf{H}$ nicht auf $q(t)$ wirken. Die Division von (6.2) durch (6.1) ergibt
- $$-\frac{(\hbar/i)(\partial/\partial t)\theta(t)}{\theta(t)} = \frac{\mathbf{H}\phi(q)}{\phi(q)}, \quad (4.3)$$

wodurch die Differentialgleichung separiert wurde. Die linke Seite enthält nur die Zeit t , die rechte Seite nur die Ortskoordinaten q . Beide Seiten entsprechen also einer gemeinsamen Konstanten c . Somit folgt aus der rechten Seite:

$$\mathbf{H}\phi(q) = c\phi(q). \quad c = E.$$

5 M. Born, R. J. Oppenheimer *Ann. Phys.* **84**, 457 (1927).

6 Es existieren zwei verschiedene Spinfunktionen, α und β bzw. *up* und *down*, die Eigenfunktionen des m_s -Operator mit den Eigenwerten $\pm 1/2$ sind.

7 P. E. M. Siegbahn *The Configuration Interaction Method*, in B. O. Roos (Ed.) *Lecture Notes in Quantum Chemistry*, Springer Verlag: Berlin, Heidelberg, New York (1992).

8 a) D. R. Hartree *Prog. Cambridge Phil. Soc.* **24**, 89 (1928).

(b) V. Fock *Z. Phys.* **61**, 126 (1931).

9 Bei der Variationsaufgabe mit der angegebenen Nebenbedingung müßte eigentlich

$$\sum_{k=1}^N \sum_{l=1}^N \varepsilon_{kl} \langle \psi_k(i), \psi_l(i) \rangle \text{ stehen. Man kann aber durch geeignete Transformationen}$$

der Orbitale erreichen (was hier nicht bewiesen werden soll), daß nur die Diagonalterme betrachtet zu werden brauchen. Die ε_{kl} bzw. $\varepsilon_{kk} = \varepsilon_k$ heißen Langrangesche Multiplikatoren.

10 Der Begriff einer 'Schale' geht auf das Bohr Atommodell zurück, indem sich die Elektronen in der Atomhülle auf 7 räumliche Schalen verteilen, die von innen nach außen als 1., 2. 3. Schale usw. (Schale der Hauptquantenzahl $n = 1, 2, 3$ usw.) oder mit den Buchstaben K bis Q bezeichnet werden. Dieses anschauliche Modell wird bis heute genutzt, so lange man sich bewußt bleibt, daß die verschiedenen Elektronenschalen Symbole für verschiedene Energiezustände der Elektronen darstellen. Jede Schale vermag dabei maximal $2 \times n^2$ Elektronen aufzunehmen. Ist dieses Maximum erfüllt, so spricht man von 'abgeschlossenen' Schalen.

A. F. Hollemann, E. Wiberg *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter: Berlin, New York (1985)

11 a) C. C. J. Roothan *Rev. Mod. Phys.* **23**, 69 (1951).

(b) C. G. Hall *Proc. Roy. Soc.* **A205**, 541 (1951).

12 D. Feller, R. Davidson *Basis Sets for Ab Initio Molecular Orbital Calculations and Intermolecular Interactions* in K. B. Lipkowitz, D. B. Boyd (Ed.) *Reviews in Computational Chemistry*, Bd. 1, VCH: New York (1990); R. Davidson, D. Feller *Chem. Rev.* **86**, 681 (1986).

- 13 a) W. J. Hehre, R. F. Stewart, J. A. Pople *J. Chem. Phys.* **51**, 2657 (1969).
(b) J. B. Collins, P. v. R. Schleyer, J. S. Binkley, J. A. Pople *J. Chem. Phys.* **64**, 5142 (1976).
- 14 a) J. S. Binkley, J. A. Pople, W. J. Hehre *J. Amer. Chem. Soc.* **102**, 939 (1980)
(b) M. S. Gordon, J. S. Binkley, J. A. Pople, W. J. Pietro, W. J. Hehre *J. Amer. Chem. Soc.* **104**, 2797 (1982).
(c) W. J. Pietro, M. M. Fracal, W. J. Hehre, D. J. Defrees, J. A. Pople, J. S. Binkley *J. Amer. Chem. Soc.* **104**, 5039 (1982).
(d) K. D. Dobbs, W. J. Hehre *J. Comp. Chem.* **7**, 359 (1986).
(c) K. D. Dobbs, W. J. Hehre *J. Comp. Chem.* **8**, 861 (1987).
(e) K. D. Dobbs, W. J. Hehre *J. Comp. Chem.* **8**, 880 (1987).
- 15 (a) R. Ditchfield, W. J. Hehre, J. A. Pople *J. Chem. Phys.* **54** 724 (1971).
(b) W. J. Hehre, R. Ditchfield, J. A. Pople *J. Chem. Phys.* **56**, 2257 (1972).
(c) P. C. Hariharan, J. A. Pople *Mol. Phys.* **27**, 209 (1974).
(d) M. S. Gordon *Chem. Phys. Lett.* **76**, 163 (1980).
(e) P. C. Hariharan, J. A. Pople *Theor. Chim. Acta.* **28**, 213 (1973).
(f) R. C. Binning Jr., L. A. Curtiss *J. Comp. Chem.* **11**, 1206 (1990).
- 16 M. J. Frisch, J. A. Pople, J. S. Binkley *J. Chem. Phys.* **80**, 3265 (1984).
- 17 V. Clark, J. Chandrasekhar, G. W. Spitznagel, P. v. R. Schleyer *J. Comp. Chem.* **4** 294 (1983).

18 Solange bei einem geladenen Massepunkt die Geschwindigkeit v der Bedingung $v \ll c$ genügt (c – Lichtgeschwindigkeit), ist die Wirkung des von der Bewegung des einen Massenpunktes herrührenden Magnetfeldes auf die anderen etwa um den Faktor $(v/c)^2$ kleiner als ihre elektrostatische Wechselwirkung. Sie liegt also in der gleichen Größenordnung wie die Effekte, die mit relativistischen Geschwindigkeitsabhängigkeit der Masse zusammenhängen.

Insbesondere bei schweren Elementen mit großen Kernladungszahlen treten die relativistischen Effekte auf. Die Elektronen der inneren Schalen, im besonderen der 1s-Schale, erreichen Geschwindigkeiten, die der Bedingung $v \ll c$ nicht mehr gehorchen. Gegeben durch dieses Phänomen treten Kontraktionen der inneren Orbitale auf. Dadurch wird die Kernladung für weiter außen liegende Elektronen abgeschirmt. Generell beobachtet man für die s-Orbitale eine Kontraktion und für die d-Orbitale eine diffusere Form.

W. Döring *Atomphysik und Quantenmechanik*, Walter de Gruyter: Berlin, New York (1976).

19 R. H. Hertwig, J. Hrusak, W. Koch, H. Schwarz *J. Phys. Chem.* **100**, 12253 (1996).

20 P. J. Hay, W. R. Wadt *J. Chem. Phys.* **82**, 299 (1985).

21 M. Dolg, U. Wedig, H. Stoll, H. Preuss *J. Chem. Phys.* **86**, 866 (1987).

22 R. J. Bartlett, J. F. Stanton *Applications of Post-Hartree-Fock Methods: A Tutorial*, in K. B. Lipkowitz, D. B. Boyd (Ed.) *Reviews in Computational Chemistry*, Bd. 5, VCH: New York (1994).

23 (a) W. Koch, M. C. Holthausen *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, Wiley-VCH: Weinheim (2000).

(b) R. G. Parr, W. Yang *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford Univ. Press: Oxford (1989).

(c) O. Gunnarson, R. G. Jones *Rev. Mod. Phys.* **61**, 689 (1989).

24 P. Hohenberg, W. Kohn *Phys. Rev. B* **136**, 864 (1964).

25 Es sind zwei externe Potentiale V_{ext} und V'_{ext} gegeben, die sich in mehr als einer Konstanten unterscheiden. Beide Potentiale assoziieren mit der gleichen Elektronendichte, die mit den nicht entarteten Grundzuständen von N Teilchen im Einklang steht. Sie sind jeweils Teil der Hamiltonoperatoren $\mathbf{H} = \mathbf{T} + \mathbf{V}_{\text{ee}} + \mathbf{V}_{\text{ext}}$ und $\mathbf{H}' = \mathbf{T} + \mathbf{V}_{\text{ee}} + \mathbf{V}'_{\text{ext}}$, die zu zwei unterschiedlichen Wellenfunktionen Ψ und Ψ' und deren entsprechenden, unterschiedlichen Grundzustandsenergien E_0 und E'_0 gehören. Beide Wellenfunktionen assoziieren mit der gleichen Elektronendichte. Nach dem Variationsprinzip ergibt sich damit:

$$E_0 < \langle \Psi' | \mathbf{H} | \Psi' \rangle = \langle \Psi' | \mathbf{H}' | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | \mathbf{H} - \mathbf{H}' | \Psi' \rangle \quad (25.1)$$

bzw., da sich der Hamiltonoperator nur in externen Potential unterscheidet:

$$E_0 < E'_0 + \langle \Psi' | \mathbf{T} + \mathbf{V}_{\text{ee}} + \mathbf{V}_{\text{ext}} - \mathbf{T} - \mathbf{V}_{\text{ee}} - \mathbf{V}'_{\text{ext}} | \Psi' \rangle. \quad (25.2)$$

Das führt zu

$$E_0 < E'_0 + \int \rho(\vec{r}) \{V_{\text{ext}} - V'_{\text{ext}}\} d\vec{r}. \quad (25.3)$$

Vertauscht man nun den ersten mit dem zweiten Teil und wiederholt die einzelnen Schritte (25.1) bis (25.3), so gelangt man zur Gleichung (25.4)

$$E'_0 < E_0 - \int \rho(\vec{r}) \{V_{\text{ext}} - V'_{\text{ext}}\} d\vec{r}. \quad (25.4)$$

Beim Addieren der beiden letzten Gleichungen erhält man folgende Aussage:

$$E_0 + E'_0 < E'_0 + E_0 \text{ bzw. } 0 < 0. \quad (25.5)$$

Es existieren also keine zwei unterschiedlichen externen Potentiale, die zur gleichen Grundzustandsdichte führen. Anders gesagt, die Grundzustandsdichte ist eindeutig durch das externe Potential spezifiziert.

²⁶ W. Kohn, L. J. Sham *Phys. Rev. A* **140**, 1133 (1965).

²⁷ A. D. Becke in *Modern Electronic Structure Theory*, D. R. Yarkony (Ed.), World Scientific Publishing (1995)

²⁸ Eigenschaften des homogenen Elektronengases:

Das gesamte Elektronengas ist nach außen elektrisch neutral. Es wird also ein positiver Ladungshintergrund zu den Elektronen vorgegeben. Die Anzahl der Elektronen sowie das Gasvolumen sind unendlich groß. Die Dichte ist jedoch endlich mit $N/V = \rho$ und besitzt überall den gleichen Wert. Es ist jedoch nur für ideale Metalle, wo sich die positiven Kerne über den gesamten Kristall gleichmäßig verteilen und damit einen positiven Hintergrund für die Elektronen liefern, gültig.

²⁹ S. J. Vosko, L. Wilk, M. Nusair *Can. J. Phys.* **58**, 1200 (1980).

³⁰ A. D. Becke *Phys. Rev. A* **38**, 3098 (1988).

³¹ (a) K. Burke, J. P. Perdew, Y. Wang in *Electronic Density Functional Theory: Recent Progress and New Directions*, J. F. Dobson, G. Vignale, P. M. P. Das (Eds.), Plenum Publishing Corporation: New York (1998).

(b) J. P. Perdew in *Electronic Structure of Solids '91*, P. Ziesche, H. Eschrig (Eds.), Akademie Verlag Berlin (1991), 11.

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

(d) J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, C. Fiolhais *Phys. Rev. B* **48** (1993).

(e) J. P. Perdew, K. Burke, Y. Wang *Phys. Rev. B* **54**, 16533 (1996).

³² J. P. Perdew *Phys. Rev. B* **33**, 8822 (1986).

³³ (a) M.C. Holthausen, C. Heinemann, H. H. Cornehl, W. Koch, H. Schwarz *J. Chem. Phys.* **102**, 4931 (1994).

(b) C. Heinemann, R. H. Hertwig, R. Wesendrup, W. Koch, H. Schwarz *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 495 (1995).

- (c) J. Baker, M. Muir, J. Andzelm *J. Chem. Phys.* **102**, 2063 (1995).
- (d) M. R. A. Blomberg, P. E. Siegbahn, M. Svensson *J. Chem. Phys.* **104**, 9546 (1996).
- (e) M. Pavlov, M. R. A. Blomberg, P. E. M. Siegbahn, R. Wesendrup, C. Heinemann, H. Schwarz *J. Phys. Chem.* **101**, 1567 (1996).
- (f) R. H. Hertwig, K. Seemeyer, H. Schwarz, W. Koch *Chem. Eur. J.* **8**, 1214 (1997).
- (g) R. H. Hertwig, W. Koch *Chem. Phys. Lett.* **268**, 345 (1997).
- 34 C. Lee, W. Yang, R. G. Parr *Phys. Rev B* **37**, 785 (1988).
- 35 R. Colle, D. Salvetti *Theor. Chim. Acta* **37**, 329 (1975).
- 36 (a) L. H. Thomas *Proc. Cambridge Philos. Soc.* **23**, 542 (1927).
- (b) E. Fermi *Z. Phys.* **48**, 73 (1928).
- (c) P. A. M. Dirac *Proc. Cambridge Philos. Soc.* **26**, 376 (1930).
- (d) E. P. Wigner *Phys. Rev.* **46**, 1001 (1934).
- 37 (a) A. D. Becke *J. Chem. Phys.* **104**, 1040 (1996).
- (b) J. P. Perdew *Phys. Rev. B* **23**, 5048 (1981).
- 38 A. D. Becke *J. Chem. Phys.* **98**, 5648 (1993).
- 39 z. B. in der Kombination BhandH: $0.5 * E_X^{HF} + 0.5 * E_X^{LSDA} + E_C^{LYP}$
oder BHandHLYP: $0.5 * E_X^{HF} + 0.5 * E_X^{LSDA} + 0.5 * \Delta E_X^{Becke88} + E_C^{LYP}$.
- 40 Atomisierungsenergie: Zur Zerlegung gasförmiger Moleküle AB_n in Atome A und n
Atome B erforderliche Energie.
- 41 Satz von verschiedener Atome, Kohlenwasserstoffe und anderer Verbindungen, wurde
im Verbindungen unterschiedlichen Typs vom G1-Satz zum G3-Satz erweitert
(insbesondere metallorganische Verbindungen)
- 42 L.A. Curtiss, K. Raghavachari, P. C. Redfern, J. A. Pople *J. Chem. Phys.* **112**, 7374
(2000).
- 43 A. D. Becke *J. Chem. Phys.* **98**, 5648 (1993).
- 44 R. H. Hertwig, M. C. Holthausen, W. Koch, Z. B. Maks *Angew. Chem.* **106**, 1252
(1994).
- 45 R. V. Stanton, K. M. Merz *J. Phys. Chem.* **100**, 434 (1994).
- 46 K. Raghavachari, D. L. Strout, G. K. Odom, G. E. Scuseria, J. A. Pople, B. G.
Johnson, P. M. W. Gill *Chem. Phys. Lett.* **214**, 357 (1993).
- 47 R. van Leeuwen, E. J. Baerends *Int. J. Quant. Chem.* **52**, 711 (1994).
- 48 M. Levy, J. P. Perdew *Int. J. Quant. Chem.* **49**, 539 (1994).

3. Ein quantenchemischer Blick auf den Mechanismus der Tantal-vermittelten Kopplung von Kohlendioxid mit Methan¹

3.1. Einleitung

Bedingt z. B. durch die Industrie und Autoabgase steigt der Gehalt von CO₂ in der Erdatmosphäre ständig an, was letztendlich zum globalen *greenhouse* Effekt führen kann. Um diesem Effekt entgegenwirken zu können, wäre es sehr nützlich, dieses Kohlendioxid sinnvoll für Reaktionen verwenden zu können.

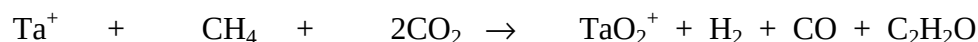
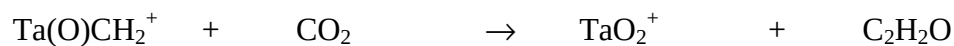
Kohlendioxid sollte einen hervorragenden C₁-Baustein für chemische Transformationen darstellen. So demonstriert schon die Natur in mannigfaltigen Enzymprozessen, wie ein einfaches Molekül, wie CO₂, zum Aufbau von komplexen Verbindungen eingesetzt werden kann. Dadurch angeregt ist die Verarbeitung dieses Moleküls ein faszinierendes Gebiet für experimentell und theoretisch arbeitende Chemiker.² So wurden in den letzten Jahren Fortschritte erreicht, die es uns ermöglichen, verschiedene mechanistische Details von biochemischen und organometallischen Katalysen zu verstehen.³ Ein wichtiges Ziel dabei war der Versuch, CO₂ mit Alkanen RH effizient zu koppeln, um Carbonsäuren (RCO₂H) herstellen zu können. Unglücklicherweise sind schon von energetischer Seite Probleme voraus zu sehen. So liegen z. B. die Aktivierungsbarrieren bei der Bildung von Essigsäure aus CO₂ und CH₄ unter Standardbedingungen in endergonischen und in der Gasphase in endothermen Bereichen.⁴ Eine sehr bekannte Strategie, um solche energetischen Hürden zu überwinden, ist die Bindung der Edukte und Produkte an einem Metallzentrum. So wurden in den vergangenen Jahren viele Reaktionen, die Übergangsmetalle als Katalysatoren nutzen, experimentell untersucht.

Dazu werden hauptsächlich massenspektrometrische Methoden verwendet, da so Einflüsse von z. B. Liganden, Gegenionen, Solventien u. a. vermieden werden können.⁵ Sie präsentieren ein geeignetes Mittel, um Elementarschritte metallorganischer Reaktionen zu ermitteln. Leider genügt diese Methode aber nur in seltenen Fällen für eine vollständige Charakterisierung der Reaktion.

Ein tiefgehendes Verständnis der Schlüsselschritte und die vollständige Beschreibung zentraler Intermediate in den auftretenden Reaktionsprofilen sind unabdingbare Voraussetzungen für die Entwicklung prädiktiver Arbeitshypothesen für den synthetisch arbeitenden Chemiker. Hier stellen die Methoden der theoretischen Chemie dem

Experimentator komplementäre Möglichkeiten zur Interpretation seiner Ergebnisse zur Seite. Mit den bisher entwickelten Verfahren ist es möglich, die Minima und Maxima einer Potentialenergiehyperfläche⁶, d.h. die Intermediate und Übergangsstrukturen, zu bestimmen. Dabei wird jeweils nach einer quantenmechanischen Methode gesucht, die die komplizierten elektronischen Verhältnisse ausreichend gut beschreiben kann, um die experimentellen Daten nachvollziehen zu können. Die im quantentheoretischen Teil beschriebene Dichtefunktionaltheorie (DFT) hat sich besonders auf dem Gebiet der offenschaligen Übergangsmetallverbindungen bewährt. Eine Reihe von Studien hat überzeugend demonstriert, daß DFT- und im besonderen die Hybrid-Dichtefunktional- (HF-DFT) Methoden wie Becke3LYP qualitativ korrekte Resultate zu einem moderaten rechnerischen Aufwand produzieren und das selbst, wenn komplizierte elektronische Strukturen wie in der offenschaligen Übergangsmetallchemie auftreten.⁷

Der Mechanismus der CH-Aktivierung von Methan wurde größtenteils in der Diplomarbeit aufgeklärt.⁸ Die anschließende Reaktion des aktivierten Tantalcarbenkations mit Kohlendioxid wird im folgendem Abschnitt theoretisch untersucht. Initiiert wurden die theoretischen Untersuchungen durch Experimente von Wesendrup und Schwarz.⁹ In dieser Arbeit wurde nach einer Möglichkeit gesucht, Kohlendioxid zu aktivieren und unter Bildung einer CC-Bindung mit Methan zu verknüpfen. Dabei wurde zu Grunde gelegt, daß Kationen der dritten Übergangsreihe (Ta^+ , W^+ , Os^+ , Ir^+ und Pt^+) exotherm mit Methan zu den entsprechenden Carbenkomplexen MCH_2^+ reagieren, wobei elementarer Wasserstoff freigesetzt wird.¹⁰ Allerdings ist die Metalloxidbindung M^+-O nur für $\text{M} = \text{Ta}$ und W stark genug, um auch Kohlendioxid exotherm zu reduzieren. Diese beiden Kationen bilden mit Kohlendioxid zuerst das Monoxid MO^+ und anschließend das Dioxid MO_2^+ . Die Verknüpfungsreaktion gelang aber nur unter Verwendung von Ta^+ , wobei in einer Sequenz mehrerer Reaktionen zuerst das Tantalcarben gebildet wurde, das mit einem Kohlendioxidmolekül zu einer $\text{Ta}(\text{O})\text{CH}_2^+$ -Verbindung reagierte und dann mit einem weiteren Kohlendioxidmolekül unter Freisetzung von TaO_2^+ zu $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}$. Die Strukturen der Verbindungen $\text{Ta}(\text{O})\text{CH}_2^+$ und $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}$ sind noch nicht bekannt, wobei die Experimentatoren auf Grund thermochemischer Daten vermuten, daß es sich bei der Verbindung $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}$ um Keten handelt. Die Reaktion läuft in folgenden Schritten ab:



Da anhand der experimentellen Befunde nur Spekulationen über den detaillierten Reaktionsmechanismus angestellt werden konnten, soll der Ablauf der Reaktion mit Hilfe von theoretischen Methoden nachvollzogen werden.

3.2. Rechnerische Details

Für das System Ta^+ und CH_4 wurden Rechnungen mit Becke3LYP und zwei verschiedenen Basissätzen BS1 und BS2 durchgeführt.¹¹ Dabei wurden jeweils die chemisch inerten 60 *core*-Elektronen ($[\text{Kr}], 4d^{10}, 4f^{14}$) des Tantal-kations durch relativistische Pseudopotentiale ersetzt. Im Gaussian 94¹² ist der Standardbasissatz lanl2dz (= BS1) implementiert, dessen RECP von Hay und Wadt¹³ entwickelt wurde. Zur Beschreibung der Valenzelektronen von Ta^+ wurde im Falle von lanl2dz eine $(8s6p3d) \rightarrow (3s3p2d)/[341|321|21]$ Kontraktion eingesetzt. Die Kohlenstoff- und Wasserstoffatome des Methan wurden mit dem *standard split valence* D95 Basissatz von Dunning (Kohlenstoff: $(10s5p) \rightarrow (3s2p)/[721|41]$ und Wasserstoff: $(4s) \rightarrow (2s)/[31]$) beschrieben.¹⁴

Dolg hat das RECP seines Basissatzes an quasirelativistischen Allelektronen-Rechnungen (Wood, Boring) gefittet.¹⁵ Die Valenzbasis der restlichen 12 Elektronen des Tantal-kations wurde in diesem Fall zu $(8s7p6d1f) \rightarrow (6s5p3d1f)/[311111|22111|411]$ kontrahiert. Um eine höhere Flexibilität des Basissatzes zu erhalten, wurde der Basissatz für die Valenzelektronen des Tantal-kations mit einer f-Funktion versehen ($\alpha=0.790$). Für die Atome des Methans wurde der polarisierte Basissatz 6-311G**¹⁶ verwendet. In ihm sind die Kontraktionen für Kohlenstoff $(11s5p1d) \rightarrow (4s3p1d)/[6311|311|1]$ und für Wasserstoff $(5s1p) \rightarrow (3s1p)/[311|1]$ enthalten. Diese RECP/Basissatz-Kombination wird als BS2 bezeichnet.

Mit Hilfe von BS1 wurden sämtliche Geometrien optimiert, wobei analytische Gradientenverfahren genutzt wurden. Um Minima und Übergangsstrukturen zu charakterisieren, wurden die analytische Kraftkonstantenmatrix¹⁷, die Nullpunktsschwingungsenergien (*zero point vibrational energy* - ZPVE) und die thermischen Korrekturen berechnet und ausgewertet. In einigen Fällen war es dabei notwendig, die aktuelle Punktgruppensymmetrie zu leicht symmetriebrochenenen C₁-Strukturen zu erniedrigen, da ansonsten unerwartete negative Eigenwerte für Minima auftraten. Alle Strukturen, die in dieser Arbeit vorgestellt werden, sind voll konvergierte Geometrien. Sowohl in den Gradienten und in den Auslenkungen liegen sie unterhalb der Grenzwerte, die in Gaussian 94 (bzw. für spätere Arbeiten Gaussian 98) als 'Default' vorgegeben sind.

Im Gaussian 94 waren noch keine Möglichkeiten implementiert, die es ermöglichen, analytische Berechnungen durchzuführen, wenn f-Funktionen in Kombination mit einem RECP verwendet werden. Daher mußte das Fletcher-Powell-Optimierungsschema¹⁸ angewendet werden, das auf einer numerischen Entwicklung der Gradienten basiert. Übergangsstrukturen wurden mit den Gaussian 94-Optionen *EnOnly* (numerisches Erzeugen der Gradienten durch die Auslenkung der geometrischen Parameter) und *EF* (eigenvector following) optimiert.¹⁹ Es wurden keine Kraftkonstantenmatrizen für BS2 berechnet, da dies extrem hohe Rechenzeiten beanspruchen würde.

Alle relativen Energien wurden ZPVE, entropisch und thermisch korrigiert, so daß sie mit den freien Energien bei 298 K korrespondieren (ΔG^{298}). Damit sind die berechneten Ergebnisse direkt mit den experimentellen Werten vergleichbar. Die Gibbs freie Energie ΔG^{298} wurde mit Hilfe der thermodynamischen Gleichung erstellt:

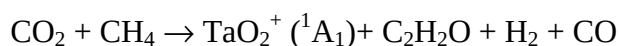
$$\Delta G^{298} = \Delta H^{298} - T\Delta S^{298} \quad (105)$$

Die thermischen Korrekturen zu ΔH und die absoluten Entropien wurden durch Gleichungen der statistischen Thermodynamik bestimmt.²⁰ Da die Berechnungen der Frequenzen mit BS2, wie oben erwähnt, zu aufwendig waren, wurden diese aus den Berechnungen der harmonischen Frequenzen mit Hilfe des BS1 benutzt. Der Volumen-Druck-Term ($p\Delta V$) entspricht ΔnRT , solange man ideales Gasverhalten voraussetzt. Um eine Vorstellung zu geben, wie sich die einzelnen Beiträge der Korrekturen auf Energien auswirken, werden in der folgenden Tabelle 3.2.1 die Energien über die gesamte Reaktion $\text{Ta}^+ + 2 \text{CO}_2 + \text{CH}_4 \rightarrow \text{TaO}_2^+$

+ H₂ + CO + C₂H₂O aufgelistet. Die totalen Energien wurden dabei aus den Berechnungen mit BS2 genommen.

ΔH_R^0	-49.9
$\Delta H_R^0 + \text{ZPVE}$	-50.5
ΔH_R^{298}	-55.9
$T\Delta S^{298}$	+4.6
ΔG_R^{298}	-60.5

Table 3.2.1: Theoretisch abgeschätzte Thermochemie (in kcal mol⁻¹) für die Reaktion Ta⁺ + 2



Man sieht an den Daten in Tabelle 3.2.1, daß die Produkte mit 49.9 kcal mol⁻¹ stabiler sind als die Edukte, sofern lediglich die totalen Energien betrachtet werden. Sobald die ZPVE eingeführt wurde, beträgt die Exothermizität ($\Delta H_R^0 = \Delta U_R^0$) bei 0 K -50.5 kcal mol⁻¹. Wird diese Enthalpie auf 298 K korrigiert, verändert sich der Enthalpiewert (ΔH_R^{298}) um ca. 5 kcal mol⁻¹ zu -55.9 kcal mol⁻¹. Wird jetzt noch letztendlich die entropische Differenz zwischen den Edukten Ta⁺/CH₄/2CO₂ und den Produkten TaO₂⁺/C₂H₂O/H₂ berücksichtigt, so erhält man den Wert für die Gibbs freie Energie ΔG_R^{298} von -60.5 kcal mol⁻¹ bei 298 K. Im Vergleich zu den in der Literatur wiedergegebenen thermochemischen Daten⁷ (58 kcal mol⁻¹) und denen von Wesendrup und Schwarz⁹ (57 kcal mol⁻¹) besteht also eine Differenz von nur 3.5 (bzw. 4.5) kcal mol⁻¹ zur theoretisch berechneten Exothermizität.

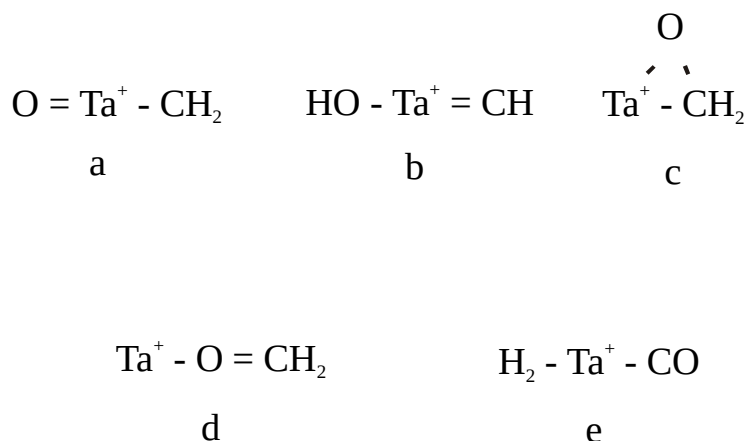
Während die kinematischen, relativistischen Effekte durch das RECP abgedeckt werden, wurden keine Korrekturen für Spin-Bahn-Kopplungen durchgeführt. Für solch schwere Elemente wie Tantal sind Spin-Bahn-Kopplungen nicht zu vernachlässigen. So ist zum Beispiel der ⁵F₁ Grundzustand des Tantalokations mit 3755 cm⁻¹ (10.7 kcal mol⁻¹) niedriger in der Energie als der J-gemittelte ⁵F Term.²¹ Es wurde trotzdem auf die aufwendige Berechnung der Spin-Bahn-Kopplungen verzichtet, da sich die energetischen Daten zwar um einige kcal mol⁻¹ verschieben werden, das qualitative Bild des Reaktionsmechanismus sich jedoch nicht verändern wird.

Im folgendem Abschnitt beziehen sich alle totalen Energien auf die mit Becke3LYP/BS2 berechneten Werte. Die ZPVE, thermischen und entropischen Korrekturen wurden auf Becke3LYP/BS1-Niveau erzeugt. Die Rechnungen wurden mit Gaussian 94 auf IBM RS/6000-Rechnern des Arbeitskreises von Prof. Dr. W. Koch der TU-Berlin und auf der CRAY-J90 des Konrad-Zuse Zentrums für Informationstechnik, Berlin, durchgeführt.

3.3. Experimenteller Hintergrund

Wie in der Einleitung erwähnt, wurde die Gasphasenreaktion $\text{Ta}^+ + 2 \text{CO}_2 + \text{CH}_4 \rightarrow \text{TaO}_2^+ + \text{H}_2 + \text{CO} + \text{C}_2\text{H}_2\text{O}$ von Wesendrup und Schwarz mittels Fourier-Transformation-Ionen Cyclotron-Resonanz-Massenspektrometrie untersucht.⁹ Hier ein kurzer Überblick über die von den Autoren erzielten Ergebnisse.

Es wurde versucht, im ersten Schritt Ta^+ mit CO_2 reagieren zu lassen, wobei eine oxidierte Tantalverbindung entsteht, welche weiter mit CO_2 umgesetzt werden sollte. Dabei ist TaO^+ das primäre ionische Produkt, was dann weiter mit Kohlendioxid zum Dioxid, TaO_2^+ , reagiert. Beide Reaktionen sind sehr exotherm (exp.: $-57 \text{ kcal mol}^{-1}$ (TaO^+) und $-29 \text{ kcal mol}^{-1}$ (TaO_2^+), theor.: $-51 \text{ kcal mol}^{-1}$ und $-30.9 \text{ kcal mol}^{-1}$). Im Gegensatz zu den späten Übergangsmetallen⁴ reagieren diese kationischen Tantaloxyde jedoch nicht mit Methan. Die gewünschte CC-Kopplung findet also nicht statt. Daher wurde die Reaktionssequenz geändert. Die Tantal-kationen wurden zunächst mit Methan zu kationischem Tantalcarben und dann weiter mit Kohlendioxid zu einer $[\text{Ta}, \text{C}_2, \text{H}_2, \text{O}]^+$ -Spezies umgesetzt. Dabei entsteht als Nebenprodukt molekularer Wasserstoff, und das Kohlendioxid wird zu Kohlenmonoxid reduziert. Die Autoren diskutierten fünf mögliche Strukturen (**a** bis **e**) für den $[\text{Ta}, \text{C}_2, \text{H}_2, \text{O}]^+$ -Komplex:



Schema 3.3.1: Fünf mögliche Strukturen des $[\text{Ta}, \text{C}_2, \text{H}_2, \text{O}]^+$ -Komplexes

Auf Grund thermochemischer Daten kann die Bildung des Ta^+ -Formaldehydkomplexes **d** ausgeschlossen werden: Die Reaktion könnte nur zu diesem Komplex führen, wenn die Bindungsenergie zwischen dem Formaldehydliganden und dem Metall mindestens 70 kcal mol^{-1} betragen würde, was sicher nicht der Fall ist. Der CO/H_2 -Komplex **e** fällt aus den gleichen Gründen weg. Auch in diesem elektrostatisch gebundenen Produktkomplex wird die Bindungsenergie zwischen dem Tantalokation und dem molekularen Wasserstoff bzw. Kohlenmonoxid nicht über 70 kcal mol^{-1} liegen. Somit kommen nur noch die Strukturen **a - c** in Frage. Es wurde jedoch im Massenspektrum kein Verlust eines OH -Radikals beobachtet, womit der Hydroxy-Carben-Komplex **b** ebenfalls als Kandidat für die $[\text{Ta}, \text{C}_2, \text{H}_2, \text{O}]^+$ -Spezies entfällt. Damit sind nur noch der Oxo-Carben-Komplex **a** und der oxametallische Ring **c** mit den experimentellen Werten konsistent. Eine weitere Unterscheidung zwischen diesen beiden Komplexen ist mit den Informationen aus dem Massenspektrum nicht mehr möglich.

Weiterhin ist es interessant, daß die Reaktion mit einem zweiten Äquivalent Kohlendioxid zu TaO_2^+ als ionischem Produkt führt. Aussagen über die Art des neutralen Produktes $[\text{C}_2, \text{H}_2, \text{O}]$ können mit den experimentellen Daten nicht getroffen werden. Die Anzahl der möglichen Strukturen kann aber an Hand bekannter Bildungsenthalpien eingeschränkt werden. Die Reaktion kann nur exotherm sein, wenn das neutrale Produkt ein Keten ($\Delta H_f = -57 \text{ kcal mol}^{-1}$) oder ein Hydroxyacetylen ($\Delta H_f = -16 \text{ kcal mol}^{-1}$) ist. Aus mechanistischen Gründen ist die Bildung von $\text{HC}\equiv\text{COH}$, ob aus **a** oder aus **c**, mit Schwierigkeiten verbunden, da die Kohlenstoffatome der geknüpften CC -Bindung zur sp -Hybridisierung gelangen müßten.

Andererseits ist es plausibel, eine Metathesereaktion, ausgehend von der Spezies **a** und CO₂, durchzuführen und damit durch das Verknüpfen von zwei C₁-Blöcken zu einem Keten zu gelangen. Diese Möglichkeit wurde auch von Wesendrup und Schwarz favorisiert.⁹ Es ist interessant, daß Proloux und Bergman von einer vergleichbaren Reaktion in der kondensierten Phase, in der ein Tantalcarben-Komplex mit einem CO-Donor reagierte, berichteten. Die beobachteten Hauptprodukte waren Vinyliden (C=CH₂) und TaO.²²

3.4. Resultate und Diskussion

Die in Abbildung 3.4.1 gezeigte Potentialenergiehyperfläche gibt einen Überblick über den gesamten Reaktionsverlauf. In der Tabelle 3.4.1 sind alle berechneten Energien für die einzelnen Minima und Übergangsstrukturen aufgeführt. Im weiteren Verlauf werden nur die Strukturen in den jeweiligen elektronischen Grundzuständen wiedergegeben.

Die Strukturen **1** bis **5** wurden bereits ausführlich diskutiert, so daß an dieser Stelle auf eine tiefgehende Betrachtung verzichtet wird.⁸ Die relativen Energien beziehen sich auf den Eintrittskanal der Reaktion $\text{Ta}^+ + \text{CH}_4 + 2 \text{CO}_2$, welcher mit 0 kcal mol⁻¹ definiert ist. Zur Wahrung der Stöchiometrie wurden die jeweils benötigten Moleküle in eckigen Klammern mitgeführt. Die Abbildungen 3.4.2.1, 3.4.3.1, 3.4.3.1 enthalten die berechneten Grundzustandspotential-energien, die mit den drei individuellen Schritte des Prozesses $\text{Ta}^+ + \text{CH}_4 + 2\text{CO}_2 \rightarrow \text{TaO}_2^+ + \text{C}_2\text{H}_2\text{O} + \text{CO} + \text{H}_2$ korrespondieren.

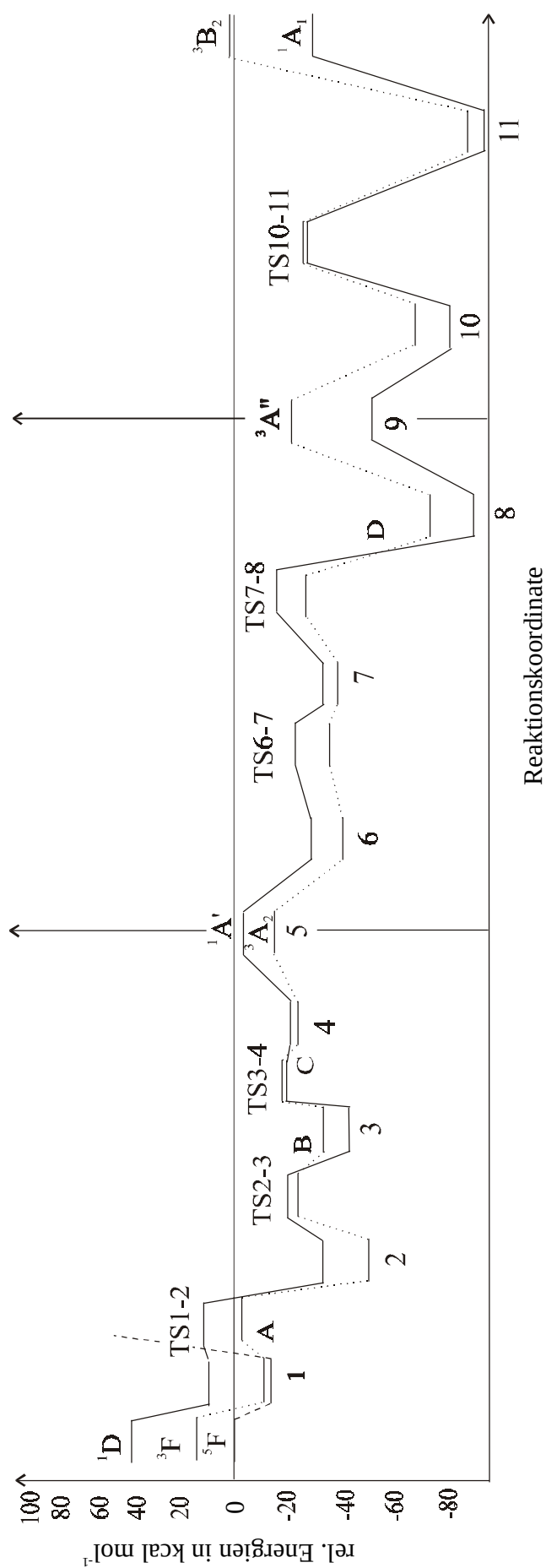
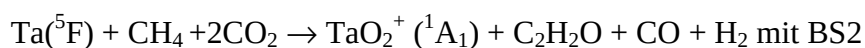


Abbildung 3.4.1: Potentialenergiehyperfläche der gesamten Reaktionssequenz

Verbindungen	ΔH^0	$\Delta H^0 + \text{ZPVE}$	ΔG_R^{298}
Ta (5F)+CH ₄ [+CO ₂] 1 _{Quintett}	0.0 ^{a)}	0.0	0.0
Ta (3F)+CH ₄ [+2CO ₂] 1 _{Triplett}	18.5	18.5	18.5
Ta (1D)+CH ₄ [+2CO ₂] 1 _{Singulett}	45.2	45.2	45.2
2 _{Quintett}	-13.8	-13.5	-12.0
2 _{Triplett}	-10.3	-9.8	-9.4
2 _{Singulett}	12.9	13.3	13.1
TS2-3 _{Triplett}	8.2	3.4	-3.1
TS2-3 _{Singulett}	13.6	13.4	15.4
3 _{Triplett}	-31.4	-35.0	-43.4
3 _{Singulett}	-12.8	-16.8	-24.6
TS3-4 _{Triplett}	-10.9	-14.8	-21.7
TS3-4 _{Singulett}	-5.3	-12.1	-18.3
4 _{Triplett}	-8.2	-15.4	-24.9
4 _{Singulett}	-22.8	-30.0	-39.6
TS4-5 _{Triplett}	7.1	-2.9	-15.0
TS4-5 _{Singulett}	0.1	-7.2	-16.2
5 _{Triplett}	2.9	-7.5	-21.8
5 _{Singulett}	-0.9	-8.0	-19.3
TaCH ₂ ⁺ (3A_2)+H ₂ [+CO ₂] 6 _{Triplett}	9.4	-0.3	-14.2
TaCH ₂ ⁺ ($^1A'$)+H ₂ [+CO ₂] 6 _{Singulett}	18.9	10.9	-3.9
7 ^I _{Singulett}	-7.6	-14.1	-28.5
7 ^I _{Triplett}	-13.7	-20.4	-35.8
TS7 ^I - 7 ^{II} _{Singulett}	1.7	-6.0	-20.1
TS7 ^I - 7 ^{II} _{Triplett}	-6.0	-13.9	-29.0
7 ^{II} _{Singulett}	-0.6	-7.6	-24.1
7 ^{II} _{Triplett}	-13.7	-20.9	-37.6
TS7 ^I - 8 _{Singulett}	-10.6	-13.5	-17.4
TS7 ^I - 8 _{Triplett}	-27.5	-30.4	-35.4
TS7 ^{II} - 8 _{Singulett}	18.4	14.5	3.4
TS7 ^{II} - 8 _{Triplett}	-9.8	-12.3	-23.3
8 _{Singulett}	-66.7	-73.3	-86.4
8 _{Triplett}	-49.9	-55.3	-70.3
OTaCH ₂ (1A)+CO[+CO ₂ +H ₂] 9 _{Singulett}	-15.3	-23.9	-48.8
OTaCH ₂ ($^3A'$)+CO[+CO ₂ +H ₂] 9 _{Triplett}	8.9	1.4	-19.9
10 _{Singulett}	-55.2	-58.8	-75.4
10 _{Triplett}	-40.8	-45.3	-64.2
TS10-11 _{Singulett}	-5.3	-8.9	-22.1
TS10-11 _{Triplett}	-4.1	-8.0	-22.3
11 _{Singulett}	-72.4	-75.4	-91.2
11 _{Triplett}	-62.0	-66.3	-84.5
TaO ₂ ⁺ (1A_1)+C ₂ H ₂ O[+CO+H ₂] 12 _{Singulett}	-49.9	-50.5	-60.5
TaO ₂ ⁺ (3B_2)+C ₂ H ₂ O[+CO+H ₂] 12 _{Triplett}	-37.3	-30.7	-48.6

$E_{\text{tot}} = -474.39769 \text{ H}$

Tabelle 3.4.1: Theoretische Thermochemie (in kcal mol⁻¹) für die Spezies der Reaktion



3.4.1. Erste Reaktionssequenz

Um den zweiten Schritt verstehen zu können, wird eine kurze Zusammenfassung der Ergebnisse der Diplomarbeit über die erste Sequenz der Reaktion, und zwar der Insertion des Tantal-kation in die CH-Bindung eines Methanmoleküls, hier wiedergegeben. Die Insertionsreaktion verläuft über einen η^2 -gebundenen Ta^+ - CH_4 Komplex **1**, von dem man über eine energetisch niedrige Aktivierungsbarriere von $8.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ für **TS1-2** bezüglich zu **1** zu einem kationischen H-Ta^+ - CH_3 Komplex **2** gelangt. Dieser Komplex repräsentiert das globale Minimum entlang der Reaktionskoordinate der CH-Aktivierung. Eine zweite Wasserstoffwanderung führt über die Übergangsstruktur **TS2-3** ($21.7 \text{ kcal mol}^{-1}$) zu dem Intermediat einer Dihydridomethylenspezies **3**, das sich zu einem kationischen Diwasserstoff-Komplex $(\text{H}_2)\text{-TaCH}_2^+$ **4** umlagert. Verbunden werden die beiden Zwischenstufen **3** und **4** durch die Übergangsstruktur **TS3-4**, die $23.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ oberhalb von **3** lokalisiert ist. Die Diwasserstoff-Spezies verliert letztendlich molekularen Wasserstoff und es verbleibt das kationische Tantalcarben TaCH_2^+ . Besonders augenfällig an dieser Reaktion ist der Wechsel der Spinzustände. Entlang des niedrigsten Energiepfades finden Übergänge zwischen der Quintett- ($S=2$) und der Triplett- ($S=1$) Hyperfläche zwischen **1** und **TS1-2**, zwischen der Triplett- und der Singulett- ($S=0$) Hyperfläche nach **TS2-3** und wieder zurück zur Triplett-Hyperfläche zwischen **TS3-4** und **4** statt.¹

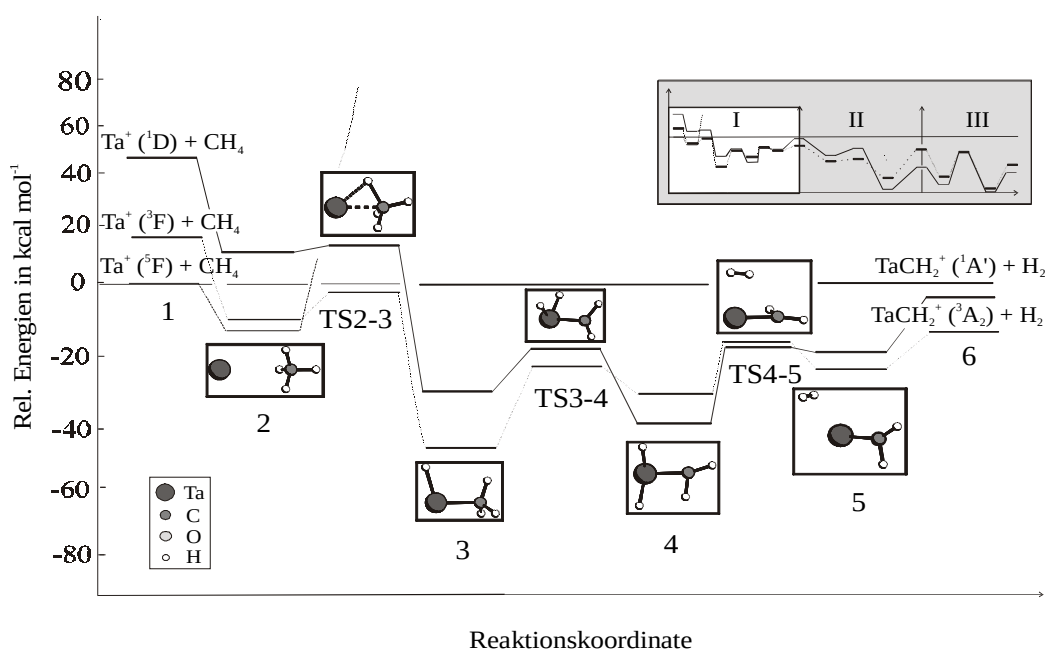


Abbildung 3.4.1.1: Potentialenergiehyperfläche der ersten Reaktionssequenz

3.4.2. Zweite Reaktionssequenz

Es werden nun die neuen Ergebnissen dieser Untersuchung präsentiert, wobei mit der Diskussion des zweiten Teils der Reaktionskoordinate, der Kohlendioxidaktivierung, die durch den kationischen Tantalcarbenkomplex TaCH_2^+ vermittelt wird, (Abbildung 3.4.2.1 und 3.4.2.2) begonnen wird. Die korrespondierende Hyperfläche wird im Abbildung 3.4.2.1 gezeigt. Es wurden zwei, etwa isoenergetische Minima, als elektrostatische Begegnungskomplexe zwischen TaCH_2^+ und CO_2 lokalisiert, die beide der C_s -Punktgruppe angehören. Die Geometrie des ersten Begegnungskomplexes 7^I besitzt C_s -Symmetrie, das Kohlendioxid attackiert in diesem Fall das CH_2Ta^+ aus der Ebene, die senkrecht zur Molekülebene steht. Im andere Minimum 7^{II} sind alle Atome koplanar. Das Kohlendioxid nähert sich in dieser Spezies jedoch nicht entlang der erwarteten $\text{H}_2\text{C-Ta}$ -Achse, was die C_{2v} -Symmetrie des Carbens bewahren würde, sondern in einem Winkel von 135.9° . In beiden Fällen ist das Triplettminimum stabiler als das Singulett ($\Delta_{\text{Trip-Sing}}(7^I)$: $7.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ und $\Delta_{\text{Trip-Sing}}(7^{II})$: $13.5 \text{ kcal mol}^{-1}$). Die beiden Minima liegen mit $37.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ bzw. $35.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ unterhalb des gesamten Eintrittskanals $\text{Ta}^+ + \text{CH}_4 + 2 \text{ CO}_2$ bzw. 23.4 und $21.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ unterhalb des Eintrittskanal für die zweite Reaktionssequenz $\text{TaCH}_2^+ + \text{CO}_2$.

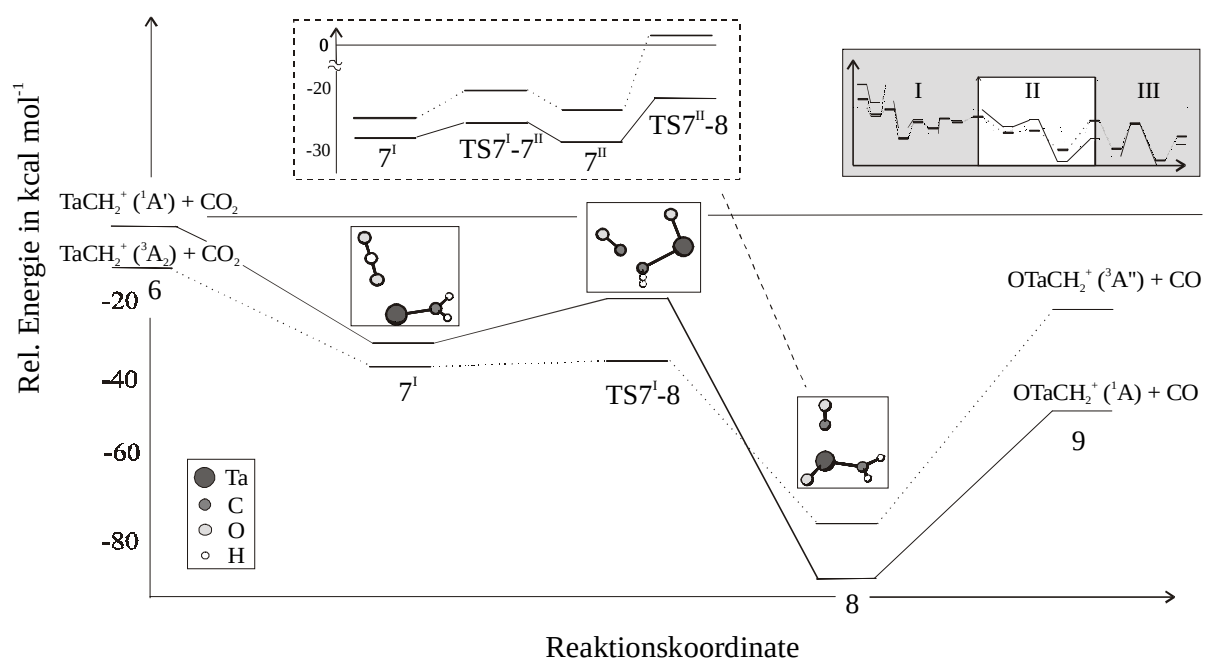


Abbildung 3.4.2.1: Potentialenergiehyperfläche der zweite Reaktionssequenz

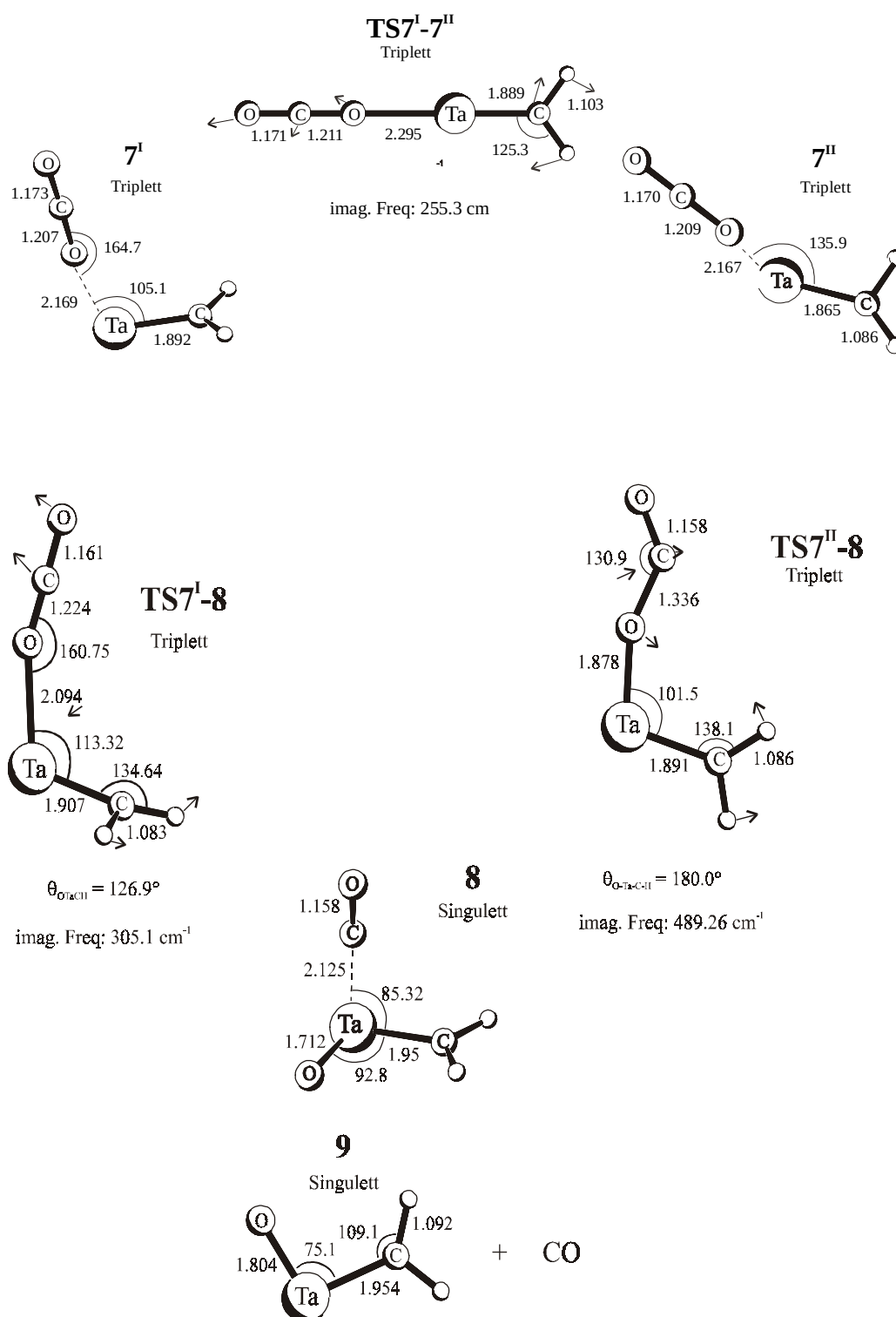


Abbildung 3.4.2.2: Geometrien der zweiten Reaktionssequenz (Angaben in Å und °)

Der Sattelpunkt **TS7^I-7^{II}** verbindet die beiden Minima **7^I** und **7^{II}** direkt miteinander, was durch eine imaginäre Frequenz von $255.3i\text{ cm}^{-1}$ und die Übergangsvektoren, die eindeutig in die Richtung der erwarteten Bewegung des Kohlendioxids zeigen, charakterisiert wird. Die Höhe der Barriere für die Isomerisierung zwischen **7^I** und **7^{II}** beträgt 8.6 kcal mol^{-1} bezogen auf das Minimum **7^I**. Genauso wie diese beiden Minima ist der Grundzustand von **TS7^I-7^{II}** ein Triplett. Der entsprechende Singulettzustand ist 8.9 kcal mol^{-1} instabiler. **TS7^I-7^{II}** besitzt eine lineare Anordnung der Nicht-Wasserstoffatome und gehört damit zur C_{2v} -Symmetrie.

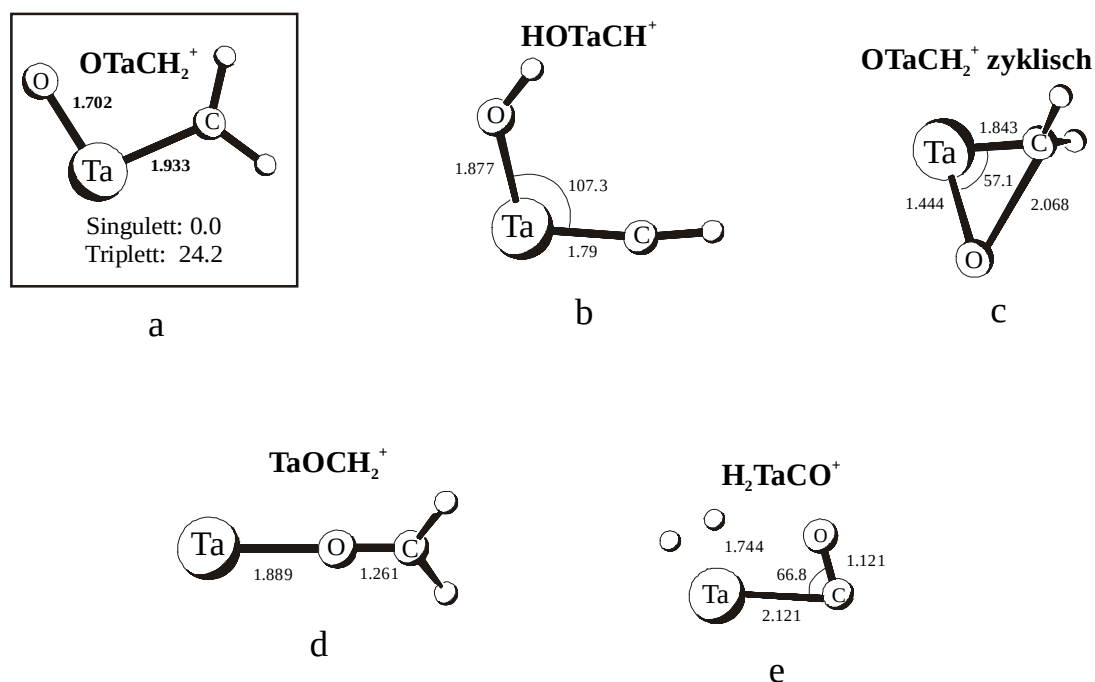
Verfolgt man nun die Reaktionskoordinate weiter, so gelangt man zum Minimum **8**, welches den direkten Vorläufer für den Verlust von Kohlenmonoxid nach dem Transfer eines Sauerstoffatoms vom Kohlendioxidmolekül zum Tantalcarben darstellt. Beachtenswert ist, daß im Gegensatz zu den beiden Begegnungskomplexen **6** und **7** die Zwischenstufe **8** nicht mehr im Triplettgrundzustand vorliegt, sondern daß die favorisierte elektronische Struktur einem Singulett entspricht, das $16.1\text{ kcal mol}^{-1}$ unterhalb des $S=1$ Zustandes liegt. D. h., es wird wie schon in der ersten Reaktionssequenz, der Aktivierung einer CH-Bindung durch ein Tantalokation, ein Wechsel der Multiplizität beobachtet. Die C_1 -symmetrische Struktur **8** beinhaltet eine zumeist elektrostatische Bindung zwischen einer Kohlenmonoxid- und einer $[OTa=CH_2]$ Einheit. Dies zeigt der große Ta-C(O)-Abstand von 2.125 Å . Im Vergleich dazu beträgt eine TaC-Einfachbindung zum Beispiel im Minimum **3** 2.018 Å .⁸ Die geringen kovalenten Anteile werden in der Verlängerung der CO-Distanz sichtbar ($\Delta r_{CO} = 0.031\text{ Å}$). Dieses Intermediat **8** wurde als sehr stabil berechnet. Es liegt $86.4\text{ kcal mol}^{-1}$ unterhalb des Eintrittskanals.

Die beiden Begegnungskomplexe **7^I** und **7^{II}** werden mit **8** durch die Übergangsstrukturen **TS7^I-8** und **TS7^{II}-8** verbunden. Die Barriere zwischen **7^I** zu **8** verläuft extrem flach und beträgt nur 0.4 kcal mol^{-1} bezogen auf **7^I**. Die Aktivierungsbarriere, die mit **TS7^{II}-8** assoziiert ist, beträgt dagegen $14.3\text{ kcal mol}^{-1}$ bezüglich des Minimums **7^{II}**. In beiden Fällen befindet sich der Grundzustand des Sattelpunktes auf der Triplettfläche. Die korrespondierenden Singulett sind 18.0 (**TS7^I-8**) und 26.7 (**TS7^{II}-8**) kcal mol^{-1} instabiler. Das bedeutet, der Übergang von der Triplett- zur Singuletthyperfläche findet zwischen den Sattelpunkten und dem Minimum **8** statt. **TS7^I-8** und **TS7^{II}-8** wurden durch imaginäre Frequenzen von $305.1i$ bzw. $489.3i\text{ cm}^{-1}$ charakterisiert. Beide Übergangsstrukturen liegen sehr dicht an den Begegnungskomplexen auf der Reaktionskoordinate. Insbesondere **TS7^I-8** ist sehr produktähnlich gestaltet. So ist die TaO-Bindung nur ein wenig kürzer als in **7^I**. Der Bruch

der CO-Bindung, welcher zur Bildung der TaO-Bindung führt, ist nur schwer sichtbar in der Übergangsstruktur und wird durch eine Verlängerung dieser Bindung von 1.207 Å in **7^I** zu 1.224 Å in **TS7^I-8** angezeigt. Diese geometrischen Veränderungen sind in der energetisch weniger favorisierten Übergangsstruktur **TS7^{II}-8** stärker ausgeprägt. Die Berechnung der intrinsischen Reaktionskoordinaten (IRC)²³ zeigen, daß sowohl **TS7^I-8** als auch **TS7^{II}-8** direkt mit dem korrespondierendem Minimum **8** verbunden sind. Dabei wurde jedoch der Wechsel der Multiplizitäten in den Rechnungen nicht berücksichtigt. Damit werden diese Übergangsstrukturen mittels IRC in beiden Fällen derart bestätigt, daß die Reaktion adiabatisch auf der Triplett- bzw. auf der Singulettfläche abläuft. Obwohl die anschließenden Reaktionen kaum davon betroffen sind, ist es interessant festzustellen, ob der Reaktionspfad über dem Begegnungskomplex **7^I** oder **7^{II}** und dementsprechend über **TS7^I-8** oder **TS7^{II}-8** zum Produkt **8** läuft. Es ist anzunehmen, daß die niedrige Aktivierungsbarriere (**TS7^I-7^{II}**) zwischen den beiden Begegnungskomplexen **7^I** und **7^{II}**, die extrem kleine Barriere (**TS7^I-8**) zwischen **7^I** und **8** und die leicht größere Stabilität von **7^{II}** im Vergleich zu **7^I** Hinweise sind, die den Reaktionsweg (**7^I → 7^{II} → 8**) den Vorzug geben. Letztendlich kann aber keine endgültige Aussage getroffen werden, welcher Reaktionsweg eingeschlagen wird. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde in der Abbildung 3 die Hauptreaktionskoordinate mit (**6 → 7^I → 8**) festgelegt.

Der Verlust von Kohlenmonoxid aus **8** führt zu einer $[\text{Ta,C,H}_2\text{O}]^+$ Struktur. Wie im experimentellen Abschnitt beschrieben sind nur zwei der 5 möglichen (**a** bis **e**, siehe Schema 3.3.1) Strukturen für diesen Komplex akzeptabel, wobei dies jedoch nicht auf klaren Unterscheidungen beruht. Um mehr Licht in dieses Problem zu bringen, wurden alle 5 Strukturen dieses $[\text{Ta,C,H}_2\text{O}]^+$ -Intermediates optimiert (Schema 3.4.2.1). Die totale Energie der Singulett-Spezies OTaCH_2^+ (**a**), die mit dem Basissatz BS1 berechnet wurde, beträgt –110.48072 Hartree. Die Stabilität der übrigen Strukturen werden in Abhängigkeit zu dieser totalen Energie angegeben. Sie enthalten keine Korrekturen für ZPVE etc. Die experimentellen Daten favorisieren den Oxocarben-Komplex **a** und die zyklische Spezies **c**. Die Berechnungen bestätigen, daß die Singulett Oxocarben-Struktur **a** das Isomer mit der niedrigsten totalen Energie ist. Das korrespondierende Triplett liegt 24.2 kcal mol⁻¹ oberhalb des Singulett. Der Grundzustand für den Oxametallacyclus **c** ist ein Triplett, der aber immer noch mit 30.5 kcal mol⁻¹ instabiler als der Singulettzustand von **a** ist. Die Singulettstruktur von **c** liegt mit 7.9 kcal mol⁻¹ über dem Triplettzustand von **c**. Da der Verlust eines OH-Radikals nicht im Experiment gefunden wurde, ist die Bildung eines Hydroxy-Carben-

Komplexes **b** unwahrscheinlich. Die Rechnungen zeigten jedoch, daß dieses Isomer energetisch zwischen dem offenen OTaCH_2^+ (**a**) und dem zyklischem OTaCH_2^+ (**c**) liegt. Sein Singulettgrundzustand ($S=0$) liegt nur $16.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ oberhalb der Singulett OTaCH_2^+ Spezies (**a**) und $11.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ oberhalb des korrespondierenden Triplets. Die beiden anderen Komplexe, TaOCH_2^+ (**d**) und $\text{H}_2\text{-Ta}^+\text{-CO}$ (**e**) sind energetisch so viel höher, daß sie nicht als Produktkomplexe in Betracht genommen werden brauchen. Die relative Energien des Triplett- und des Singulett- Ta^+ -Formaldehyd-Komplexes **d** betragen 42.9 und $60.3 \text{ kcal mol}^{-1}$. Der $\text{H}_2\text{-Ta}^+\text{-CO}$ -Komplex **e** ist sogar noch weniger relevant, da die Energiedifferenzen zum Singulett **a** 66.5 (Singulett **e**) und 82.3 (Triplett **e**) kcal mol^{-1} ergeben. Somit kann insgesamt bestätigt werden, daß das Isomer **a** der Struktur von $[\text{Ta,C,H}_2\text{,O}]^+$ **9** entspricht.



Schema 3.4.2.1: Fünf berechnete Strukturen des $[\text{Ta,C}_2\text{,H}_2\text{,O}]^+$ Komplexes

Die Energie des Minimums **9a** ($S=0$) wurde mit dem größeren Basissatz BS2 nachoptimiert. Auf diesem Niveau, einschließlich der Beiträge von ZPVE, thermische Korrekturen und Entropie, ist die Gibbs freie Energie von **9** + CO + CO_2 + H_2 mit $48.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ unterhalb des Eintrittskanals der gesamten Reaktion lokalisiert worden.

Zusammenfassend gesagt, sind die berechneten Resultate dieses Teils der Reaktionssequenz in sehr guter Übereinstimmung mit den experimentellen Daten und haben zu dem

gewünschten Einblick in den Reaktionsmechanismus auf molekularer Ebene geführt. Die Reaktion ist signifikant exotherm und der Reaktionsmechanismus führt zu der erwarteten OTaCH_2^+ Spezies. Dieses Ion wird dann auch ausschlaggebend für den folgenden und letzten Schritt sein, in dem es mit einem zweiten Kohlendioxidmolekül weiter reagiert.

3.4.3. Dritte Reaktionssequenz

Der letzte und entscheidende Teil der Reaktionssequenz ist die CC-Verknüpfung zwischen der Methylengruppe des OTaCH_2^+ und einem zweiten Kohlendioxidmolekül. Hierbei wird die C_2 -Verbindung $[\text{C}_2\text{H}_2\text{O}]$ und kationisches Tantaldioxid generiert. Die Potentialfläche und die Geometrien der Minima und Übergangsstrukturen dieses Reaktionsabschnittes sind in Abbildung 3.4.3.1 und 3.4.3.2 dargestellt.

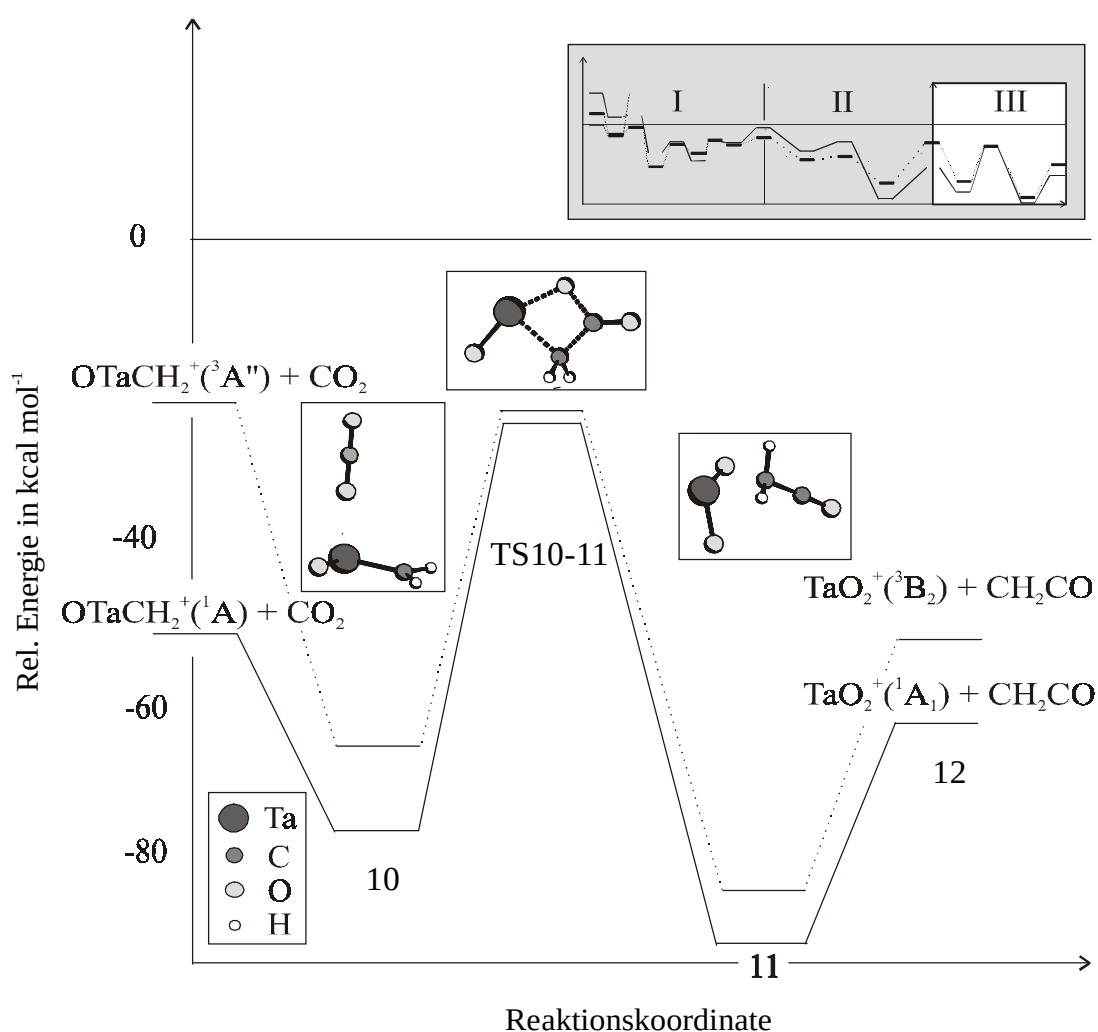


Abbildung 3.4.3.1: Potentialenergiehyperfläche der dritten Reaktionssequenz

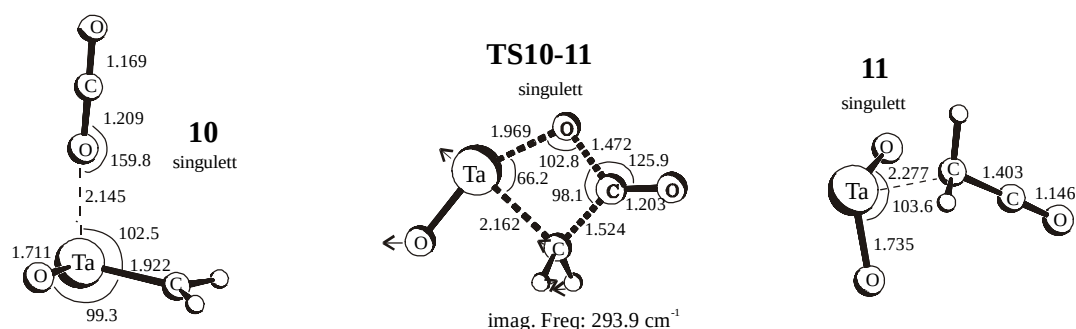


Abbildung 3.4.3.2: Potentialenergiehyperfläche und Geometrien der dritten Reaktionssequenz (Angaben in Å und °)

Die Reaktion startet mit der Bildung eines elektrostatisch gebundenen Begegnungskomplexes zwischen einem OTaCH_2^+ Ion (**9**) und CO_2 . Dieser Komplex (**10**), bei dem sich das zweite Kohlendioxidmolekül dem OTaCH_2^+ oberhalb der OTaCH_2 -Molekülebene annähert, befindet sich wie sein Vorgänger **9** im Singulettgrundzustand und liegt mit 26.6 kcal mol⁻¹ energetisch niedriger als die separierten Moleküle **9** und CO_2 bzw. 75.4 kcal mol⁻¹ unterhalb des gesamten Eintrittskanals. Das korrespondierende Triplett ist 11.2 kcal mol⁻¹ instabiler als die Singulett-Spezies.

Das nächste Intermediat entlang der Reaktionskoordinate ist **11**, ein produktähnlicher Komplex zwischen kationischen Tantaldioxid und Keten $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$. Der Grundzustand dieser C_1 -symmetrischen Struktur **11** ist gleichfalls ein Singulett. Er enthält eine größtenteils elektrostatische Bindung zwischen dem positiv geladenen TaO_2 und dem neutralem Ketenmolekül. Das Minimum **11** ist die stabilste Spezies der gesamten Reaktionssequenz. Es wurde mit 91.2 kcal mol⁻¹ unterhalb des Eintrittskanals bzw. 15.8 kcal mol⁻¹ unter **10** lokalisiert. Das Triplett von **11** ist 6.7 kcal mol⁻¹ instabiler.

Die C_1 -symmetrische Übergangsstruktur **TS10-11** verbindet die beiden Minima **10** und **11** adiabatisch auf der Singulett-Hyperfläche miteinander. Sie ist durch eine imaginäre Frequenz von 293.9i cm⁻¹ gekennzeichnet und die Übergangsvektoren beschreiben die erwarteten Bewegungen der Atome. Startet man von **TS10-11** und verfolgt man die intrinsischen Reaktionskoordinaten, so wird bestätigt, daß die Übergangsstruktur **TS10-11** direkt mit den Minima **10** und **11** verbunden ist. Die theoretisch berechnete Barriere zu diesem Sattelpunkt beträgt 53.3 kcal mol⁻¹ bezüglich des Minimums **10**. Das ist signifikant für die

Thermodynamik dieser Reaktion. Es sollte weiterhin bemerkt werden, daß nach den Berechnungen der Singulettzustand dieser Übergangsstruktur nur leicht stabiler ist als das korrespondierende Triplett ($\Delta\Delta G = 0.2 \text{ kcal mol}^{-1}$). Diese Energiedifferenz ist bei weitem zu klein, um eine eindeutige Aussage treffen zu können, über welchen Zustand die Reaktion läuft. **TS10-11** ist ein viergliedriger Ring, in welchem alle existierenden Bindungen verlängert wurden. Es ist ein typisches Beispiel für eine konzertierte Metathesereaktion. Zwei Bindungen werden gebrochen (hier die TaCH₂- und eine CO-Bindung) und zwei neue Bindungen (hier eine TaO- und eine CC-Bindung) werden zur gleichen Zeit aufgebaut. Keine zwitterionische oder radikalische Intermediate sind in diesem Mechanismus involviert. Im Kontrast dazu haben Proloux und Bergman in der kondensierten Phase eine Zweischnitt-Metathesemechanismus mit einer zwitterionischen Zwischenstufe vorgestellt.²²

Dies vervollständigt den detaillierten Blick über den Reaktionsmechanismus der Ta⁺-vermittelten CC-Kopplungsreaktion zwischen CO₂ und CH₄. Trotzdem sollte noch gefragt werden, warum die Reaktion anstatt nach der Aktivierung des ersten Kohlendioxidmoleküls zu stoppen, weiter bis zur Bildung von TaO₂⁺ und Keten geführt wird. Man könnte vermuten, daß **6** oder **7** eine ähnliche Metathesereaktion wie **11** eingehen, wo es zur Generierung eines Ketens und Ta=O⁺ und nicht zum TaO₂⁺ kommen würde. Tabelle 3.4.3.1 zeigt die Gibbs freien Energien dieses möglichen Austrittskanals (TaO⁺ + H₂CCO [+ H₂ + CO₂]) im Vergleich zur beobachteten TaO₂⁺ + H₂CCO [+ H₂ + CO] Reaktion bezüglich des Ta⁺ + CH₄ + 2CO₂ Eintrittskanals (die Moleküle in der eckigen Klammern werden zum Ausgleich der Stöchiometrie genutzt).

Austrittskanäle	ΔG in kcal mol ⁻¹
Ta=O ⁺ + CH ₂ CO Singulett	4.3
Ta=O ⁺ + CH ₂ CO Triplett	-9.6
O=Ta=O ⁺ + CH ₂ CO Singulett	-60.5
O=Ta=O ⁺ + CH ₂ CO Triplett	-48.9

Tabelle 3.4.3.1: Die Gibbs freien Energien der beiden möglichen Austrittskanäle für die beiden Spinmultiplizitäten, Singulett und Triplett, berechnet mit Becke3LYP/BS2

Wie deutlich aus den Werten der Tabelle 3.4.3.1 ersichtlich ist, ist die Beendigung der Reaktion nach der ersten CO₂-Aktivierung schon vom thermodynamischen Sichtpunkt aus

energetisch nicht konkurrenzfähig. Die korrespondierenden Produkte sind mit nur 9.6 kcal mol⁻¹ stabiler als die Edukte berechnet, wenn der Triplettgrundzustand vom TaO⁺ gebildet wird. Dagegen beträgt die Exothermizität der Reaktion, wie sie in dieser Arbeit beschrieben wurde, 60.5 kcal mol⁻¹. Wenn man weiter spekuliert, gelangt man zu der Erkenntnis, daß die Barriere für die hypothetische Metathesereaktion, die ungefähr der Höhe von **TS10-11** entspricht wird, eine sehr hohe kinetische Barriere darstellen wird.

3.5. Zusammenfassung

Das Becke3LYP-Hybridfunktional kombiniert mit einem adäquaten Einteilchenbeschreibung wurde eingesetzt, um den Mechanismus der experimentell beobachteten Ta⁺-vermittelten CC-Kopplungsreaktion zwischen Methan und Kohlendioxid zu identifizieren. Die Reaktion läuft in drei Schritten ab. Sie ist mit -60.5 kcal mol⁻¹ exotherm, was in guter Übereinstimmung mit dem experimentellen Resultat von -57 kcal mol⁻¹ steht. Im ersten Reaktionsschritt wird kationisches Tantalcarben gebildet, das als eine aktivierte Form des Methans agiert. Im anschließendem Schritt reagiert dieses Carben mit dem ersten CO₂-Molekül zu einer [Ta,C,H₂,O]⁺ Spezies unter Verlust von CO. Die Struktur dieses Intermediates wurde als O=TaCH₂⁺ im Singulettgrundzustand identifiziert. Im letzten Teil der Reaktionssequenz reagiert ein zweites CO₂-Molekül mit O=TaCH₂⁺. Die letztendlichen Produkte bestehen aus kationischen TaO₂⁺ und einem neutralen Keten, O=C=CH₂, als CC-gekoppelte Spezies. Dieser Prozeß verläuft als konzertierte Metathesereaktion, in welcher die TaCH₂- und eine CO-Bindung gebrochen werden, während gleichzeitig eine TaO- und eine CC-Bindung neu ausgebildet wird. Der berechnete Reaktionsmechanismus stimmt in allen Aspekten mit den vorhandenen experimentellen Informationen überein. Es wurden jedoch noch zusätzlich detaillierte Einblicke in die verschiedenen Elementarschritte dieser Reaktionssequenz gegeben, die durch das Experiment nicht erkannt werden konnten.

3.6. Literatur und Anmerkungen

- ¹ (a) N. Sändig, W. Koch *Organometallics* **16**, 5244 (1997).
(b) N. Sändig, W. Koch *Organometallics* **17**, 2344 (1998).
- ² (a) A. Behr *Carbon Dioxide Activation by Metal Complexes*, VCH: Publishers, Weinheim (1988).
(b) M. Ayers (Ed.) *Catalytic Activation of Carbon Dioxide*, ACS Symposium Series 363, American Chemical Society, Washington D. C. (1988).
(c) M. Aresta *Enzymatic and Model Carboxylation and Reduction Reactions for Carbon Dioxide Utilization*, J. V. Schloss (Ed.), Kluwers Academic Publishers Group: Amsterdam; NATO ASI Ser. C (1990).
- ³ (a) B. Willner *Top Curr. Chem.* **159**, 153 (1991).
(b) D. Walther *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **40**, 1214 (1992).
(c) N. Kitajima, S. Hikichi, M. Tanaka, Y. Moro-oka *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 5496 (1993).
(d) W. Leitner, B. Willner *Angew. Chem.* **106**, 183, (1994).
- ⁴ (a) 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. Suppl.* **1** (1988).
(b) S. G. Lias, J. F. Liebman, R. D. Levin, S. A. Kafafi *NIST Standard Reference Database, Positive Ion Energetics*, Version 2.01, Gaithersburg, MD, January (1994).
- ⁵ Siehe z. B.:
(a) P. B. Armentrout *Annu. Rev. Phys. Chem.* **41**, 313 (1990).
(b) K. Eller, H. Schwarz *Chem. Rev.* **91**, 1121 (1991).
(c) B. S. Freiser *Acc. Chem. Res.* **27**, 353 (1994).
- ⁶ Die Abbildungen der jeweiligen Potentialenergiehyperflächen stellen zweidimensionale Schnitte durch die $(3n-6)+1$ -dimensionale Hyperfläche entlang einer Reaktionskoordinate dar.
- ⁷ (a) C. W. Bauschlicher, Jr., A. Ricca, H. Partridge, S. R. Langhoff in *Recent Advances in Density Functional Methods, Part II*, Chong, D. P. (ed.), World Scientific: Singapore, (1997).
(b) W. Koch, R. H. Hertwig in *The Encyclopedia of Computational Chemistry*, Schleyer, P. v. R. (ed.), Wiley: New York (1998).
- ⁸ N. Sändig *Quantenchemische Untersuchungen zur Tantal-vermittelten Aktivierung von organischen Substraten*, Diplomarbeit (1996).

- ⁹ R. Wesendrup, H. Schwarz *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **34**, 2033 (1995).
- ¹⁰ (a) K. K. Irikura, J. L. Beauchamp *J. Am. Chem. Soc.* **111**, 75 (1998).
(b) S. W. Buckner, T. J. MacMahon, G. L. Byrd, B. S. Freiser *Inorg. Chem.* **28**, 3511 (1989).
(c) K. K. Irikura, J. L. Beauchamp *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 2796 (1991).
(d) C. Heinemann, R. Wesendrup, H. Schwarz *Chem. Phys. Lett.* **239**, 75 (1995).
- ¹¹ Becke3LYP: ursprünglich von A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98**, 5648 (1993).
Änderung der Parametrisierung durch P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, M. J. Frisch *J. Phys. Chem.* **98**, 11623 (1994).
- ¹² Gaussian 94, Revision B.3,
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. Peterson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, 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, Inc., Pittsburgh PA (1995).
- ¹³ (a) P. J. Hay, W. R. Wadt *J. Chem. Phys.* **82**, 270 (1985).
(b) W. R. Wadt, P. J. Hay *J. Chem. Phys.* **82**, 284 (1985).
(c) P. J. Hay, W. R. Wadt *J. Chem. Phys.* **82**, 299 (1985).
- ¹⁴ T. H. Dunning, Jr., P. J. Hay in *Modern Theoretical Chemistry*, H. F. Schaefer, III (Ed.) Plenum: New York, 1 (1976).
- ¹⁵ M. Dolg, U. Wedig, H. Stoll, H. Preuss *J. Chem. Phys.* **86**, 866 (1987).
- ¹⁶ M. J. Frisch, J. A. Pople, J. S. Binkley *J. Chem. Phys.* **80**, 3265 (1984).
- ¹⁷ Charakterisierung der Minima und Sattelpunkte durch Berechnung der Eigenwerte der Matrix der zweiten Ableitungen der Energie nach den Kernkoordinaten (auch Kraftkonstantenmatrix bzw. Hessematrix genannt)
→ nur positive Eigenwerte entsprechen einem Minimum
→ n negative Eigenwerte entsprechen einem Maximum n-ter Ordnung;
Sattelpunkt erster Ordnung entspricht Übergangsstruktur, aus dem negativen Eigenwert wird die imaginäre Frequenz berechnet.
- ¹⁸ R. Fletcher, M. J. Powell *Computer J.* **6**, 163(1963).
- ¹⁹ J. Simons, P. Jorgensen, H. Taylor, J. Ozment *J. Phys. Chem.* **87**, 2745 (1983).
A. Bannerje, N. Adams, J. Simons, R. Shepard *J. Phys. Chem.* **89**, 52 (1985).

- C. J. Cerjan, W. H. Miller *J. Chem. Phys.* **75**, 2800 (1981).
- ²⁰ W. J. Moore *Physikalische Chemie*, Walter de Gruyter: Berlin, New York (1986).
- ²¹ C. E. Moore *Atomic Energy Levels*, NSRDS-NBS, Circular No. 467 US GPO, Washington (1949).
- ²² G. Proloux, R. G. Bergman *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 9802 (1993).
- ²³ Der Reaktionspfad wird mit dieser Option ausgehend von der Übergangsstruktur in die rück- und vorwärtige Richtung verfolgt. Gelangt man dabei zu den entsprechenden Minima, so wird von einer direkten Verbindung dieser Minima über diese Übergangsstruktur gesprochen.
- (a) C. Gonzales, H. B. Schlegel *J. Chem. Phys.* **90**, 2154 (1989).
- (b) C. Gonzales, H. B. Schlegel *J. Phys. Chem.* **94**, 5523 (1990).

4. Quantenchemische Untersuchungen der ersten Schritte der Polymerisation von Ethen und Propen mit Hilfe eines Yttrium-katalysators

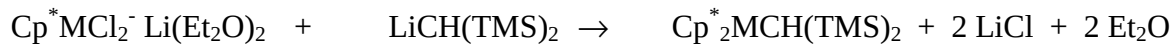
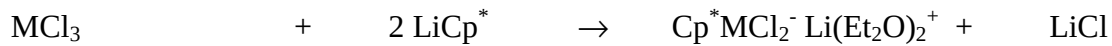
4.1. Einleitung

Unter bestimmten Bedingungen (z. B. Hitze und Druck) entstehen aus Gasen feste *Kunststoffe*. Bei einer *Polymerisation* verknüpfen sich n Monomere M zu einem Polymer M_n , wobei die dazwischen liegenden Stufen, Di-, Tri-, Tetra-, Pentamere usw. unter dem Begriff Oligomere zusammengefaßt werden. Die jeweiligen Monomere bilden die Wiederholungseinheiten der Oligo- und Polymere.¹

Es existieren unterschiedliche Arten der Polymerisation. So handelt es sich zum Beispiel bei der Polymerisation von Ethylen² zu Polyethylen um eine Gasphasenpolymerisation. Aus dem gasförmigen Monomer Ethen wird unter 3000 bar und 300°C das Hochdruckpolyethylen hergestellt.³

Um solche hohen Drücke bzw. Temperaturen zu vermeiden, sind Chemiker experimentell und theoretisch auf der Suche nach Katalysatoren, die die Aktivierungsbarrieren so herabsetzen, daß die Polymerisation unter Normaldruck und bei niedrigen Temperaturen ablaufen kann. So erhielten Ziegler und Natta 1963 den Nobelpreis für Chemie für die Einführung einer metallorganischen Lewissäure als Katalysator, die durch die Behandlung eines Trialkylaluminiums mit Titantri- und tetrachlorid hergestellt wird.⁴ Mit Hilfe dieses Katalysators kann z. B. ein Polyethylen hergestellt werden, daß viel dichter, fester und hitzebeständiger ist als das nach älteren Methoden produzierte. Es wurden viele Versuche unternommen, um den Mechanismus und die zugrundeliegenden Wechselwirkungen der Ziegler-Natta Polymerisation von Olefinen zu verstehen und mit Hilfe dieser Einblicke sogar noch geeignetere katalytische Systeme zu finden.⁵ Um dies zu erreichen, wurden in den letzten Jahren eine Reihe von theoretischen Untersuchungen durchgeführt.⁶

Marks *et. al.*⁷ nutzten erstmalig 1985 hochreaktive Organolanthanoide als Katalysatoren für die Polymerisation von Olefinen. So werden gemäß folgender Synthese die Hydride der Lanthanoidkomplexe $[(Cp^*_2MH)_2]$ mit zwei Pentamethylcyclopentadienyl- (Cp^*) und einem Hydridliganden dargestellt, die als Katalysatoren eingesetzt werden sollen:



M = La, Nd, Sm, Lu

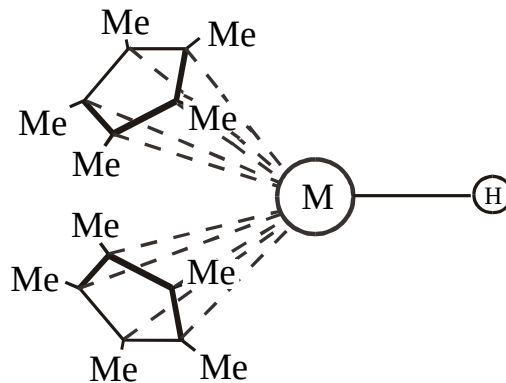
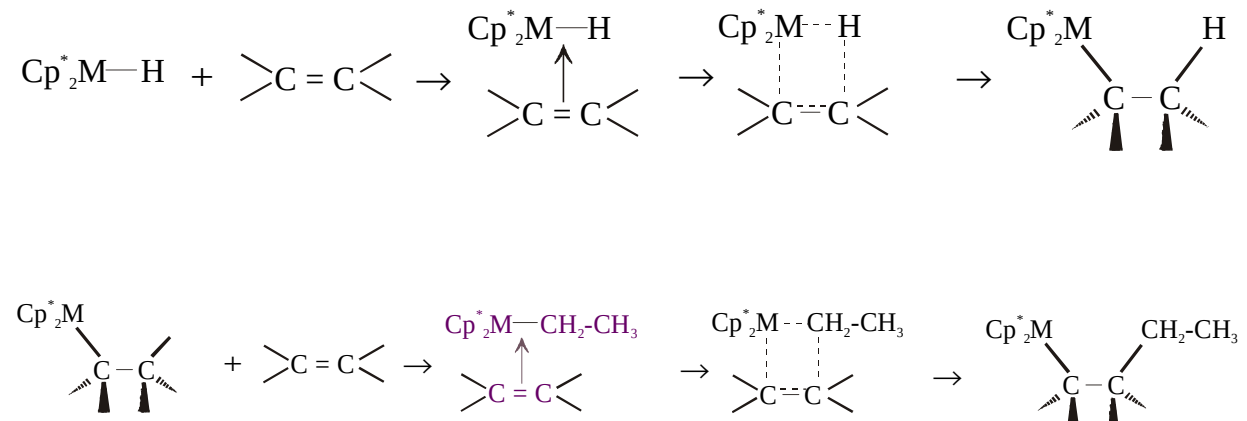


Abbildung 4.1.1: Struktur des $\text{Cp}_2^* \text{MH}$ -Komplexes

Das entstandene Organolanthanoidhydrid reagiert anschließend ohne einen Cokatalysator (wie es z. B. in der Ziegler-Natta-Polymerisation geschieht) mit einem Olefin, wobei dieses wahrscheinlich in die Bindung zwischen dem Lanthanoidmetall und dem Wasserstoffatom inseriert. Die folgenden Olefine setzen sich nach dem gleichen Mechanismus zwischen das Lanthanoid und die sich nun langsam bildende Kette. So entsteht anfangs ein Oligomer, das zu einem Polymer anwächst. Diese Experimente wurden bisher mit verschiedenen Monomeren (z.B. Ethen, Propen, Styrol) durchgeführt.

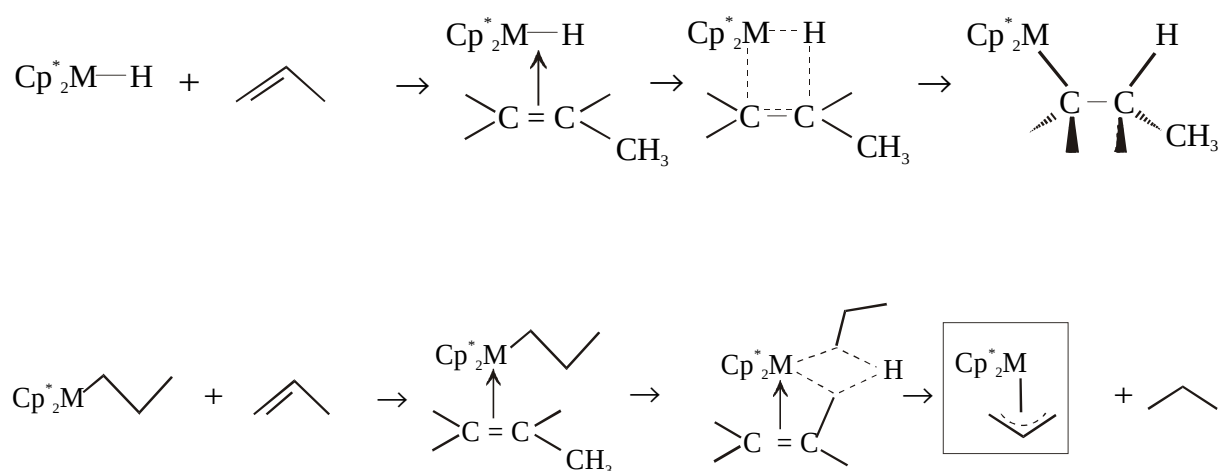


Schema 4.1.1: Möglicher Mechanismus der Polymerisation von Ethen

Der Katalysator wurde auf seine Aktivität und Selektivität untersucht, wobei einige erstaunliche Ergebnisse auftraten.

Im Falle des Ethens werden in Sekunden große Mengen an Polyethen bei der Verwendung eines $\text{Cp}^*_2\text{-Lanthanoidhydrids}$ gebildet, wobei inerte Lösungsmittel eingesetzt werden. Die Reaktion läuft unter Raumtemperatur und Normaldruck ab. Im völligen Gegensatz dazu polymerisiert Propylen überhaupt nicht mit Hilfe dieser Katalysatoren. Es werden im besten Fall einige Dimere erzeugt, die aber auch unter Druck nicht weiter reagieren. Es gibt keine direkte Erklärung für dieses Phänomen. Die Experimentatoren nehmen an, daß eine η^3 -gebundene Spezies als Zwischenschritt entsteht, die sich nicht weiter nach diesem Mechanismus polymerisieren läßt. Warum jedoch die Katalyse im Falle dieses Monomers nicht durchgeführt werden kann, ist noch nicht bekannt.

Der mögliche Reaktionsweg der Bildung von Polypropylen aus Propen unter Nutzung des Cp^*_2MH Katalysators und die Bildung des η^3 -gebundenen Komplexes als ein 'totes' Ende der Polymerisation sind im Schema 2 dargestellt:



Schema 4.1.2: Möglicher Mechanismus der Reaktion von Propen

Quantenchemische Untersuchungen bieten sich als eine ideale Ergänzung zu den experimentellen Arbeiten an, um mehr Licht in solch komplexe mechanistische Fragestellungen zu bringen. So ergaben sich schon viele erfolgreiche Zusammenarbeiten zwischen Experiment und Theorie in der Übergangsmetallchemie, insbesondere bei den 3d-Metallen.⁸ Die quantenchemischen Berechnungen für Lanthanoidmetallverbindungen sind allerdings sehr kompliziert. Es treten neue Probleme auf, die nur durch entsprechend genaue Methoden gelöst werden können. So wird eine adäquate Beschreibung der dynamischen und

statischen Elektronenkorrelationseffekte benötigt, die nur mit Hilfe von großen und flexiblen Einelektronenbasissätzen, die zusätzlich der enormen Bedeutung der relativistischen Effekte für die jeweiligen Lanthanoide gerecht werden, gegeben wird. Das ist nur eine Begründung, warum im Vergleich zu Haupt- Nebengruppenelementen die theoretischen Untersuchungen von lanthanoid-organischen Verbindungen so selten sind.⁹ Insbesondere die Anwesenheit von besetzten f-Orbitalen kompliziert die theoretischen Studien. Um diese Probleme erst einmal zu umgehen, wurden in dieser Arbeit die Lanthanoidmetalle im Cp^*_2MH -Katalysator durch ein Yttriumatom, ein 4d-Übergangsmetall, ersetzt. Experimentell wurde festgestellt, daß Yttrium sich chemisch sehr ähnlich zu den meisten Lanthanoiden verhält, was durch die annähernd gleichen Atomradien zu erklären ist.¹⁰

Als weitere Vereinfachung wird statt des pentamethylierten Cp^* -Liganden das unsubstituierte Cyclopentadienyl für die Rechnungen verwendet. Die Methylgruppen tragen nichts zum grundsätzlichen Reaktionsmechanismus der Polymerisation bei, sondern sind in den Experimenten lediglich aus Löslichkeitsgründen unentbehrlich.

4.2. Rechnerische Details

Die Konstruktion einer Wellenfunktion und die anschließende Geometrieoptimierung eines Systems dieser Größe sind sehr rechenzeitaufwendig, was durch die für quantenchemische Berechnungen enorme Größe der Moleküle bedingt ist. Daher wurden alle Strukturen erst mit dem gradienten-korrigierten Austausch-Korrelationsfunktional von Becke und Perdew¹¹ kombiniert mit dem DZVP Basissatz¹², wie es im Programm DGauss¹³ implementiert ist, optimiert. Dieses Niveau wird im weiteren Verlauf als BP/BS1 bezeichnet. Die so erhaltenen Startgeometrien wurden in anschließenden Rechnungen mit Hilfe des bekannten Becke3LYP-Hybridfunktional¹⁴ in Verbindung mit einer großen und flexiblen relativistischen effektiven *core* Potential (RECP)/Valenzelektronen-Basissatz-Kombination von Andrae *et al.*¹⁵ re-optimiert. Dazu wurde das Programmpaket Gaussian 94¹⁶ genutzt. Das RECP umfaßt die 28 Rumpfelektronen des Yttriums. Die verbliebenen 11 Valenzelektronen werden durch folgende Kontraktion: (8s7p7d1f) $\rightarrow$ (6s5p3d1f)/[311111|22111|4111|1] beschrieben, welche auch eine f-Polarisationsfunktion enthält. Die Kohlenstoff- und die Wasserstoffatome werden mit Hilfe des Standard 6-311G**¹⁷ polarisierten Basissatzes charakterisiert, welcher angenähert einer triple- ζ Qualität entspricht. Diese Kombination von Dichtefunktional und RECP/Basissatz wird später B3LYP/BS2 genannt.

Die Berechnung der analytischen zweiten Ableitung unter Verwendung eines RECP in Kombination mit einem f-Funktionen enthaltenen Valenzbasissatz ist in Gaussian94 nicht möglich. Daher wurden die harmonischen Frequenzen und thermodynamischen Korrekturen, die auf dem BP/BS1-Niveau berechnet wurden, auch für die Korrektur der Daten auf B3LYP/BS2-Level genutzt. Dieses Verfahren wurde schon im Kapitel 3 ausführlich beschrieben.

Alle Bindungslängen und Winkel werden in Ångstrom (Å) und Grad (°) angegeben. Während die spinfreien, relativistischen Effekte durch das RECP größtenteils abgedeckt werden, wurden die Spin-Bahn-Effekte vernachlässigt. Da es sich in dieser Arbeit nur um Singulettgrundzustände handelt, spielen Spin-Bahn-Wechselwirkungen jedoch nur eine untergeordnete Rolle. Die Erfahrung zeigt, daß das eingesetzte Rechenniveau Ergebnisse mit einer Genauigkeit von ungefähr $\pm 5 \text{ kcal mol}^{-1}$ ermöglicht.¹⁸

Die atomaren Partialladungen und die Charakterisierung der detaillierten Bindungssituationen¹⁹ wurde über die *natural bond orbital* (NBO)-Methode²⁰ von Weinhold und Mitarbeitern auf B3LYP/BS2-Niveau bestimmt.

Die im folgenden angegebenen energetischen Daten basieren auf die B3LYP/BS2-Resultaten, die um die auf BP/BS1-Niveau bestimmten thermischen ($T = 298 \text{ K}$), entropischen und ZPVE-Beiträge korrigiert wurden. Alle Rechnungen wurden mit den Programmen Gaussian 94 und DGauss durchgeführt, welche auf den IBM RS/6000-Arbeitsplatzrechnern und auf den CRAY-J90 Computern des Konrad-Zuse Zentrums für Informationstechnik, Berlin, installiert sind.

4.3. Resultate und Diskussion

4.3.1. $\text{Cp}_2\text{YH} + 2$ Ethen

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der verschiedenen Schritte der Reaktionen von Ethen mit dem Modellkatalysator, Cp_2YH diskutiert. Die analoge Reaktionssequenz von Propen wird im folgenden Abschnitt beschrieben.

Abbildung 4.3.1.1 zeigt die Potentialenergiehyperfläche aller relevanten Minima und Übergangsstrukturen im elektronischen Grundzustand. Die berechneten Energien sind in der Tabelle 4.3.1.1 wiedergegeben. Die relativen Energien werden bezüglich des Eintrittskanals der Reaktion, $\text{Cp}_2\text{YH} + 2 \text{C}_2\text{H}_4$, welcher mit 0 kcal mol^{-1} definiert ist, angegeben. Da sich die relativen Energien der zweiten Sequenz, also der Reaktion mit einem weiteren Olefin, ebenfalls auf den Eintrittskanal $\text{Cp}_2\text{YH} + \text{C}_2\text{H}_4$ beziehen sollen, ist es notwendig, das zweite Alken stöchiometrisch schon in der ersten Reaktionssequenz einzubeziehen. Da es sich um relative Energien handelt, und das zusätzliche Ethen (bzw. später Propen) sowohl zum Eintrittskanal als auch zu allen weiteren Zwischenstufen und Übergangsstrukturen hinzuaddiert wird, ergeben sich keine Änderungen in den aufgetragenen Energien der ersten Reaktionssequenz. Alle Strukturen haben geschlossenschalige Singulettgrundzustände.

4.3.1.1. Erste Reaktionssequenz

Der Eintrittskanal dieser Reaktion besteht aus den Edukten Ethen und dem Katalysator Dicyclopentadienylttriumhydrid **1**. Qualitativ gesprochen sollte man erwarten, daß sich diese beiden Moleküle annähern und einen elektrostatischen Komplex **2^E** bilden.²¹ Dies wäre der erste stationäre Punkt auf der Reaktionskoordinate. Ausgehend von diesem Begegnungskomplex, in dem die beiden Edukte noch im wesentlichen ihre Struktur beibehalten haben, sollte während der Reaktion ein Katalysator-Monomer Komplex **3^E** gebildet werden, der den Ausgangspunkt für die Polymerisation darstellt. Dieser Schritt wird beeinflusst durch eine Energiebarriere, die mit der Übergangsstruktur **TS2-3^E** korrespondiert. Diese individuellen Schritte sollen jetzt detaillierter erörtert werden.

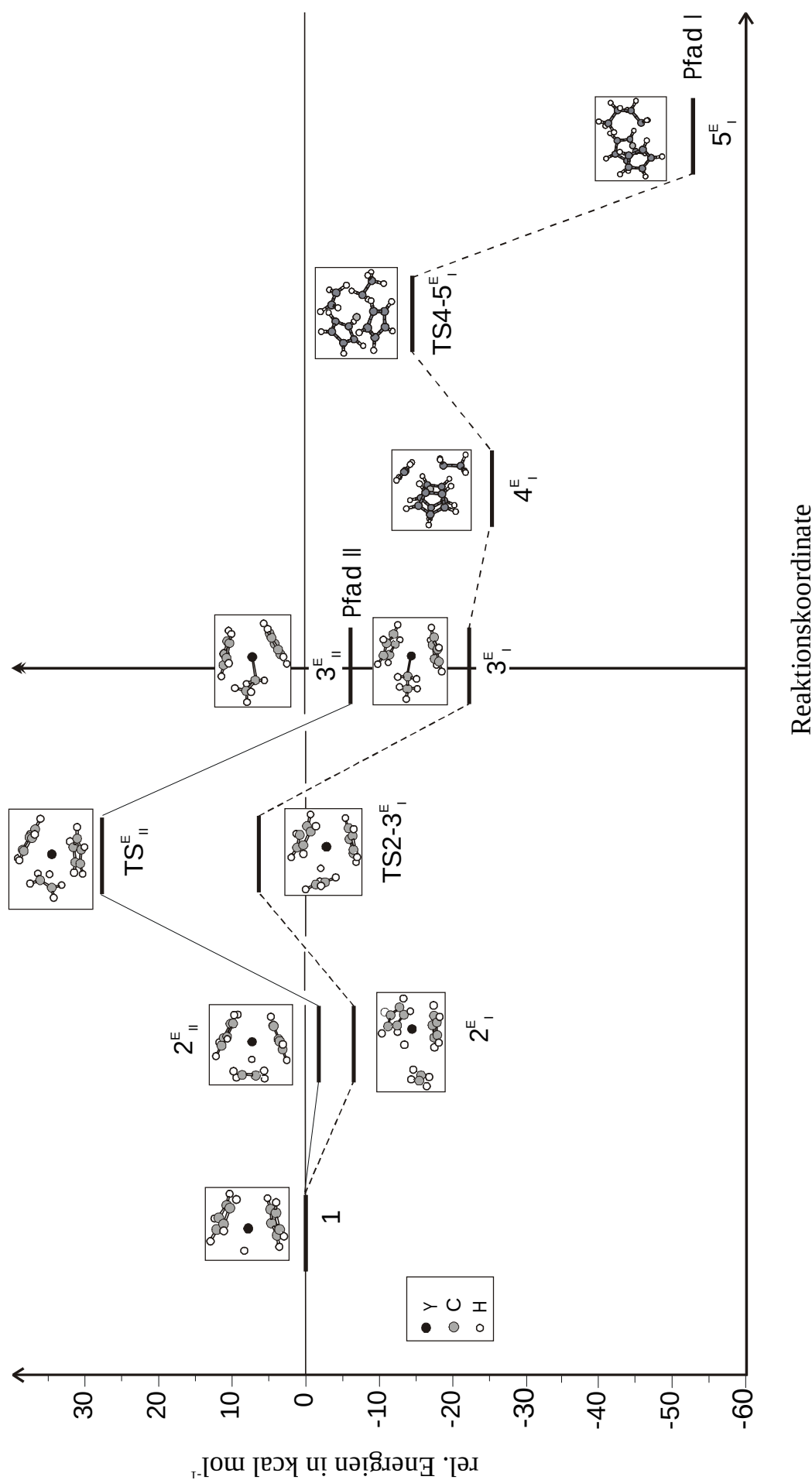
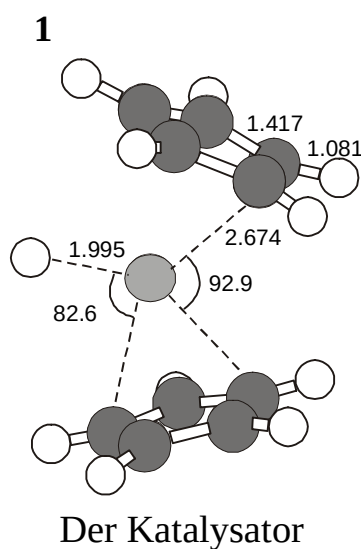
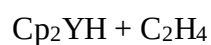


Abbildung 4.3.1.1: Potentialenergiehyperfläche der Reaktion $\text{Cp}_2\text{Y-H} + 2 \text{C}_2\text{H}_4 \longrightarrow \text{CpY-C}_4\text{H}_9$

	Pfad I	Pfad II
1	0	0
2 ^E	-6.5	-1.8
TS2-3 ^E	6.7	27.8
3 ^E	-22.2	-6.1
4 ^E	-25.6	-
TS4-5 ^E	-14.9	-
5 ^E	-54.1	-

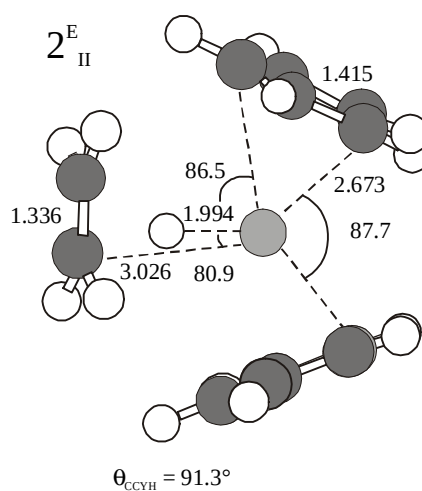
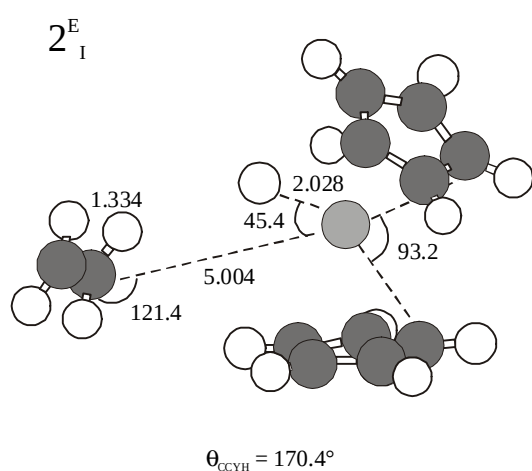
Tabelle 4.3.1.1: rel. Energien in kcal mol⁻¹ von allen Komponenten der Reaktion



Der C₅-symmetrische Katalysator Cp₂YH **1** besteht aus einem Yttriumhydrid, an dem zwei Cyclopentadienyl-(Cp)-ringe gebunden sind. Die Bindungslänge zwischen dem Wasserstoffatom und dem Metallatom entspricht einer regulären σ-Bindung ($r_{\text{YH}} = 1.995 \text{ \AA}$), die aus dem s-Orbital des Wasserstoffs und einem sd²-Hydridorbitals des Yttriums gebildet

wird. Der Winkel zwischen den beiden Cp-Ringen beträgt 92.9° und der Abstand vom Metall zu den Kohlenstoffatomen, die den engsten Winkel bilden, wurde jeweils mit 2.674 Å berechnet. Die Bindung zwischen den Ringen und dem Yttrium wurde hauptsächlich als elektrostatisch charakterisiert.²⁰ Alle fünf Kohlenstoffatome eines Cp-Ringes besitzen den gleichen Abstand zum Yttrium und damit wird diese Bindung als η^5 -Bindung bezeichnet.

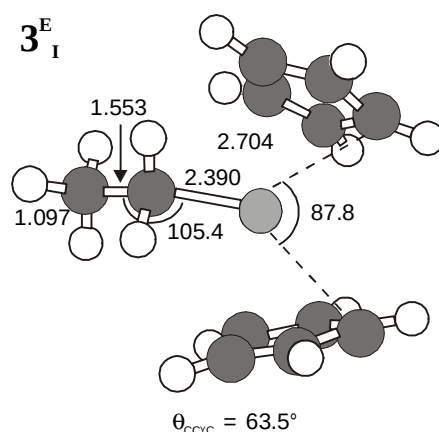
Diese optimierte Cp₂Y-H Struktur kann mit dem von Ziegler et al. berechneten Scandium-Analogon, Cp₂Sc-H, verglichen werden.²² Diese Autoren benutzten Scandium als Äquivalent für Lutetium, da es ein ähnliches chemisches Verhalten, gegeben durch die [Sc⁺] d⁰- und [Lu] f¹⁴d⁰-Orbitalbesetzung, besitzt. Ziegler et al. setzten das Gradienten-korrigierte Becke-Perdew-Funktional²³ in Verbindung mit einem unkontrahierten Slater-Typ-Orbital (STO) triple- ζ -Basissatz für Scandium und einem double- ζ STO-Basissatz für Kohlenstoff und Wasserstoff ein. Die optimierten Cp₂ScH Parameter unterscheiden sich natürlich von denen des Cp₂YH. So beträgt der Abstand zwischen Scandium und dem Hydridwasserstoff r_{ScH} = 1.86 Å (r_{YH} = 1.99 Å) und zwischen Scandium und den Cp-Ringen r_{ScCp} = 2.18 Å (r_{YCp} = 2.65 Å). Dies ist mit dem kleineren Atomradius des Scandiums im Vergleich zum Yttrium zu erklären (1.82 vs. 2.04 Å). Beide Komplexe zeigen aber eine vergleichbare qualitative Struktur. So beträgt zum Beispiel der Cp-M-Cp Winkel $\alpha_{\text{CpScCp}} = 94^\circ$ und $\alpha_{\text{CpYCp}} = 92.9^\circ$.



Zwei strukturelle Minima wurden als Begegnungskomplexe zwischen dem Katalysator und C_2H_4 lokalisiert. In einem Fall nähert sich das Ethen dem Katalysator horizontal zur C_5 -Ebene, was zum Komplex $\mathbf{2}^{\text{E}}$ führt. Alternativ dazu attackiert das Ethen Cp_2YH senkrecht

zur Spiegelebene, was in der Spezies 2^E_2 resultiert. Da die Reaktion ausgehend von beiden Strukturen weiter ablaufen kann, werden im folgenden der 'horizontale' Weg (auch Pfad I genannt) und der 'senkrechte' Weg (Pfad II) diskutiert.

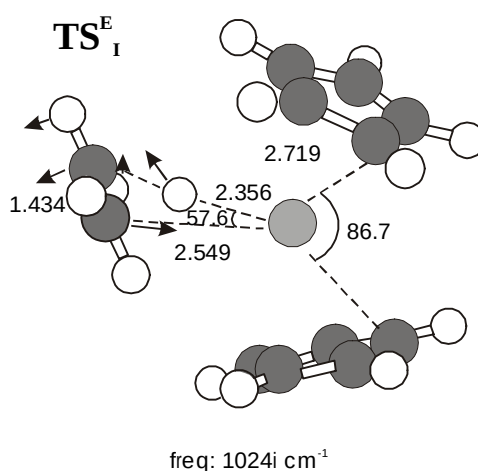
Pfad I. Der Begegnungskomplex 2^E_1 hat seine Symmetrie verloren und gehört damit zur Symmetriegruppe C_1 . Das Ethen nähert sich dem Cyclopentadienylyttriumhydrid nicht exakt horizontal in der C_s -Ebene des Katalysators, was die C_s -Symmetrie des Komplexes bewahren würde. Der CYH-Winkel (Ethen-Yttriumhydrid) beträgt 45.4° und der Diederwinkel $d_{CCYH} = 170.4^\circ$. Das Minimum 2^E_1 enthält eine sehr lange elektrostatische Bindung zwischen dem Yttriumatom und dem nächststehenden Kohlenstoffatom des Ethens ($r_{YC} = 5.004 \text{ \AA}$). Diese Spezies ist mit $6.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ stabiler als die separierten Edukte des Eintrittskanals.



Folgt man der Reaktionskoordinate weiter, gelangt man zum Komplex 3^E_1 , welcher die Monomer-Katalysator Struktur darstellt. In dieser Spezies ist die C_2 -Einheit formal in die Yttrium-Wasserstoffbindung inseriert. Dabei wird ein Kohlenstoffatom des Ethens direkt an das Metallzentrum gebunden. Der Yttrium-Kohlenstoffabstand beträgt $2.39 \text{ \AA}$. Die π -Bindung des Ethens wurde gebrochen, wodurch der CC-Abstand auf eine Länge von $r_{CC} = 1.553 \text{ \AA}$ gedehnt wurde. Die Distanz einer Einfachbindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen beträgt z. B. im isolierten Ethan $1.557 \text{ \AA}$. Das ursprünglich am Yttrium gebundene Wasserstoffatom befindet sich nun am zweiten Kohlenstoffatom. Damit gleicht 3^E_1 einem Metallocen mit einem Ethylliganden ($Cp_2YC_2H_5$). Dieser neue Produktkomplex liegt $22.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ unterhalb des Eintrittskanals. Die erste Reaktionsschritt ist somit um diesen Betrag exotherm.

Teuben und Mitarbeiter publizierten 1987 die Röntgenstruktur einer sehr ähnlichen Verbindung, dem Bis-(Pentamethylcyclopentadienyl)-Yttrium-(Tetrahydrofuran). Die

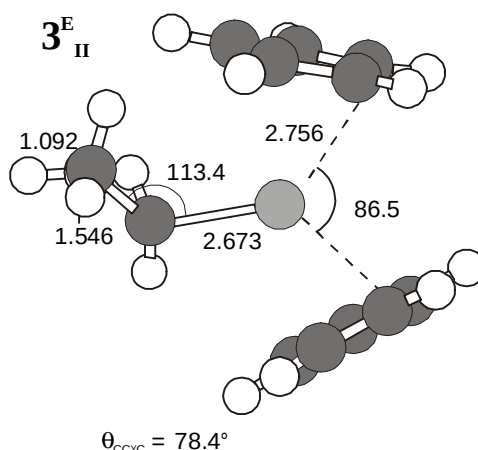
Struktur des von diesem Autoren beschriebenen $\text{Cp}_2^*\text{YMe(THF)}$ -Komplexes und die des berechneten Katalysator-Monomer-Komplexes $\text{Cp}_2\text{YC}_2\text{H}_5$ (3^{E}_1) besitzen eine Reihe von Gemeinsamkeiten. So liegen zum Beispiel die Abstände zwischen dem Yttriumatom und dem Cp-Ringen in der Kristallstruktur bei 2.513 Å und 2.742 Å (die unterschiedlich langen Distanzen beruhen auf die Anwesenheit des Lösungsmittelmoleküls THF). Der berechnete Wert beträgt 2.704 Å. Die Bindungslängen zwischen den Kohlenstoffatomen sind mit 1.40 Å und 1.412 Å ähnlich dem berechneten Abstand von 1.417 Å. Auch die experimentell bestimmte Distanz zwischen dem Yttrium und der Methylgruppe von 2.442 Å ist sehr gut mit der berechneten YCH_2CH_3 -Bindungslänge von 2.39 Å in 3^{E}_1 vergleichbar.



2^{E}_1 und 3^{E}_1 sind über die Übergangsstruktur $\text{TS2-}3^{\text{E}}_1$ miteinander verbunden. Die mit $\text{TS2-}3^{\text{E}}_1$ verbundene Aktivierungsbarriere beträgt 13.2 kcal mol⁻¹ bezüglich 2^{E}_1 . Der Sattelpunkt $\text{TS2-}3^{\text{E}}_1$ wird durch eine imaginäre Frequenz von 1024i cm⁻¹ charakterisiert und die Berechnung der intrinsischen Reaktionskoordinate (IRC) bestätigt, daß $\text{TS2-}3^{\text{E}}_1$ die beiden Minima 3^{E}_1 und 3^{E}_1 direkt miteinander verbindet. Die YC-Bindungslänge ergibt in dieser Übergangsstruktur 2.455 Å, was wesentlich kürzer als im Minimum 2^{E}_1 ($r_{\text{YC}} = 2.549$ Å) ist. Die Spaltung der YH-Bindung, welche parallel zum Aufbau der YC-Bindung abläuft, ist in der Übergangsstruktur durch die Dehnung dieser Bindung von 2.028 Å zu 2.356 Å gut sichtbar, während die CC-Bindung des Ethens lediglich um 0.1 Å verlängert wird.

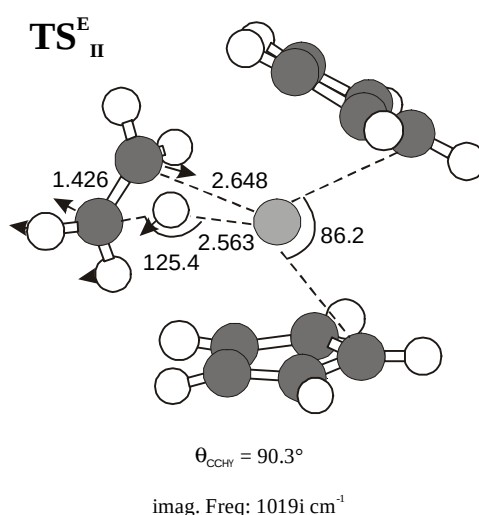
Pfad II. Der zweite Reaktionspfad ähnelt sehr dem ersten, liegt aber energetisch höher. So befindet sich der Komplex 2^{E}_{II} 4.7 kcal mol⁻¹ über 2^{E}_1 und ist nur 1.8 kcal mol⁻¹ stabiler als die separierten Edukte. Das Ethen nähert sich in diesem Fall senkrecht zur C_s-Ebene des Katalysators. Der Abstand zwischen dem Yttriumatom des Katalysators und des

Kohlenstoffatoms des Ethens ist mit 3.026 Å viel kürzer als der des äquivalenten Minimums auf Pfad I. Wie mit Hilfe der NBO-Analyse herausgefunden wurde, ist aber auch diese Bindung hauptsächlich durch elektrostatische Wechselwirkungen charakterisiert. Der CYH-Winkel beträgt 80.9° und der CCYH-Torsionswinkel 91.3°. Dieser Komplex besitzt also gleichfalls C_1 -Symmetrie.



Die nächste Zwischenstufe entlang der Reaktionskoordinate ist das zu 3^E_1 alternative Produkt 3^E_{II} , welches ebenfalls als Monomer Ausgangspunkt für die Polymerisation sein kann. Es liegt 6.1 kcal mol⁻¹ unterhalb des Eintrittskanals und damit 16.1 kcal mol⁻¹ über dem entsprechenden Minimum 3^E_1 . Wie auch im Minimum 3^E_1 ist diese Struktur das Resultat einer formalen Insertion des C₂H₄-Moleküls in die YH-Bindung des Katalysators. Die Ethylgruppe zeigt zu einem der Cp-Ringe und der entsprechende YCC-Winkel mißt 113.4°.

Im Vergleich dazu fanden Ziegler et al. zwei verschiedene Strukturen für das Cp₂ScC₂H₅-System. In all diesen Spezies befindet sich die Ethylgruppe in der C_s-Ebene der Cp₂Sc-Einheit. Der Winkel ScCC beträgt 81° und 108° für den Ethylliganden. Die kleineren Winkel der ersten Minima werden durch eine agostische β-Wasserstoff-Wechselwirkung zum Scandium stabilisiert. Solche Strukturen konnten selbst nach ausführlicher Suche nicht für das Yttriumsystem gefunden werden. Der Winkel YC(H₂)-C(H₃) von 3^E_1 beträgt 105° und steht damit in guter Übereinstimmung mit dem Cp₂ScC₂H₅ Komplex.



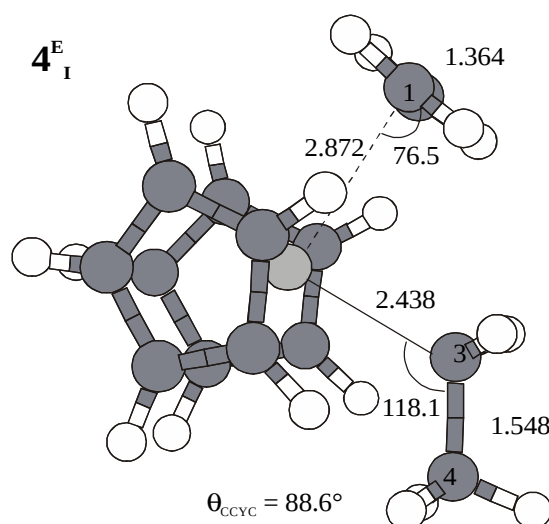
Die Übergangsstruktur **TS2-3^E_{II}**, die ebenfalls C_1 -symmetrisch ist, verbindet diese beiden Minima adiabatisch miteinander. Sie ist durch eine imaginäre Frequenz von $1019i \text{ cm}^{-1}$ charakterisiert worden und die Übergangsvektoren beschreiben eindeutig die erwartete Bewegung der Atome. Eine Berechnung der intrinsischen Reaktionskoordinaten bestätigt, daß **TS2-3^E_{II}** die Minima **2^E_{II}** und **3^E_{II}** verbindet. Die theoretisch berechnete Barriere dieses Sattelpunktes liegt bei $27.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ bezogen auf **2^E_{II}**. Diese Übergangsstruktur kann als vierzähliger Ringkomplex in dem zwei Bindungen (die YH- und die π -Bindung des Ethens) gebrochen werden und zwei neue Bindungen (die CH- und die YC- Bindung) gleichzeitig gebildet werden, aufgefaßt werden.

4.3.1.2. Zweite Reaktionssequenz

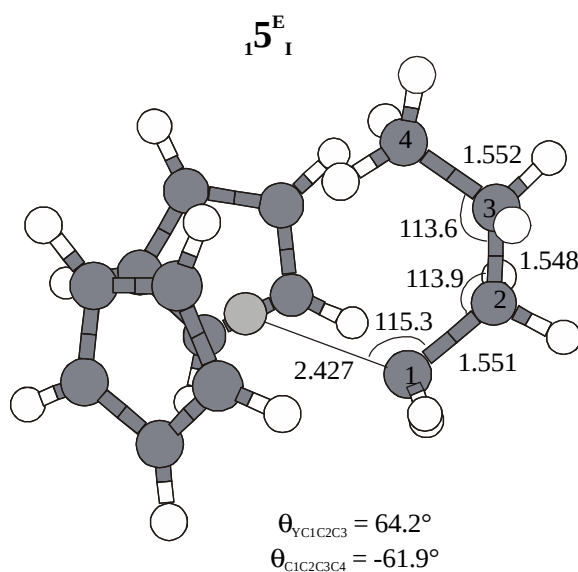
Der zweite Schritt der berechneten Reaktion stellt den Beginn der Polymerisation dar. Ein weiteres Ethenmolekül reagiert mit dem entstandenen Monomer-Katalysator-Komplex und bildet eine Butylgruppe. Diese Reaktion sollte nach einem ähnlichen Mechanismus wie die erste Reaktionssequenz ablaufen. Das bedeutet, daß nach der Ausbildung eines elektrostatischen Komplexes zwischen dem sich nähernden Ethen und dem Monomer-Katalysator-Komplex eine Dimer- (in diesem Fall Butyl-) Katalysator-Spezies ausbildet werden sollte. Dieser Schritt wird von einer Aktivierungsbarriere begleitet, die ausschlaggebend dafür ist, ob die Reaktion kinetisch gehemmt ist. Muß eine sehr hohe Aktivierungsbarriere ausgehend von dem vor ihm befindlichen Minimum überwunden, so ist die Polymerisation kinetisch gehindert. Bei dieser Übergangsstruktur wird das Ethenmolekül

allerdings nicht, wie in der ersten Reaktion in eine Wasserstoff-Yttrium-, sondern in eine Kohlenstoff-Yttrium-Bindung insertieren.

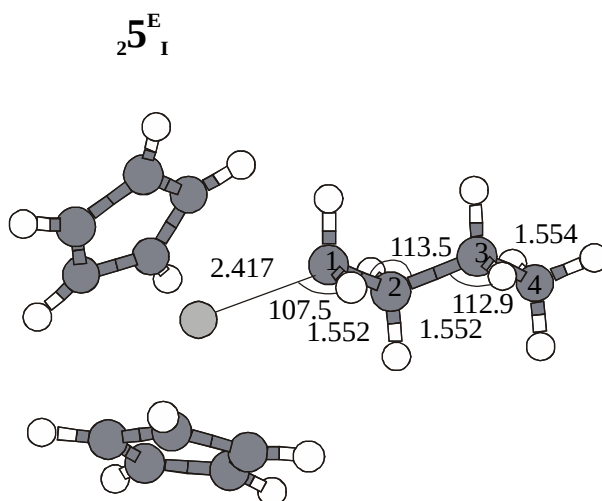
In der vorherigen Beschreibung der Reaktion, $\text{Cp}_2\text{YH} + \text{C}_2\text{H}_4$, wurde festgestellt, daß es zwei verschiedene Produkte gibt, die energetisch unterschiedlich begünstigt sind. So liegt das Minimum 3^{E}_{I} 22.2 kcal mol⁻¹ unterhalb des Eintrittskanals, während Minimum 3^{E}_{II} nur mit 6.1 kcal mol⁻¹ stabiler ist als die energetische Summe der Edukte. Gleichzeitig liegt die berechnete Übergangsstruktur des Pfads I nur 6.7 kcal mol⁻¹ oberhalb des Eintrittskanals, die des Pfads II aber 27.8 kcal mol⁻¹. Dies zeigt ganz deutlich, daß der Reaktionspfad I und damit das Minimum 3^{E}_{I} gegenüber dem Reaktionspfad II deutlich bevorzugt ist. Deswegen wurden bei der Berechnung der zweiten Reaktionssequenz nur vom Produkt 3^{E}_{I} des Pfades I ausgegangen.



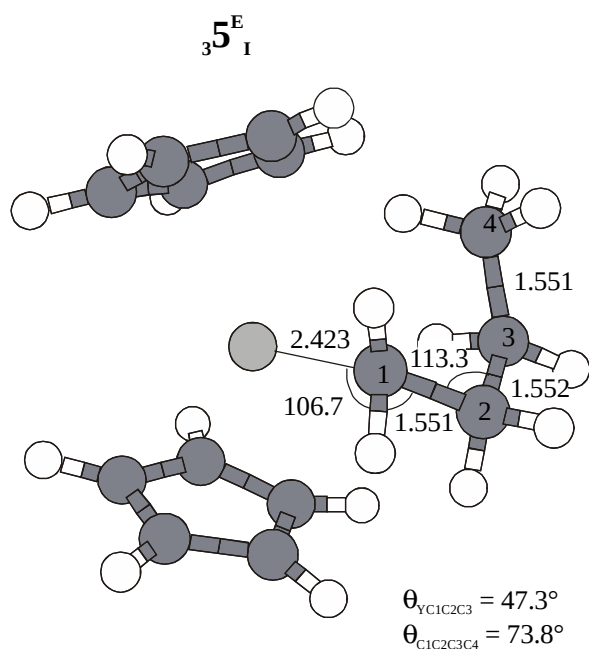
Begibt sich das Ethenmolekül weiter in Richtung des Monomer-Katalysator-Komplexes, so entsteht das Produkt $\text{Cp}_2\text{YC}_4\text{H}_9$. Diese Dicyclopentadienylttriumbutyl-Spezies kann in drei verschiedenen Konformationen ${}_15^{\text{E}}_1$, ${}_25^{\text{E}}_1$ und ${}_35^{\text{E}}_1$ ²⁵ vorliegen. Die energetisch günstigste Variante wird im Minimum ${}_15^{\text{E}}_1$ wiedergegeben. Sie liegt $54.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ unterhalb des Eintrittskanals der gesamten Reaktion. Die beiden anderen Minima ${}_25^{\text{E}}_1$ und ${}_35^{\text{E}}_1$ sind allerdings nur 0.9 und $1.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ instabiler. Berücksichtigt man den zu erwartenden Fehler von ca. 5 kcal mol^{-1} der für diese Rechnungen genutzten Methode, so sind die energetischen Differenzen zu gering, um eine verlässliche Aussage bezüglich der energetisch günstigsten Konformation zu treffen. Daher müssen alle drei Minima als isoenergetisch eingestuft werden. Strukturell unterscheiden sie sich insbesondere in den Diederwinkeln θ_{YC1C2C3} und θ_{C1C2C3C4} .



Die Butylgruppe des Minimum ${}_15^{\text{E}}_1$ legt sich so um das Yttriumatom, daß das endständige Kohlenstoffatom zum Metallzentrum zeigt. Der Yttrium-Kohlenstoffabstand beträgt $2.427 \text{ \AA}$ und die CC-Bindungslängen liegen bei ca. $1.55 \text{ \AA}$. Diese drei Abstände entsprechen jeweils einer Einfachbindung. Der YC1C2 -Winkel wurde zu 115.3° optimiert und die C1C2C3 -Winkel der Butylgruppe zu 113.9° und 113.6° . Der θ_{YC1C2C3} -Diederwinkel dieses Minimums wurde zu 64.2° und θ_{C1C2C3C4} zu -61.9° berechnet.



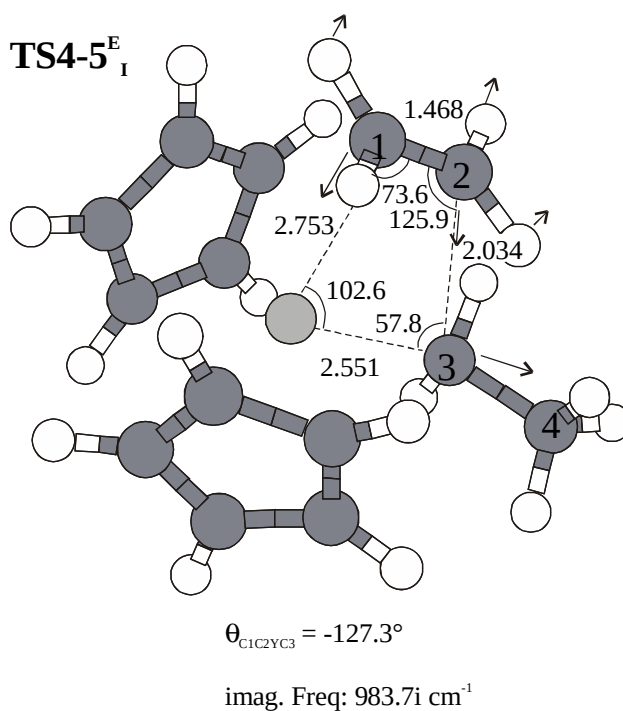
Im Vergleich dazu liegen die Kohlenstoffatome der Butylgruppe im Minimum 2^5E_I in der C_5 -Spiegelebene des Katalysators. Beide Diederwinkel betragen 180° . Die C_4H_9 -Gruppe befindetet 2.417 Å vom Yttriumatom entfernt, und die Abstände der Kohlenstoffatome betragen 1.552 Å, 1.552 Å und 1.554 Å. Der YC1C2 -Winkel liegt bei 107.5° und die zwischen den C-Atomen bei 113.5° und 112.9° . Damit ergibt sich für das Minimum 2^5E_I ein klassisches Kopf-Schwanz-Bild eines Katalysators mit einer entstehenden Polymerkette.



Im Minimum 3^5E_I hat sich die Butylgruppe abermals um das Metallzentrum gelegt. Die YC -Distanz unterscheidet sich nur um 0.004 Å von der des Minimum 1^5E_I . Auch die CC -Abstände ähneln mit 1.551 Å, 1.552 Å und 1.551 Å dieser Spezies sehr. Der YC1C2 -Winkel

ist allerdings mit 106.7° etwas kleiner. Die beiden CCC-Winkel betragen 113.3° und 113.6° . Die Minima 15^E_I und 35^E_I unterscheiden sich aber insbesondere in den Torsionswinkeln. So ist der YC1C2C3-Winkel mit 47.3° wesentlich kleiner, beachtenswert ist dann aber der C1C2C3C4-Diederwinkel, der 73.8° (Minimum 15^E_I : $\theta_{YC1C2C3} = -61.9^\circ$) beträgt. Die endständige Methylgruppe streckt sich damit nach 'oben' und zeigt nicht zum Yttriumatom hin.

Alle drei Minima entstehen durch Rotationen um jeweils eine C-Achse der Butylgruppe. Die Übergangsstrukturen wurden nicht berechnet, da angenommen wird, daß diese Barrieren nur wenige kcal mol^{-1} betragen und damit nicht wesentlich zum Reaktionsmechanismus beitragen.



Ausschlaggebend für den zweiten Schritt der Reaktion ist die Übergangsstruktur **TS4-5^E_I**, die in diesem Fall die Minima 4^E und 15^E_I verbindet. Sie liegt $14.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ unterhalb des Eintrittskanals und somit $10.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ über dem Minimum 4^E_I . Es werden also keine kinetischen oder thermodynamischen Hemmungen bei diesem Reaktionsschritt auftreten, was sich auch in den Experimenten von Marks et al.⁷ gezeigt hatte. Dieser Sattelpunkt wurde eindeutig durch eine imaginäre Frequenz von $983.7i \text{ cm}^{-1}$ charakterisiert. Seine Übergangsvektoren zeigen in die erwarteten Richtungen. Die IRC-Rechnungen bestätigten die direkte Verbindung von **TS4-5^E_I** und den Minima 4^E und 15^E_I . In **TS4-5^E_I** wird der

konzertierte Ablauf einer Metathese dargestellt. Zwei Bindungen (YC_{Ethyl} und die Doppelbindung des Ethens) werden gespalten, wobei gleichzeitig über einen viergliedrigen Ring zwei neue ($YC_{\text{Ethen-}}$ und $C_{\text{Ethyl}}C_{\text{Ethen-}}$) Bindungen aufgebaut werden. Dies ist deutlich an verglichen mit 4^E den verlängerten $YC_{\text{Ethyl-}}$ ($\Delta r_{YC} = 0.113 \text{ \AA}$) und $C=C-$ ($\Delta r_{CC} = 0.136 \text{ \AA}$) und verkürzten YC_{Ethen} ($\Delta r = -0.119 \text{ \AA}$) und $C_{\text{Ethyl}}C_{\text{Ethen-}}$ ($\Delta r_{CC} = -1.547 \text{ \AA}$) Bindungen sichtbar.

4.3.2. $Cp_2YH + 2$ Propen

In Abbildung 4.3.2.1 sind alle optimierten Geometrien der drei verschiedenen Pfade, die zu einem Katalysator-Dimer-Komplex führen, dargestellt worden. Tabelle 4.3.2.1 beinhaltet die berechneten Energien der elektronischen Grundzustände der relevanten Strukturen. Der Eintrittskanal, welcher mit 0 kcal mol^{-1} definiert ist, ist durch die Edukte Cp_2YH und C_3H_6 gegeben.

4.3.2.1. Erste Reaktionssequenz

Der Eintrittskanal dieser Reaktion besteht aus den Edukten Propen und dem Katalysator Cp_2YH **1**, der schon im Abschnitt 4.3.1.1. beschrieben wurde. Auch bei dieser Reaktion sollte man erwarten, daß sich der Katalysator und das Propenmolekül soweit annähern, daß sie elektrostatischen Komplex 2^P bilden. Ausgehend von diesem Begegnungskomplex sollte ein Katalysator-Monomer-Komplex 3^P gebildet werden, dessen Struktur den weiteren Verlauf der Polymerisation beeinflussen wird. Dieser Schritt wird durch eine Energiebarriere geprägt, die mit der Übergangsstruktur **TS2-3^P** korrespondiert. Diese stationären Punkte sollen jetzt detaillierter erörtert werden.

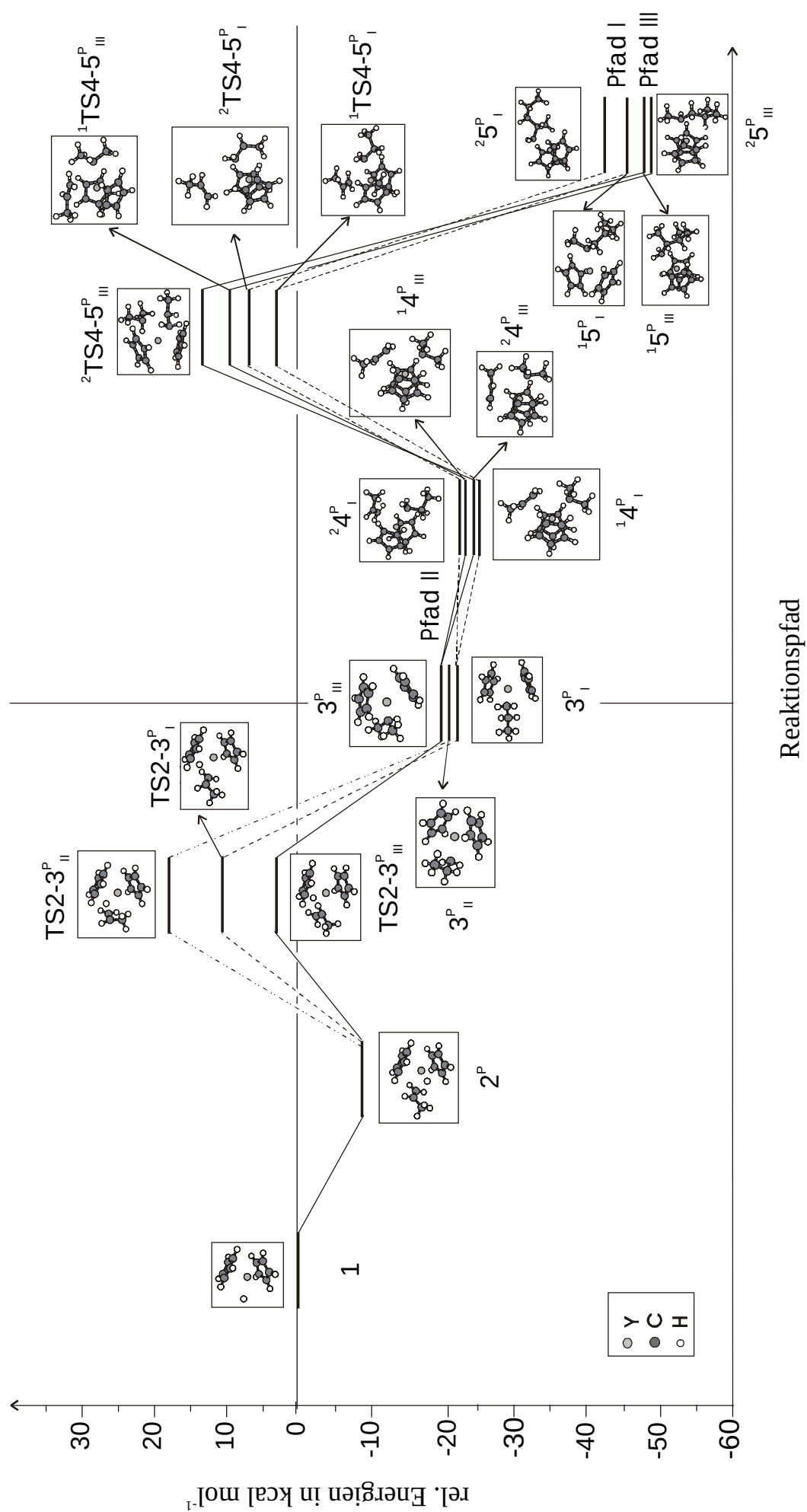
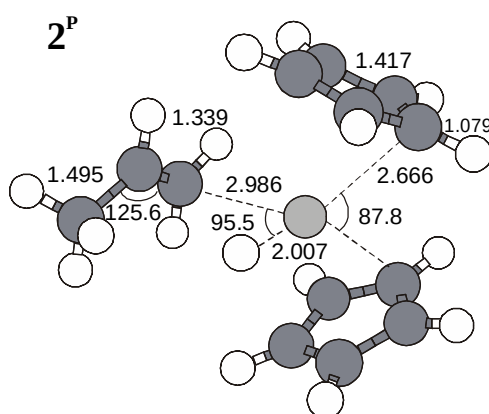


Abbildung 4.3.2.1: Potentialenergiehyperfläche der Reaktion $\text{Cp}_2\text{Y-H} + 2 \text{C}_3\text{H}_6 \longrightarrow \text{CpY-C}_6\text{H}_{13}$

	Pfad I		Pfad II	Pfad III	
1	0		0	0	
2 ^P	9.0		9.0	9.0	
TS2-3 ^P	10.7		18.4	3.8	
3 ^P	-21.6		-20.9	-19.5	
4 ^P	-22.0	-25.3	-	-22.9	-24.4
TS4-5 ^P	4.4	7.1	-	9.5	12.9
5 ^P	-47.8	-46.3	-	-49.4	-48.7

Tabelle 4.3.2.1: rel. Energien in kcal mol⁻¹ aller Komponenten der Reaktion Cp₂YH + C₃H₆

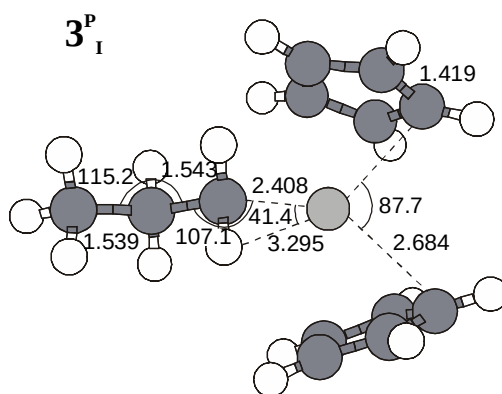
Es wird der gleiche Katalysator wie für die Ethenpolymerisation eingesetzt. Diesem nähert sich ein erstes Propenmolekül und es kommt zur Ausbildung eines elektrostatisch gebundenen Begegnungskomplexes **2^P**.



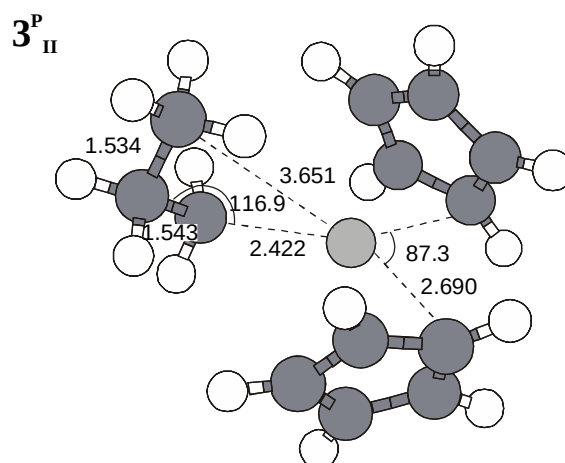
Der C₁-symmetrische Grundzustand des Katalysator-Propenbegegnungskomplexes **2^P** liegt 9.0 kcal mol⁻¹ unterhalb des Eintrittskanals Cp₂YH + C₃H₆. In **2^P** bewahrt das Propenmolekül die C_s-Symmetrie des isolierten Dicyclopentadienyl-Yttriumhydrids **1**. Beide sp²-hybridisierten Kohlenstoffatome des Propens wechselwirken hauptsächlich elektrostatisch mit

dem Yttriumatom des Katalysators. Ein minimaler kovalenter Anteil wird durch die Verlängerung des YH Abstandes um 0.012 Å und der C=C Bindung des Olefins um 0.009 Å sichtbar. Der Winkel zwischen den beiden Cp-Ringen wird um 5.1° reduziert.

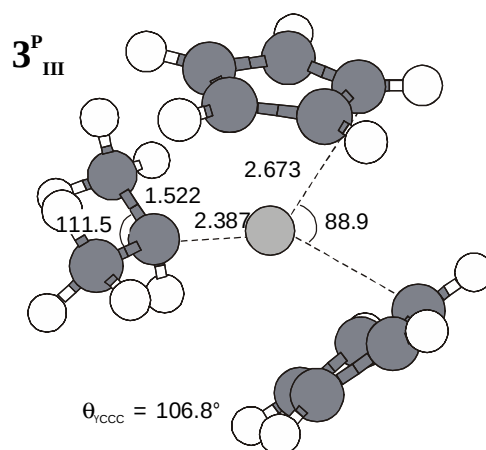
Verfolgt man die Reaktionskoordinate weiter, gelangt man zu drei verschiedenen $\text{Cp}_2\text{YC}_3\text{H}_7$ Minima. In allen drei Minima kann eine formale Insertion des Propens in die YH-Bindung identifiziert werden. Es werden daher anschließend alle drei Pfade, die zu diesen Minima führen, diskutiert. Sie werden als Pfad I, II und III bezeichnet.



Der Grundzustand des ersten der drei insertierten Komplexe, **3^P_I**, ist 12.6 kcal mol⁻¹ stabiler als der Begegnungskomplex **2^P**. Eine Yttrium-Kohlenstoffbindung wurde mit dem Kohlenstoffatom C₁ des Propens gebildet. Das vorher am Yttrium gebundene Wasserstoffatom ist gleichzeitig zum Kohlenstoffatom C₂ gewandert. Der Ligand ist nun ein regulärer Propylligand, was durch die Standard-σ-Bindung zwischen dem Metallzentrum und dem Kohlenstoffatom der Propylgruppe (r_{YC} = 2.408 Å), den Kohlenstoffatomen untereinander (r_{C1C2} = 1.543 Å, r_{C2C3} = 1.539 Å) und dem früheren Hydridwasserstoff (r_{C2H} = 1.096 Å) angezeigt wird. In dieser Struktur liegt die Propylgruppe ungefähr auf der C_s-Achse des isolierten Katalysators.



Die Geometrie der Spezies **3^P_{II}** unterscheidet sich leicht von der des Minimums **3^P_I** und ist mit 0.7 kcal mol⁻¹ nur insignifikant instabiler als **3^P_I**. In diesem Komplex zeigt die Propylgruppe mit den beiden endständigen Kohlenstoffatomen C₁ und C₃ in Richtung des Yttriumatoms und liegt in der C_s-Ebene des Katalysators. Der oben beschriebene Prozeß findet abermals statt. So wird eine σ -Bindung zwischen dem Metallatom und einem endständigen Kohlenstoffatom ($r_{YC} = 2.442$ Å) gebildet, während das Hydridwasserstoffatom zum anderen endständigen Kohlenstoff gewandert ist. Der Abstand zwischen dem Metall und diesem endständigen C-Atom beträgt 3.651 Å, wobei diese Wechselwirkung nur elektrostatischer Natur ist.

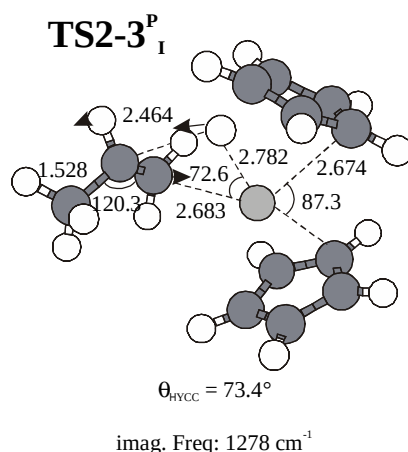


Das dritte Minimum **3^P_{III}** unterscheidet sich signifikant von den anderen beiden Spezies. Hier insertiert das mittlere Kohlenstoffatom in die Yttrium-Hydrid-Bindung und bricht diese. Das Wasserstoffatom bewegt sich zum endständigen Kohlenstoffatoms der früheren Doppelbindung des Propenmoleküls, wobei eine reguläre CH-Bindung ($r_{C1-H} = 1.093$ Å) ausgebildet wird. Die Propen-CC-Doppelbindung wird dabei zu einer Einfachbindung ($r_{CC} = 1.522$ Å) und bildet mit dem Yttrium die räumliche Form eines Ypsilons. Dieser Komplex ist

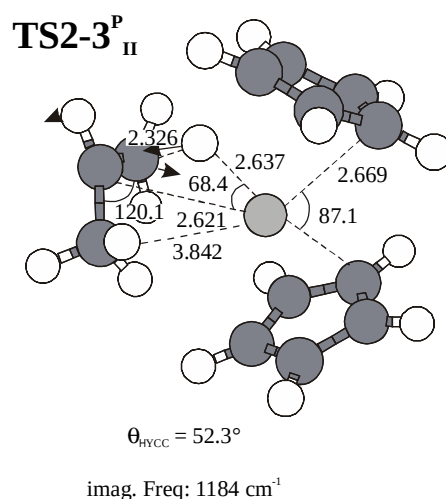
ungefähr genauso stabil wie die anderen beiden und liegt nur $2.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ über 3^{P}_{I} . Damit entspricht seine Energie $-19.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ bezüglich des Eintrittskanals.

Da alle drei Katalysator-Monomer-Komplexe $3^{\text{P}}_{\text{I,II,III}}$ energetisch ungefähr gleichwertig sind, kann aus diesen berechneten Resultaten kein Rückschluß gezogen werden, welche dieser drei Strukturen bevorzugt gebildet wird. Um mehr Licht in dieser Problem zu bringen, wurden die Übergangsstrukturen $\text{TS2-}3^{\text{P}}_{\text{I,II,III}}$ für alle drei Möglichkeiten identifiziert.

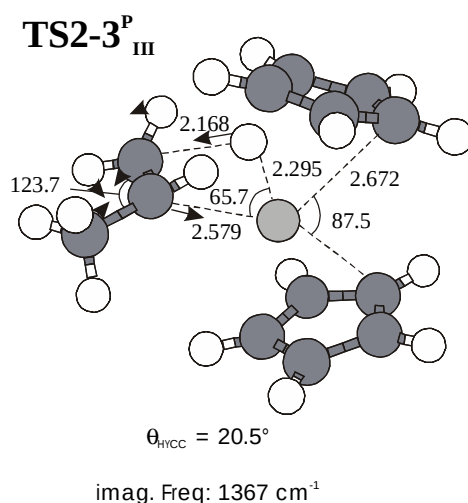
Die Minima 2^{P} und $3^{\text{P}}_{\text{I,II,III}}$ werden durch die Übergangsstrukturen $\text{TS2-}3^{\text{P}}_{\text{I,II,III}}$ miteinander verbunden. Alle drei Strukturen sind klar durch imaginäre Frequenzen von 1278i , 1184i und $1367\text{i} \text{ cm}^{-1}$ charakterisiert. Die Übergangsvektoren von allen drei Sattelpunkten besitzen unzweifelhaft die erwarteten Komponenten und die IRC-Rechnungen bestätigen, daß $\text{TS2-}3^{\text{P}}_{\text{I,II,III}}$ direkt 2^{P} mit den entsprechenden Komplexen $3^{\text{P}}_{\text{I,II,III}}$ verbunden sind. Die C_1 -symmetrischen (also komplett unsymmetrischen) Sattelpunkte befinden sich 10.7 , 18.3 und $3.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ oberhalb des Eintrittskanals. Das führt also zu einer Aktivierungsbarriere von 2^{P} zu $\text{TS2-}3^{\text{P}}_{\text{I}}$ von 19.7 , zu $\text{TS2-}3^{\text{P}}_{\text{II}}$ von 27.3 und zu $\text{TS2-}3^{\text{P}}_{\text{III}}$ von $12.8 \text{ kcal mol}^{-1}$.



Die Spaltung der YH-Bindung wird in $\text{TS2-}3^{\text{P}}_{\text{I}}$ von einer Reorientierung der Propengruppe begleitet. Die Struktur des $\text{TS2-}3^{\text{P}}_{\text{I}}$ zeigt im Vergleich zu 2^{P} eine erhebliche Verlängerung der YH-Bindung ($\Delta r_{\text{YH}} = 0.755 \text{ Å}$) und der C=C-Bindung ($\Delta r_{\text{CC}} = 0.189 \text{ Å}$). Dabei wird gleichzeitig der YC_{end} -Abstand um 0.303 Å verkürzt.



Der Sattelpunkt **TS2-3^P_{II}** ähnelt sehr **TS2-3^P_I**. Die Yttrium-Wasserstoffbindung ist hier 0.63 Å länger als im Minimum **2^P**. Der Abstand zwischen dem mittleren Kohlenstoffatom und dem Metallzentrum beträgt nun 2.621 Å. Die zu brechenden Doppelbindung wurde um 0.164 Å verlängert. Der Unterschied zu der Übergangsstruktur **TS2-3^P_I** besteht darin, daß sich in diesem Fall der Propenligand mit seinen drei Kohlenstoffatomen um das Yttriumatom herum gelegt hat. So liegt es nicht in der C_s-Ebene des Katalysators und das zweite endständige Kohlenstoffatom zeigt in die Richtung des Metallzentrums ($r_{\text{C-Y}} = 3.842$ Å).



In **TS2-3^P_{III}** sind die YH-Bindung um 0.288 Å und die C=C-Bindung um 0.175 Å verlängert und die C₂-Y Bindung um 0.407 Å verkürzt worden. Parallel zur Bildung der Yttrium-

Kohlenstoffbindung nimmt die Propylgruppe eine 'Y'-typische Form an (vergleichbar mit einer Isopropylgruppe).

Alle drei Übergangsstrukturen liegen innerhalb des endothermen Bereiches und stellen damit energetische Hindernisse für den Ablauf der Polymerisation dar. Der Sattelpunkt **TS2-3^P_{III}** befindet sich dabei aber nur 3.8 kcal mol⁻¹ oberhalb des Eintrittskanals. Betrachtet man die Genauigkeit des verwendeten theoretischen Niveaus von etwa ± 5 kcal mol⁻¹, so kann man den Sattelpunkt des Pfades III als thermoneutral ansehen. Die beiden anderen Übergangsstrukturen **TS2-3^P_I** und **TS2-3^P_{II}** liegen zu hoch oberhalb des Eintrittskanals, so daß die Bildung eines Monomer-Katalysator-Komplexes über diese Pfade sehr ungünstig ist. Deswegen wird der Reaktionsablauf wahrscheinlich über Pfad III realisiert. Folgt die Reaktion dem Pfad III, so entsteht die 'Y'-Form der Propylgruppe. Das bedeutet aber für das nächste Propen, daß es sterische Probleme bei der nächsten Insertion in die YC-Bindung bekommen wird, was die Wahrscheinlichkeit einer Polymerisation im Falle des Propens senkt. Damit wurde mit Hilfe der theoretischen Berechnungen eine erste mögliche Erklärung gegeben wurde, *warum* die Polymerisation, welche so erfolgreich für das Ethen durchgeführt wurde, nicht stattfindet, wenn anstatt des Ethens Propen als Olefin eingesetzt wird.

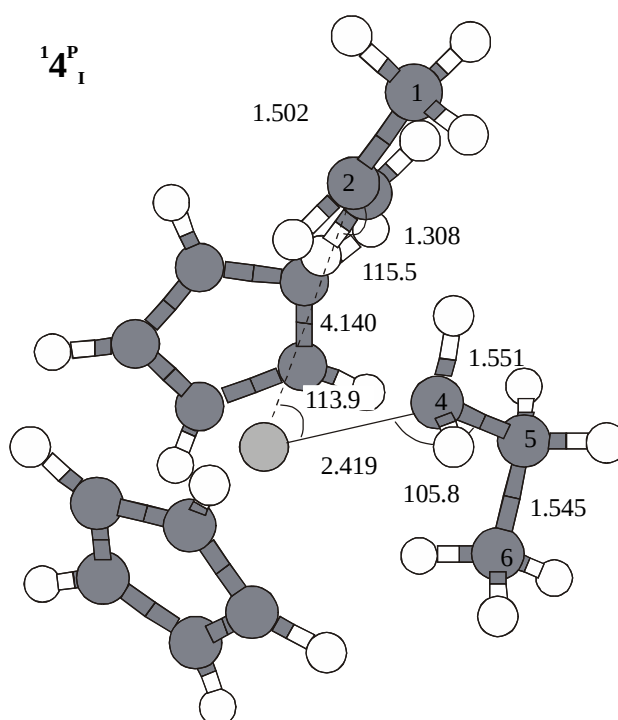
4.3.2.2. Zweite Reaktionssequenz

Um der Voraussage, daß ein zweites Propenmolekül sterisch Schwierigkeiten haben wird, in die Yttrium-Kohlenstoff-Bindung zu insertieren, nachgehen zu können, wurden mögliche Reaktionswege zur Ausbildung eines Dimers berechnet. Es wurde dabei nur von den Reaktionspfaden I und III ausgegangen. Die Übergangsstruktur des Pfades II der ersten Reaktionssequenz liegt mit 18.4 kcal mol⁻¹ zu hoch, um als möglicher Reaktionsmechanismus äußere Energiezufuhr betrachtet zu werden.

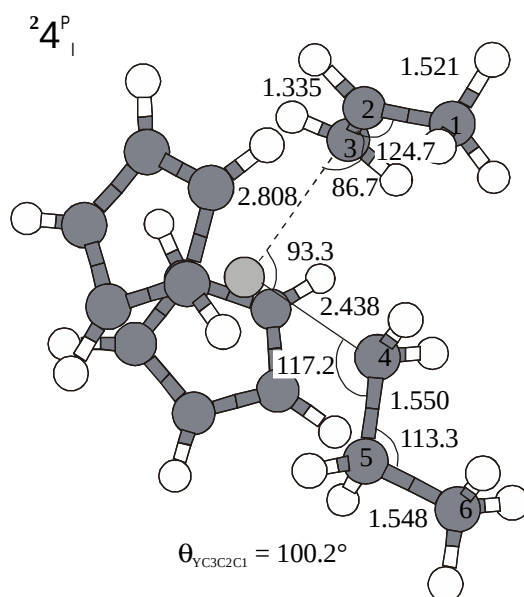
Bei der Annäherung eines zweiten Propenmoleküls gibt es jeweils zwei Möglichkeiten der Anordnung der Methylgruppe. So kann die CH₃-Gruppe des Propens zum Metallzentrum gerichtet sein oder zur bereits gebundenen Propylgruppe. Ist erstes der Fall, steht im vorderen Index des Symbols eine '1', im zweiten eine '2'.²⁶ Damit ergeben sich für die stationären Punkte (Minima und Übergangsstrukturen) jeweils vier verschiedene Strukturen. In den

beiden nächsten Abschnitten werden diese Strukturen nach den Reaktionspfaden I und III sortiert und beschrieben.

Pfad I. Wie oben beschrieben werden nach der Annäherung des zweiten Propenmoleküls zum Monomer-Katalysator-Komplex zwei unterschiedliche elektrostatisch gebundene Begegnungskomplexe entstehen. Beide Minima liegen mit $-22.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ für ${}^1\mathbf{4}^{\text{P}}_{\text{I}}$ und $-25.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ für ${}^2\mathbf{4}^{\text{P}}_{\text{I}}$ deutlich unterhalb des Eintrittskanals der gesamten Reaktionssequenz. Damit sind sie $0.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ bzw. $3.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ stabiler als die Produkte der ersten Reaktionssequenz $\text{Cp}_2\text{YC}_3\text{H}_7$ [$+ \text{C}_3\text{H}_6$].

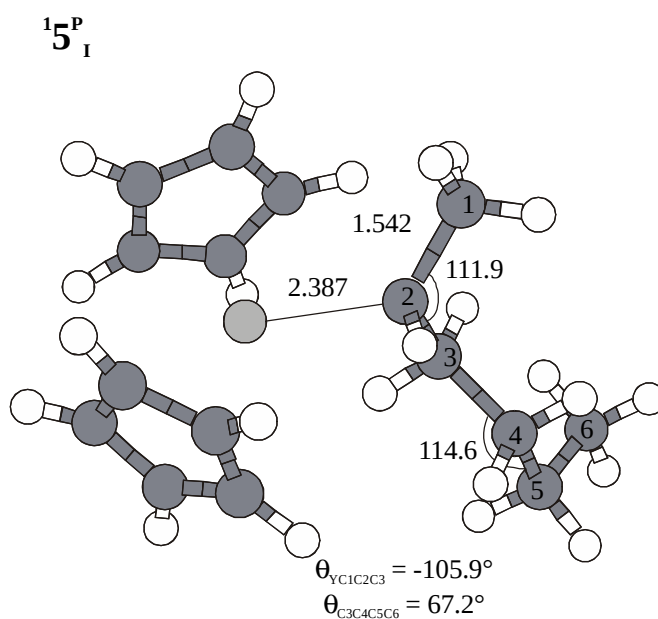


Im Begegnungskomplex ${}^1\mathbf{4}^{\text{P}}_{\text{I}}$ nähert sich das zweite Propenmolekül in der Weise, daß die beiden sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatome mit dem Yttriumatom wechselwirken können. Das mittlere Kohlenstoffatom ist dabei zum Metallzentrum ausgerichtet. Der Abstand zwischen dem Yttriumatom und diesem Kohlenstoffatom beträgt 4.140 Å , so daß durch diesen großen Abstand fast keine kovalenten Wechselwirkungen auftreten. Während die Bindungen im Propenmolekül haben unverändert geblieben sind, wird der YC4-Abstand um 0.011 Å vergrößert. Die Propylgruppe liegt aber weiterhin in der C_s -Ebene des Katalysators. Das zweite Propenmolekül schiebt sich dann fast senkrecht dazu ($\alpha_{\text{C}_3\text{C}_2\text{Y}} = 115.5^\circ$) von ‘oben’ in die etwas geweitete Yttrium-Propyl-Bindung.

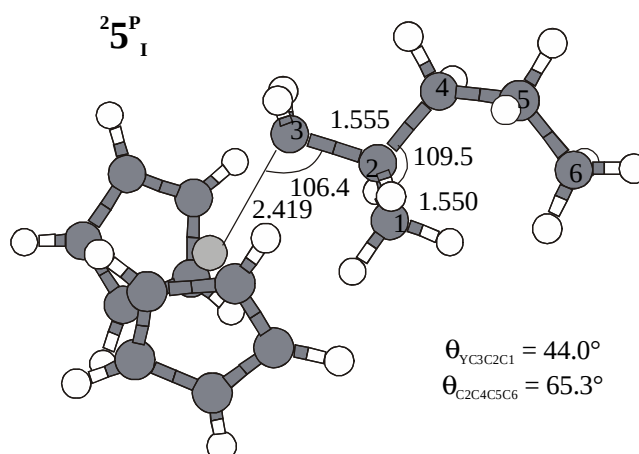


Der Begegnungskomplex ${}^2\mathbf{4P}_I$ besitzt eine sehr ähnliche Struktur. Auch in dieser Geometrie nähert sich die Doppelbindung des Propens fast senkrecht zur YC_3H_7 -Bindung des Katalysator-Monomer-Komplexes. Der entsprechende Winkel beträgt in diesem Fall 86.7° . Da sich die Methylgruppe nicht am zum Yttrium nahestehenden Kohlenstoffatom befindet, liegt das endständige Kohlenstoffatom des Propens mit $2.808 \text{ \AA}$ am nächsten zum Metallatom. Dieser Abstand ist wesentlich kürzer als der im Minimum ${}^1\mathbf{4P}_I$, was auch durch erhöhte kovalente Anteile in den Wechselwirkungen zwischen den sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatomen und der Yttrium-Propyl-Bindung sichtbar wird. So ist die Doppelbindung im Propen um $0.027 \text{ \AA}$ aufgeweitet, die YC_3H_7 -Bindung um $0.03 \text{ \AA}$ und die Einfachbindung im Propen um $0.019 \text{ \AA}$.

Folgt man der Reaktionskoordinate, gelangt man zu den Minima ${}^1\mathbf{5P}_I$ und ${}^2\mathbf{5P}_I$. Sie stellen die Reaktionsprodukte des Reaktionspfades I der zweiten Sequenz und damit auch der gesamten Reaktion dar. Beide Minima sind mit $47.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ und $46.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ relativ zum Eintrittskanal $Cp_2YC + 2 C_3H_6$ stark exotherme Produkte.



Im ersten der beiden Produkte, dem ${}^15\text{P}_1$ - Dicyclopentadienylttrium-(1-Methylpentyl), ist die Doppelbindung des Propens in die Yttrium-Propylgruppen-Bindung inseriert. Die Methylgruppe des vormaligen Propens befindet sich in der α -Position der entstandenen Pentylkette nach dem Yttriumatom. Der Abstand zwischen dem Yttrium und dem direkt gebundenen Kohlenstoffatom beträgt 2.387 Å. Die Einfachbindungen zwischen den Kohlenstoffatome entsprechen mit ca. 1.55 Å den üblichen Abständen, lediglich die Methylgruppe ist nur 1.542 Å vom ersten Kohlenstoffatom entfernt. Die Kette hat sich aus der C_s -Ebene des Katalysators heraus bewegt. So beträgt der Diederwinkel zwischen dem Yttriumatom und den Kohlenstoffatomen C1, C2 und C3 -105.9° und der anschließenden Propylgruppe 67.2° .

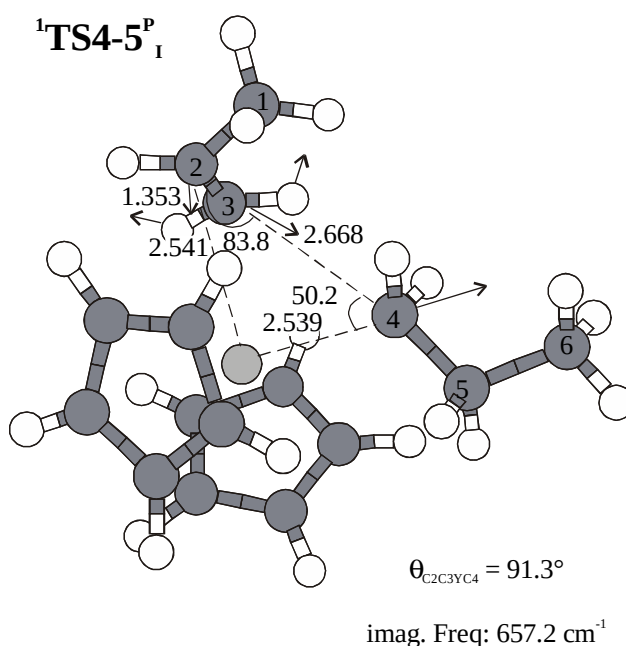


Auch im Minimum 25P_I , Dicyclopentadienylttrium-(2-Methylpentyl), hat sich eine Pentylkette ausgebildet, an deren Position zwei die Methylgruppe des einstigen Propens zu finden ist. Der Abstand zwischen dem Metallzentrum und dem ersten Kohlenstoffatom ist mit 2.419 Å in dieser Spezies etwas länger als in 15P_I . Der Diederwinkel der Yttrium-C1C2C3-Einheit beträgt 44° und zum Rest der Kette 65.3°.

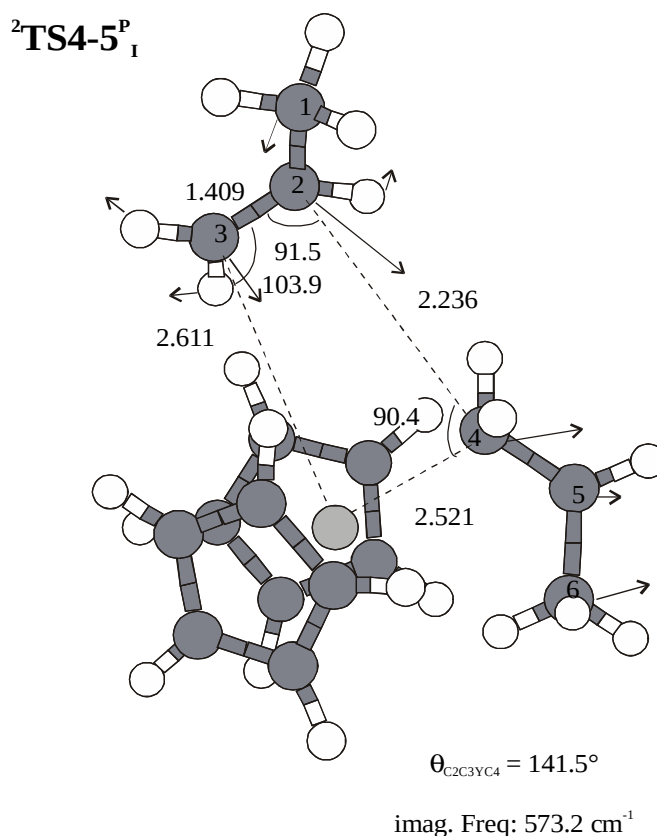
Da diese beiden Produkte so exotherm liegen, ist die Frage ‘*Warum polymerisiert Propen nicht mit Hilfe des Cp_2YH -Katalysators?*’ nicht beantwortet. Es müssen also andere Hindernisse im Reaktionsablauf auftreten. Eine Methode, Barrieren aufzudecken, ist die Berechnung von Übergangsstrukturen, die bei Molekülen dieser Größe sehr aufwendig sind. Da aus der Gestalt der Begegnungskomplexe und Produkte gute Startgeometrien für die Übergangsstruktursuche abgeleitet werden konnten, wurde die Optimierungen durchgeführt und abgeschlossen. Allerdings war es nicht mehr möglich, IRC-Rechnungen durchzuführen, da dies den Rahmen der gegebenen Computerkapazitäten überfordert hätte. Aus den Frequenzrechnungen und damit aus den Übergangsvektoren ist jedoch in beiden Fällen eine eindeutige Zuordnung der Sattelpunkte zu den entsprechenden Minima möglich gewesen.

Die beiden Übergangsstrukturen ${}^1TS4-5P_I$ und ${}^2TS4-5P_I$ liegen mit 4.4 kcal mol⁻¹ und 7.1 kcal mol⁻¹ oberhalb des Eintrittskanals $Cp_2YH + 2 C_3H_6$. Das sind relativ zu den entsprechenden Minima 14P_I und 24P_I 26.4 kcal mol⁻¹ sowie 32.4 kcal mol⁻¹. Die Höhe der Aktivierungsbarriere und die Endothermizität sind verantwortlich dafür, daß die Bildung eines Polypropylen unter Standardbedingungen und ohne Hinzufügen weiterer Energie nicht abläuft. Schon in der ersten Reaktionssequenz kam es zu einer Barriere von 10.7 kcal mol⁻¹. Es ist somit eine Tatsache, daß die Sattelpunkte nicht nur bei der Aktivierung einer Yttrium-Wasserstoffbindung, sondern auch bei der Insertion in eine Yttrium-Kohlenstoffbindung endotherm im Vergleich zum Eintrittskanal der gesamten Reaktion sind. Dadurch gelangt man zu der Schlußfolgerung, daß auch im weiteren Verlauf einer angenommenen Polymerisation die Übergangsstrukturen auf dem Reaktionspfad I oberhalb des Eintrittskanals liegen werden. Das ist ein entscheidender Grund, *warum* die Polymerisation von Propen nicht auf diesem Reaktionspfad I mit Hilfe dieses Cp_2YH -Katalysators stattfinden kann.

Beide Übergangsstrukturen werden mit jeweils einer imaginären Frequenz charakterisiert, die für ${}^1TS4-5P_I$ 657.2i cm⁻¹ und für ${}^2TS4-5P_I$ 573.2i cm⁻¹ beträgt.



Betrachtet man die Geometrie der ersten Übergangsstruktur ¹TS4-5_I, so zeigen die Übergangsvektoren (angegeben durch die Pfeile) eindeutig in die erwarteten Richtungen. So bewegt sich die Doppelbindung des Propens in die Yttrium-Propyl-Bindung. Der Sattelpunkt zeigt den Mechanismus einer Metathesereaktion. So werden zwei Bindungen gebrochen, in diesem Fall die Doppelbindung des Propens und die Yttrium-Propyl-Bindung, was an der Verlängerung der Bindungen ($\Delta r_{\text{C}=\text{C}} = 0.045 \text{ \AA}$ und $\Delta r_{\text{YC}} = 0.12 \text{ \AA}$) zu sehen ist. Gleichzeitig werden zwei neue Bindungen aufgebaut, eine YC2-Bindung ($\Delta r_{\text{YC}} = 1.599 \text{ \AA}$) und eine C3C4-Bindung ($\Delta r_{\text{CC}} = 1.682 \text{ \AA}$).



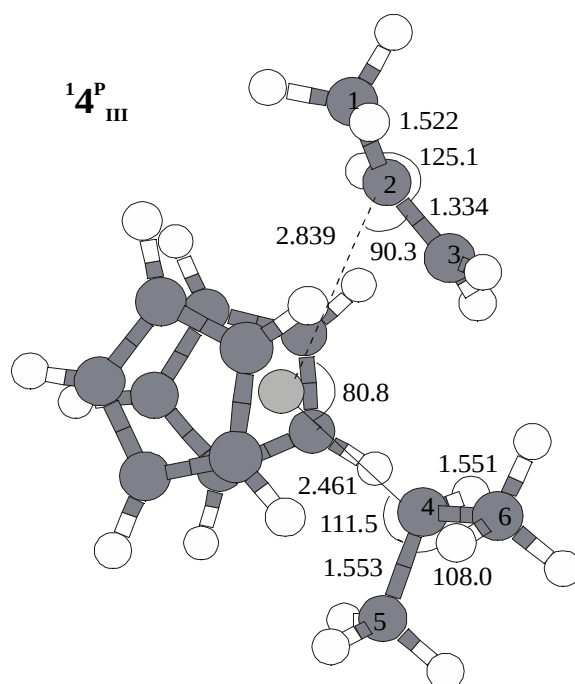
Der selbe Reaktionsmechanismus läßt sich auch für die Übergangsstruktur ²TS4-5_I^P beobachten. Auch hier werden zwei Bindungen gebrochen, die Doppelbindung des Propens ($\Delta r_{\text{CC}} = 0.074 \text{ \AA}$) und die Yttrium-Propyl-Bindung ($\Delta r_{\text{YC}} = 0.083 \text{ \AA}$) während gleichzeitig zwei neue Bindungen gebildet werden. In dieser Spezies sind die gebildeten Bindungen die YC3-Bindung und die C2C4-Bindung. Dadurch wird erreicht, daß sich die Methylgruppe des Propens an β -Position der entstehenden Pentylkette befindet.

Pfad III. In der ersten Reaktionssequenz hat sich der Reaktionspfad III durch die niedrigste Aktivierungsbarriere ausgezeichnet, so das angenommen werden kann, daß die Ausbildung eines Monomer-Katalysator-Komplexes über diesen Weg abläuft. Das Produkt dieses Pfades bildet eine Spezies **3_{III}^P**, in der die Propylgruppe ‘Y’-förmig bzw. isopropylartig am Yttriumatom gebunden ist. Es wird angenommen, daß eine weitere Reaktion mit einem zweiten Propenmolekül durch sterische Hinderungen erschwert wird. Bei den anschließenden Rechnungen hat sich folgendes qualitatives und quantitatives Bild herauskristallisiert.

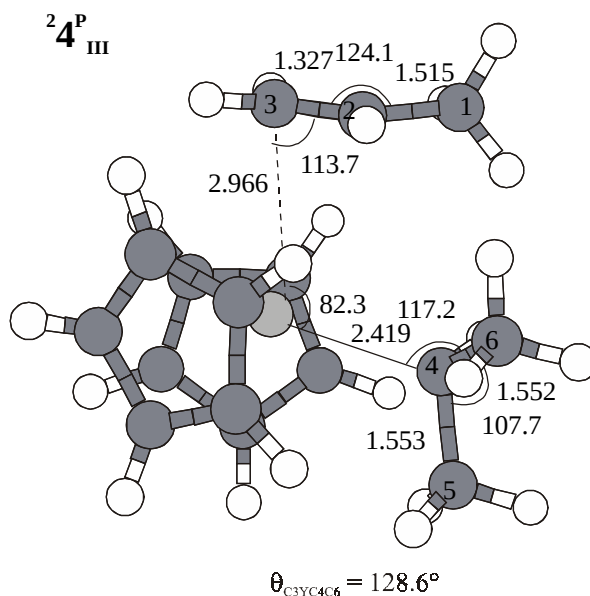
Auch auf diesem Reaktionspfad gibt es zwei Möglichkeiten, wie sich das zweite ankommende Propen ausrichten kann. So ergibt sich wieder die Situation, daß sich die Methylgruppe des

Propens an erster oder zweiter Position bezogen auf das Metallzentrum befindet. Die Nomenklatur von Pfad I wurde beibehalten.

Es existieren dementsprechend zwei verschiedene elektrostatisch gebundene Begegnungskomplexe $^14^{\text{P}}_{\text{III}}$ und $^24^{\text{P}}_{\text{III}}$. Bezogen auf den Eintrittskanals der gesamten Reaktion sind beide Minima mit $22.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ und $24.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ stabiler als die separierten Edukte $\text{Cp}_2\text{YH} + 2 \text{ C}_3\text{H}_6$, aber auch stabiler als die Edukte der zweiten Reaktionssequenz $\text{Cp}_2\text{YC}_3\text{H}_7 + \text{C}_3\text{H}_6$ ($3.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ bzw. $4.9 \text{ kcal mol}^{-1}$).

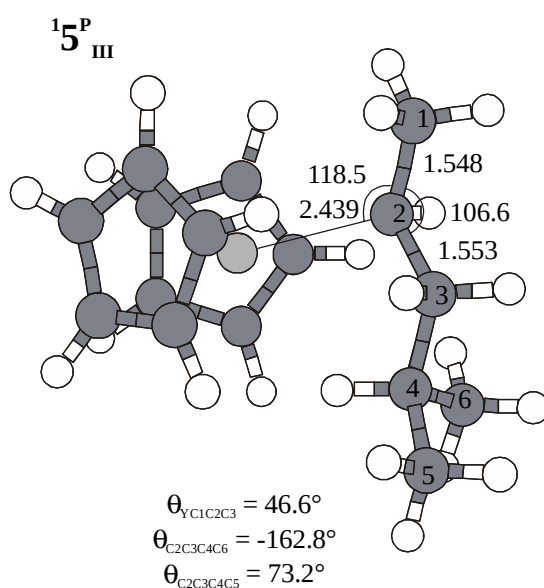


$^14^{\text{P}}_{\text{III}}$, der erste der Begegnungskomplexe, läßt deutlich erkennen, daß sich das zweite Propenmolekül dem Katalysator-Monomer-Komplex so weit genähert hat, daß es zur Ausbildung von elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen den beiden sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatomen des Propens und dem Yttriumatom kommt. In dieser Art von Bindung spielen schon minimale kovalente Anteile eine Rolle, die in der Aufweitung der C2C3-Bindung ($\Delta r_{\text{CC}} = 0.026 \text{ \AA}$) und der C1C2-Bindung ($\Delta r_{\text{CC}} = 0.02 \text{ \AA}$) des Propens sowie der YC4-Bindung ($\Delta r_{\text{YC}} = 0.074 \text{ \AA}$) des Katalysator-Monomer-Komplexes sichtbar werden. Die Doppelbindung liegt senkrecht über der YC-Bindung. Durch die Propylgruppen wurde die Gesamtsymmetrie des Komplexes zur Punktgruppe C_1 erniedrigt. Der kürzeste Abstand zwischen den Kohlenstoffatomen und dem Metall geht vom mittelständigen Kohlenstoff aus, an dem sich die Methylgruppe befindet. Er beträgt $2.839 \text{ \AA}$.

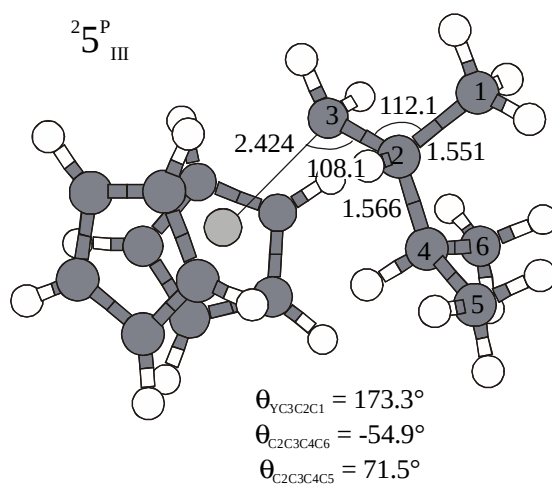


Im Begegnungskomplex ${}^2\mathbf{4P}_{\text{III}}$ gelangt das zweite Propenmolekül parallel zur YC4-Bindung zum Katalysator-Propyl-Komplex, so daß die Doppelbindung des Propens etwa in der C_s -Ebene des Katalysators liegt. In dieser Struktur befindet sich das endständige der beiden sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatome (C3) näher am Yttrium ($r_{\text{YC}} = 2.966 \text{ \AA}$). Somit hat die Methylgruppe des Propens gute Voraussetzungen, in β -Position der entstehenden Kette zu gelangen. Gegeben durch die etwas längere Distanz zwischen dem Metall und dem Propen im Vergleich zum Begegnungskomplex ${}^1\mathbf{4P}_{\text{III}}$ sind die kovalenten Anteile in der Wechselwirkung geringer. So wird die C2C3-Doppelbindung nur um $0.016 \text{ \AA}$, die C1C2-Einfachbindung des Propens um $0.013 \text{ \AA}$ sowie die YC4-Bindung um $0.032 \text{ \AA}$ verlängert.

Die nächsten beiden Minima ${}^1\mathbf{5P}_{\text{III}}$ und ${}^2\mathbf{5P}_{\text{III}}$ auf der Reaktionskoordinate stellen wieder die Produkte der gesamten Reaktion sowie der zweiten Sequenz dar. Sie liegen $49.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ und $48.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ unterhalb des Eintrittskanals der Reaktion $\text{Cp}_2\text{YH} + 2 \text{ C}_3\text{H}_6$. Diese beiden Produkte sind sogar noch mit $1.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ und $2.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ stabiler als die entsprechenden Spezies des Reaktionspfades I. Dies stellt im Rahmen des verwendeten rechnerischen Niveaus keine signifikanten energetischen Differenzen dar, so daß nicht gesagt werden kann, welcher Weg der bevorzugte ist. Es kann jedoch eindeutig festgestellt werden, daß die Darstellung aller berechneten Produkte sehr stark exotherm ist. Damit steht der Reaktion von dieser Sicht aus nichts entgegen.



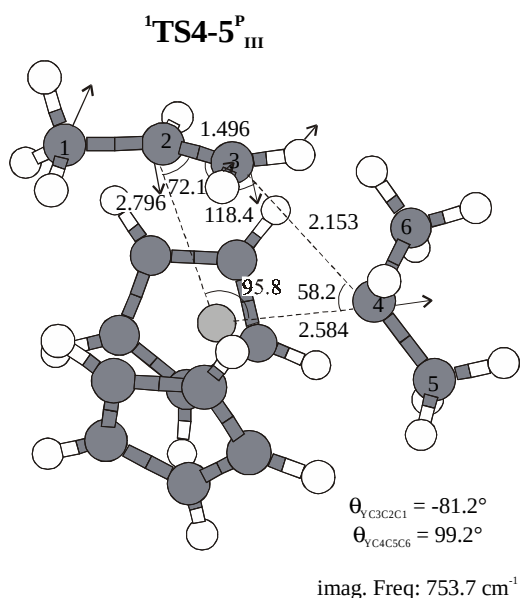
Das Minimum $^{15}\text{P}_{\text{III}}$ kann auch als Dicyclopentadienylyttrium-(1,3-Dimethylbutyl) bezeichnet werden. Es ist gut zu sehen, daß sich das zweite Propen zwischen die Isopropylgruppe und das Yttrium geschoben hat. Die Methylgruppe des ursprünglichen Propens ist an dem α -Kohlenstoffatom der Butylkette gebunden, welches über eine σ -Bindung an das Metallzentrum gebunden ist ($r_{\text{YC}} = 2.439 \text{ \AA}$). Das Dimer liegt nicht in der C_s -Ebene des Katalysators, was durch den Diederwinkel $d_{\text{YC1C2C3}} = 46.6^\circ$ angezeigt wird. Die Methylgruppen der Isopropylgruppe liegen mit 73.2° und -162.8° außerhalb der C2C3C4 -Ebene. Damit hat der gesamte Komplex C_1 -Symmetrie.



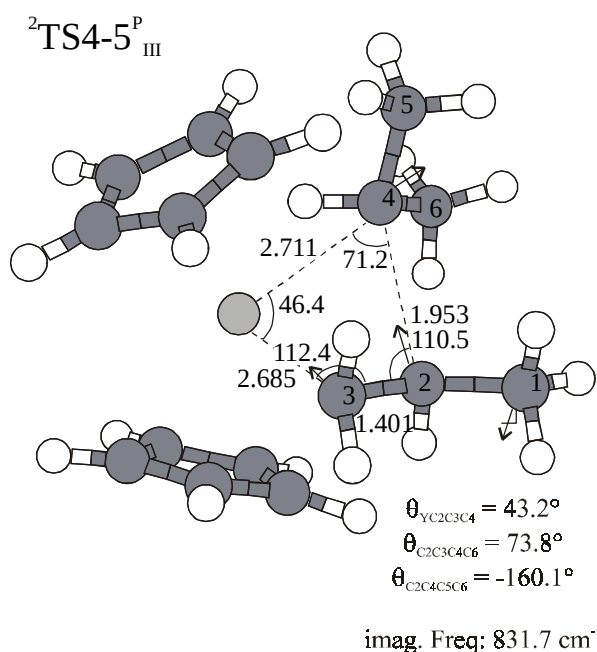
Im Vergleich zu $^15^{\text{P}}_{\text{III}}$ sieht das Produkt $^25^{\text{P}}_{\text{III}}$ ähnlich aus. Hier befinden sich die Methylgruppen jedoch in β - und γ -Position. Das ehemals endständige Kohlenstoffatom C3 des Propens ist jetzt am Yttrium gebunden ($r_{\text{YC}} = 2.424 \text{ \AA}$). Auch diese Spezies besitzt keine Symmetrie (Punktgruppe: C_1). Die Methylgruppe C1H₃ hat einen Diederwinkel von 173.3° , während die CH₃-Gruppen der Isopropyleinheit 71.5° und -54.9° aus der C2C3C4-Ebene stehen. Der Torsionswinkel θ_{YC1C2C3} beträgt 46.3° .

Strukturell ist bei beiden Minima zu sehen, daß sich ein zweites Propen in den Katalysator-Monomer-Komplex einlagern kann. Die Kette arrangiert sich so, daß es zu keinen sterischen Hinderungen kommt. Damit ist an den Produkten $^15^{\text{P}}_{\text{III}}$ und $^25^{\text{P}}_{\text{III}}$ zu sehen, daß sich weder energetisch noch in der Geometrie Barrieren aufzeichnen, die eine Polymerisation von Propen unmöglich machen würde. Um die Frage zu beantworten, *warum* das Experiment nicht gelingt, wurden wie bei Pfad I die Übergangsstrukturen ermittelt.

Die optimierten Sattelpunkte $^1\text{TS4-5}^{\text{P}}_{\text{III}}$ und $^2\text{TS4-5}^{\text{P}}_{\text{III}}$ des Reaktionspfades III wurden durch ihre imaginären Frequenzen von jeweils $753.7i \text{ cm}^{-1}$ und $831.7i \text{ cm}^{-1}$ charakterisiert. Es wurden keine IRC-Rechnungen durchgeführt. An Hand der Richtung der Übergangsvektoren ist eine jedoch zweifelsfreie Zuordnung der Übergangsstrukturen zu den entsprechenden Minima möglich. Die Größe und Richtung der Vektoren ist in den Strukturen der Übergangsstrukturen mit Pfeilen schematisch wiedergegeben. $^1\text{TS4-5}^{\text{P}}_{\text{III}}$ und $^2\text{TS4-5}^{\text{P}}_{\text{III}}$ liegen beide oberhalb des Eintrittskanals der gesamten Reaktion $\text{Cp}_2\text{YH} + 2 \text{ C}_3\text{H}_6$ ($9.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ und $12.9 \text{ kcal mol}^{-1}$).



Die Moden der ersten Übergangsstruktur ${}^1\text{TS4-5}^{\text{P}}_{\text{III}}$ zeigen die Bewegung des zweiten Propens hin zur Yttrium-Isopropyl-Bindung. ${}^1\text{TS4-5}^{\text{P}}_{\text{III}}$ weist einen viergliedrigen Ring auf, in dem nach einem Metathesemechanismus wieder 2 Bindungen gespalten werden und zwei Bindungen aufgebaut werden. Die Bindungen entsprechen dem Sattelpunkt ${}^1\text{TS4-5}^{\text{P}}_{\text{I}}$ des Reaktionspfades I. Das Brechen der Bindungen C2=C3 des Propens und YC4 der Katalysator-Monomer-Einheit ist an einer Verlängerung der Bindungsabstände um 0.162 Å bzw. 0.123 Å zu beobachten. Dagegen verkürzen sich die Abstände YC2 und C3C4 um 0.043 Å sowie um 0.522 Å, was darauf hindeutet, daß neue Bindungen gebildet werden.

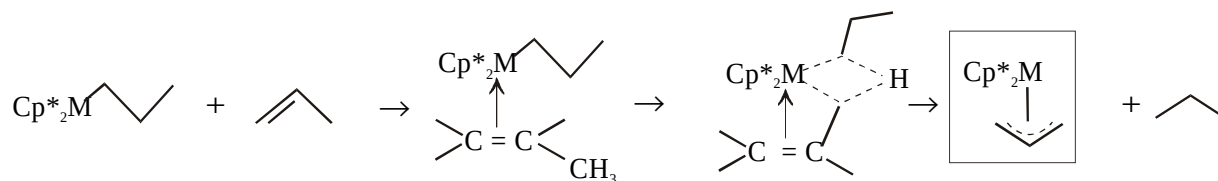


In ${}^2\text{TS4-5}^{\text{P}}_{\text{III}}$ ist derselbe Reaktionsmechanismus zu beobachten. Hier werden ebenfalls die Doppelbindung des Propens und die YC4-Bindung gespalten ($\Delta r_{\text{CC}} = 0.074 \text{ Å}$ und $\Delta r_{\text{YC}} = 0.245 \text{ Å}$) und zwei neue Bindungen, jetzt aber YC3 und C2C4, gebildet ($\Delta r_{\text{CC}} = 0.281 \text{ Å}$ und $\Delta r_{\text{YC}} = 0.813 \text{ Å}$).

Wie aus allen einzelnen Reaktionspfaden ersichtlich ist, laufen die Schritte der Polymerisation mit dem Katalysator Cp_2YH über einen konzertierten Metathesemechanismus ab. Es wurden die Übergangsstrukturen für die Insertion in die Yttrium-Wasserstoff-Bindung und in die Yttrium-Kohlenstoff-Bindung berechnet. Da anzunehmen ist, daß die weiteren Polymerisationsschritte ebenfalls über diesen Mechanismus ablaufen, kann die Höhe der

weiteren Aktivierungsbarrieren mit Hilfe der bisher durchgeführten Rechnungen abgeschätzt werden. In allen berechneten Fällen liegen diese oberhalb des Eintrittskanals. Nur einer, nämlich **TS2-3^P_{III}**, befindet sich mit $+3.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ in etwa thermoneutralen Bereichen, die ein freiwilliges Ablaufen der Reaktion unter Standardbedingungen vermutlich erlauben. Bei der Berechnung des zweiten Schrittes, der Insertion der Doppelbindung des Propens in die Yttrium-Kohlenstoffbindung des Katalysator-Monomer-Komplexes, wurde festgestellt, daß die Übergangsstrukturen für beide möglichen Anordnungen des Propens mit $9.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ und $12.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ oberhalb des Eintrittskanals der gesamten Reaktionssequenz liegen. Damit stellen diese Sattelpunkte zu hohe kinetische Aktivierungsbarrieren dar. Die Polymerisation von Propen zu Polypropylen kann dementsprechend nicht weiter als bis zum Katalysator-Monomer-Komplex ablaufen, was auch durch die Experimente bestätigt wird. Damit ist die Frage, *warum* die Polymerisation von Propylen mit Hilfe des Katalysators Cp_2YH nicht experimentell beobachtet werden kann, mit Hilfe quantenchemischer Untersuchungen beantwortet worden.

Um die Vermutungen der Experimentatoren, daß sich eine Spezies nach dem Mechanismus



bildet, nach zu gehen, wurde das Produkt $\text{Cp}_2\text{YC}_3\text{H}_5 + \text{Propan}$ mit der BP/BS1-Methode optimiert. Es liegt allerdings $24.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ über dem Eintrittskanal. Dieser endotherme Produktkanal, $\text{Cp}^*\text{MC}_3\text{H}_6 + \text{C}_3\text{H}_8$, ist ein Indiz, daß die Reaktion von $\text{Cp}^*\text{M-C}_3\text{H}_7$ mit C_3H_6 nicht nach dem vorgeschlagenen Mechanismus ablaufen wird, wenn andere Möglichkeiten vorhanden sind. In dieser Arbeit wurden zwei Reaktionspfade erläutert, die zu exothermen Produkt-Komplexen führen. Daher wurde von einer weiteren Optimierung dieses Reaktionsweges abgesehen.

4.4. Zusammenfassung

Es wurden Dichtefunktional-Berechnungen mit Hilfe des Becke3LYP-Hybridfunktionals, kombiniert mit einer adäquaten Einteilchen-Beschreibung, durchgeführt, um den Mechanismus für die ersten zwei Schritte der Cp_2YH -vermittelten Ethen- und

Propenpolymerisation zu identifizieren. Die Reaktionssequenzen beinhalten jeweils mehrere Schritte.

Die ersten Sequenzen laufen nach folgendem Schema ab:

- 1) Bildung eines elektrostatisch gebundenen Begegnungskomplexes zwischen dem Olefin und dem Katalysator,
- 2) Insertion des Ethens bzw. Propens in die YH-Bindung des Katalysators,
- 3) Bildung einer $\text{Cp}_2\text{YC}_2\text{H}_5$ bzw. $\text{Cp}_2\text{YC}_3\text{H}_7$ Spezies.

Für beide Olefine wurden mehrere Reaktionspfade, die zu den Katalysator-Monomer-Komplexen führen, identifiziert. Die gesamte Reaktion ist mit $22.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ exotherm für das Ethen und $19.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ exotherm für das Propen, wenn man dem Pfad III folgt. Alle anderen Pfade sind energetisch uninteressant. In beiden Fällen verläuft die Reaktion hauptsächlich unterhalb des Eintrittskanals, abgesehen von den Übergangsstrukturen, die 6.7 (Ethen) und $3.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ (Propen) über dem Eintrittskanal liegen. Beide Reaktionen haben keine signifikante kinetische Barriere, was in voller Übereinstimmung zu den experimentellen Ergebnissen steht. Die theoretisch vorhergesagten mechanistischen Szenarien offerieren eine Antwort für die Frage, *warum* die Polymerisation des Propens mit dieser Art von Katalysator nicht stattfindet, während er für die Polymerisation von Ethen sehr effizient ist. Im ersten Fall, der Reaktion von Propen, führt der am meisten favorisierte Pfad III zu der Bildung des Monomer-Katalysator-Komplexes $3^{\text{P}}_{\text{III}}$. Die 'Y'-Form dieses Komplexes, die sterisch leicht abschirmend gegenüber eine weitere Insertion des nächsten Propen wirken kann, und die Höhe der Aktivierungsbarrieren wirken hemmend für die Polymerisation von Propen, während im zweiten Fall, der Reaktion von Ethen, weder erhebliche energetische noch strukturelle Barrieren auftreten.

Die zweiten Reaktionssequenzen laufen für das Ethen und für das Propen nach ähnlichen Reaktionsmechanismen wie die ersten Reaktionssequenzen ab. Auch hier werden am Anfang elektrostatische Begegnungskomplexe ausgebildet, gefolgt von den Übergangsstrukturen, wo die Doppelbindungen des Ethens und des Propens jeweils in die Yttrium-Kohlenstoffbindungen insertieren. Dabei entstehen die Dimere $\text{Cp}_2\text{YC}_4\text{H}_9$ und $\text{Cp}_2\text{YC}_6\text{H}_{13}$. Für die Polymerisation von Ethen wurde nur der erste Reaktionspfad weiter untersucht, da der zweite Pfad durch seine zu hohe Aktivierungsbarriere unwahrscheinlich für den Mechanismus

wurde. Die Ausbildung des Oligoethylens verläuft vollständig unterhalb des Eintrittskanals und endet bei einer Exothermizität von $54.1 \text{ kcal mol}^{-1}$. Für das Dimer von Propen wurden dagegen die Reaktionspfade I und III weiter ermittelt. Die Aktivierungsbarriere des Pfades I liegt zwar ebenfalls zu hoch, es war aber interessant zu sehen, wie die Dimerisierung ohne sterische Hinderungen weiter ablaufen würde. Dabei wurde festgestellt, daß auf beiden Reaktionswegen die Übergangsstrukturen oberhalb des Eintrittskanals liegen. Im Falle des Reaktionspfades I sind dies zwar nur $4.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ (für Dicyclopentadienylttrium-(1-Methylpentyl) $^1\text{5P}_1$), aber durch die hohe Aktivierungsbarriere im ersten Schritt der Polymerisation wird dieser Pfad energetisch irrelevant. Der Reaktionspfad III enthält Übergangsstrukturen von mindestens $9.5 \text{ kcal mol}^{-1}$. Die vorhergesagte sterische Hinderung trat nicht in dem Maße auf, da das System flexibel genug ist, auf die Annäherung eines zweiten Propenmoleküls zu reagieren. Gegeben durch die hohen Aktivierungsbarrieren und damit der kinetischen Hemmungen der Reaktion, ist es sehr unwahrscheinlich, daß die Polymerisation von Propen weiter als zur Ausbildung des Monomer-Katalysator-Komplexes gelangen wird.

Ausgehend von den Berechnungen der ersten beiden Schritte der Polymerisation von Ethen und Propen kann die Vorhersage getroffen werden, daß auch die weiteren Schritte nach dem Metathesemechanismus exotherm ablaufen werden. Die Polymerisation von Ethen wird weiterhin ohne nennenswerte Aktivierungsbarrieren ablaufen, was mit dem Experiment übereinstimmt. Dagegen werden die Übergangsstrukturen der Polypropylenherstellung weiterhin signifikant oberhalb des Eintrittskanals liegen, so daß die Polymerisation unter Standardbedingungen nicht ablaufen wird.

4.5. Literatur und Anmerkungen

- ¹ Übersichtsartikel:
- (a) E. M. Allen, C. R. Patrick *Kinetics and Mechanisms of Polymerization Reactions*, John Wiley, New York (1974).
- (b) H. G. Elias *Makromoleküle*, 3. Aufl., A. Hühlig und M. Wepf, Heidelberg, Basel (1975).
- ² Ethylen und Propylen sind die Trivialnamen der chemischen Verbindungen Ethen und Propen.
- ³ D. Braun, H. Cherdron, W. Kern *Techniques of Polymer Syntheses and Characterizations*, J. Wiley and Sons, New York, (1974).
- ⁴ K. Ziegler *Adv. Organomet. Chem.* **6**, 1-17 (1968); Nobel Prize Lectures Chemistry 1963-1970, Elsevier: Amsterdam (1972).
- ⁵ (a) H. H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mühlhaupt, B. Rieger, R. M. Waymouth *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **34**, 1143 (1995).
- (b) A. Andersen, H. G. Cordes, J. Herwig, W. Kaminsky, A. Merck, R. Mottweiler, J. Pein, H. Sinn, H.-J. Vollmer *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **15**, 630 (1976).
- (c) J. A. Ewen *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 6355 (1984).
- (d) W. Kaminsky, K. Külper, H. H. Brintzinger, F. R. W. P. Wild *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **24**, 507 (1985).
- (e) J. A. Ewen, R. L. Jones, A. Razavi, J. D. Ferrara *J. Am. Chem. Soc.* **110**, 6255 (1988).
- ⁶ (a) D. R. Armstrong, P. G. Perkins, J. J. P. Stewart *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1972 (1972).
- (b) P. Cassoux, F. Crasnier, J.-F. Labarre *J. Organomet. Chem.* **165**, 303 (1979).
- (c) R. J. McKinney *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 490 (1980).
- (d) M.-H. Prosenc, C. Janiak, H.-H. Brintzinger *Organometallics* **11**, 4036 (1992).
- (e) H. Kawamura-Kuribayashi, N. Koga, K. Morokuma *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 8687 (1992).
- (f) H. Kawamura-Kuribayashi, N. Koga, K. Morokuma *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 2359 (1992).
- (g) H. Weiss, M. Ehrig, R. Ahlrichs *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 4919 (1994).
- (h) P. E. M. Siegbahn *Chem. Phys. Lett.* **205**, 290 (1993).
- (i) E. P. Bierwagen, J. E. Bercaw, W. A., Goddard, III *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 1481 (1994).

- (j) T. Yoshida, N. Koga, K. Morokuma *Organometallics* **14**, 746 (1995).
- (k) L. Fan, D. Harrison, T. K. Woo, T. Ziegler *Organometallics* **14**, 2018 (1995).
- (l) T. K. Woo, L. Fan, T. Ziegler in *40 Year Ziegler-Catalysts*, Freiburg/Breisgau, Germany, (1993).
- (m) F. U. Axe, J. M. Coffin *J. Phys. Chem.* **98**, 2567 (1994).
- ⁷ (a) G. Jeske, H. Lauke, H. Mauermann, P. N. Swespston, H. Schumann, T. J. Marks *J. Am. Chem.Soc.* **107**, 8091 (1985).
- (b) G. Jeske, L. E. Schock, P. N. Swespston, H. Schumann, T. J. Marks *J. Am. Chem.Soc.* **107**, 8103 (1985).
- (c) G. Jeske, H. Lauke, H. Mauermann, H. Schumann, T. J. Marks *J. Am. Chem.Soc.*, **107**, 8111 (1985).
- ⁸ W. Koch, R. H. Hertwig in *The Encyclopedia of Computational Chemistry*, P.v.R. Schleyer, N. L. Allinger, T. Clark, J. Gasteiger, P. A. Kollmann, H. F. Schaefer III, P. R. Schreiner, Eds.; John Wiley & Sons, Chichester (1998).
- ⁹ H. H. Cornehl, C. Heinemann, D. Schröder, H. Schwarz *Organometallics* **14**, 992 (1995).
- ¹⁰ P. Lof *Elsevier's Periodic Table of Elements*, Elsevier Science Publishers B. V.: Amsterdam (1987).

Element	Atomradius in pm
Y	182
La	187
Ce	181.8
Pr	182.4
Nd	181.4
Pm	183.4
Sm	180.4
Eu	208.4
Gd	180.4
Tb	177.3
Dy	187.1
Ho	176.2
Er	176.1

Tm	175.9
Yb	193.3
Lu	173.8

- 11 J. P. Perdew *Phys. Rev. B* **45**, 13244 (1992).
- 12 N. Godbout, D. R. Salahub, J. Andzelm, E. Wimmer *Can. J. Chem.* **70**, 560 (1992).
- 13 DGAUSS version 4.1, Oxford-Molecular, Inc., Beaverton, OR.
- (a) D.A. Dixon, J. Andzelm, G. Fitzgerald, E. Wimmer, P. Jasien in *Density Functional Methods in Chemistry*, J.K. Labanowski, J.W. Andzelm (Eds.), Springer-Verlag, New York (1991).
- (b) J. Andzelm, E. Wimmer *J. Chem. Phys.* **96**, 1280 (1992).
- (c) H. Chen, M. Krasowski, G. Fitzgerald *J. Chem. Phys.* **98**, 8710 (1993).
- (d) A. Komornicki, G. Fitzgerald *J. Chem. Phys.* **98**, 1398 (1993).
- 14 A. D. Becke *J. Chem. Phys.* **98**, 5648 (1993); *ibid.* **98**, 1372 (1993).
- 15 D. Andrae, U. Haeussermann, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss *Theor. Chim. Acta* **77**, 123 (1990).
- 16 (a) P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, M. J. Frisch *J. Phys. Chem.* **98**, 11623 (1994).
- (b) Gaussian 94, Revision B.3, 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. Peterson, 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, Inc.: Pittsburgh PA (1995).
- 17 M. J. Frisch, J. A. Pople, J. S. Binkley *J. Chem. Phys.* **80**, 3265 (1984).
- 18 W. Koch, M. C. Holthausen *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, Wiley-VCH: Weinheim (2000).
- 19 Strikt gesprochen, wird eine Wellenfunktion zur Analyse genutzt, die zu den Kohn-Sham-Slaterdeterminanten gehört, welche die nicht-wechselwirkenden Referenzsysteme beschreibt und nicht die realen, wechselwirkenden Systeme (siehe Kapitel 2.7.4.). Für praktische Zwecke können diese Wellenfunktionen genauso analysiert wie die der konventionellen *ab-initio* Methoden werden.
- 20 (a) A. E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold *Chem. Rev.* **88**, 899 (1988).

(b) E. D. Glendening, A. E. Reed, J. E. Carpenter, F. Weinhold, NBO Version 3.1 wie implementiert in Gaussian 94.

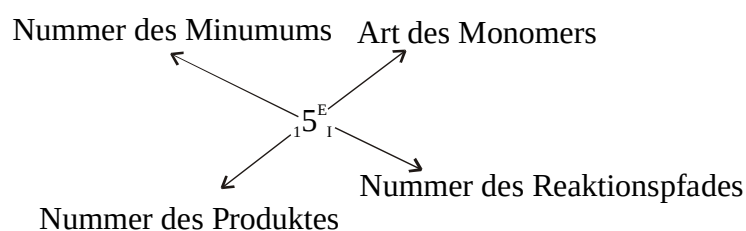
21 Der Index E an der Bezifferung der stationären Punkte steht für Ethen, der später erscheinende Index P für Propen.

22 T. Ziegler, E. Folga, A. Berces *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 636 (1993).

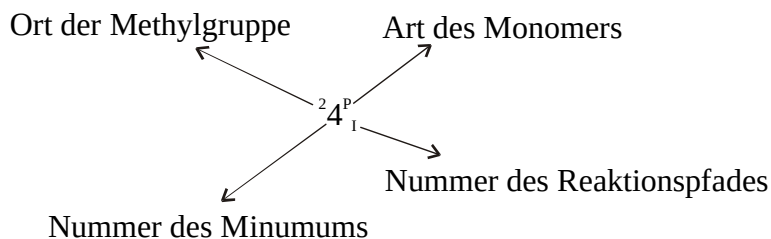
23 T. K. Woo, L. Fan, T. Ziegler *Organometallics* **13**, 2252 (1994).

24 Der CC-Abstand im separierten Ethen beträgt 1.348 Å.

25 Eine umfassende Erläuterung der Nomenklatur am Beispiel des Minimums ${}^1_5\text{E}_\text{I}$:



26 Eine umfassende Erläuterung der Nomenklatur am Beispiel des Minimums ${}^2_4\text{P}_\text{I}$:



Die Übergangsstrukturen werden in der gleichen Art beschrieben. Nach den gängigen Methode steht TS für *transition structure* und die Nummerierung z. B. **TS4-5** zeigt an, welche Minima durch den Sattelpunkt verbunden werden.

5. Eine *ab-initio* Studie der Reaktion von Propen zu Benzol katalysiert durch 'nackte' Yttriumkationen

5.1. Einleitung

Die Aktivierung von CH- und CC-Bindungen mit Hilfe von Katalysatoren ist für experimentelle und theoretische Chemiker eine große Herausforderung. Es ist schwierig, geeignete Reagenzien zu finden, die es ermöglichen, CH-Bindungen mit Bindungsenergien von bis zu 110 kcal/mol unter milden Reaktionsbedingungen zu brechen. Olah *et.al.*¹ ist es gelungen, Supersäuren als Katalysator einzusetzen und durch diese, einfache Alkane zu aktivieren. Seine Arbeiten wurden 1995 mit dem Nobelpreis gewürdigt.

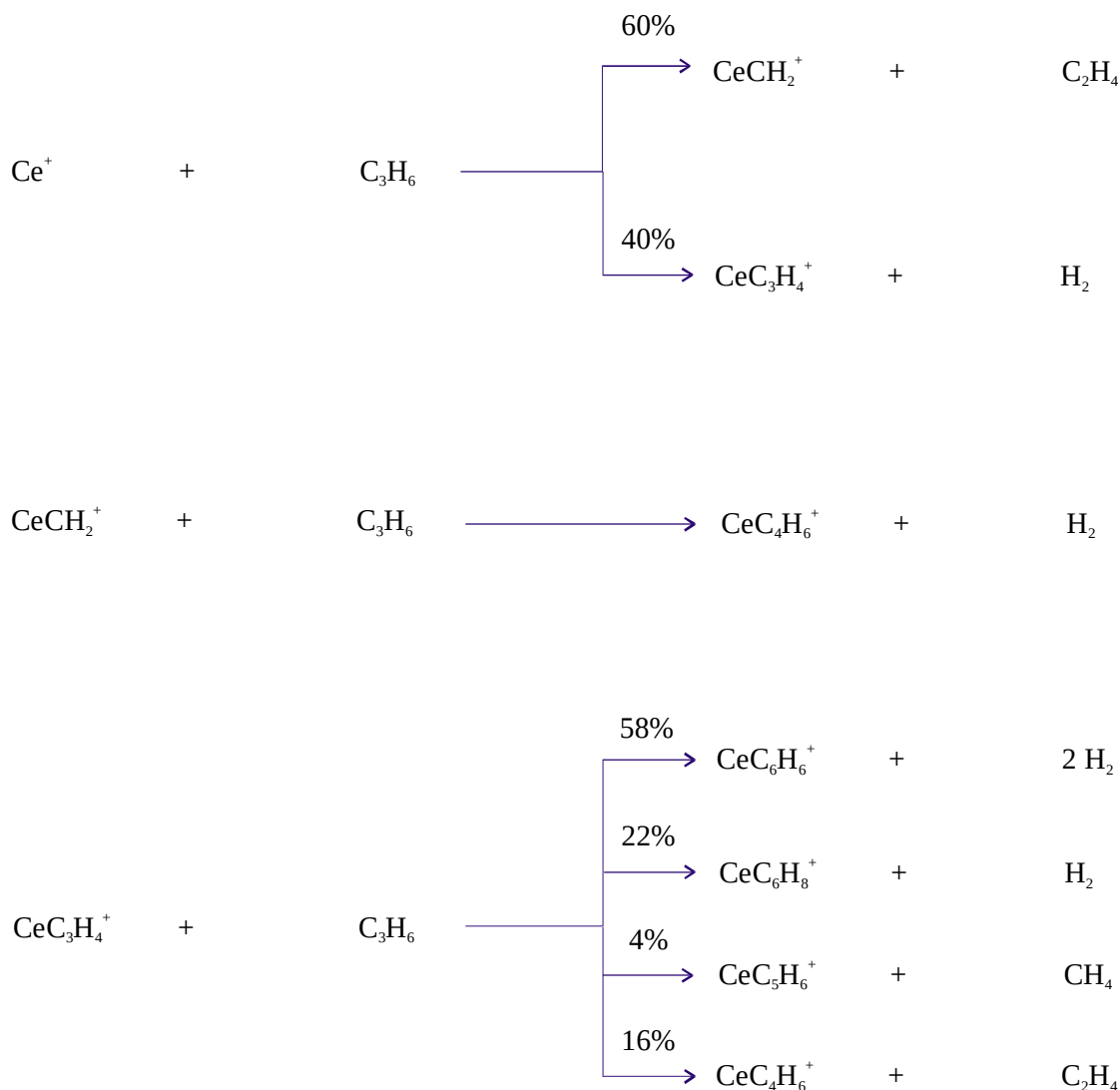
Eine andere Gruppe von Katalysatoren zur Aktivierung von CH- und CC-Bindungen, die Kationen von Übergangsmetallen in der Gasphase, wurde bereits 1979 von Allison, Freas und Ridge² entdeckt. Derartige Ionen-Molekülreaktionen werden mittels massenspektrometrischer Verfahren untersucht, da so Einflüsse von Liganden, Gegenionen, Lösungsmitteln u. a. vermieden werden können.³ Die Massenspektrometrie stellt somit eine Methode dar, mit der die Kinetik, Thermodynamik und ein großer Teil der Reaktionsmechanismen ermittelt werden können. Die vollständige Aufklärung des Reaktionsablaufes und damit aller stationären Punkte (Intermediate und Übergangsstrukturen) ist jedoch häufig nur mit Hilfe von theoretischen Verfahren möglich.

Im Rahmen dieses Abschnittes wird die Kopplung von Propen zu Benzol mit Hilfe von Yttriumkationen theoretisch untersucht. Angeregt wurde dies durch eine experimentelle Arbeit von Heinemann, Schröder und Schwarz⁴, in der die Reaktion der 'nackten' Metallkationen Ce^+ und La^+ mit Propen genauer analysiert wurde. Dabei wurde festgestellt, daß diese frühen Lanthanoide in der primären Reaktion mit Propen zwei Produkte, LnCH_2^+ und LnC_3H_4^+ , bilden. Beide Verbindungen können in einer sekundären Reaktion mit einem weiteren Propenmolekül reagieren, wobei die Produkte LnC_4H_6^+ , LnC_6H_6^+ , LnC_6H_8^+ , LnC_5H_6^+ und LnC_4H_6^+ erzeugt werden. Wie bereits im Abschnitt 4 erläutert wurde, verhalten sich Yttriumkationen chemisch sehr ähnlich zu den frühen Lanthanoidkationen. Sie wurden daher als Äquivalent eingesetzt. So ist es möglich, sehr genaue Ergebnisse zu erreichen, ohne auf die komplizierten elektronischen Strukturen der f-Schalen-Elemente eingehen zu müssen.

5.2. Experimenteller Hintergrund

In diesem Abschnitt soll ein kurzer Überblick über die experimentellen Untersuchungen der Gasphasenreaktion $\text{Ce}^+ + 2 \text{C}_3\text{H}_6$ von Heinemann, Schröder und Schwarz⁴ gegeben werden.

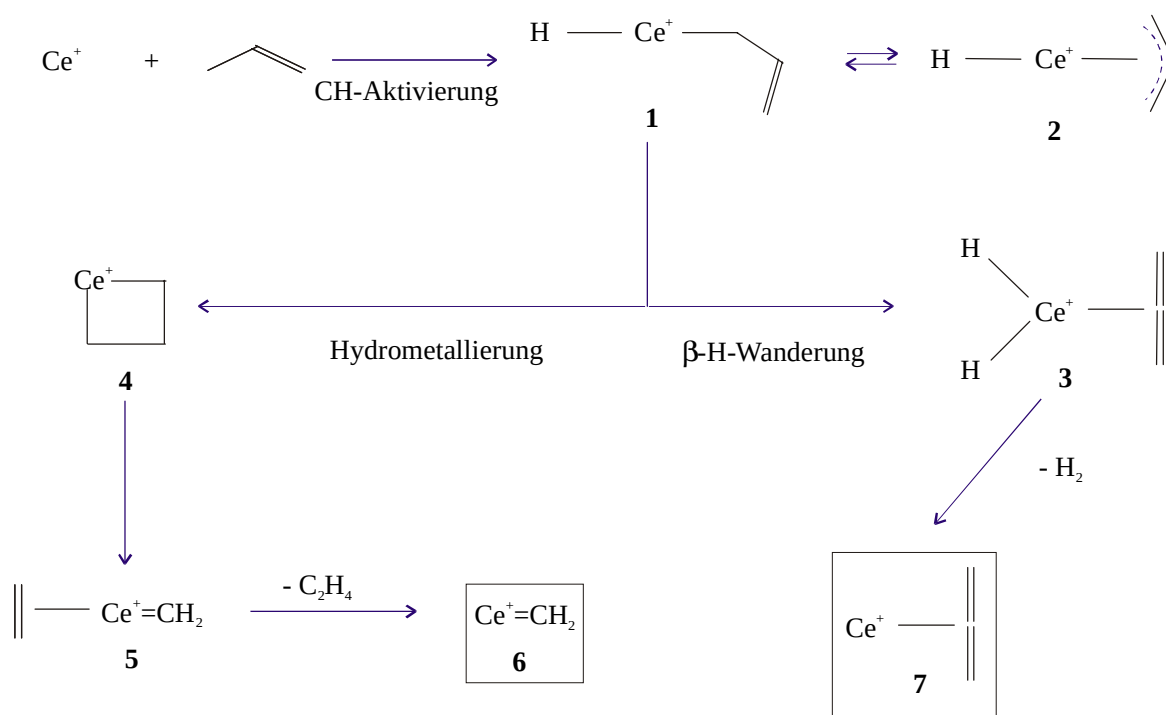
Eine Darstellung der primären und sekundären Reaktionen in einem Ce^+ /Propen-System ist im folgenden Schema 5.2.1 zu sehen:



Schema 5.2.1: Darstellung verschiedener Reaktionswege des Ce^+ /Propen-Systems

Die primäre Reaktion von Ce^+ mit Propen führt, wie oben erwähnt, zu den beiden Produkten CeCH_2^+ (60%) und CeC_3H_4^+ (40%). Es wurde schon von vielen anderen Metalkationen M^+ berichtet, die Propen dehydrieren können^{3c} (einschließlich $\text{M} = \text{Sc}$)⁵, die Bildung eines kationischen Carbenkomplexes CeCH_2^+ als Hauptprodukt der Reaktion eines Übergangmetallkations mit Propen ist dagegen ein Präzedenzfall. Ein von den Autoren

vermuteter Mechanismus der beobachteten Produkte mit den bisher bekannten elementaren Reaktionsschritten wird im Schema 5.2.2 geschildert.



Schema 5.2.2: Wiedergabe der Elementarschritte der möglichen Reaktionsmechanismen

Nach der Insertion des Cerkations in die schwächste Bindung des Propens, der allylischen CH-Bindung, wird der Allylhydridokomplex **1** gebildet. Dieser kann einen β-H-Shift vollziehen, um die Allendihydridospezies **3** zu erzeugen, welche ihrerseits H_2 eliminieren kann. So entsteht das Produkt **7**, CeC_3H_4^+ . Angelehnt an frühere Berichte über ScC_3H_4 ,⁵ wurde die letztgenannte Verbindung **7** als Allenkomplex formuliert. Dabei muß aber betont werden, daß die Allen-Propin-Umlagerung an einem Metallzentrum wie diesem sehr einfach stattfinden kann.⁶ Alternativ dazu kann das primäre Insertionsprodukt **1** durch eine intermolekulare Insertion der CC-Doppelbindung in die CeH-Bindung im Sinne einer Hydrometallierung umgelagert werden. Dabei würde kationisches Ceracyclobutan als Intermediat **4** entstehen. Eine anschließende Cycloreversion führt zu einem gemischten Carben/Ethen-Komplex **5**, der nach dem Verlust von C_2H_4 das kationische Cercarben **6** ergibt. Im Gegensatz zu einigen Elemente der dritten Übergangsmetallreihe, wie Tantal, Wolfram, Osmium, Iridium und Platin, reagiert das Cercarbenkation nicht mit Methan.⁷

Lanthan reagiert in der gleichen Art, so daß darauf nicht weiter eingegangen werden soll.

Auch auf Erläuterung der sekundären Reaktion des kationischen Cercarbens wird an dieser Stelle verzichtet, da in dieser theoretischen Arbeit nicht darauf eingegangen wird. Der wahrscheinlichste Mechanismus wird in den experimentellen Untersuchungen ausführlich erörtert, so daß es nicht nötig war, diesen theoretisch nachzuvollziehen. Anders sieht es mit der sekundären Reaktion des CeC_3H_4^+ aus. In der Veröffentlichung von Heinemann, Schröder und Schwarz werden dazu folgende Angaben gemacht.⁴

Da bereits ein größerer Ligand am Metallkation angefügt ist, verläuft die Reaktion etwas langsamer im Vergleich zum sekundären Prozeß, der vom CeCH_2^+ startet. Die ' $\text{C}_3 + \text{C}_3$ '-Kopplungsprodukte, CeC_6H_6^+ und CeC_6H_8^+ , stellen die wichtigsten ionischen Produkte dieses Prozesses dar. Zusätzlich werden noch kleinere Anteile CeC_4H_6^+ und CeC_5H_6^+ gebildet. Um die CeC_6H_6^+ -Spezies zu untersuchen, wurde dieses Ion isoliert und mit C_6D_6 umgesetzt. Wie für eine thermoneutrale Reaktion zu erwarten war, wurde zu etwa 50% der theoretischen Kollisionsrate CeC_6D_6^+ dargestellt. Dieses Resultat unterstützt die Vermutung, daß ein kationischer Benzol-Komplex aus den beiden C_3 -Einheiten geformt wurde. Zusätzlich zu dieser Liganden-Austausch-Reaktion wurde noch der kationische Bis-(benzol)-komplex $\text{Ce}(\text{C}_6\text{H}_6)(\text{C}_6\text{D}_6)^+$ gebildet. Dies stellt einen weiteren Beweis für einen am Übergangsmetall π -gebunden Benzolligand dar. Die CeC_6H_8^+ -Spezies ist höchstwahrscheinlich ein Hexadien-Komplex, welcher nicht bis zur C_6H_6 -Struktur dehydriert wurde. Freiser und Lech⁵ haben für die sekundäre Reaktion des ScC_3H_4^+ die gleichen Ergebnisse erhalten. Dieses Beispiel einer $\text{C}_3 + \text{C}_3$ -Route zum Benzol zeigt einen neuen und interessanten Reaktionsweg in der Gasphasen-Organometallchemie, welcher anscheinend generell für Metalle des 4f-Blocks⁸ und für die verwandten Gruppe -3- Elemente⁹ gilt.

Um mehr Aussagen über die Reaktionsmechanismen, insbesondere die der sekundären Prozesse treffen zu können, wurden theoretische Untersuchungen durchgeführt, die in den späteren Abschnitten wiedergegeben und diskutiert werden. In den experimentellen Ergebnissen wurde schon darauf hingewiesen, daß Lanthanoidkationen wie La^+ und Ce^+ dieselben Reaktionen wie die Übergangsmetalle der Gruppe 3 (Sc^+ , Y^+) eingehen. Da sich Yttrium schon im vorangegangenen Kapitel der Polymerisation bewährt hat und dem Lanthan in seinen chemischen Eigenschaften noch mehr ähnelt als Scandium, wurde dieses ausgewählt und nachträglich durch D. Schröder auch experimentell untersucht.

5.3. Rechnerische Details

Für die Beschreibung des Systems, Y^+/C_3H_6 , wurden zwei verschiedene Methoden eingesetzt, um die einzelnen Minima und Maxima zu identifizieren. Für die Vorooptimierung der einzelnen stationären Punkte wurde das populäre Hybrid-Dichtefunktional-Verfahren Becke3LYP¹⁰ eingesetzt, das mit dem im Programmpaket Gaussian 98¹¹ implementierten Standardbasissatz lanl2dz (= BS1) kombiniert wurde. Dabei werden die chemisch inerten 28 Rumpfelektronen durch ein Los Alamos-RECP von Hay und Wadt beschrieben.¹² Zur Beschreibung der Valenzelektronen von Y^+ wurde eine $(8s6p4d) \rightarrow (3s3p2d)/[341|321|31]$ Kontraktion vorgenommen. Die Kohlenstoff- und Wasserstoffatome des Methans wurden mit dem Standard *split valence* D95 Basissatz von Dunning (Kohlenstoff: $(10s5p) \rightarrow (3s2p)/[721|41]$ und Wasserstoff: $(4s) \rightarrow (2s)/[31]$) charakterisiert.¹³ Dies wird im weiteren Verlauf B3LYP/BS1 genannt.

Die endgültige Optimierung der Geometrien wurde mit dem *coupled cluster*-Verfahren CCSD(T) für die erste Reaktionssequenz durchgeführt. Diese Methode erfordert einen größeren und flexibleren Basissatz. Daher wurde nun eine Basissatzkombination aus einem RECP-/Valenzelektronen-Basissatz von Andrae *et al.*¹⁴ für das Yttriumkation und dem Standardbasissatz 6-311G**¹⁵ für die Kohlen- und Wasserstoffatome zusammengestellt. Diese Kombination der CCSD(T)-Methode und dem RECP/Basissatz wird als CCSD(T)/BS2 bezeichnet. Ab der zweiten Reaktionssequenz, $Y-C_3H_4^+ + C_3H_6$, nimmt die Größe der zu optimierenden Moleküle derart zu, daß eine Optimierung mit dem CCSD(T)-Verfahren und BS2 die Rechenkapazitäten überforderte. Da sich die Geometrien der stationären Punkte der ersten Reaktionssequenz während der CCSD(T)/BS2-Optimierung nur unwesentlich verändert haben, wurde in der zweiten und dritten Sequenz auf diese verzichtet. Statt dessen wurden Einzelenergiebestimmungen (*single points*) auf die B3LYP/BS1-Strukturen mit der CCSD(T)/BS2-Methode durchgeführt.

Um Minima und Maxima zu charakterisieren, wurden die analytischen Kraftkonstantenmatrizen, die Nullpunktsschwingungsenergien (ZPVE), die entropischen Beiträge und die thermischen Korrekturen mit B3LYP/BS1 berechnet und ausgewertet. Alle Strukturen, die in dieser Arbeit vorgestellt werden, sind voll konvergierte Geometrien.

Die relativen Energien wurden ZPVE, entropisch und thermisch korrigiert, so daß sie mit den freien Energien bei 298 K korrespondieren (ΔG^{298K}). Damit sind die berechneten Ergebnisse

direkt mit den experimentellen Werten vergleichbar. Alle Bindungslängen und Winkel werden in Ångström (Å) und in Grad (°) angegeben. Während die kinetisch, relativistischen Effekte durch das RECP abgedeckt werden, wurden keine Korrekturen für die Spin-Bahn Kopplungen durchgeführt.

In den folgenden Abschnitten beziehen sich alle totalen Energien auf die mit CCSD(T)/BS2 berechneten Werte. Die ZPVE, thermischen und entropischen Korrekturen wurden auf B3LYP/BS1-Niveau erzeugt. Die Rechnungen wurden mit Gaussian 98 auf unseren IBM RS/6000 Arbeitsplatzrechnern und auf der CRAY-J90 des Konrad-Zuse Zentrums für Informationstechnik, Berlin durchgeführt.

5.4. Resultate und Diskussion

In Abbildung 5.4.1 wird die vollständige Reaktionssequenz, $Y^+ + 2 C_3H_6 \rightarrow Y^+ + C_6H_6 + 3 H_2$ als Potentialenergiehyperfläche dargestellt. Dabei wird die relative energetische Lage der wichtigsten stationären Punkte (Minima und Übergangsstrukturen) im elektronischen Grundzustand durch den Eintrittskanal $Y^+ + 2 C_3H_6$ bestimmt. Auf weitere berechnete Minima wird in den entsprechenden Abschnitten hingewiesen. Da sie keine wesentliche Rolle für die Aufklärung des Reaktionsverlaufes darstellen, wurde auf ihre Wiedergabe in der Potentialfläche verzichtet, um die Übersichtlichkeit zu wahren. Alle optimierten Strukturen besitzen geschlossen-schalige (*closed shell*) Singulett-Grundzustände.

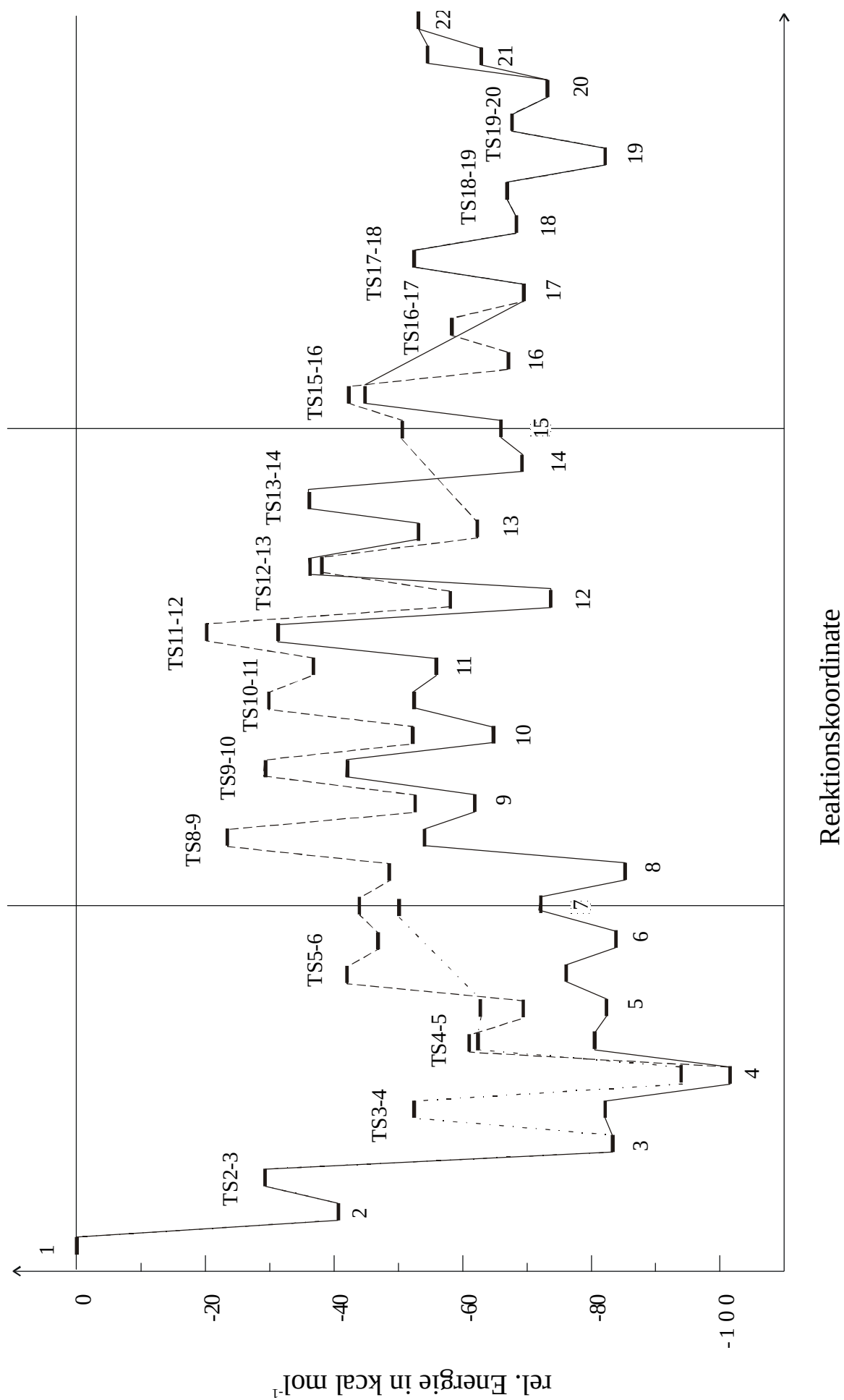
Wie zu sehen ist, existieren sehr viele Zwischenstufen, um zu den gewünschten Reaktionsprodukten $Y^+ + C_6H_6 + 3 H_2$ zu gelangen. Daher wurde diese Reaktion in drei Sequenzen geteilt, die ihrerseits noch in unterschiedliche Reaktionswege gegliedert wurden. Der erste Abschnitt beinhaltet die Reaktion des Yttriumkations mit einem Propenmolekül. Hierbei ergeben es sich mindestens zwei Möglichkeiten des Reaktionsablaufes. Im ersten und energetisch günstigeren Fall werden zwei verschiedene $Y(C_3H_4)^+$ -Komplexe ausgebildet, wobei jeweils eine Einheit molekularem Wasserstoffes dissoziiert (Minima **7_I** und **7_{II}**). Im zweiten Fall entsteht kationisches Yttriumcarben und Ethen (**7_{III}**).

So gelangt man zur zweiten Reaktionssequenz. Hier reagieren die beiden $Y(C_3H_4)^+$ -Verbindungen mit einem zweiten Propen zu kationischem $Y(C_6H_8)^+$ und H_2 (Minima **15_I** und **15_{II}**). Dabei entstehen zwei unterschiedliche Zwischenprodukte, wovon das eine schon einen geschlossenen Kohlenstoffring (**15_I**) enthält, während das andere noch geöffnet ist (**15_{II}**).

Dies ändert sich in der dritten Sequenz. In beiden Fällen ist der Ring nun gebildet und ein

weiteres H_2 -Molekül entsteht und dissoziiert vom Benzolring, der sich seinerseits vom Yttriumkation löst. In diesem Abschnitt vereinigen sich die beiden verschiedenen Reaktionswege zu einem, der in den endgültigen Produkten $\text{Y}^+ + \text{C}_6\text{H}_6 + 3 \text{H}_2$ (Minimum 22) resultiert.

Diese drei Reaktionssequenzen werden in den folgenden Kapiteln ausführlich diskutiert. Hierbei werden die Potentialenergiehyperflächen jeweils abschnittsweise angegeben und es wird insbesondere auf die Strukturen und die energetische Lage der einzelnen Minima und Übergangsstrukturen eingegangen.



5.4.1. Erste Reaktionssequenz

Abbildung 5.4.1.1 beinhaltet die Potentialenergiehyperfläche der ersten Reaktionssequenz, $Y^+ + C_3H_6 \rightarrow Y(C_3H_4)^+ + H_2$ bzw. $Y^+ + C_3H_6 \rightarrow Y(CH_2)^+ + C_2H_4$. In ihr sind die wichtigsten Minima und Übergangsstrukturen im elektronischen Grundzustand dargestellt. In der Hyperfläche sind drei verschiedene Reaktionspfade veranschaulicht. Diese werden einzeln im weiteren Verlauf diskutiert und dabei werden die Flächen jeweils noch einmal wiedergegeben. Die dazu gehörigen berechneten Energien sind in Tabelle 5.4.1.1 aufgeführt. Die relativen Energien werden bezüglich des Eintrittskanals der Reaktion, $Y^+ + C_3H_6$, welcher mit 0 kcal mol^{-1} definiert ist, angegeben. Der Eintrittskanal dieser Reaktionssequenz stimmt mit dem der Gesamtreaktion, $Y^+ + 2 C_3H_6$, überein. Aus stöchiometrischen Gründen muß sowohl auf der Seite der Edukte wie auch auf der Seite der Zwischenstufen und Produkte ein Propenmolekül hinzu addiert werden. Dies hebt sich aber bei der Berechnung der relativen Energien wieder auf.

	Pfad I	Pfad II	Pfad III
1	0	0	0
2	-20.6	-20.6	-20.6
TS2-3	-9.4	-9.4	-9.4
3	-63.3	-63.3	-63.3
TS3-4	-62.2	-62.2	-32.5
4	-81.6	-81.6	-74.2
TS4-5	-40.9	-60.6	-42.4
5	-49.3	-62.4	-42.9
TS5-6	-36.6	-56.1	-
6	-39.2	-83.8	-
7	-36.8	-71.4	-39.1

Tabelle 5.4.1.1: Relative Energien in kcal mol^{-1} entlang dreier Pfade der Reaktionen



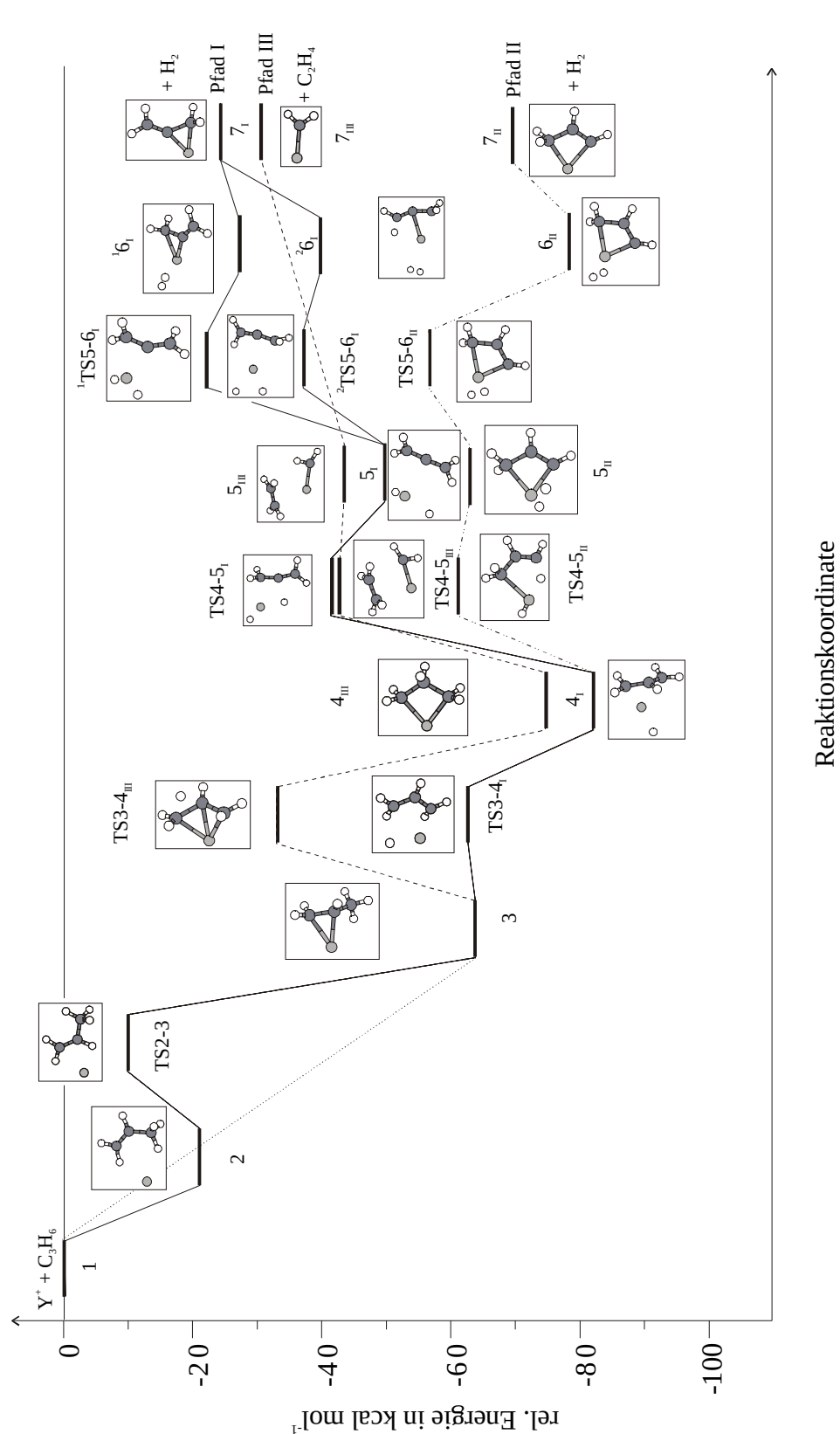


Abbildung 5.4.1.1.1: Potentialenergiehyperfläche der Reaktionen $Y^+ + C_3H_6 \rightarrow Y-C_3H_4^+ + H_2$ und $Y^+ + C_3H_6 \rightarrow Y-CH_2^+ + C_2H_4$

Es existieren mindestens drei verschiedene Reaktionswege, wie ein Yttriumkation mit Propen reagieren kann. Alle drei sind am Anfang dadurch gekennzeichnet, daß sich das Propen dem Yttriumkation nähert, einen Begegnungskomplex (2) ausbildet und dann, nach dem Überwinden einer Reaktionsbarriere (TS2-3), zu einer $Y(C_3H_6)^+$ -Spezies (3) reagiert.

Hiernach ergeben sich zwei unterschiedliche Möglichkeiten der weiteren Reaktion. So inseriert auf dem Reaktionspfad I das Yttriumkation in eine CH-Bindung (**TS3-4_I**) und es wird das Allyl-Yttriumhydrid **4_I** gebildet. Pfad I spaltet sich danach in zwei Varianten auf, abhängig davon, welches Wasserstoffatom anschließend zum Yttrium gelangt (**TS4-5_{I,II}**). So kommt es zur Ausbildung zwei verschiedener Dihydridospezies (**5_{I,II}**), bei denen die beiden Wasserstoffatome sich annähern (**TS5-6_{I,II}**) und letztendlich als molekularer Wasserstoff vom $Y(C_3H_4)^+$ (**7_{I,II}**) dissoziieren.

Im Gegensatz dazu wandert in **TS3-4_{III}** ein Wasserstoffatom von der Methylgruppe des Propens zum mittelständigen Kohlenstoffatom, so daß ein Metallacyclobutan (**4_{III}**) entsteht. Dieses geht nach dem Überwinden einer Energiebarriere (**TS4-5_{III}**) in zwei Teile über ($Y(CH_2)^+$ und C_2H_4), die nach der Bildung eines Produktkomplexes (**5_{III}**) voneinander dissoziieren (**7_{III}**).

Der Eintrittskanal aller drei Reaktionspfade ist durch die Edukte Y^+ und C_3H_6 gegeben. Das Yttriummonokation besitzt 38 Elektronen. Davon füllen 36 Elektronen die $[Ar]3d^{10}4s^24p^6$ -Schalen vollständig auf. Es existieren also nur zwei Elektronen, die für das chemische System interessant sind. Diese Valenzelektronen können sich in der 5s- und in der 4d- Schale aufhalten. Es existieren dadurch verschiedene Möglichkeiten, Spinmultiplizitäten einzunehmen.

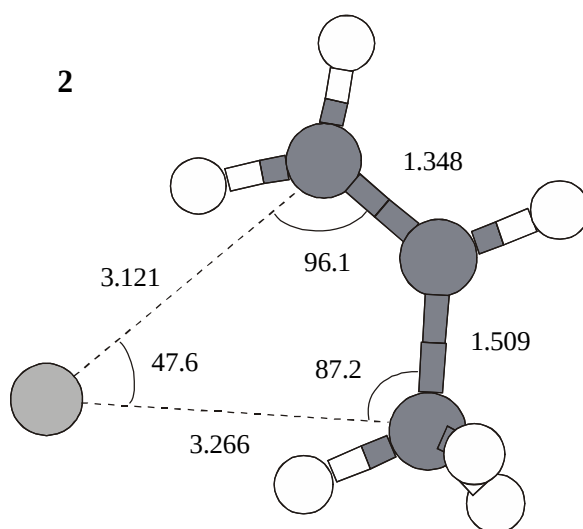
Das Yttriumkation kann in den Multiplizitäten Singulett und Triplett vorliegen. Der Grundzustandsterm ist 1S . Er liegt nach den Rechnungen mit CCSD(T)/BS2 5.1 kcal/mol unterhalb des Triplettzustandes (3D).

Vergleicht man diese Ergebnisse mit experimentellen Werten¹⁶, so erhält man folgende Tabelle 5.4.1.2:

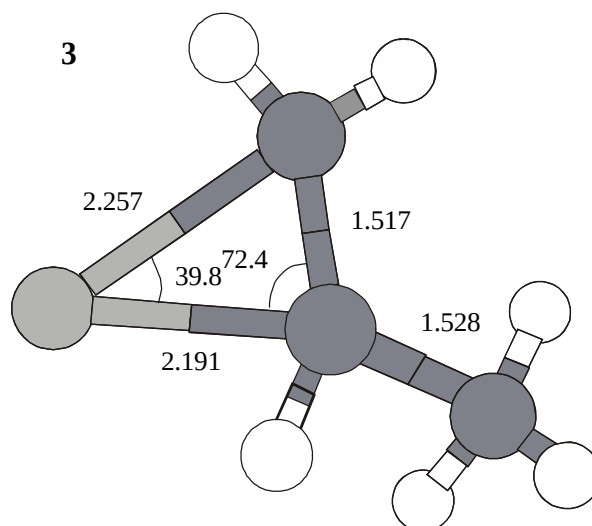
Konfiguration	Atomzustand	Anregungsenergie (eV)	
		CCSD(T)/BS2	Experiment
$5s^2$	$Y^+ (^1S)$	0	0
$4d^15s^1$	$Y^+ (^3D)$	0.22	0.15
$4d^15s^1$	$Y^+ (^1D)$	0.73	0.41
$4d^2$	$Y^+ (^3F)$	1.59	1.05

Tabelle 5.4.1.2: Berechnete und experimentelle Energien des Yttriumkations in verschiedenen Spinmultiplizitäten relativ zum Grundzustand $Y^+ (^1S)$

Die experimentellen Anregungsenergien sind die gemittelten Energien der einzelnen Gesamt-Drehimpulsquantenzahlen J_i , die in den Tabellen von Moore angegeben sind. Die einzelnen Anregungsenergien vergleichend, erkennt man, daß die CCSD(T)-Rechnungen die experimentellen Anregungsenergien deutlich überschätzen. Die vorgenommenen Rechnungen und die experimentellen Daten stimmen darin überein, daß das Yttriumkation einen 1S -Grundzustand aufweist, und der Eintrittskanal der Reaktion daher durch die Singulett-Multiplizitäten des Yttriumkations und des Propens charakterisiert ist.

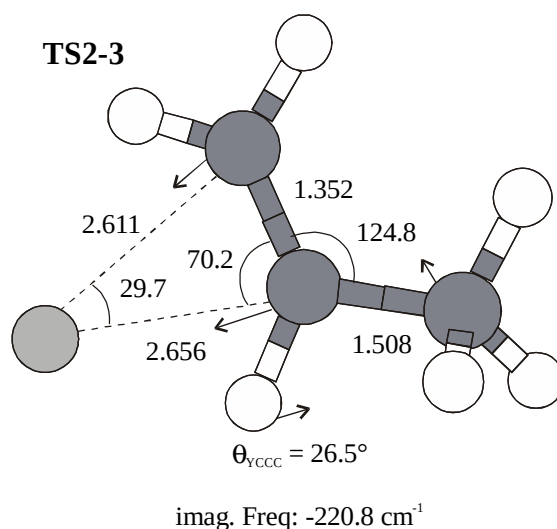


Der C_s -symmetrische $^1A''$ -Grundzustand des kationischen Yttrium-Propen-Komplexes **2** liegt $20.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ unterhalb des Eintrittskanals $Y^+ + C_3H_6$. Dabei werden das Metall und das Propenmolekül in diesem Komplex hauptsächlich durch elektrostatische Wechselwirkungen gebunden, was an der Partialladung von $+0.97$ am Yttrium sichtbar wird.¹⁷ Daher behält das Intermediat **2** seine Propen-Substruktur bei. Geringe kovalente Anteile werden allerdings auch offenkundig. So weitet sich der CCC-Winkel um 3.8° und der CC-Abstand der Doppelbindung wird um $0.03 \text{ \AA}$ verlängert. Das Metallzentrum nähert sich nicht symmetrisch zum Propen, sondern tritt im wesentlichen mit der Doppelbindung in Wechselwirkung. Hierbei kommt es hauptsächlich zur Interaktion des $d_{x^2-y^2}$ -Orbitals des Yttriums und der σ -Orbitale des Propens, so daß sich ein σ -Komplex bildet. Dabei befindet sich das Yttriumkation in der CCC-Ebene des Propens ($\theta_{YCCC} = 180^\circ$). Die Abstände vom Y^+ zu den C-Atomen betragen $3.121 \text{ \AA}$ und $3.266 \text{ \AA}$ (zum mittleren C-Atom $3.530 \text{ \AA}$).



$$\theta_{\text{YCC}} = 117.3^\circ$$

Nähert sich das Propenmolekül noch weiter, werden zwei σ -Bindungen zwischen jeweils den beiden Kohlenstoffatomen der vorherigen Doppelbindung und dem Yttriumkation ausgebildet. So betragen die Bindungslängen im Metallacyclopropan (**3**) zwischen den Kohlenstoffatomen und dem Yttrium 2.257 Å und 2.191 Å, während sich die CC-Bindung auf 1.517 Å verlängert hat, was dem Abstand einer CC-Einfachbindung entspricht. Das Minimum **3** ist 63.3 kcal mol⁻¹ stabiler als die isolierten Edukte Y⁺ und C₃H₆. Dieses Intermediat kann auch direkt aus den separierten Edukten entstehen. Der Umweg über das Minimum **2** ist nicht notwendig. Es kann ein direkter Angriff des Yttriumkations auf die π -Bindung erfolgen, so daß das Minimum **3** entsteht (gepunktete Linie in der Potentialenergiehyperfläche – Abbildung 2).



Wird der Weg über Minimum **2** begangen, so muß eine Aktivierungsbarriere **TS2-3** von 11.2

kcal mol⁻¹ (bezüglich Minimum **2**) überwunden werden. Die Bindungslängen zwischen den Kohlenstoffatomen und den Yttriumkation haben sich im Vergleich zum Intermediat **2** wesentlich verkürzt ($\Delta r_{YC} = 0.655 \text{ \AA}$ und $0.874 \text{ \AA}$) und die Doppelbindung hat sich insignifikant um $0.004 \text{ \AA}$ verlängert. Die berechneten Übergangsvektoren zeigen eindeutig in die erwarteten Richtungen. So bewegen sich die Kohlenstoffatome der Doppelbindung zum Yttriumkation, während die Methylgruppe des Propens sich aus der Ebene herausdreht. Durch IRC-Rechnungen wurde bestätigt, daß dieser Sattelpunkt **TS2-3** die beiden Minima **2** und **3** direkt miteinander verbindet. Die imaginäre Frequenz beträgt $220.8i \text{ cm}^{-1}$.

Das nächste Minimum **4** kann unterschiedliche Erscheinungsbilder annehmen. Der Reaktionspfad spaltet sich an dieser Stelle in zwei verschiedene Wege auf (Pfad I und Pfad III). Als erstes wird Pfad I (und damit in späteren Punkten auch Pfad II) ausführlich erörtert und anschließend wird von diesem Intermediat **4** ausgehend Pfad III diskutiert.

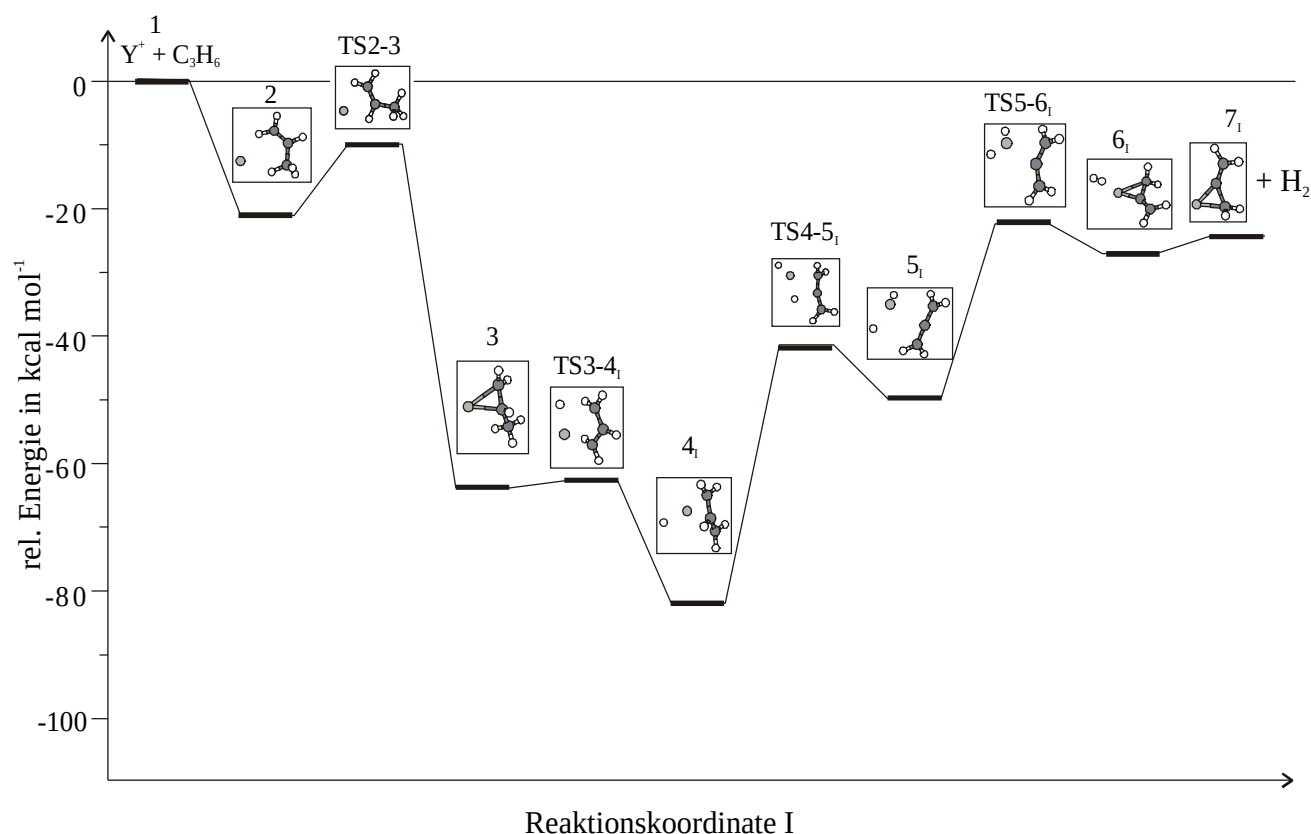
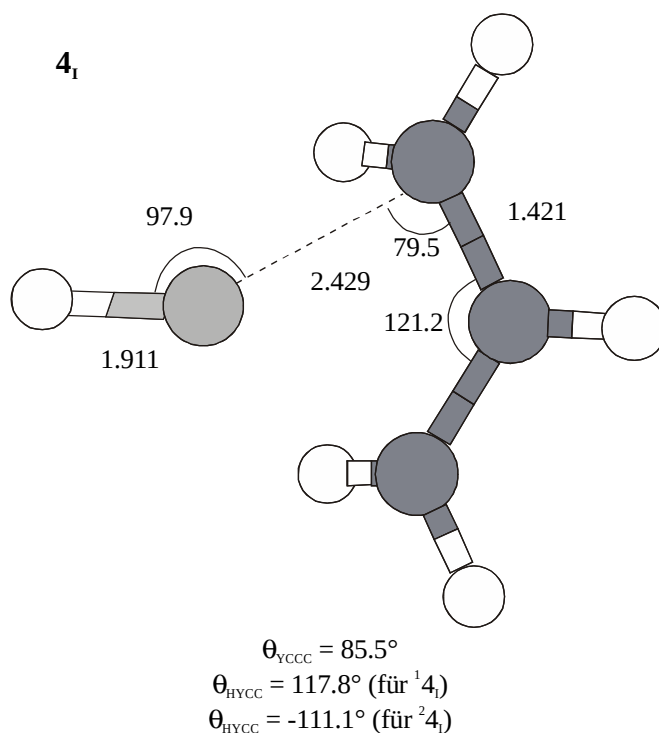
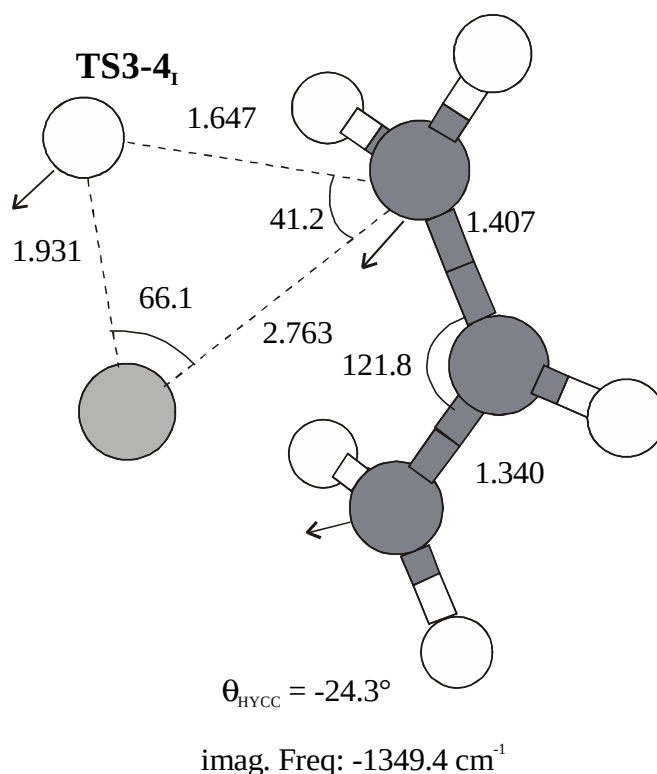


Abbildung 5.4.1.2: Potentialenergiehyperfläche der Reaktion $Y^+ + C_3H_6 \rightarrow Y-C_3H_4^+ + H_2$

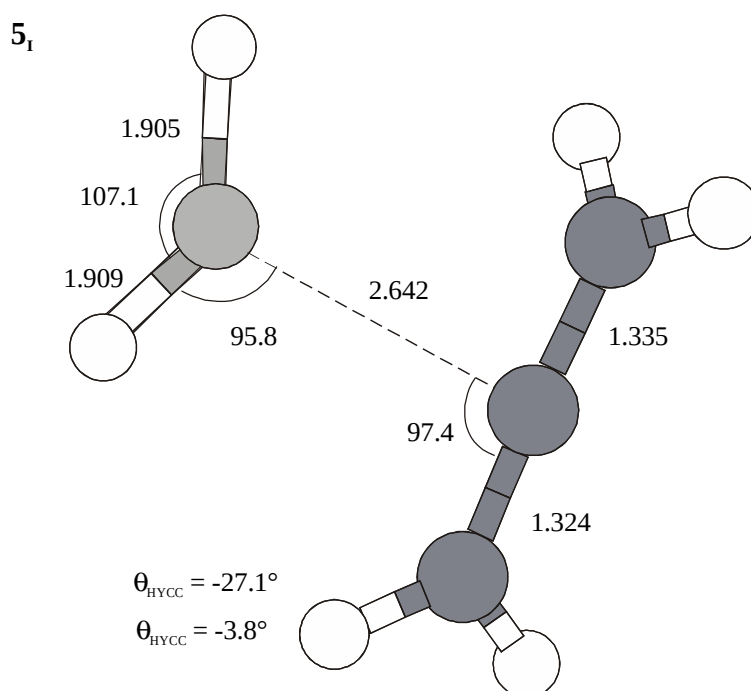


Pfad I. Im Intermediat **4_I** hat sich ein Wasserstoffatom der Methylgruppe des Propens zum Yttriumatom begeben. Es kann in zwei verschiedenen Positionen (bildlich gesprochen 'oberhalb' und 'unterhalb') des ehemaligen Propens liegen. Beide Spezies ($^1\mathbf{4_I}$ und $^2\mathbf{4_I}$) sind C_s -symmetrisch. Das heißt, die außenstehenden Kohlenstoffatome besitzen den gleichen Abstand ($r_{YC} = 2.429 \text{ \AA}$ für $^1\mathbf{4_I}$ sowie $r_{YC} = 2.565 \text{ \AA}$ für $^2\mathbf{4_I}$) zum Metallzentrum. Die CC-Distanz beträgt $1.421 \text{ \AA}$ bzw. $1.420 \text{ \AA}$, was auf eine allylische Bindungssituation mit delokalisiertem π -System hinweist. Das Wasserstoffatom befindet sich $1.911 \text{ \AA}$ bzw. $1.909 \text{ \AA}$ vom Yttriumatom entfernt und der Winkel zu einem außenstehenden Kohlenstoffatom beträgt 97.9° bzw. 93.2° . So weit differieren die beiden Strukturen nicht in wesentlichen Werten. Die Unterschied besteht nur in den Diederwinkeln. Da Yttrium 85.5° 'oberhalb' der CCC-Ebene liegt, kann das Wasserstoffatom in zwei verschiedenen Richtungen liegen. Entweder streckt es sich noch weiter von der C_3 Gruppe weg oder es zeigt wieder zu dieser hin. Das Wasserstoffatom liegt in $^1\mathbf{4_I}$ weiter 'oberhalb (wegzeigen)', im Sinne eines positiven Torsionswinkels von 117.8° , und in $^2\mathbf{4_I}$ 'unterhalb (hinzeigen)' ($\theta_{HYCC} = -111.1^\circ$) einer YCC-Ebene. Energetisch unterscheiden sich diese beiden Strukturen nur so minimal ($\Delta E = 0.2 \text{ kcal mol}^{-1}$), daß nicht gesagt werden kann, welche die bevorzugte ist.

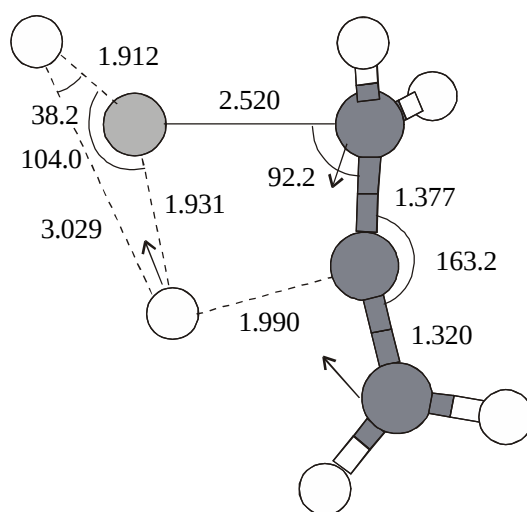


Die Übergangsstruktur **TS3-4_I**, die die Minima **3** und **4_I** verbindet, liegt nur $1.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ über dem Intermediat **3** und damit $62.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ unterhalb des Eintrittskanals. Die Methylgruppe hat sich bis zu $2.763 \text{ \AA}$ dem Yttriumatom genähert, und so kann ein Wasserstoffatom vom Propen zum Yttriumatom wandern. Dies ist ganz deutlich an den Übergangsvektoren (verdeutlicht durch die Pfeile) zu erkennen. Die Distanz zwischen dem Wasserstoffatom und dem Metall beträgt nur noch $1.931 \text{ \AA}$, während die zwischen diesem Wasserstoffatom und der ehemaligen Methylgruppe sich auf $1.647 \text{ \AA}$ verlängert hat. Charakterisiert wird dieser Sattelpunkt durch eine imaginäre Frequenz von $1349.4i \text{ cm}^{-1}$. **TS3-4_I** ist direkt mit den Minima **3** und **4_I** verbunden, was durch IRC-Rechnungen bestätigt wurde.

Folgt man der Reaktionskoordinate, so ergeben sich mindestens zwei Möglichkeiten für den weiteren Verlauf der Reaktion. Ein zweites Wasserstoffatom kann zum Yttriumatom wandern, sich mit dem ersten verbinden und als molekularer Wasserstoff von der $\text{Y}(\text{C}_3\text{H}_4)^+$ -Einheit dissoziieren. Dieses zweite Wasserstoffatom kann sich vom mittleren oder einem der beiden endständigen Kohlenstoffatome fortbewegen. Als Pfad I wird der erste Fall weitergeführt. Die zweite Variante wird als Pfad II bezeichnet und nach der vollständigen Diskussion des Pfades I behandelt.



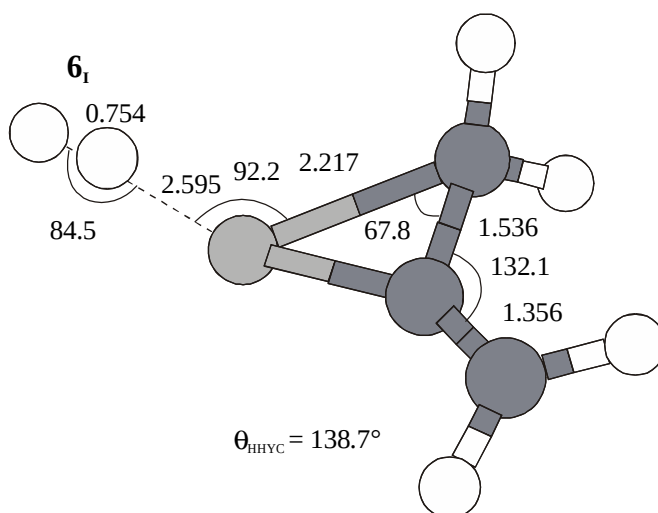
Diese angesprochenen Verbindung (**5_I**) ist eine Dihydrido-Spezies. Zwei Wasserstoffatome sind über σ -Bindungen aus den s-Orbitalen der Wasserstoffe und einem sd^2 -Hybrid-Orbital am Metallzentrum gebunden. Diese Bindungen sind 1.909 Å und 1.905 Å lang. Der Winkel zwischen ihnen α_{HYH} beträgt 107.1°. Da das zweite Wasserstoffatom vom mittleren Kohlenstoffatom zum Yttrium gelangt ist, hat sich ein Allen gebildet, das nur noch über hauptsächlich elektrostatische Wechselwirkungen an der YH_2^+ -Einheit gebunden ist. Dies zeigt schon der große $\text{YC}_{\text{mittel}}$ -Abstand von 2.642 Å. Kovalente Anteile sind aber auch noch vorhanden. So ist das Allen nicht vollständig linear, sondern besitzt einen Winkel von 173.2°. Die Koordination des Metalls an nur einer der beiden Doppelbindungen macht ferner einen Unterschied von $\Delta r_{\text{CC}} = 0.011$ Å aus. Die Wasserstoffatome am Yttrium sind nicht symmetrisch gebunden. Die Diederwinkel zu den Kohlenstoffatomen betragen -27.1° und 3.8° . Die Spezies **5_I** liegt 49.3 kcal mol⁻¹ unterhalb des Eintrittskanals und ist damit 32.1 kcal mol⁻¹ oberhalb des vorangegangenen Minimums **4_I**.

TS4-5_I

$$\theta_{\text{HYCC}} = -94.5^\circ$$

imag. Freq: -514.2 cm^{-1}

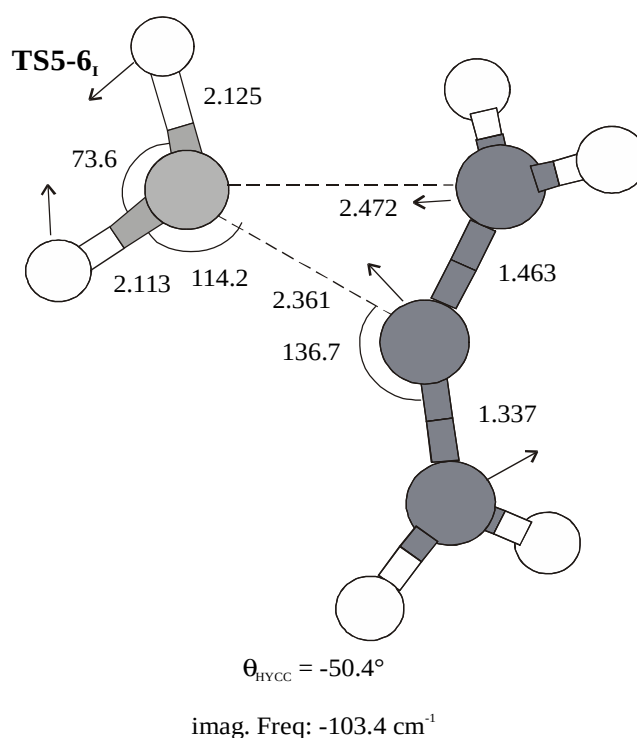
Die entsprechende Barriere **TS4-5_I** liegt $40.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ höher als das Intermediat **4_I**, aber immer noch $40.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ unterhalb des Eintrittskanals. In der Struktur des Moleküls ist zu sehen, daß sich das zweite Wasserstoffatom in der YCC-Ebene vom mittleren Kohlenstoffatom zum Yttrium ($r_{\text{YH}} = 1.931 \text{ Å}$) bewegt. Gleichzeitig kommt es zu einer Annäherung der Kohlenstoffatome ($\Delta r_{\text{CC}} = 0.044 \text{ Å}$ und 0.101 Å) untereinander und zu einer Entfernung um 0.091 Å vom Metall. Die imaginäre Frequenz hat einen Wert von $514.2i \text{ cm}^{-1}$ und IRC-Rechnungen belegen, daß die Minima **4_I** und **5_I** durch den Sattelpunkt **TS4-5_I** direkt miteinander verbunden sind.



$$\theta_{\text{HHYC}} = 138.7^\circ$$

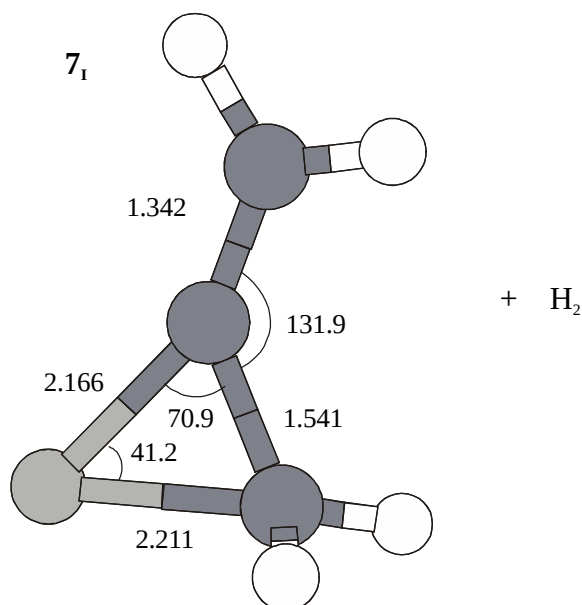
Im folgenden Minimum **6_I** haben sich die Wasserstoffatome, die am Yttrium gebunden waren

zu molekularem Wasserstoff ($r_{\text{H-H}} = 0.754 \text{ \AA}$) verbunden und wechselwirken nur noch elektrostatisch mit dem Metall über eine Distanz von $2.595 \text{ \AA}$. Eine Doppelbindung des Allens wurde gebrochen, und es haben sich zwei YC- σ -Bindungen herausgebildet. Der CC-Abstand liegt nun bei $1.536 \text{ \AA}$ und $1.356 \text{ \AA}$. Der Winkel α_{CCC} ist auf 132.1° verengt worden. Struktur **6_I** kann auch als Produkt-Komplex von Pfad I bezeichnet werden, da die einzelnen Produkte bereits vorgebildet sind, die nur noch über elektrostatische Wechselwirkungen miteinander verbunden sind. Das Minimum **6_I** ist $39.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ stabiler als der Eintrittskanal.



Die Bildung neuer Bindungen zwischen dem Yttriumatom und einem äußeren bzw. mittleren Kohlenstoffatom und das Entstehen von molekularem Wasserstoff ist in der Übergangsstruktur **TS5-6_I** sehr gut zu sehen. Auch die Übergangsvektoren zeigen eindeutig in diese Richtung. Der Wasserstoff-Yttriumabstand hat sich um $0.22 \text{ \AA}$ bzw. $0.796 \text{ \AA}$ verlängert, während die Kohlenstoffatome sich um $0.372 \text{ \AA}$ sowie $0.281 \text{ \AA}$ dem Yttrium genähert haben. Das dritte Kohlenstoffatom bewegt sich aus der fast linearen in eine stark gewinkelte Position ($\alpha_{\text{CCC}} = 158.4^\circ$). Dieser Sattelpunkt, der die Minima **5_I** und **6_I** nach IRC-Rechnungen direkt verbindet, liegt $12.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ über dem Intermediat **5_I** und $36.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ unterhalb des Eintrittskanals. Er ist durch eine imaginäre Frequenz von $103.4i \text{ cm}^{-1}$ gekennzeichnet. Dieser für eine Wasserstoffwanderung äußerst niedrige Wert belegt eindrucksvoll, daß es sich bei der Umlagerung vom Minimum **5_I** zu **6_I** um eine Reorganisation von YH- zu CH-Bindungen

handelt. So lässt sich das Intermediat **5_I** als mit Allen komplexiertes Yttriumdihydridkation beschreiben, während **6_I** die Charakteristika eines mit molekularem Wasserstoff koordinierten Metallacyclopropans aufweist.



Das vorherige Minimum **6_I** zeigt die Struktur eines Produkt-Komplex. Minimum **7_I** stellt nun die Summe der voneinander dissoziierten Produkte, $\text{Y}(\text{C}_3\text{H}_4)^+$ und H_2 , dar. Nachdem sich der molekulare Wasserstoff fortbewegt hat, ist eine Spezies der Art $\text{Y}(\text{C}_3\text{H}_4)^+$ zurückgeblieben. Wie schon im Intermediat **6_I** angedeutet, haben sich zwei σ -Bindungen zwischen zwei Kohlenstoffatomen und dem Yttrium gebildet. Das dritte Kohlenstoffatom ist via einer Doppelbindung an einem der Kohlenstoffatome gebunden. Der CCC-Winkel beträgt 131.9° und der Abstand zwischen den Kohlenstoffatomen $1.541 \text{ \AA}$ und $1.342 \text{ \AA}$. Die Distanz zum Yttriumatom liegt bei $2.166 \text{ \AA}$ und $2.211 \text{ \AA}$. Die Produkte sind $36.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ stabiler als die Edukte, was der Exothermizität von Reaktionspfad I entspricht. Da alle Minima und Übergangsstrukturen weit unterhalb des Eintrittskanals liegen, existieren im Bezug auf die getrennten Edukte keine thermodynamischen oder kinetischen Barrieren, die den Ablauf dieser Reaktion unter thermischen Bedingungen unterdrücken können.

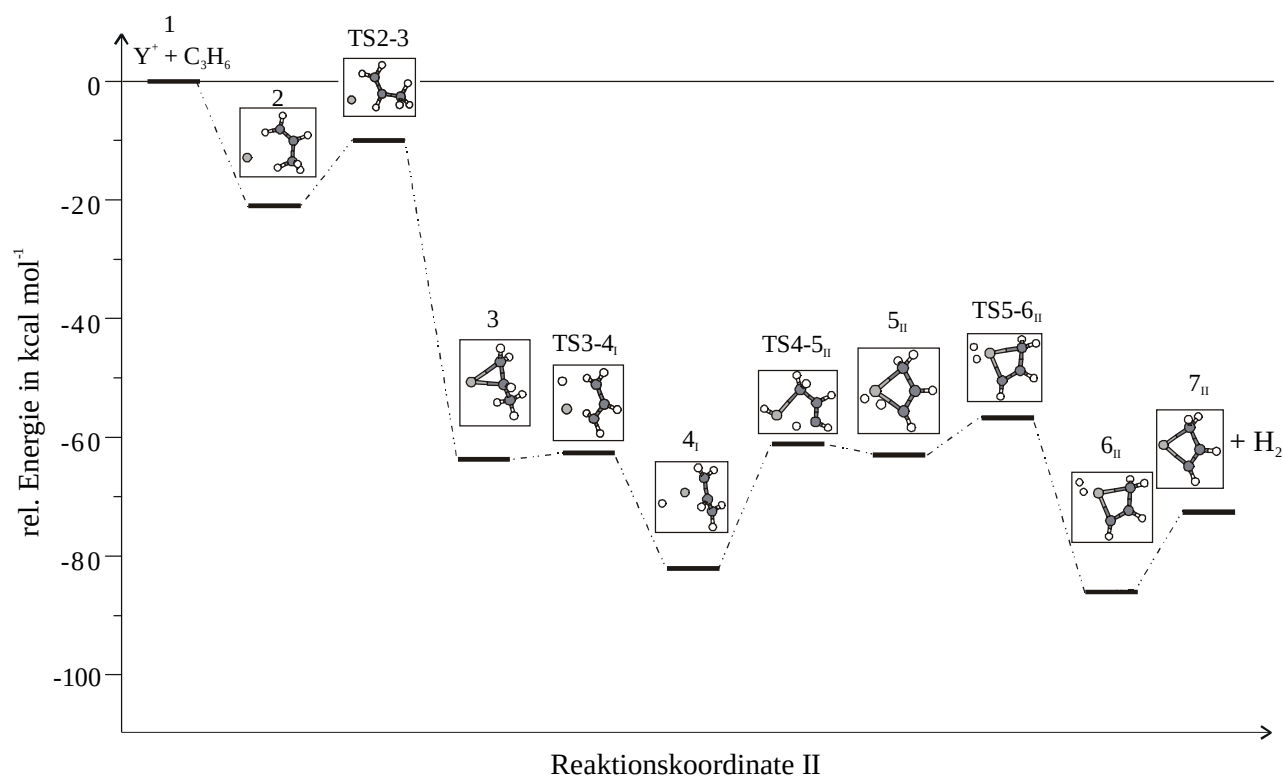
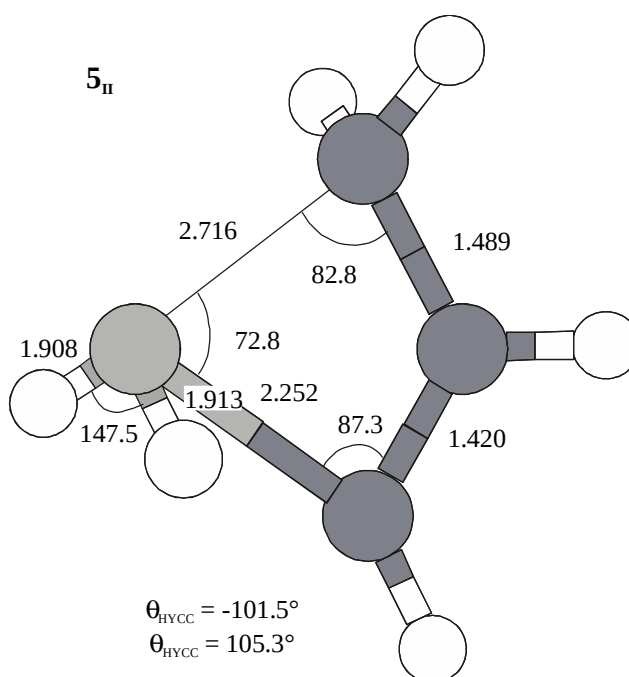
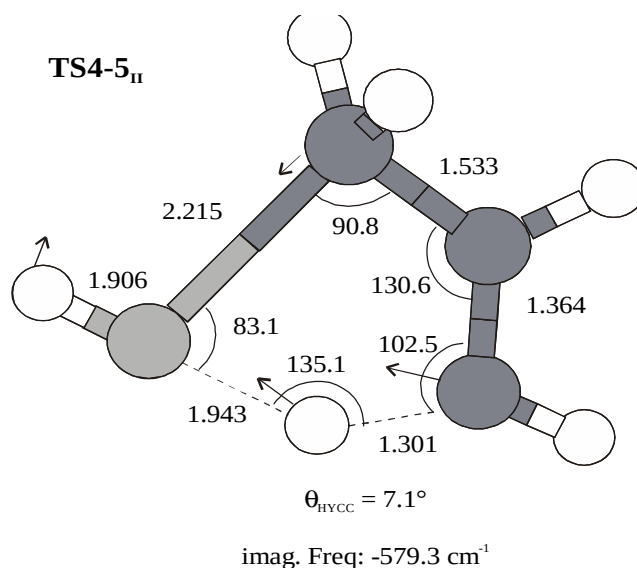


Abbildung 5.4.1.3: Potentialenergiehyperfläche der Reaktion $\text{Y}^+ + \text{C}_3\text{H}_6 \rightarrow \text{Y-C}_3\text{H}_4^+ + \text{H}_2$

Pfad II. Wie oben geschildert, gibt es noch eine weitere Möglichkeit, von welchem Kohlenstoffatom sich das Wasserstoffatom zu Yttrium bewegen kann. Der zweite Fall, ausgehend von einem endständigen Kohlenstoffatom, wird durch den Reaktionspfad II beschrieben.

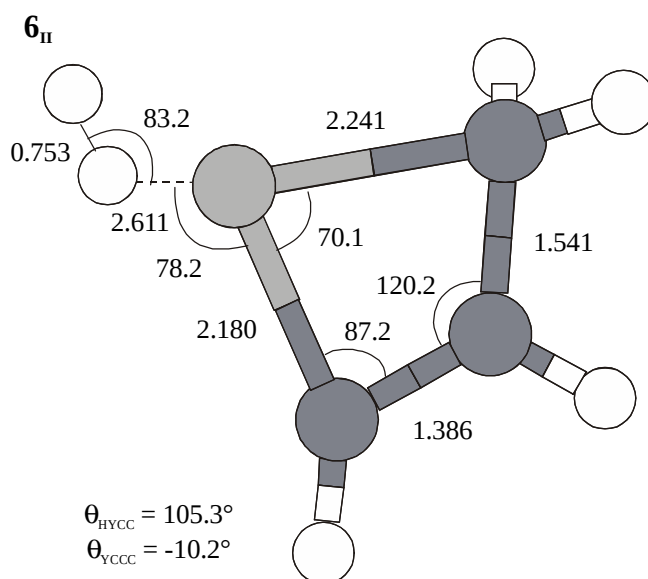


Das Intermediat **5_{II}** gibt die zweite Möglichkeit eines Dihydrido-Komplexes wieder. Es sind ebenfalls zwei Wasserstoffatome am Metallatom gebunden, jedoch stammt das zweite Wasserstoffatom dieses Mal von einem der endständigen Kohlenstoffatome. Es spielt keine Rolle, von welchem der beiden C-Atome das H-Atom kommt, da das Minimum **4_I** C_s-Symmetrie aufweist. Beim Übergang des Wasserstoffatoms wird die Symmetrie zerstört. Es entstehen neue Bindungen. So werden die außen stehende CH-Gruppe und die beiden Wasserstoffe durch Einfachbindungen an das Yttrium gebunden ($r_{YC} = 2.252 \text{ \AA}$; $r_{YH} = 1.908 \text{ \AA}$ sowie $1.913 \text{ \AA}$). Zwischen den Kohlenstoffatomen existiert eine delokalisierte Doppelbindung ($r_{CC} = 1.420 \text{ \AA}$ und $1.489 \text{ \AA}$). Der zweite endständige Kohlenstoff besitzt keine kovalente Bindung zum Yttrium. Es ist nur durch elektrostatische Wechselwirkungen und durch die delokalisierte Doppelbindung stabilisiert. Die Diederwinkel der beiden Wasserstoffe betragen -101.5° und 105.3° . Das Minimum **5_{II}** liegt $62.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ unterhalb des Eintrittskanals. Es ist dadurch $12.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ stabiler als die äquivalente Struktur entlang des Reaktionspfades I.

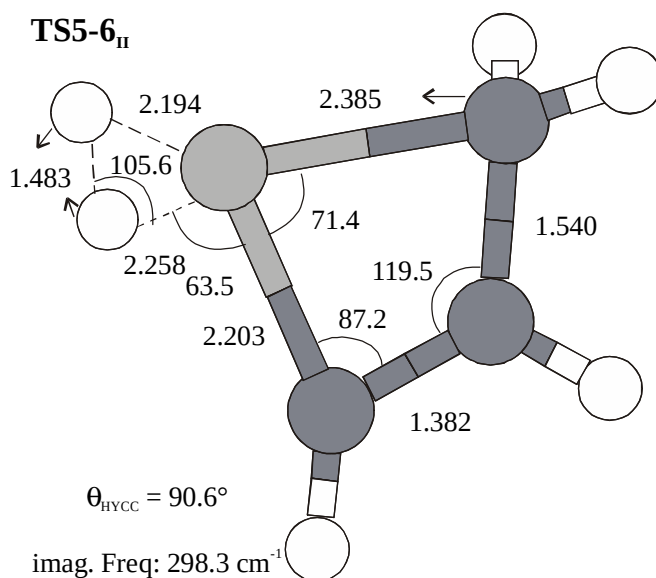


Der Übergang des zweiten Wasserstoffatoms zum Yttrium wird in **TS4-5_{II}** sehr gut sichtbar. Das H-Atom wandert in der YCC-Ebene (Planarität um 7.1° verzerrt) zum Metallzentrum, während das erste Wasserstoffatom dem ankommenden etwas ausweicht. Gleichzeitig bewegen sich die endständigen Kohlenstoffatome zum Yttrium hin. Der Abstand vom zweiten H-Atom zum Yttrium beträgt nur noch 1.943 Å und zum C-Atom 1.301 Å, was eine Verlängerung von 0.211 Å bedeutet. Die Distanz r_{Y-C} wurde dabei um 0.35 Å verringert. Die Bindungen zwischen den Kohlenstoffatomen wurden einerseits drastisch verlängert ($\Delta r_{CC} = 0.113$ Å) und andererseits enorm verkürzt ($\Delta r_{CC} = 0.056$ Å). **TS4-5_{II}** wird durch eine

imaginäre Frequenz von $579.3i \text{ cm}^{-1}$ charakterisiert und IRC-Rechnungen zeigen, daß dieser Sattelpunkt die Minima $^24_{\text{I}}$ und 5_{II} miteinander verbindet.

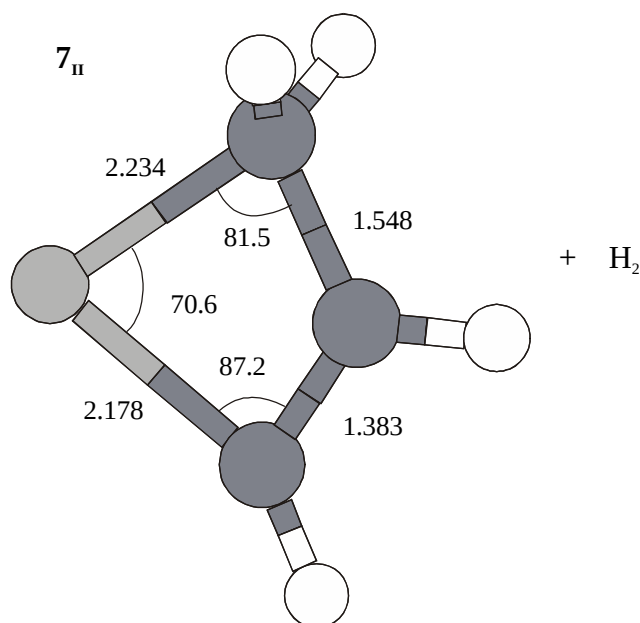


Im nächsten Intermediat 6_{II} sind die beiden Wasserstoffatome, die am Yttrium gebunden waren, so dicht zueinander gekommen ($r_{\text{HH}} = 0.753 \text{ \AA}$), daß sie molekularen Wasserstoff gebildet haben. Dieser ist größtenteils durch elektrostatische Wechselwirkungen am Yttrium gebunden. Der Abstand des nächststehenden H-Atoms zum Metall beträgt $2.611 \text{ \AA}$. Der viergliedrige Ring, der schon im Minimum 5_{II} angedeutet ist, bleibt in seiner Form erhalten. Dieser Produkt-Komplex liegt $83.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ unterhalb des Eintrittskanals.



Die Ausbildung der HH-Bindung ist in der Übergangsstruktur **TS5- 6_{II}** zu beobachten. Beide

Wasserstoffe haben sich vom Yttrium entfernt. Die Distanzen sind jeweils um 0.286 Å und 0.345 Å verlängert. Der Abstand zwischen den beiden Atomen beträgt 1.483 Å. In der Struktur des YCCC-Ringes hat sich insbesondere der Y(CH₂)-Abstand verändert (Verlängerung auf 2.385 Å). Die imaginäre Frequenz dieses Sattelpunktes beträgt 298.3i cm⁻¹. Er befindet sich 56.1 kcal mol⁻¹ unterhalb des Eintrittskanals und damit ist eine Aktivierungsbarriere von 6.3 kcal mol⁻¹ bezüglich des Intermediats **5_{II}** zu überwinden. IRC-Rechnungen haben bestätigt, daß **TS5-6_{II}** die Minima **5_{II}** und **6_{II}** direkt miteinander verbindet. Die Übergangsmode zeigen in die erwarteten Richtungen.



Die Produkte dieses Reaktionspfades werden im Minimum **7_{II}** zusammengefaßt. Der molekulare Wasserstoff hat sich vom Y(C₃H₄)⁺ fortbewegt. Die Y(C₃H₄)⁺-Verbindung besitzt eine andere Geometrie als im Pfad I. Sie ist viergliedrig zyklisch angeordnet und kann als Metallacyclobuten bezeichnet werden. Die beiden endständigen Kohlenstoffatome sind dabei über Einfachbindungen am Yttriumatom gebunden. Das Minimum **7_{II}** liegt 71.4 kcal mol⁻¹ unterhalb des Intermediats **1** und ist 34.6 kcal mol⁻¹ stabiler als das Minimum **7_I**. Auch auf diesem Pfad liegen alle Minima und Übergangsstrukturen erheblich unterhalb des Eintrittskanals. Damit kann bis zu diesem Punkt gesagt werden, daß die Reaktion eines Yttriumkations mit einem Propen mindestens 71.4 kcal mol⁻¹ exotherm ist, und daß keine kinetischen oder thermodynamischen Barrieren existieren, die diese Reaktion behindern könnten. Da beide Pfade exotherm sind und jeweils keine Aktivierungsbarrieren als generelle Hindernisse auftreten, kann angenommen werden, daß sowohl Minimum **7_I** als auch **7_{II}** gebildet werden. Auf Grund der höheren Stabilität von Minimum **7_{II}** gegenüber **7_I**, wird dieses wahrscheinlich in größerem Umfang erzeugt werden.

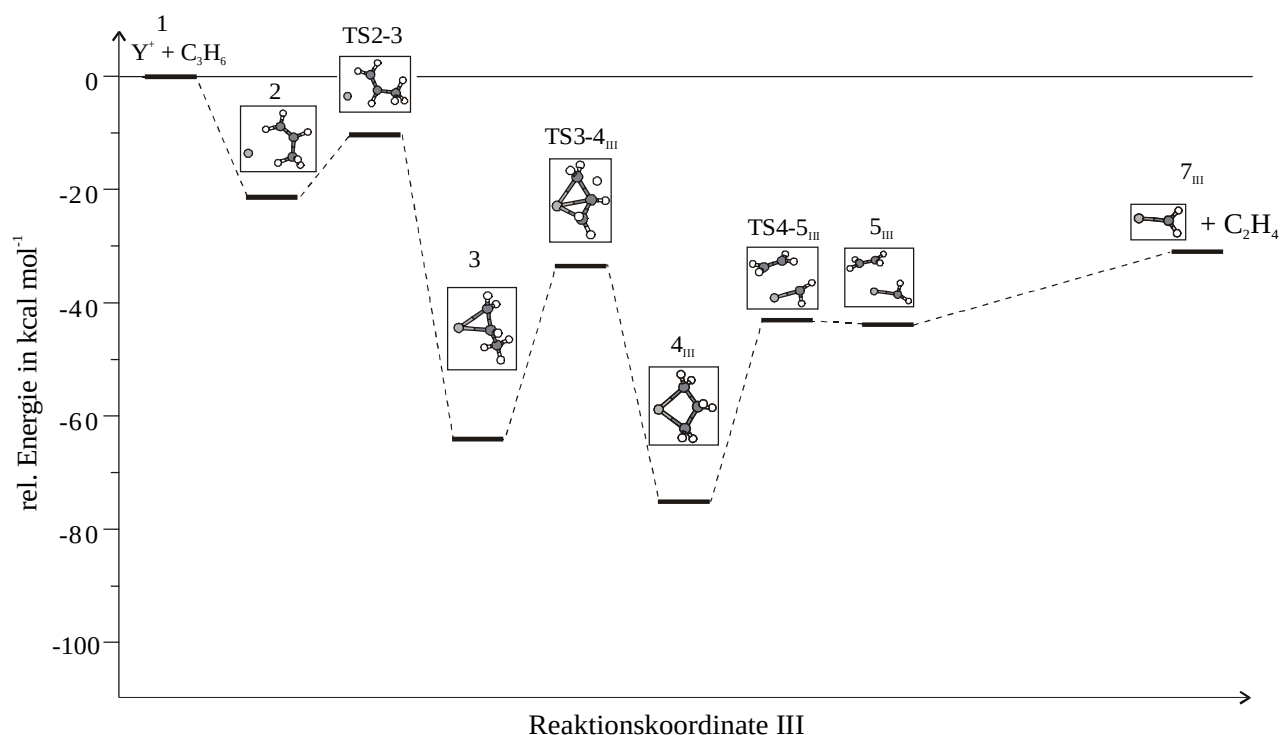
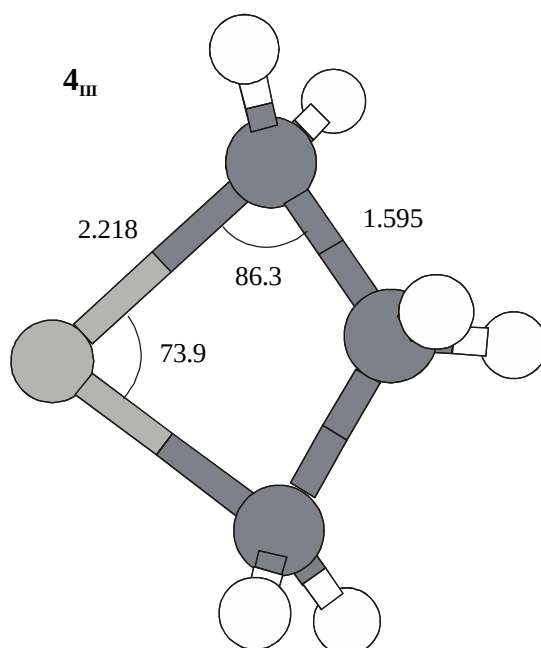
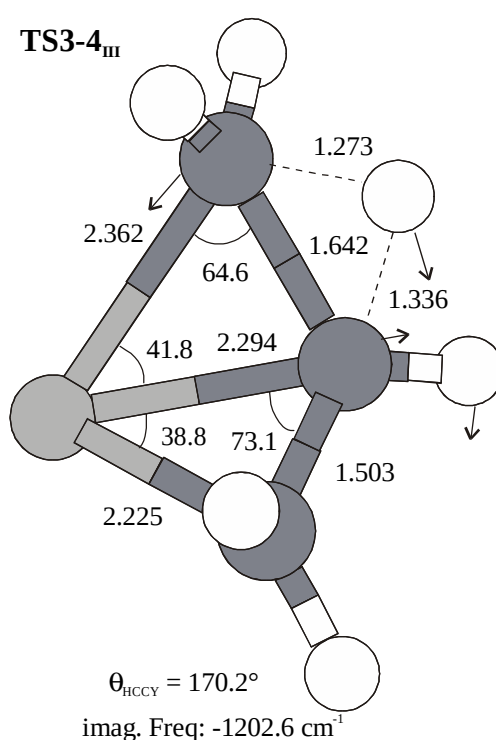


Abbildung 5.4.1.4: Potentialenergiehyperfläche der Reaktion $Y^+ + C_3H_6 \rightarrow Y-CH_2^+ + C_2H_4$

Pfad III. Vor der Erörterung des Reaktionspfads I wurde darauf hingewiesen, daß es für das Intermediat **4** verschiedene Erscheinungsbilder geben kann. Im Pfad I wandert ein Wasserstoffatom von der Methylgruppe des Propens zum Yttriumatom. Der Reaktionsweg III beschreibt ein vollkommen andere Situation. Hier wechselt das Wasserstoffatom nicht zum Metall, sondern zum benachbarten (mittleren) Kohlenstoffatom.

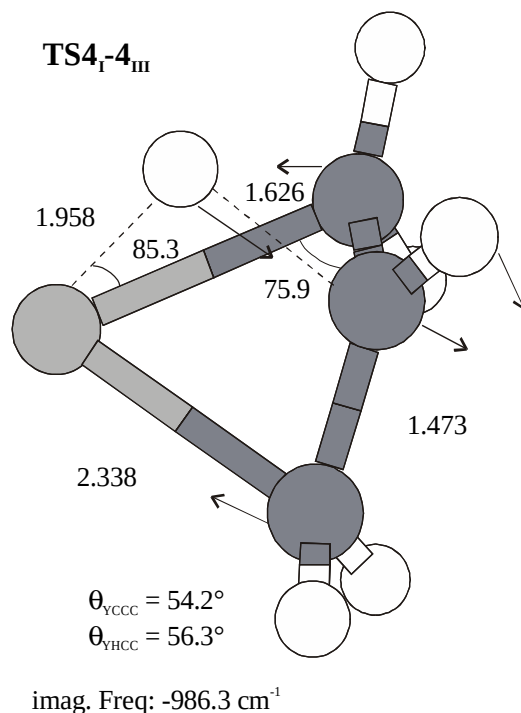


Dadurch entsteht das Intermediat **4_{III}**. Es stellt einen viergliedrigen Ring dar, in dem an jedem Kohlenstoff zwei Wasserstoffatome gebunden sind, also ein Metallacyclobutan darstellt. Das Molekül hat C_{2v} -Symmetrie. Der Abstand zwischen den Kohlenstoffatomen beträgt 1.595 Å und hat den Charakter einer CC-Einfachbindung. Die endständigen Kohlenstoffatome befinden sich 2.218 Å vom Yttrium entfernt, was ebenfalls einer Einfachbindung entspricht. Der CYC-Winkel liegt bei 73.9° und α_{YCC} ist 86.3° groß. Dieses Yttriumacyclobutan befindet sich 74.2 kcal mol⁻¹ unterhalb des Eintrittskanals und ist damit nur 7.2 kcal mol⁻¹ instabiler als das Minimum **4_I**.



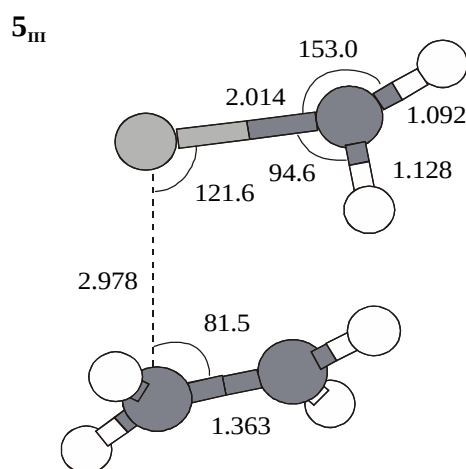
Im Gegensatz dazu ist die Übergangsstruktur **TS3-4_{III}** sehr viel instabiler als **TS3-4_I**. Die Energiedifferenz beträgt 29.7 kcal mol⁻¹. Damit liegt diese Aktivierungsbarriere auch bezüglich des Minimum **3** höher als auf dem Pfad I ($\Delta E = 30.8$ kcal mol⁻¹). Das bedeutet, daß ein erheblicher Anstieg auf dem Pfad III zu verzeichnen ist, während die Potentialkurve an dieser Stelle auf dem Pfad I sehr flach verläuft. Da **TS3-4_{III}** aber 32.5 kcal mol⁻¹ unterhalb des Eintrittskanals liegt, ist im System genügend Energie vorhanden, um auch diese Barriere zu überwinden. Die imaginäre Frequenz von **TS3-4_{III}** beträgt 1202.6i cm⁻¹. Durch IRC-Rechnungen wurde ermittelt, daß dieser Sattelpunkt die Minima **3** und **4_{III}** direkt miteinander verbindet. Dies ist auch an der Struktur zu sehen, in der sich das wandernde Wasserstoffatom über der Einfachbindung fast in der Mitte der beiden C-Atome befindet. Die CH-Abstände

betragen 1.273 Å und 1.336 Å. Bei dieser H-Wanderung wird die Einfachbindung zwischen den Kohlenstoffen um 0.114 Å geweitet. Gleichzeitig bewegt sich die CH₂-Einheit zum Yttrium hin ($\Delta r_{YC} = 0.032$ Å) und das mittlere Kohlenstoffatom vom Metall weg ($\Delta r_{YC} = 0.103$ Å). Das C-Atom der Methylgruppe nähert sich dem Yttrium ebenfalls auf 2.362 Å an.



Um zu dem Metallacyclobutan zu gelangen, existiert noch ein zweiter Weg, der in der Potentialenergiehyperfläche der Übersicht halber nicht dargestellt wurde. Im experimentellen Teil wurde eine intermolekulare Insertion der CC-Doppelbindung in die Metallhydridbindung im Sinne einer Hydrometallierung vorgeschlagen. Das bedeutet für diese Hyperfläche, daß eine Übergangsstruktur gefunden werden mußte, die die Minima **4_I** und **4_{III}** verbindet. Der **TS4_I-4_{III}** stellt einen derartigen Sattelpunkt dar. Er liegt 55.5 kcal mol⁻¹ unterhalb des Eintrittskanals und ist damit 23.0 kcal mol⁻¹ stabiler als **TS3-4_{III}**. Charakterisiert ist der Sattelpunkt durch eine imaginäre Frequenz von 986.3i cm⁻¹. Die Übergangsvektoren beschreiben die Richtungen, in denen sich das Wasserstoffatom bewegt. Es löst sich dabei vom Yttrium und wandert zum mittleren Kohlenstoffatom. Die Bindungsabstände betragen während dieses Prozesses $r_{YH} = 1.958$ Å und $r_{CH} = 1.626$ Å. Der HYC-Winkel ist auf 85.3° eingeeengt worden. Gleichzeitig zum H-Shift ordnen sich die Kohlenstoffatome neu an. Die Distanz zwischen ihnen wurde um 0.052 Å verlängert, während sich der Abstand zum Yttrium um 0.091 Å verkürzt hat. Daß diese Übergangsstruktur direkt mit den beiden Minima **4_I** und **4_{III}** verbunden ist, haben IRC-Rechnungen gezeigt. Welchen Reaktionsweg das

Y^+ /Propen-System wählt, kann nicht eindeutig bestimmt werden. Einerseits befindet sich die Übergangsstruktur **TS4_I-4_{III}** 55.5 kcal mol⁻¹ unterhalb des Eintrittskanals, so daß eine damit verbundene Aktivierungsbarriere von 25.9 kcal mol⁻¹ bezogen auf Minimum **4_I** überwunden werden muß. Andererseits liegt **TS3-4_{III}** nur 32.5 kcal mol⁻¹ unter dem Eintrittskanal, so daß 30.8 kcal mol⁻¹ aufgebracht werden müssen, um diese kinetische Barriere überbrücken zu können. Beide Aktivierungsbarrieren sind sehr hoch und unterscheiden sich energetisch nicht gravierend. Verfolgt das System den Pfad III, so hat es allerdings einen Zwischenschritt weniger zu durchwandern.



Das nächste Intermediat (**5_{III}**) stellt schon den Produktkomplex dieses Reaktionspfades dar. In ihm ist zu erkennen, daß sich ein Ethen von der $Y=CH_2$ -Einheit abgespalten hat. Dieses befindet sich 2.978 Å vom Carben entfernt, was darüber Aufschluß gibt, daß es sich um hauptsächlich elektrostatische Wechselwirkungen handelt. Dabei wechselwirkt die Doppelbindung des Ethens größtenteils mit dem Yttriumatom und nicht mehr mit der Doppelbindung zwischen dem Metall und dem Kohlenstoffatom.

Das Carben zeichnet sich durch eine Besonderheit aus. Die Wasserstoffe sind nicht symmetrisch am Kohlenstoff gebunden. Das H-Atom, das zum Ethen zeigt, weist einen Winkel α_{H-C-Y} von 94.6° auf und die Distanz zum C-Atom wurde auf 1.128 Å verlängert. Das andere Wasserstoffatom besitzt zwar einen gewöhnlichen CH- σ -Bindungsabstand, der Winkel α_{H-C-Y} ist aber auf 153.0° geweitet worden. Es kann angenommen werden, daß es zu Orbitalwechselwirkungen zwischen dem ersten H, der Doppelbindung $Y=C$ und den elektrostatischen Wechselwirkungen ausgehend vom Ethen kommt. Um dies zu überprüfen, wurden Orbitalplots und eine AIM-Analyse durchgeführt. Werden die linearen

Expansionskoeffizienten der Wellenfunktion betrachtet, so erkennt man, daß im wesentlichen das HOMO und das LUMO¹⁸ für diese Eigenart des Moleküls verantwortlich sind. Das zu betrachtende Molekül $(\text{CH}_2)\text{Y}(\text{C}_2\text{H}_4)^+$ liegt bis auf die Wasserstoffatome der Ethen-Einheit in der xy-Ebene und hat C_s -Symmetrie.

Atom	x	y	z
C	1.999	1.043	0.000
H	1.952	-0.084	0.000
H	3.026	1.415	0.000
Y	0.000	1.043	0.000
C	-1.660	-1.034	0.000
C	-0.446	-1.655	0.000

Tabelle 5.4.1.3: Angaben zur Geometrie des Moleküls $(\text{CH}_2)\text{Y}(\text{C}_2\text{H}_4)$

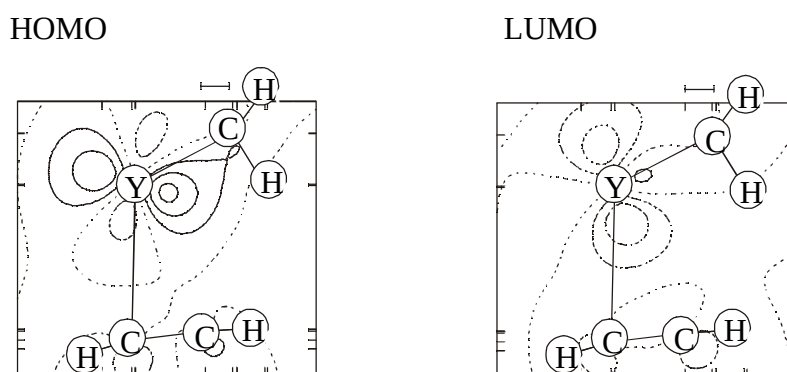


Abbildung 5.4.1.5: Orbitalplots des HOMOs und LUMOs in der xy-Ebene

Im HOMO und im LUMO sind die d-Orbitale des Yttriums gut zu erkennen. HOMO/LUMO wurden als Hybride aus den $3d_{x^2-y^2}$ - und $3d_{xy}$ -Orbitalen gebildet. Das Kohlenstoffatom (der CH_2 -Gruppe) ist via einer Doppelbindung am Yttrium gebunden, wobei in diesen Orbitalen der π -Anteil, hybridisiert aus den $2p_x$ - und $2p_y$ -Orbitalen, zu sehen ist. Besonders im HOMO besitzt ein Hybridorbitallappen (durchgezogene Linie – 'positiv') eine seltsame Form. So ist ein zusätzlicher Knoten erkennbar und der Lappen ist in Richtung des Wasserstoffs verschoben. Das Wasserstoffatom selbst wird durch einen 'negativen' Orbitallappen charakterisiert, der in Wechselwirkung mit den ebenfalls 'negativen' Orbitalhybriden der C_2 -Einheit steht. Das bedeutet, daß es zu einer Hyperkonjugation zwischen dem 'positiven'

Orbitallappen der YC- π -Bindung und der CH- σ -Bindung kommt. Das Wasserstoffatom tritt zusätzlich noch in Wechselwirkung mit der CC-Bindung des C₂-Teils. Ob es sich dabei um rein elektrostatische oder um kovalente Beziehungen handelt, können diese Orbitalplots nicht wiedergeben. Es wurde daher eine AIM-Analyse nach Bader¹⁹ durchgeführt.

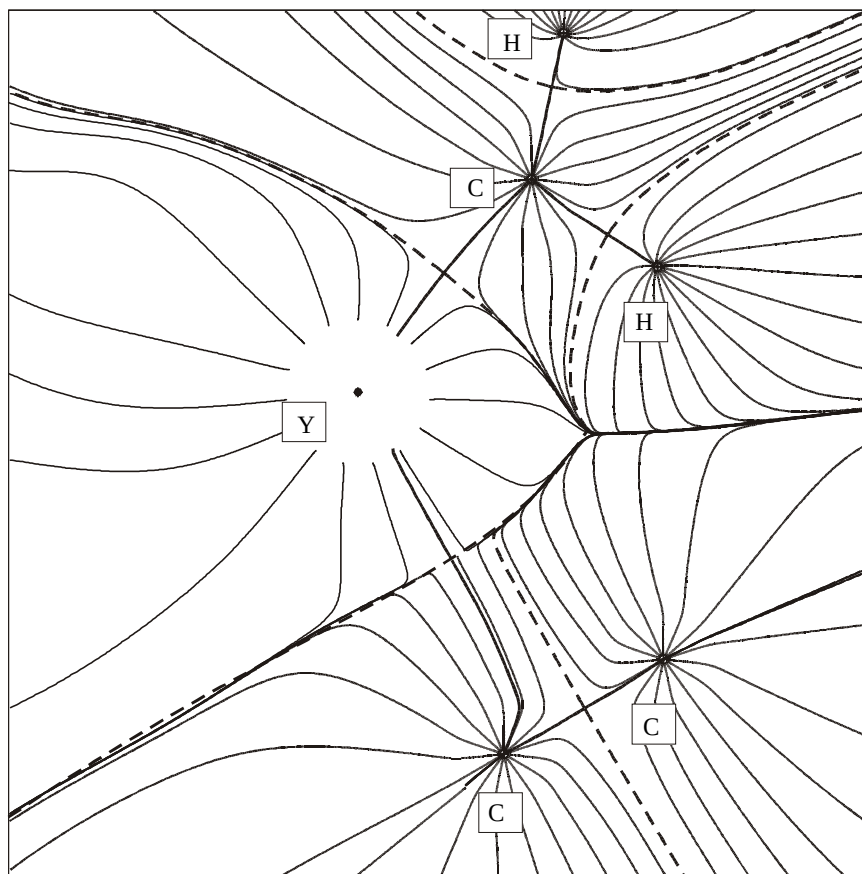


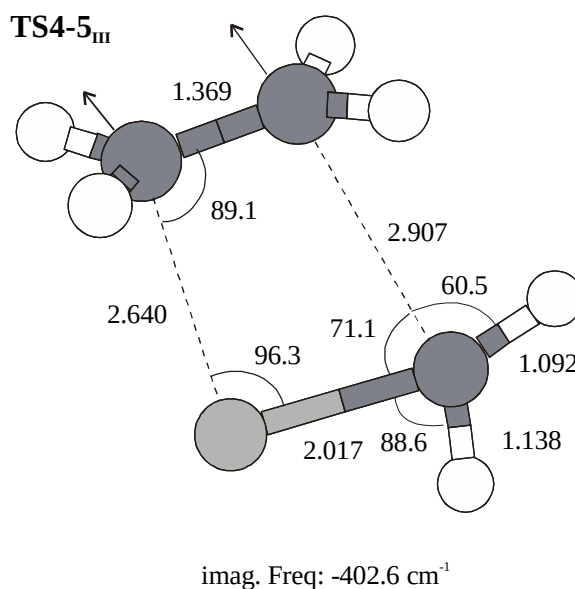
Abbildung 5.4.1.6: AIM-Analyse nach Bader am Fragment (CH₂)Y(C₂)

Die Abbildung 7 zeigt deutlich, daß keine kovalente Bindung zwischen dem Wasserstoffatom der CH₂-Gruppe und dem Kohlenstoffatom der C₂-Einheit existiert. Da es aber zur Ausbildung stabilisierender Wechselwirkungen zwischen dem Yttrium und der entsprechenden CH-Bindung kommt, kann man an der leichten Krümmung der Y=C-Bindung sehen. Durch diese Krümmung befindet sich das Wasserstoffatom näher am Metallzentrum, aber auch näher zur C₂-Einheit. Die stabilisierenden Wechselwirkungen sind also hauptsächlich elektrostatischer Natur. Es ist aber noch zusätzlich in der AIM-Analyse zu sehen, daß das zweite Wasserstoffatom keine direkte Überlappung mit einem der Hybridlappen des Yttriums eingeht. Weiterhin kann beobachtet werden, daß die C₂-Einheit nicht 'T'- oder ringförmig am Yttrium gebunden ist. So treten nur Bindungen zwischen einem der Kohlenstoffatome und dem Yttrium auf, während das zweite am ersten C mittels einer

Doppelbindung gekoppelt ist. Dieses zweite Kohlenstoffatom ist in Richtung des am Anfang betrachteten Wasserstoffatoms verlagert worden.

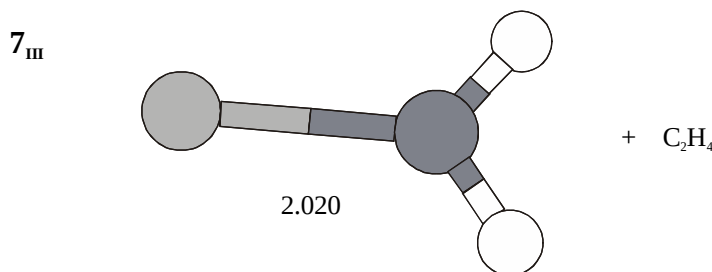
Zusammenfassend kann somit veranschaulicht werden, daß an Hand der Orbitalplots und der AIM-Analyse nach Bader eine elektrostatische stabilisierende Wechselwirkung zwischen dem Wasserstoffatom der CH₂-Gruppe und der C₂-Einheit (insbesondere zu dem Kohlenstoffatom, daß zu dem Wasserstoffatom ausgerichtet ist) festgestellt werden kann. Die Bindung zwischen dem Yttrium und der CH₂-Gruppe ist zudem leicht gekrümmt. Diese verstärkenden Wechselwirkungen bewirken, daß der Winkel Y=C-H bis zu 94,6° (normal wären ca. 120°) gestaucht wurde. Gleichzeitig hat sich der CH-Abstand um 0,036 Å verlängert. Andererseits sind die Wechselwirkungen zwischen dem zweiten Kohlenstoffatom dieser Gruppe und dem Yttrium destabilisierend. Die optimale Möglichkeit, dem Yttrium auszuweichen, ist durch einen Y=C-H-Winkel von 153,0° charakterisiert. Damit ist eine Erklärung für das ungewöhnliche Verhalten der Wasserstoffatome im (CH₂)Y(C₂H₄)⁺-Komplex gegeben worden.

Das Intermediat **5_{III}** befindet sich 42,9 kcal mol⁻¹ unterhalb des Eintrittskanals und ist damit 20,9 kcal mol⁻¹ instabiler als der Produktkomplex **6_{II}** bzw. 3,7 kcal mol⁻¹ stabiler als **6_I**.



Die Aufspaltung des Minimum **4_{III}** zum Produktkomplex **5_{III}** wird durch die Übergangsstruktur **TS4-5_{III}** dargestellt. Dieser Sattelpunkt ähnelt in seiner Struktur schon sehr dem Minimum **5_{III}**. Das wurde auch bei den IRC-Rechnungen festgestellt, da die *forward*-Optimierungen schon nach fünf Iterationen²⁰ beendet waren. Die Übergangsgeometrie beinhaltet die Bewegung des entstehenden Ethens weg von der Y(CH₂)-Einheit. Der CC-

Abstand im zukünftigen Ethen hat sich auf 1.369 Å verringert und der des Carbens auf 2.017 Å. Der Abstand zwischen diesen beiden Fragmenten beträgt schon 2.640 Å bzw. 2.907 Å. Die imaginäre Frequenz des Übergangskomplexes beträgt $402.6i \text{ cm}^{-1}$.



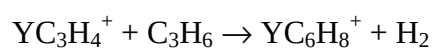
Das Produkt (7_{III})²¹ dieses Reaktionspfades III besteht aus den Fragmenten $\text{Y}=\text{CH}_2^+$ und C_2H_4 . Damit wurde aus dem Propen ein Ethen hergestellt, wobei das Yttriumkation einen C-Baustein gebunden hat. Der Abstand zwischen dem Yttrium und der CH_2 -Einheit beträgt 2.020 Å. Die energetische Summe der Produkte ist $39.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ exotherm im Vergleich zu den Edukten. Zusammenfassend sind gemäß der vorliegenden Berechnungen alle drei Pfade energetisch so günstig, daß ihr Ablauf unter thermischen Bedingungen zu erwarten ist. Dieses Ergebnis der ab initio Theorie steht im Einklang mit der experimentell beobachteten raschen Bildung von $\text{Y}(\text{CH}_2)^+$ und $\text{Y}(\text{C}_3\text{H}_4)^+$ in der Gasphasenreaktion von Y^+ mit Propen. Ferner stimmen die Resultate darin überein, daß im Falle von partiell deuterierten Substraten vollständige H/D-Equilibrierung zu beobachten ist, was auf das tiefliegende Minimum 4_{I} und niedrig liegende Barrieren der H/D-Austauschprozesse (z. B. $4_{\text{I}} \rightarrow 3$ und $4_{\text{I}} \rightarrow 5_{\text{II}}$) zurückzuführen ist.

5.4.2. Zweite Reaktionssequenz

Abbildung 5.4.2.1 zeigt die Potentialenergiehyperfläche der mittleren Reaktionssequenz, $\text{Y}(\text{C}_3\text{H}_4)^+ + \text{C}_3\text{H}_6 [+ \text{H}_2] \rightarrow \text{Y}(\text{C}_6\text{H}_8)^+ + \text{H}_2 [+ \text{H}_2]$ ²². In dieser Hyperfläche werden nur zwei Reaktionspfade betrachtet. Auf die weitere Verfolgung des Reaktionsweges III wurde verzichtet, da dieser Pfad nicht zu dem experimentell letztendlich beobachteten Yttrium-Benzol-Komplex führen kann. Es wird also nur von den beiden $\text{Y}(\text{C}_3\text{H}_4)^+$ -Spezies ausgegangen, die mit dem ankommenden Propen auf unterschiedliche Art reagieren können. Die relativen Energien werden wiederum bezüglich des Eintrittskanals der gesamten Reaktion $\text{Y}^+ + 2 \text{ C}_3\text{H}_6$ angegeben. Die dazu gehörigen berechneten Energien sind in Tabelle 5.4.2.1 aufgeführt.

	Pfad I	Pfad II
7	-36.8	-61.4
8	-48.4	-85.3
TS8-9	-23.3	-54.1
9	-52.5	-61.9
TS9-10	-29.3	-42.1
10	-52.1	-64.9
TS10-11	-29.7	-52.5
11	-36.6	-55.9
TS11-12	-20.3	-31.3
12	-54.1	-73.7
TS12-13	-34.5	-32.9
13	-62.1	-49.8
TS13-14	-	-30.1
14	-	-69.3
15	-50.6	-66.0

Tabelle 5.4.2.1: Relative Energien in kcal mol⁻¹ entlang zweier Pfade der Reaktion



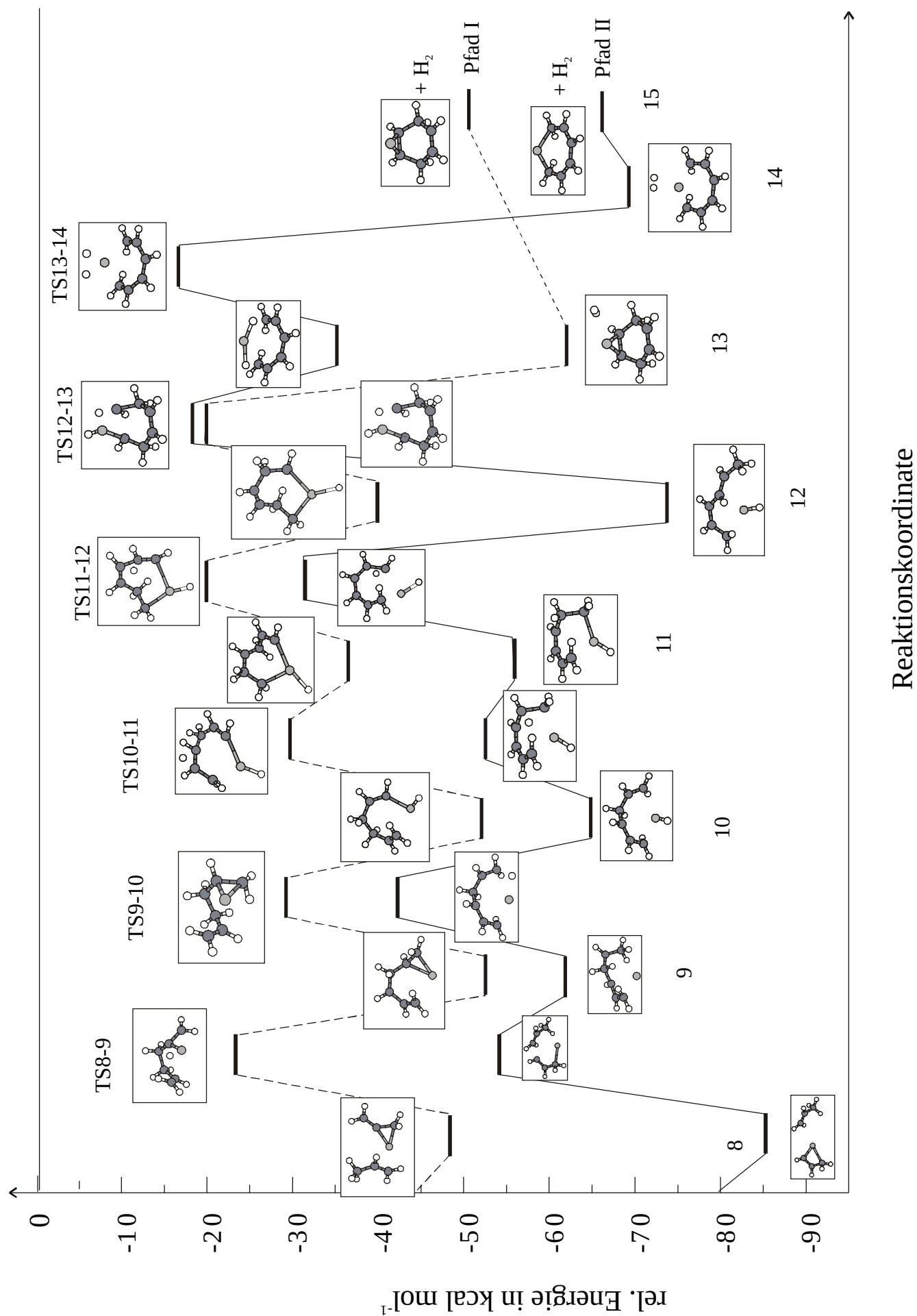
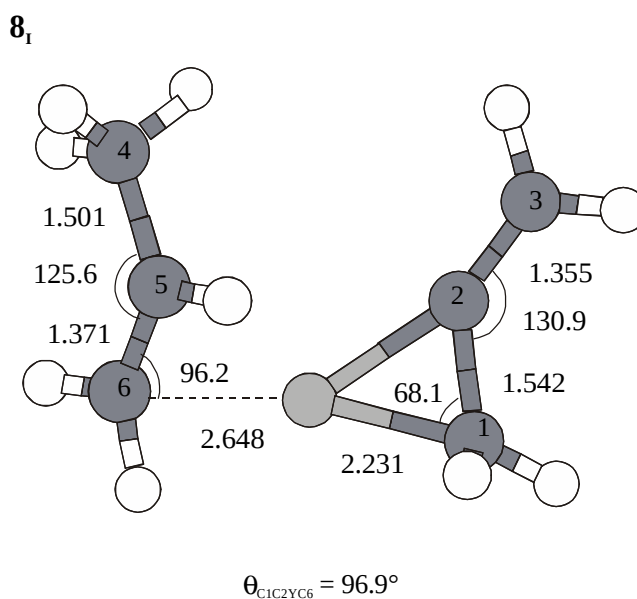


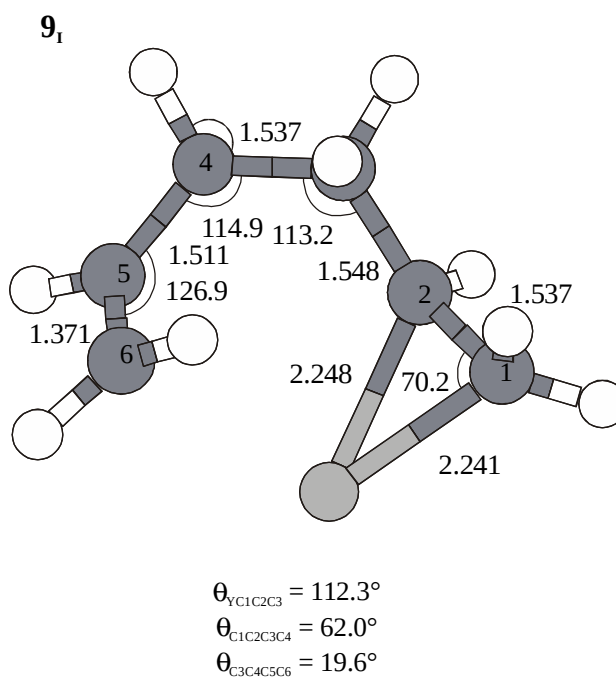
Abbildung 5.4.2.1: Potentialenergiehyperfläche der Reaktionen $Y^+ + 2 C_3H_6 \rightarrow Y-C_6H_6^+ + 2 H_2$

Zunächst bildet sich der Begegnungskomplex **8** mit dem sich annähernden Propenmolekül. Die anschließende Aktivierungsbarriere **TS8-9** überwindend, kommt es zur ersten CC-Verknüpfung in diesen Systemen (Minima **9**). Dies wird gefolgt von einer Bewegung des Wasserstoffatoms von einem endständigen Kohlenstoffatom zum Yttrium. In den nächsten Schritten wandern verschiedene Wasserstoffatome entlang der Kette, bis sie zu einer Position gelangen, von der es ihnen möglich ist, zum Metallzentrum zu gelangen (Minima und Übergangsstrukturen bis zum **TS12-13**). In diesem letztgenannten TS werden unterschiedliche Wege des H-Transfers veranschaulicht. So bindet sich das Wasserstoffatom auf dem Pfad II an das Yttriumatom (Minimum **13_{II}**), während es sich auf dem Pfad I direkt zu dem anderen H-Atom bewegt, mit diesem molekularen Wasserstoff bildet und in Minimum **13_I** nur noch via elektrostatischer Bindung am $Y(C_6H_8)^+$ -Komplex gehalten wird. Während der Bildung von H_2 wird gleichzeitig eine zweite CC-Bindung geknüpft, so daß ein sechsgliedriger Ring entsteht. Das H_2 dissoziiert von der $Y(C_6H_8)^+$ -Spezies und das Produkt **15** ist erzeugt worden. Ähnlich läuft es auf dem Pfad I ab, nur daß sich hier aus der Dihydrido-Spezies **13_{II}** erst der $(H_2)Y(C_6H_8)^+$ -Komplex **14** bilden muß, bevor auch in diesem Fall der molekulare Wasserstoff dissoziieren kann.

Pfad I. Der Eintrittskanal dieses Reaktionsweges ist durch das Intermediat **7_I** und ein Propenmolekül definiert; beide Spezies wurden bereits im Rahmen der ersten Reaktionssequenz besprochen, so daß an dieser Stelle nicht noch einmal auf sie eingegangen wird.

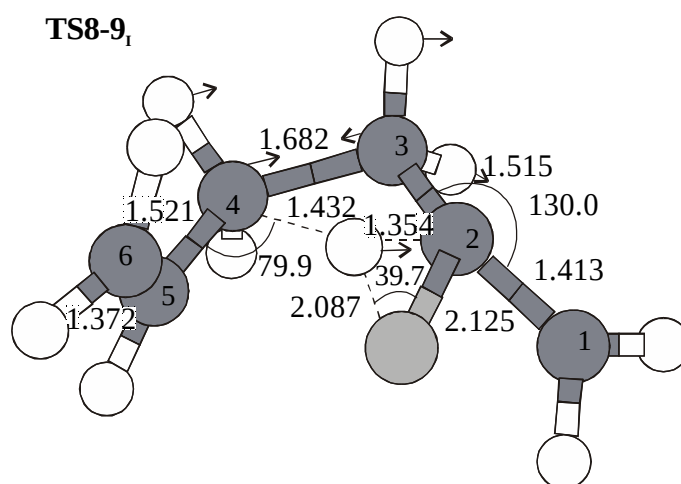


Im Begegnungskomplex **9_I** wechselwirkt das Yttriumatom hauptsächlich elektrostatisch mit der Doppelbindung des Propenmoleküls. Die sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatome 5 und 6 haben sich bis zu 2.648 Å dem Metallzentrum genähert. Die kovalenten Anteile in dieser Bindung werden durch die Aufweitung der Propendoppelbindung um 0.053 Å und die Verlängerung der Yttrium-Kohlenstoff-Bindung um 0.02 Å sichtbar. In diesem elektrostatischen Begegnungskomplex ist der Yttrium-Propen-Abstand erstaunlich gering, was auch an der energetischen Absenkung von $11.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ bezüglich der isolierten Edukte bemerkbar wird. Im Vergleich zum Eintrittskanal der gesamten Reaktion ist dieses Intermediat $48.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ exotherm.



Bei der weiteren Annäherung des Propens an die $Y(C_3H_4)^+$ -Einheit wird eine CC-Bindung geknüpft. Es entsteht eine Einfachbindung zwischen dem dritten und vierten Kohlenstoffatom ($r_{CC} = 1.537 \text{ Å}$). Gleichzeitig ist in diesem Minimum **9_I** zu sehen, daß sich ein Wasserstoffatom vom Propen (4) zu dem mittelständigen Kohlenstoffatom 2 des $Y(C_3H_4)^+$ bewegt hat. Hierbei haben sich die beiden Kohlenstoffatome 1 und 2, die am Yttrium gebunden sind, weiter von diesem entfernt ($\Delta r_{YC} = 0.01 \text{ Å}$) und die dazwischen liegende vorherige Doppelbindung hat sich zu einer Einfachbindung gewandelt. Die Kohlenstoffkette windet sich in unregelmäßigen Diederwinkeln um das Yttriumatom. So beträgt der Torsionswinkel $\theta_{YC1C2C3} = 112.3^\circ$ und die anschließenden CCCC-Winkel 62.0° und 19.6° .

Durch diese Kettenanordnung wird erreicht, daß sich kein Kohlenstoffatom zu sehr vom Yttrium entfernt, so daß sie elektrostatisch mit dem Metall verbunden sein können. Dieses Intermediat **9_I** ist nur 4.1 kcal mol⁻¹ stabiler als der Begegnungskomplex **8_I** und liegt damit 52.5 kcal mol⁻¹ unterhalb des Eintrittskanals für die gesamte Reaktion.



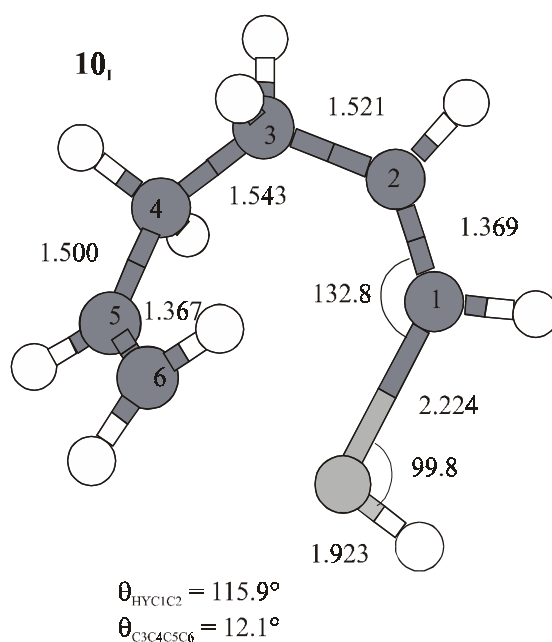
$$\theta_{\text{HYC2C3}} = 121.6^\circ$$

$$\theta_{\text{C3C4C5C6}} = 56.7^\circ$$

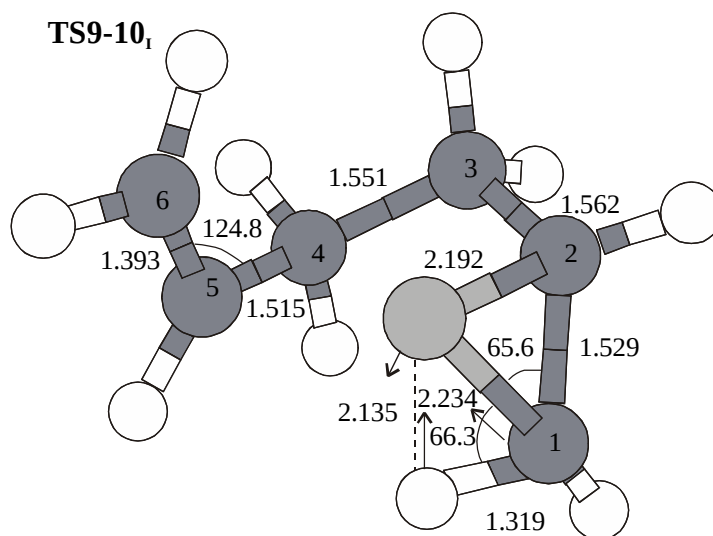
$$\text{imag. Freq: } -795.7 \text{ cm}^{-1}$$

Die Übergangsstruktur **TS8-9_I**, die diese beiden Minima **8_I** und **9_I** verbindet, zeigt deutlich die Übergangsvektoren, die zu der Veränderung von Minimum **8_I** führen. Die Pfeile deuten an, wie sich die endständigen Kohlenstoffatome 3 und 4 des Y(C₃H₄)⁺-Komplexes und des Propens aufeinander zu bewegen ($r_{\text{CC}} = 1.682 \text{ Å}$), wobei sich die Wasserstoffatome umorientieren und die π -Bindung in der Y(C₃H₄)⁺-Einheit sich auflöst ($\Delta r_{\text{CC}} = 0.16 \text{ Å}$). Zugleich bewegt sich ein Wasserstoffatom von der vormaligen Methylgruppe 4 des Propens zu dem Kohlenstoffatom 2, das am Yttrium gebunden ist. Der Abstand zwischen diesem Wasserstoffatom und der Methylgruppe 4 beträgt 1.432 Å und zu dem mittleren Kohlenstoffatom 2 des Y(C₃H₄)⁺ 1.354 Å. Während dieses H-Übergangs, der vom Yttriumatom vermittelt wird ($r_{\text{YH}} = 2.087 \text{ Å}$), löst sich Yttrium vom endständigen C-Atom 1 und kann dadurch aktiv in diesen Prozeß eingreifen. In dieser Zeit bildet sich eine Doppelbindung von 1.413 Å zwischen den beiden Kohlenstoffatomen 1 und 2. Dieser Sattelpunkt **TS8-9** wird durch eine imaginäre Frequenz von 795.7i cm⁻¹ gekennzeichnet. Die IRC-Rechnungen sind in beide Richtungen zu den entsprechenden Minima optimiert.

Ausgehend vom Minimum **8_I** ist eine Barriere von 25.1 kcal mol⁻¹ zu überwinden. Das bedeutet, daß sie 23.3 kcal mol⁻¹ unterhalb des Eintrittskanals für die gesamte Reaktion liegt, aber 13.5 kcal mol⁻¹ über der energetischen Summe der Edukte für diesen Reaktionsschritt, Y(C₃H₄)⁺ + C₃H₆.



Im nächsten Intermediat **10_I** ist ein Wasserstoffatom von der Kohlenstoffkette zum Yttrium gelangt. Unterdessen hat sich das Yttriumatom vom mittelständigen Kohlenstoffatom 2 gelöst und ist jetzt durch ein σ -Bindung am endständigen C-Atom 1 gebunden ($r_{\text{YC}} = 2.224$ Å). Dem schließt sich eine Doppelbindung zwischen den folgenden C-Atomen 1 und 2 an ($r_{\text{CC}} = 1.369$ Å). Die restlichen Kohlenstoffe der Kette werden durch σ -Bindungen und einer endständigen Doppelbindung (zwischen 5 und 6) aneinander gebunden, die sich weiterhin unregelmäßig um das Yttriumatom legen. Das Minimum **10_I** ist nur unbedeutende 0.4 kcal mol⁻¹ stabiler als das Minimum **9_I**.

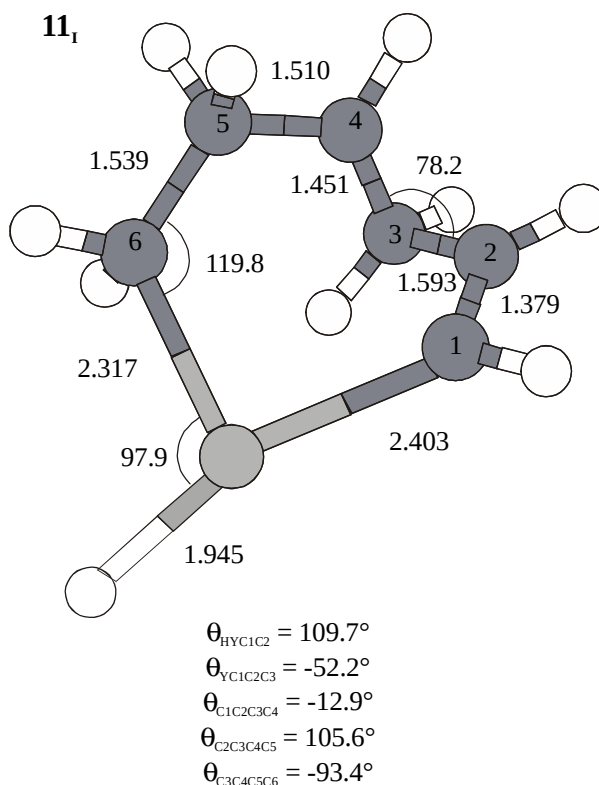


$$\theta_{\text{H} \text{Y} \text{C}1 \text{C}2} = 177.5^\circ$$

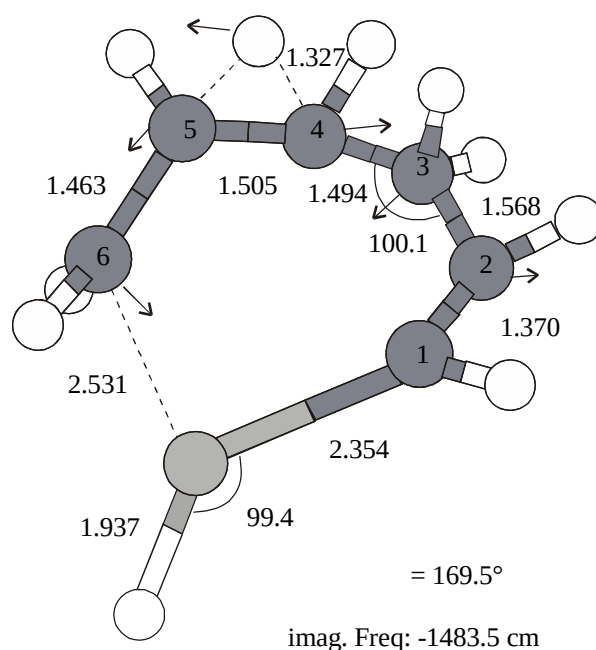
$$\theta_{\text{C}3 \text{C}4 \text{C}5 \text{C}6} = 48.1^\circ$$

$$\text{imag. Freq: } -756.5 \text{ cm}^{-1}$$

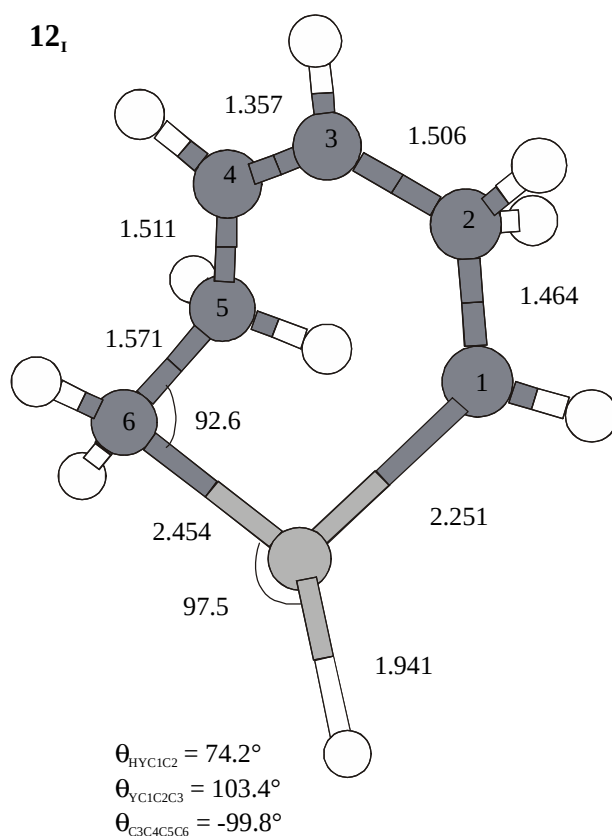
Verbunden werden die Minima **9_I** und **10_I** durch die Übergangsstruktur **TS9-10_I**. Charakteristisch für diesen Sattelpunkt ist der Übergang des Wasserstoffatoms vom Kohlenstoffatom 1 zum Metallzentrum. Dies wird durch den verlängerten CH-Abstand von 1.319 Å und die verkürzte YH-Distanz von 2.135 Å verdeutlicht. Der YCH-Winkel wird während dieser Zeit auf 66.3° verengt. Gleichzeitig bewegt sich das Yttriumatom in Richtung des endständigen Kohlenstoffatoms 1 ($\Delta r_{\text{YC}} = 0.007 \text{ Å}$). Sichtbar gemacht werden diese Bewegungen durch die Übergangsvektoren, dargestellt durch die Pfeile. Bestimmend für diese Übergangsstruktur ist die imaginäre Frequenz von 756.5i cm^{-1} . IRC-Rechnungen bestätigen, daß **TS9-10_I** direkt mit den Minima **9_I** und **10_I** verbunden ist. Die Barriere liegt 23.2 kcal mol⁻¹ über dem Minimum **9_I** und dementsprechend 29.3 kcal mol⁻¹ unterhalb des Eintrittskanals für die gesamte Reaktion.



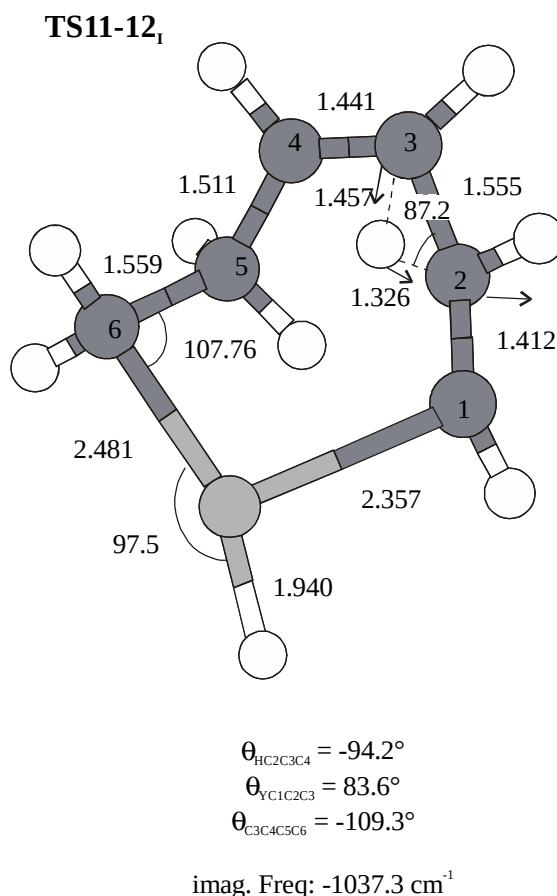
Im Intermediat **11_I** ist ein Wasserstoffatom vom C-Atom 4 zum benachbarten Kohlenstoffatom 5 gewandert. Dadurch haben sich die Doppel- und Einfachbindungen verlagert. So haben sich nun zwischen den Kohlenstoffatomen 1-2 und 3-4 Doppelbindungen gebildet, während die anderen C-Atome durch σ -Bindungen untereinander bzw. am Yttrium gebunden sind. Das Yttrium wechselwirkt mit beiden endständigen Kohlenstoffatomen ($r_{\text{YC}} = 2.403 \text{ \AA}$ und $2.317 \text{ \AA}$). Gegeben durch den unterschiedlichen Charakter der Bindungen liegt die Kohlenstoffkette auch in diesem Minimum mit unregelmäßigen Diederwinkeln um das Metallzentrum herum. Die Spezies liegt $36.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ unterhalb des Eintrittskanals der gesamten Reaktion. Sie ist $15.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ instabiler als das vorherige Minimum **10_I**.



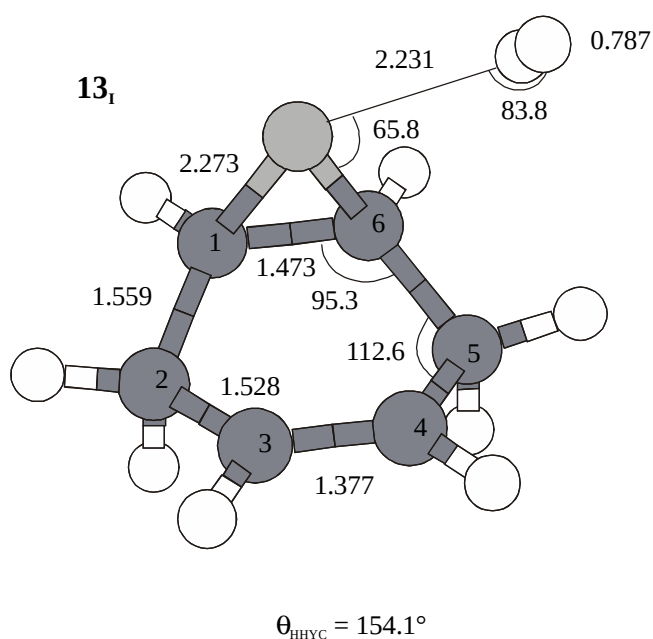
Der Wechsel des Wassertoffatoms vom C-Atom 4 zu 5 wird in der Übergangsstruktur **TS10-11_I** veranschaulicht ($r_{\text{CH}} = 1.327 \text{ \AA}$). Es wird sehr gut deutlich, daß synchron zum H-Shift die Kohlenstoffatome 4 und 5 sich voneinander entfernen ($\Delta r_{\text{CC}} = 0.005 \text{ \AA}$), wobei das Atom 4 sich dem Kohlenstoffatom 3 nähert ($\Delta r_{\text{CC}} = 0.049 \text{ \AA}$) und 5 dem C-Atom 6. Das Kohlenstoffatom 6 weicht dem allerdings aus und bindet sich am Yttriumatom ($r_{\text{YC}} = 2.531 \text{ \AA}$). Indessen wurde die Bindung zwischen dem Yttrium und dem C-Atom 1 verlängert ($\Delta r_{\text{YC}} = 0.13 \text{ \AA}$) und die weiteren Kohlenstoffatome passen ihre Diederwinkel den neuen Bindungsverhältnissen an. Charakterisiert wird dieser Sattelpunkt durch eine imaginäre Frequenz von $183.5i \text{ cm}^{-1}$, deren Moden in die Richtungen weisen, die, durch IRC-Rechnungen bestätigt, zu den Minima **10_I** und **11_I** führen. Der niedrige Betrag der imaginären Frequenz unterstreicht eindrucksvoll, daß es sich bei **TS10-11_I** keineswegs um eine einfache Wasserstoffwanderung, sondern um eine komplexe Reorganisation des Molekülgerüsts handelt.



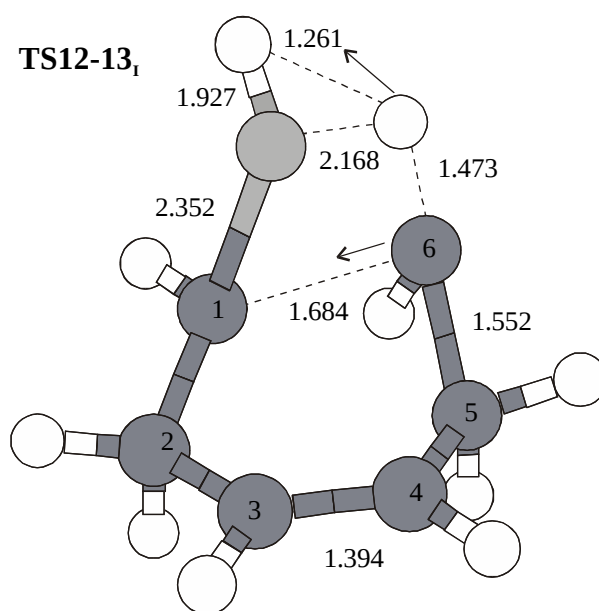
Das Intermediat **12_I** ist das Resultat eines abermaligen Wasserstofftransfers zwischen den Kohlenstoffen. An diesem stationären Punkt hat sich ein H-Atom vom Kohlenstoff 3, das sich im Minimum **11_I** in einer gespannten Lage befand ($\alpha_{\text{CCC}} = 78.2^\circ$), zum Atom 2 bewegt. Die Doppelbindung, die sich zwischen den C-Atomen 1 und 2 ausgebildet hatte, ist in diesem Minimum **12_I** zum Yttrium delokalisiert worden, was z. B. an der verkürzten YC-Distanz und dem verlängerten CC-Abstand zu sehen ist ($\Delta r_{\text{YC}} = 0.049 \text{ \AA}$ sowie $\Delta r_{\text{CC}} = 0.085 \text{ \AA}$). Bis auf die Doppelbindung zwischen den Kohlenstoffatomen 3 und 4 herrschen in diesem Komplex σ -Bindungen vor. Gegeben durch die entspanntere Bindungssituation ist dieses Minimum **12_I** $17.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ stabiler als Minimum **11_I**. Es liegt somit $54.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ unterhalb des Eintrittskanals der gesamten Reaktion.



Erreicht wird das Minimum **12_I** nach dem Überwinden der Aktivierungsbarriere **TS11-12_I**. Es müssen dazu $16.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ bezüglich des Minimums **11_I** aufgebracht werden. Charakterisiert wird dieser Sattelpunkt durch eine imaginäre Frequenz von $1037.3i \text{ cm}^{-1}$, deren Moden in die Richtungen weisen, in denen insbesondere ein Wasserstoffatom vom C-Atom 3 zum Atom 2 wechselt. Dies ist durch vergrößerte CH-Distanzen ($r_{\text{CH}} = 1.457 \text{ Å}$ und 1.326 Å) sowie einem verengten HCC-Winkel von 87.2° gekennzeichnet. Gleichzeitig ordnet sich das Kohlenstoffgerüst um. Das C-Atom 3 bewegt sich in Richtung des Metalls, während sich Atom 2 davon entfernt. Es bildet sich eine neue Doppelbindung ($r_{\text{C3C4}} = 1.441 \text{ Å}$) und der Abstand zwischen 2 und 3 wird um 0.104 Å verlängert. Die direkte Verbindung der Übergangsstruktur **TS11-12_I** zu den Minima **11_I** und **12_I** wurde durch IRC-Rechnungen erwiesen.



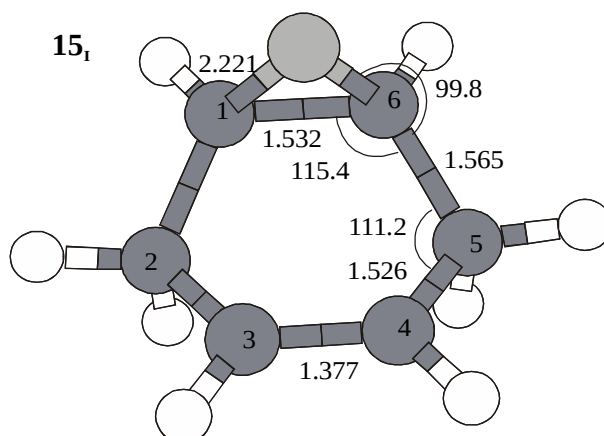
Folgt man der Reaktionskoordinate weiter, so gelangt man zum Minimum **13_I**. Bemerkenswert an dieser Struktur ist, daß sich nach dem Übergang eines zweiten Wasserstoffatoms vom C-Atom 6 nicht eine Dihydrido-Spezies ausgebildet hat, sondern sofort ein (H₂)Y(C₆H₈)-Komplex. Der molekulare Wasserstoff ist hauptsächlich elektrostatisch am Metall gebunden. Die kovalenten Anteile lassen sich an der um 0.042 Å verlängerten HH-Bindung und der nicht sehr großen YH-Distanz ($r_{\text{YH}} = 2.231$ Å) erkennen. Der inzwischen gebildete C₆H₈-Ring ist wie zu erwarten nicht planar. Die beiden Kohlenstoffatome 2 und 5 liegen 34.1° unterhalb der C1C3C4C6-Ebene. Das Yttrium wechselwirkt nur mit einer der beiden Doppelbindungen, die dadurch um 0.096 Å verlängert wird. Der π -Anteil dieser Bindung ist über die beiden YC-Bindungen delokalisiert. Dieser Produktkomplex liegt mit 62.1 kcal mol⁻¹ weit unterhalb des Eintrittskanals der gesamten Reaktion.



$$\theta_{\text{HYHC}} = 98.3^\circ$$

imag. Freq: -1294.4 cm^{-1}

Wie es dazu kommt, daß sich kein Dihydrido-Komplex ausbildet, ist in der Übergangsstruktur **TS12-13_I** zu sehen. Die Bewegung des Wasserstoffatoms vom Kohlenstoffatom 6 zum Wasserstoffatom, das am Y gebunden ist, wird zwar vom Yttriumatom gesteuert, es bildet sich aber keine kovalente Bindung aus. Der Abstand zwischen dem wandernden H-Atom und dem Yttrium beträgt 2.168 Å , während es sich dem anderen Wasserstoffatom schon bis zu 1.261 Å genähert hat. Die Distanz zum Kohlenstoffatom 6 ist hierbei schon sehr vergrößert ($r_{\text{CH}} = 1.473 \text{ Å}$). Während sich das Wasserstoffatom vom C-Atom 6 löst, bewegt sich dieses in Richtung des Kohlenstoffatoms 1 ($r_{\text{CC}} = 1.684 \text{ Å}$), und es bildet sich eine neue CC- σ -Bindung heraus. Damit ist der sechsgliedrige Ring geschlossen. Es wurde mit Hilfe von IRC-Rechnungen nachgewiesen, daß dieser Sattelpunkt direkt mit den Minima **12_I** und **13_I** verbunden ist. Die imaginäre Frequenz beträgt $1294.4i \text{ cm}^{-1}$ und die Übergangsvektoren zeigen in die erwarteten Richtungen. **TS12-13_I** befindet sich $34.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ unterhalb des Eintrittskanals der gesamten Reaktion. Es muß daher eine Aktivierungsbarriere von $19.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ bezüglich des Minimums **12_I** überwunden werden, um zu **13_I** zu gelangen.

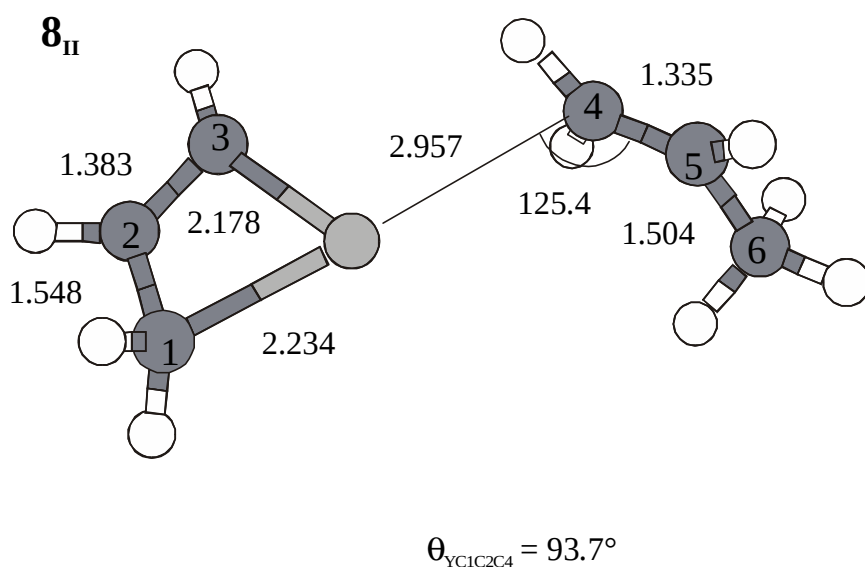


$$\theta_{YC1C6C2} = 32.0^\circ$$

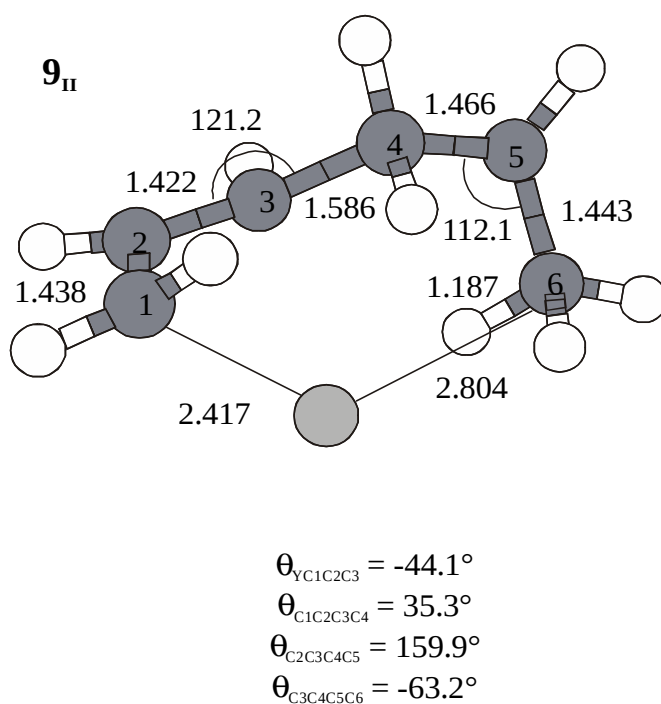
$$\theta_{C1C2C3C4} = 41.6^\circ$$

Die Produkte des Reaktionspfades I für die zweite Reaktionssequenz stellen die $Y(C_6H_8)^+$ -Spezies **15_I** und ein Äquivalent molekularen Wasserstoffes dar.²³ Die $Y(C_6H_8)^+$ -Verbindung ähnelt dem entsprechenden Fragment des Produktkomplexes **14_I** sehr. Der molekulare Wasserstoff ist ohne Übergangsbarriere vom Minimum **15_I** dissoziiert. Dabei hat sich das Yttriumatom den Kohlenstoffatomen 1 und 6 auf 2.221 Å genähert ($\Delta r_{YC} = 0.052$ Å). Diese beiden Kohlenstoffatome sind im Intermediat **15_I** durch Einfachbindungen miteinander verknüpft. Es existiert also nur noch eine Doppelbindung zwischen den Kohlenstoffatomen 3 und 4. Die energetische Summe der beiden Produkte $Y(C_6H_8)^+ + H_2$ ist $50.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ negativer in Bezug zum Eintrittskanal $Y^+ + 2 \text{ C}_3\text{H}_6$. Die Reaktion ist also bis zu diesem Zwischenprodukt $50.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ exotherm. Alle Minima und Übergangsstrukturen liegen unterhalb des Eintrittskanals der gesamten Reaktion. Zum Teil sind die Aktivierungsbarrieren bezüglich der vor ihnen liegenden Minima recht hoch (bis zu $25.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ – **TS8-9**). Da aber selbst diese Übergangsstruktur noch $23.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ unterhalb des Eintrittskanals liegt, sollte es für das System kein Problem sein, die Energie aufzubringen und die Aktivierungsbarrieren zu überwinden. Verglichen mit dem Eintrittskanal für die zweite Reaktionssequenz ist dieser Abschnitt allerdings nur $2.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ exotherm. Es wird in diesem Teil der Reaktion also nur wenig Energie (ΔG^{298K}) gewonnen.

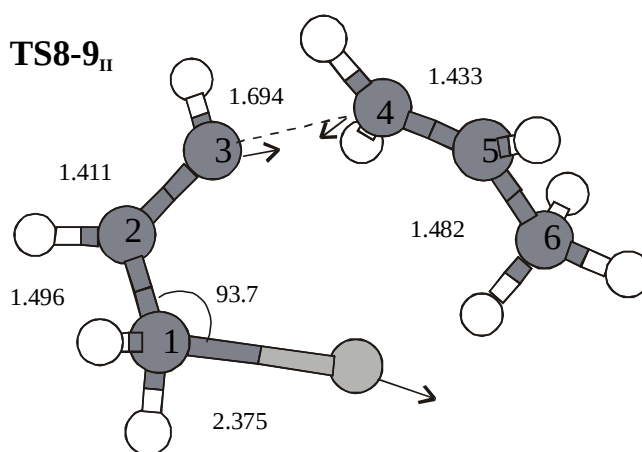
Pfad II. Der Eintrittskanal dieses Reaktionsweges II ist wie auf dem Pfad I durch das Produkt der ersten Reaktionssequenz **7_{II}** und ein Propenmolekül gegeben. Zur Erinnerung, das Minimum **7_{II}** bestand aus einem $Y(C_3H_4)^+$ -Ring und einem von diesem dissoziierten Wasserstoffdimer. Es liegt $71.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ unterhalb des Eintrittskanals der gesamten Reaktion.



Nähert sich das Propenmolekül so weit, daß es mit der $Y(C_3H_4)^+$ -Spezies einen Begegnungskomplex **8_{II}** bildet, so liegt dieser noch $13.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ unterhalb des Eintrittskanals für die zweite Reaktionssequenz ($85.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ unterhalb des Eintrittskanals für die gesamte Reaktion). Das Kohlenstoffatom 6 des Propens befindet sich 2.957 Å vom Yttrium entfernt. Die Wechselwirkungen zwischen den beiden sind hauptsächlich elektrostatischer Natur. Die geringen kovalenten Beiträge werden z. B. in der Verlängerung der Yttrium-Kohlenstoff-Bindungen sichtbar ($\Delta r_{YC} = 0.088 \text{ Å}$ und 0.033 Å).



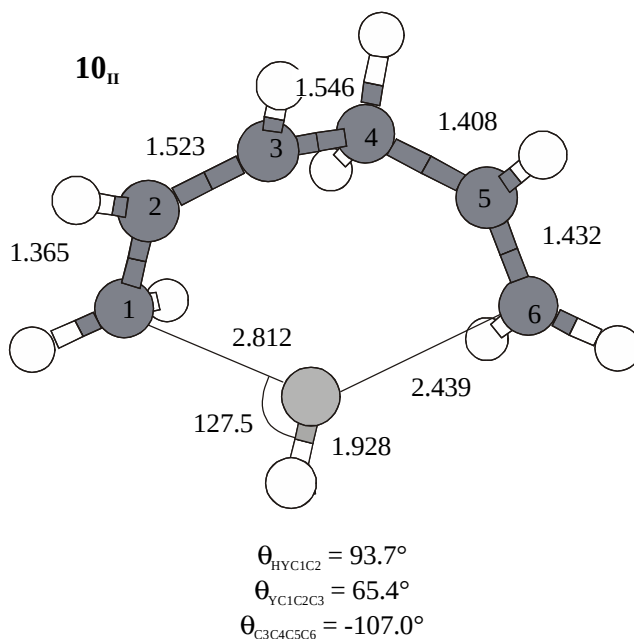
Geraten die beiden Fragmente noch dichter zueinander, so bildet sich eine CC-Bindung zwischen den Atomen 3 und 4. Dabei haben sich die Doppelbindungen zwischen den C-Atomen 2-3 und 4-5 zu den benachbarten Kohlenstoffatomen delokalisiert. Bis auf die neu entstandene CC-Bindung liegen die Abstände zwischen den Kohlenstoffatomen nun bei ca. 1.4 Å. Das Yttriumatom hat sich indessen zwischen die beiden endständigen Kohlenstoffe 1 und 6 gelegt. Die Distanz zum C-Atom 1 wurde um 0.206 Å vergrößert. Dieses Minimum **9_{II}** befindet sich 61.9 kcal mol⁻¹ unterhalb des Eintrittskanals und ist somit 23.4 kcal mol⁻¹ instabiler als das Intermediat **8_{II}**.



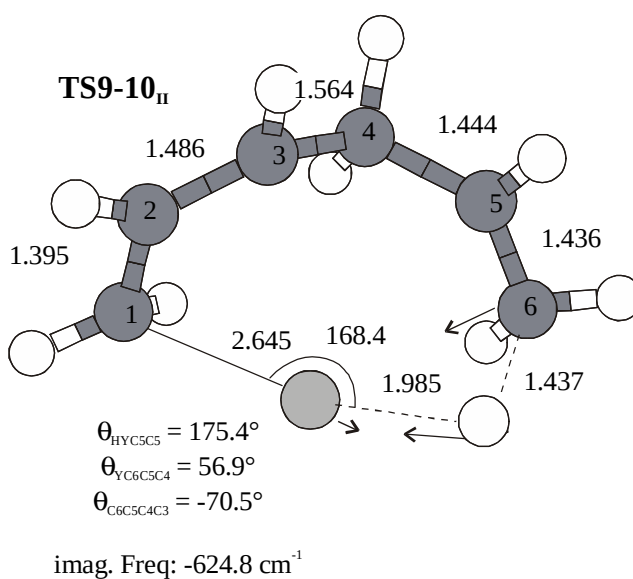
$$\theta_{YC1C2C4} = 160.4^\circ$$

imag. Freq: -328.2 cm⁻¹

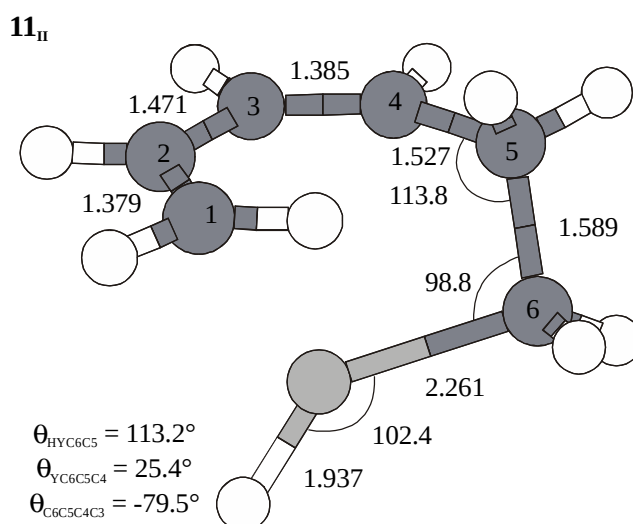
Wie sich die CC-Bindung ausbildet und das Yttrium sich verlagert, wird in der Übergangsstruktur **TS8-9_{II}** deutlich. Die beiden Kohlenstoffatome 3 und 4 haben sich schon bis zu 1.694 Å genähert. Die jeweils vorher vorhandenen Doppelbindungen im Y(C₃H₄)⁺ und im Propen verlängern sich um 0.028 Å und 0.098 Å, während sich die angrenzenden CC-Bindungen um 0.052 Å und 0.022 Å verkürzen. Gleichzeitig ist zu erkennen, daß sich das Yttrium vom Kohlenstoffatom 1 fort bewegt ($\Delta r_{YC} = 0.164$ Å). Dieser Sattelpunkt wird durch eine imaginäre Frequenz von 328.2i cm⁻¹ charakterisiert. Die Moden beschreiben die Bewegungen der Atome in einer Richtung zum Minimum **8_{II}** und in die andere zu **9_{II}**, was auch durch IRC-Berechnungen bestätigt wird.



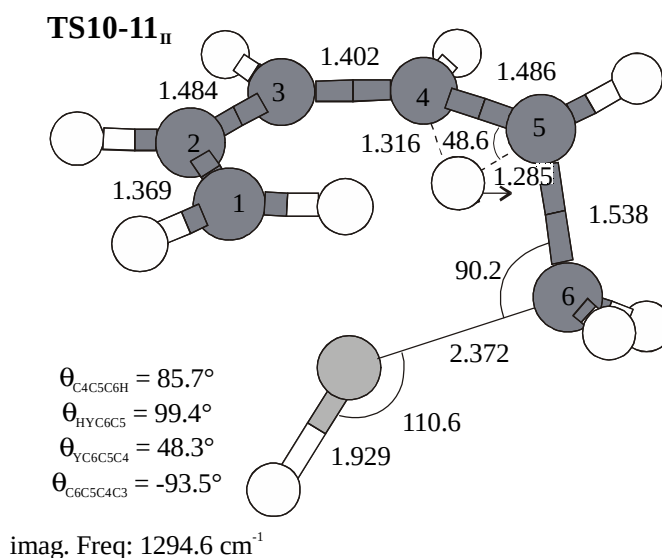
Im anschließenden Minimum **10_{II}** ist ein Wasserstoffatom von der Methylgruppe an C6 zum Metall gewandert. Dabei hat sich das Metall weiter vom C-Atom 1 gelöst und wechselwirkt überwiegend mit dem Atom 6 ($r_{\text{YC}} = 2.812 \text{ \AA}$ bzw. $2.439 \text{ \AA}$). Zwischen den Kohlenstoffatomen 1 und 2 hat sich eine lokalisierte Doppelbindung gebildet, währenddessen sich die Doppelbindung des ehemaligen Propens zwischen den Atomen 4, 5 und 6 delokalisiert. Minimum **10_{II}** ist $3.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ weniger stabil als **9_{II}**, was bedeutet, daß sich dieser Komplex $64.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ unterhalb des Eintrittskanals für die gesamte Reaktion befindet.



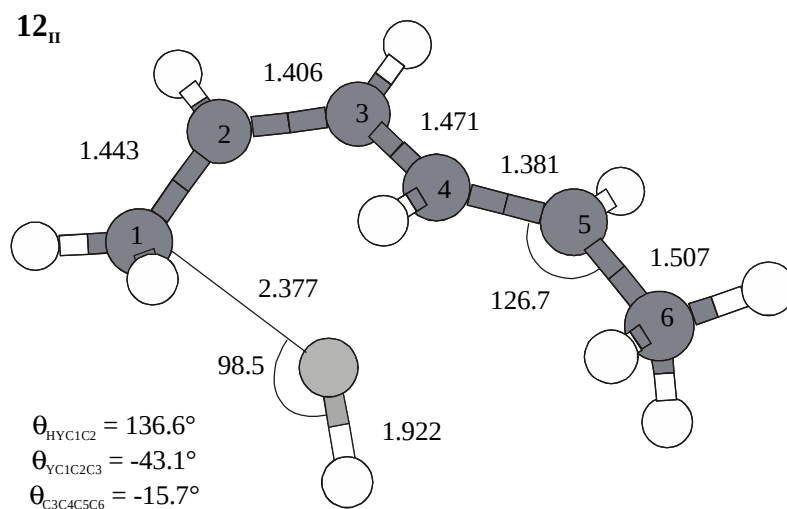
Die beiden Minima **9_{II}** und **10_{II}** werden durch die Übergangsstruktur **TS9-10_{II}** miteinander verbunden. Bezogen auf **9_{II}** muß beim Fortschreiten auf der Reaktionskoordinate eine Aktivierungsbarriere von 19.8 kcal mol⁻¹ überwunden werden. Damit ist der Sattelpunkt 42.1 kcal mol⁻¹ unterhalb des Eintrittskanals für die gesamte Reaktion. **TS9-10_{II}** ist durch eine imaginäre Frequenz von 624.8i cm⁻¹ gekennzeichnet. Die Übergangsvektoren zeigen in die Richtungen, in denen der Transfer des Wasserstoffatoms ablaufen soll. Dies wird auch durch die Geometrie der Struktur verdeutlicht. So befindet sich das Wasserstoffatom zwischen dem Yttrium und dem Kohlenstoff, wobei dieses H-Atom fast in der Ebene YC6C5 liegt ($d_{\text{HYCC}} = 175.4^\circ$). Der CH-Abstand beträgt 1.437 Å, während sich das H-Atom schon bis zu 1.985 Å dem Yttrium genähert hat. Gleichzeitig zur Wasserstoffwanderung bewegen sich das Yttrium- und das Kohlenstoffatom aufeinander zu ($\Delta r_{\text{YC}} = 0.273$ Å).



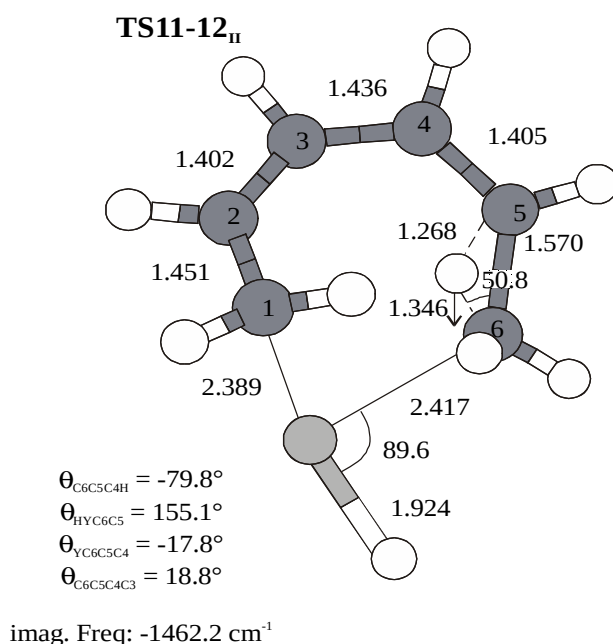
Ausgehend vom Intermediat **10_{II}** ist es keinem weiteren Wasserstoffatom möglich, zum Yttrium zu gelangen. Eine energetisch mögliche Variante ist es, daß ein Wasserstoffatom in der Kette zu einer Position gelangt, an der es sterisch derartig angeordnet ist, daß es mit möglichst niedriger Aktivierungsbarriere zum Yttrium wechseln kann. Im Minimum **11_{II}** ist ein Wasserstoffatom aus der Position 4 zum Atom 5 gewechselt. Dabei hat sich die Kette wie ein halber Ring um das Yttriumatom gelegt. Die Doppelbindungen haben sich währenddessen verlagert (1-2 und 3-4), so daß zwischen den Kohlenstoffatomen 4-5 und 5-6 Einfachbindungen vorliegen. Das Minimum **11_{II}** ist 55.9 kcal mol⁻¹ stabiler als der Eintrittskanal der gesamten Reaktion.



TS10-11_{II} beschreibt diese Ringwanderung des Wasserstoffes. Das H-Atom liegt innerhalb des halben Kohlenstoffringes (der Torsionswinkel zum Yttrium beträgt 99.4°) und ist zu beiden C-Atomen 4 und 5 nur schwach gebunden ($r_{CH} = 1.316 \text{ \AA}$ und $1.285 \text{ \AA}$). Die Übergangsvektoren zeigen diesen Wechsel zwischen den C-Atomen ganz eindeutig, wobei das ganze Kohlenstoffgerüst sich umorientiert. Charakterisiert ist **TS10-11_{II}** durch eine imaginäre Frequenz von 1294.6i cm⁻¹. IRC-Rechnungen zeigten eindeutig, daß die Übergangsstruktur direkt mit den Minima **10_{II}** und **11_{II}** verbunden ist. Energetisch liegt **TS10-11_{II}** 12.4 kcal mol⁻¹ über dem Intermediat **10_{II}**, aber nur 3.4 kcal mol⁻¹ über **11_{II}**. Zwischen diesen beiden Punkten verläuft die Potentialenergiekurve also sehr flach, was auch an den wenigen Iterationsschritten der *forward*-IRC-Rechnungen zu bemerken war.

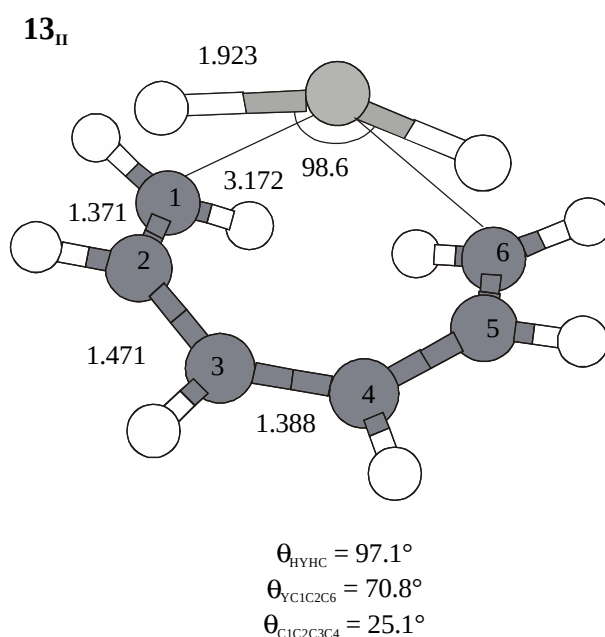


Aber selbst im Intermediat **11_{II}** sind die Wasserstoffatome alle so angeordnet, daß sie nicht ohne weiteres zum Yttrium wechseln können. Eine weitere Wanderung des Wasserstoffatoms auf der Kohlenstoffkette ist notwendig. Und so gelangt man zum Minimum **12_{II}**. Einer der Wasserstoffe ist von der Position 5 zum endständigen Kohlenstoffatom 6 gewandert. Dort hat sich eine Methylgruppe ausgebildet, die nicht mehr an das Yttrium gebunden ist. Das Yttrium befindet sich in dieser Struktur wieder näher am Kohlenstoffatom 1 ($r_{YC} = 2.377 \text{ \AA}$). Dadurch hat sich die dortige Doppelbindung über die Atome YCC delokalisiert., was z. B. an der verkürzten Bindung zwischen C2 und C3 zu sehen ist ($\Delta r_{CC} = 0.065 \text{ \AA}$). Zwischen den Kohlenstoffatomen 4 und 5 hat sich zur gleichen Zeit eine Doppelbindung ausgebildet. Minimum **12_{II}** liegt $73.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ unterhalb des Eintrittskanals und ist damit das tiefstliegende Minimum in der zweiten Reaktionssequenz.



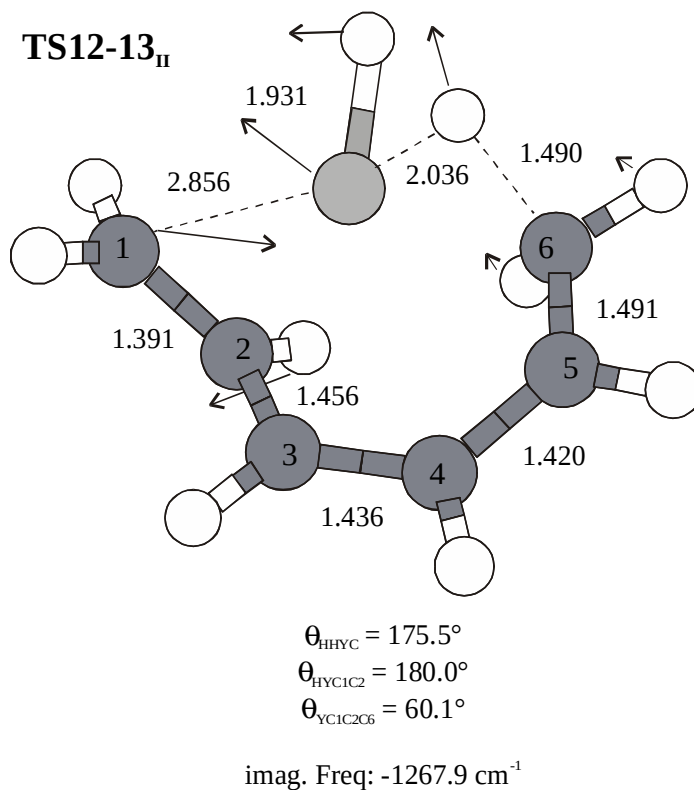
Beschrieben wird der Transfer des Wasserstoffes durch die Übergangsstruktur **TS11-12_{II}**. Das H-Atom bewegt sich dabei vom Kohlenstoffatom 5 zum Kohlenstoffatom 6. Dieser Wechsel wird durch die langen CH-Bindungen ($r_{CH} = 1.268 \text{ \AA}$ bzw. $1.346 \text{ \AA}$), den kleinen HCC-Winkel von 50.8° und dem HCCC-Diederwinkel von -79.8° angezeigt. Der H-Shift erfolgt also auf der gleichen Seite (im Bild unterhalb der CCCC-Ebene), auf der sich auch das Yttrium befindet. Das Yttrium bewegt sich dabei weg vom C-Atom 1 ($\Delta r_{YC} = 0.156 \text{ \AA}$) und hin zum Atom 6 ($r_{YC} = 2.389 \text{ \AA}$), wobei sich die Doppelbindung zwischen 5-6 um $0.072 \text{ \AA}$ verlängert. Gleichzeitig verkürzen bzw. verlängern sich die anderen CC-Bindungen, und

weiten bzw. stauchen sich die Winkel und Diederwinkel. Der Transfer des Wasserstoffs und die Bewegung des Yttriums sind sehr gut sichtbar in den Übergangsvektoren, während das restliche Kohlenwasserstoffgerüst stark schwingt und sich den neuen Bindungsgegebenheiten anpaßt. Gekennzeichnet ist **TS11-12_{II}** durch eine imaginäre Frequenz von $1462.2i \text{ cm}^{-1}$. IRC-Rechnungen bezeugen eindeutig, daß die Minima **11_{II}** und **12_{II}** direkt mit diesem Sattelpunkt verbunden sind. **TS11-12_{II}** ist eine sehr hohe Barriere bezogen auf das Intermediat **11_{II}** ($\Delta E = 24.6 \text{ kcal mol}^{-1}$). Diese $31.3 \text{ kcal mol}^{-1}$, die dieser TS stabiler ist als die Edukte, sind aber wahrscheinlich exotherm genug, um eine Aktivierungsbarriere dieser Höhe zu überwinden.

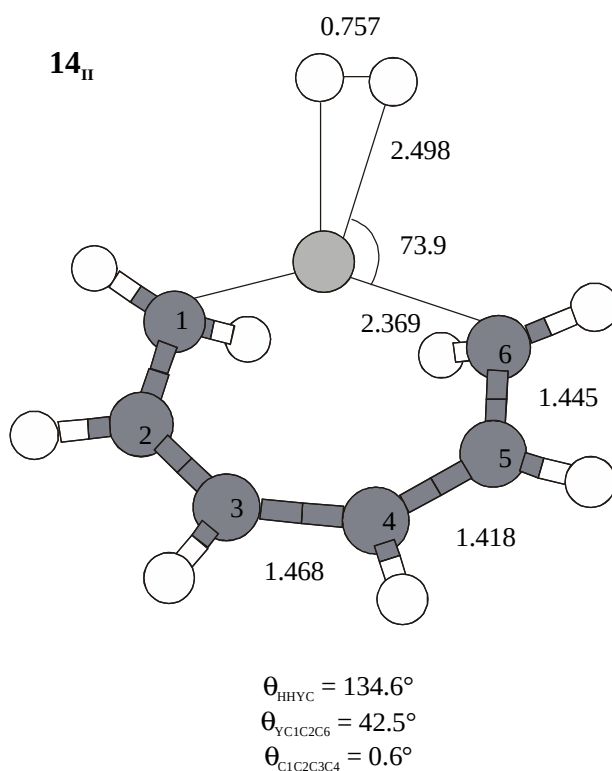


Das C_5 -symmetrische Minimum **13_{II}** stellt die Dihydrido-Spezies dar. Es sind in diesem Komplex zwei Wasserstoffatome durch σ -Bindungen mit dem Yttrium verknüpft. Der Abstand r_{YH} beträgt dabei $1.923 \text{ \AA}$. Durch den Übergang eines zweiten Wasserstoffatoms von der Methylgruppe zum Yttrium hat sich die Bindungssituation sowohl innerhalb der Kohlenstoffkette als auch zwischen dem Metall und den C-Atomen grundlegend geändert. In dieser Verbindung verhalten sich die Kette und die YH_2 -Gruppe wie ein elektrostatisch gebundener Produktkomplex zueinander. Die Distanz zwischen den endständigen Kohlenstoffatomen 1 und 6 und dem Yttriumatom beträgt $3.172 \text{ \AA}$. Dies deutet darauf hin, daß die kovalenten Anteile in dieser Wechselwirkung nur noch sehr gering sind. Im isolierten YH_2 ist die YH-Bindung allerdings noch $0.047 \text{ \AA}$ und die CC-Bindung im C_6H_8 $0.015 \text{ \AA}$ kürzer. Die Bildung des Intermediats **13_{II}** ist mit $49.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ exotherm im Vergleich zum Eintrittskanal der gesamten Reaktion. Dissoziieren die beiden Fragmente voneinander, so liegt die energetische Summe nur noch $17.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ unterhalb des Eintrittskanals. Der

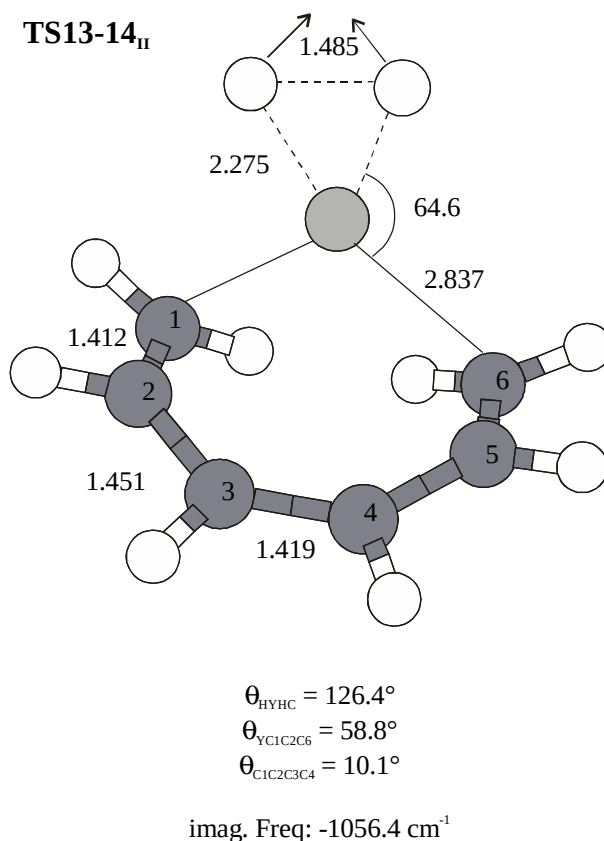
Reaktionsweg II hat also an diesem stationären Punkt **13_{II}** die Möglichkeit, die Reaktion abubrechen. Die Reaktion wäre dann aber im Vergleich zum Eintrittskanal der zweiten Reaktionssequenz 44.4 kcal mol⁻¹ endotherm.



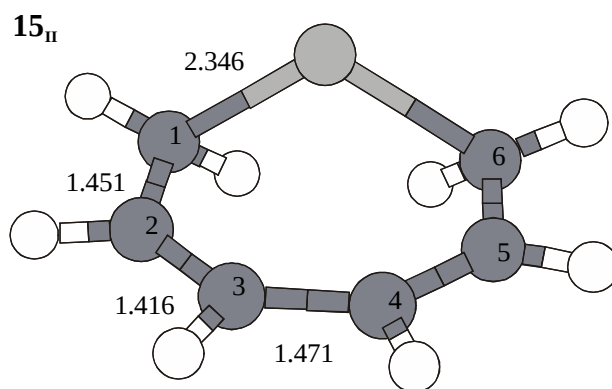
Wie man zu diesem produktähnlichen Komplex gelangt, wird in der Übergangsstruktur **TS12-13_{II}** gezeigt. Ein Wasserstoffatom der Methylgruppe nähert sich dem Yttrium so weit, daß es mit diesem in Kontakt treten und zum Metall übergehen kann. Im **TS12-13_{II}** befindet sich das H-Atom 2.036 Å vom Yttrium und 1.490 Å vom Kohlenstoffatom 6 entfernt. Gleichzeitig bewegt sich das C-Atom 1 in Richtung des Kohlenstoffatoms 6 und das Yttriumatom entfernt sich ($r_{\text{YC}} = 2.856$ Å). Das gesamte Kohlenwasserstoffgerüst richtet sich währenddessen dieses Überganges nach den entstehenden neuen Hybridisierungen aus. Dies wird durch die Übergangsmode gezeigt und durch eine imaginäre Frequenz von 1267.9i cm⁻¹ charakterisiert. IRC-Rechnungen führten direkt zu den Minima **12_{II}** und **13_{II}**. Dieser Sattelpunkt liegt 32.9 kcal mol⁻¹ unterhalb des Eintrittskanals. Es muß also in diesem Schritt eine Aktivierungsbarriere von 40.8 kcal mol⁻¹ überwunden werden. Dies ist eine sehr hohe Barriere, die wahrscheinlich den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt in der Kopplung von zwei Propenmolekülen zu Benzol und Wasserstoff darstellen wird, wenn die Reaktion über den Pfad II abläuft.



Im Minimum **14_{II}** wird die Alternative zur Dissoziation von **13_{II}** zu YH_2^+ und C_6H_8 geliefert. Dieses Minimum liegt $69.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ unterhalb des Eintrittskanals der gesamten Reaktion und ist so mit $52.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ deutlich stabiler als die dissoziierten Produkte. Hier hat sich zwischen den beiden Wasserstoffatomen, die am Yttrium gebunden sind, eine σ -Bindung herausgebildet. Währenddessen ist das Yttriumatom wieder näher zu den beiden endständigen Kohlenstoffatomen 1 und 6 gelangt ($r_{\text{YC}} = 2.369 \text{ \AA}$). Das π -System ist über die C_6 -Einheit delokalisiert, was zu den ungefähr gleichen Bindungsabständen (ca. $1.4 \text{ \AA}$) zwischen den Kohlenstoffatomen führt. Formal liegen zwei endständig verknüpfte Allylsysteme vor, was auch die vergleichsweise lange Bindung zwischen C3 und C4 erklärt. Das Wasserstoffdimer ist nur noch über elektrostatische Wechselwirkungen am Yttrium gebunden ($r_{\text{YH}} = 2.498 \text{ \AA}$). Die geringen kovalenten Beiträge sind in der etwas verlängerten HH-Bindung zu bemerken ($\Delta r_{\text{HH}} = 0.016 \text{ \AA}$).



Die letzte Übergangsstruktur auf dem Pfad II in der zweiten Reaktionssequenz stellt **TS13-14_{II}** dar. In ihr bilden die beiden Wasserstoffatome die Einfachbindung aus. Der Abstand zwischen ihnen beträgt nur noch 1.485 Å. Zur gleichen Zeit bewegen sie sich vom Yttriumatom fort ($r_{\text{YH}} = 2.275 \text{ Å}$). Diese Bildung einer HH- σ -Bindung- wird durch eine imaginäre Frequenz von $1056.4i \text{ cm}^{-1}$ gekennzeichnet. Die Übergangsvektoren zeigen in die erwarteten Richtungen und IRC-Rechnungen bestätigen, daß **TS13-14_{II}** direkt mit den Minima **13_{II}** und **14_{II}** verbunden ist. Der Sattelpunkt liegt $30.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ unterhalb des Eintrittskanal, was eine Aktivierungsbarriere von $19.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ ergibt.



$$\theta_{\text{YC1C2C6}} = 41.8^\circ$$

$$\theta_{\text{C1C2C3C4}} = 1.5^\circ$$

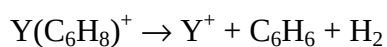
Wie schon im vorherigen Produktkomplex **14_{II}** zu sehen war, hat sich molekularer Wasserstoff gebildet, der nun vom $\text{Y}(\text{C}_6\text{H}_8)^+$ dissoziiert ist (Minimum **15_{II}**). Dabei hat sich die Distanz zwischen dem Yttriumatom und den endständigen Kohlenstoffatomen 1 und 6 um 0.023 Å verringert. Die Doppelbindungen sind weiterhin zwischen den C-Atomen weitgehend delokalisiert. Dieses System, in dem sich die Kohlenstoffkette im Gegensatz zu den Zwischenprodukt **15_I** noch nicht zu einem Ring geschlossen hat, liegt 66.0 kcal mol⁻¹ unterhalb des Eintrittskanals der gesamten Reaktion. Damit liegt dieser Reaktionspfad II 15.4 kcal mol⁻¹ unterhalb von Pfad I. Das verleitet schnell zu der Annahme, daß dieser Weg II favorisiert gegenüber dem Weg I ist. Dabei sollte man allerdings auch den Mechanismus mit seinen einzelnen stationären Punkten betrachten. Auf dem Pfad I ist die größte Aktivierungsbarriere, die überwunden werden muß, 25.1 kcal mol⁻¹ hoch, während sie auf dem Weg II 40.8 kcal mol⁻¹ ist. Beide Barrieren liegen jedoch 23.3 kcal mol⁻¹ bzw. 32.9 kcal mol⁻¹ unterhalb des Eintrittskanals der Gesamtreaktion. Das bedeutet, daß sie beide kein thermodynamisches Hindernis, aber doch die jeweils geschwindigkeitsbestimmenden Schritte darstellen. Auf Grund der Höhe der entsprechenden Übergangsstrukturen kann nicht gesagt werden, welcher Reaktionspfad den günstigeren verkörpert. In der dritten Reaktionssequenz wird veranschaulicht, daß die Frage nach dem favorisierten Reaktionsweg ohnehin keine so erhebliche Rolle spielt.

5.4.3. Dritte Reaktionssequenz

Dieser letzte und ausschlaggebende Abschnitt der Reaktion $Y^+ + 2 C_3H_6$ ist in Abbildung 5.4.3.1 zusammengefaßt. Dabei wird von den beiden Reaktionspfaden I und II ausgegangen, die sich im Intermediat **17** begegnen und zusammen weiter laufen. Die relativen Energien werden in der Tabelle 5.4.3.1 wiedergegeben.

		Pfad I	Pfad II
	15	-50.6	-66.0
TS15-16	TS15-17	-42.3	-44.8
	16	-67.1	-
	TS16-17	-58.3	-
	17		-69.5
	TS17-18		-52.6
	18		-68.3
	TS18-19		-66.9
	19		-82.2
TS19-20	-	-67.7	-
20a	20b	-54.3	-73.2
21	TS20-22	-62.6	-51.2
	22		-53.7

Tabelle 5.4.3.1: Relative Energien in kcal mol⁻¹ entlang zweier Pfade der Reaktion



Zur Erklärung dieser Tabelle: Die Reaktionspfade I und II begegnen sich im Minimum **17**. Ab diesem stationären Punkt gibt es keine Aufteilung in Pfade mehr. Ab dem Minimum **20** existieren zwei Wege, wie die Produkte entstehen können. Dies hat nichts mit den vorher erläuterten unterschiedlichen Reaktionswegen zu tun.

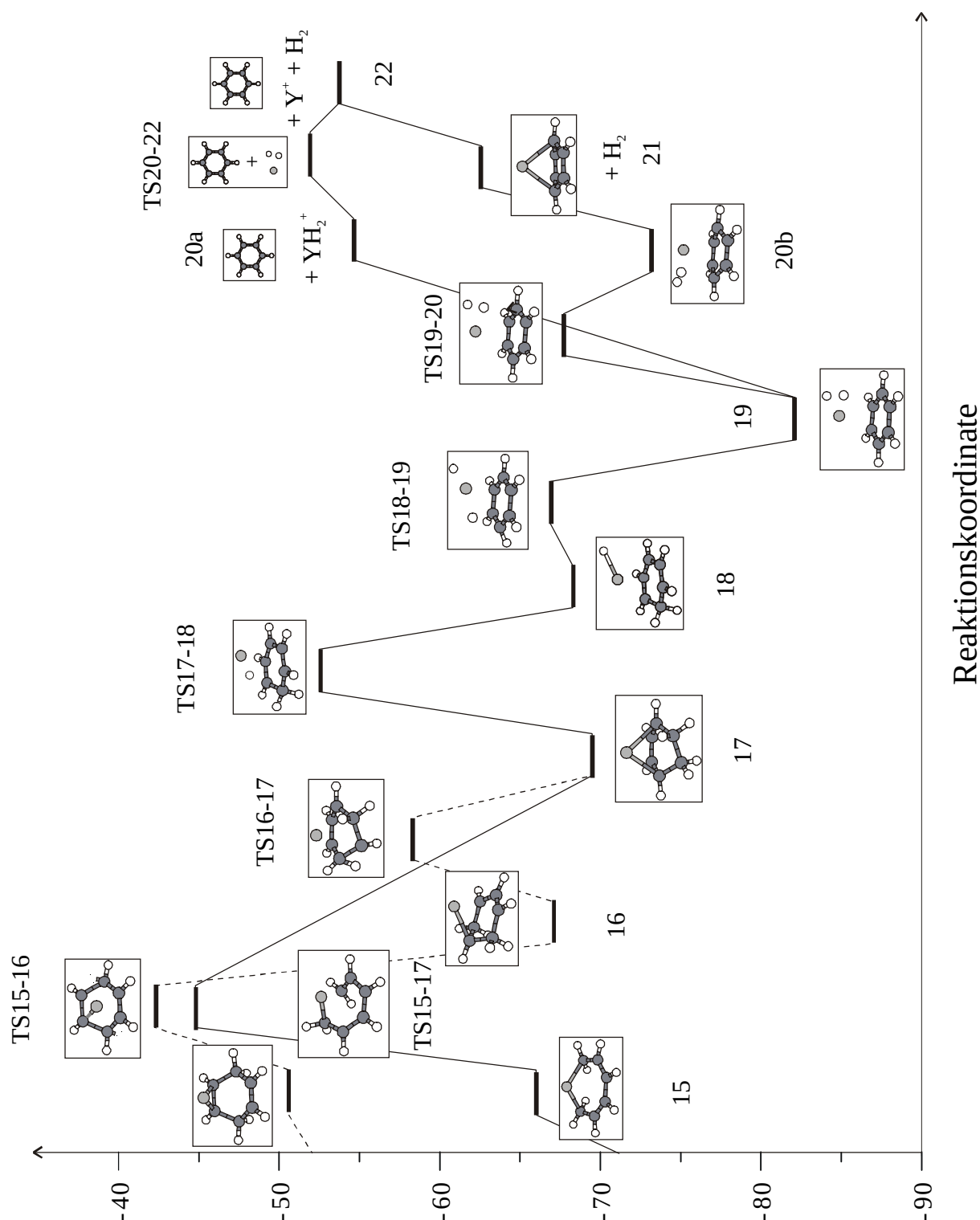
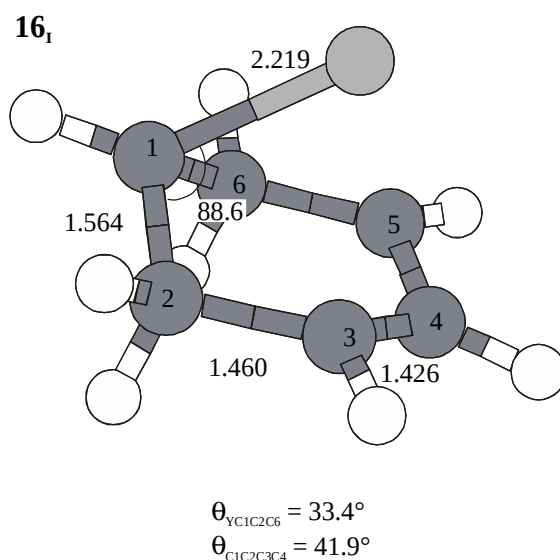


Abbildung 5.4.3.1: Potentialenergiehyperfläche der Reaktion $Y^+ + 2 C_3H_6 \rightarrow Y-C_6H_6 + 3 H_2$

In der zweiten Reaktionssequenz sind zwei verschiedene $Y(C_6H_8)^+$ -Spezies **15** entstanden, in denen sich im ersten Fall ein Kohlenstoffring gebildet hat, während auf dem zweiten Pfad die Kohlenstoffkette jeweils endständig mit dem Yttrium verknüpft ist. Im Minimum **15_I** sind die Wasserstoffatome im Ring jedoch so angeordnet, daß für sie keine Möglichkeit des Übergang zum Yttrium besteht. Daher bewegen sie sich in den anschließenden Minima zu Positionen,

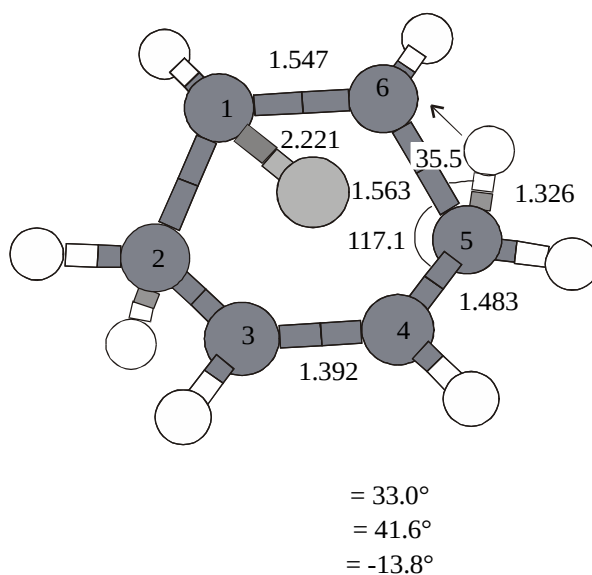
von denen aus sie zum Metallzentrum gelangen können. Es entsteht nach dem zweiten Wasserstofftransfer ein Dihydrido-Komplex, von dem YH_2^+ oder später H_2 und dann das Yttriumkation dissoziieren kann. Die auf dem Pfad II gebildete Kohlenstoffkette verknüpft ihre Enden zu einem Ring, der die Form des Intermediats **17** des Pfades I aufweist, so daß sich in diesem stationären Punkt die beiden Reaktionswege vereinigt haben. Als erstes wird der Reaktionspfad I vollständig betrachtet. Anschließend wird auf den Pfad II nur so weit eingegangen, bis beide Wege sich treffen.

Pfad I. In der zweiten Reaktionssequenz ist das Produkt **15_I** entstanden, von dem hier weiter ausgegangen werden soll. Das Intermediat **15_I** besteht aus einer $\text{Y}(\text{C}_6\text{H}_8)^+$ -Spezies und molekularem Wasserstoff, der in dem folgenden Reaktionsabschnitt keine Rolle mehr spielt. Bei der genaueren Betrachtung des kationischen $\text{Y}(\text{C}_6\text{H}_8)^+$ bemerkt man, daß sich die beiden CH_2 -Gruppen im Kohlenstoffring gegenüber liegen. Das bewirkt, daß die entsprechenden Wasserstoffatome so angeordnet sind, daß sie keinen Kontakt zum Yttriumatom aufweisen. Dies ist aber notwendig, wenn eines der Wasserstoffatome zum Yttrium wechseln soll. Was daher angenommen werden kann und was durch die theoretischen Untersuchungen bestätigt wurde, ist, daß sich die Wasserstoffatome so lange im Ring bewegen, bis ein Minimum erreicht wird, von dem ein Kontakt mit dem Metall ermöglicht wird.



Im C_5 -symmetrischen Intermediat **16_I** hat sich ein Wasserstoffatom um eine Position (vom C-Atom 5 zu 6) verändert. Die beiden CH_2 -Gruppen sind in dem Fall durch nur noch eine CH -Gruppe voneinander getrennt. Diese CH -Gruppe ist durch eine Einfachbindung mit dem Yttrium verknüpft ($r_{\text{YC}} = 2.219 \text{ \AA}$). Dadurch haben die Bindungen zu den benachbarten CH_2 -

Gruppen ebenfalls eindeutigen σ -Charakter. Die übrigen CH-Gruppen sind durch delokalisierte Doppelbindungen aneinander gebunden. Das Yttriumatom ragt in Richtung der Kohlenstoffatome 3, 4 und 5, die durch elektrostatische Wechselwirkungen zusätzlich stabilisiert werden. Die Wasserstoffatome an 2 und 6 weisen so weit wie möglich vom Yttrium weg. Dieses Minimum weist daher keine geeignete Geometrie auf, damit sich ein Wasserstoffatom zum Metall bewegen kann. Durch die Stabilisierung in der Struktur **16_I** kommt es zu einer erheblich energetischen Absenkung von $16.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ im Vergleich zum Eintrittskanal **15_I** dieses Reaktionsabschnittes, in dem die CH_2 -Gruppen sich gegenüber liegen.

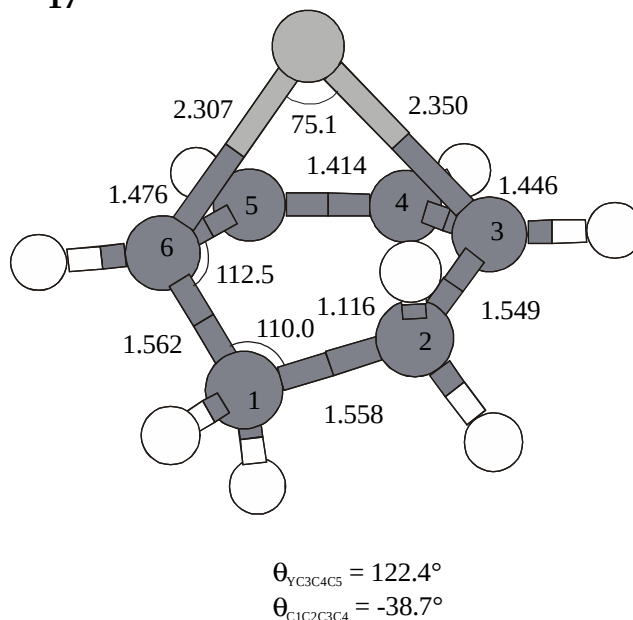


imag. Freq: 1285.5i cm

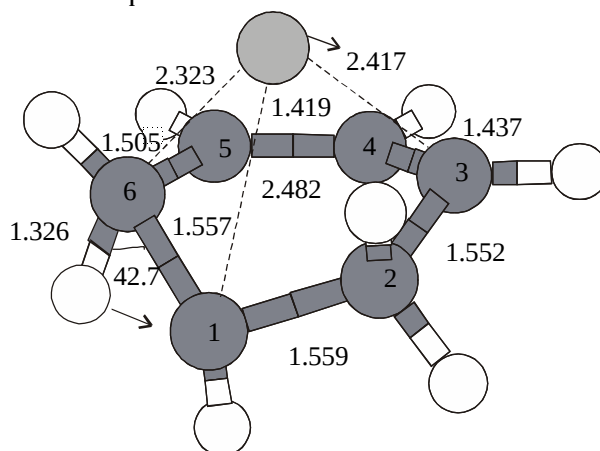
In dieser Übergangsstruktur **TS15-16_I** zeigt sich der Wechsel des Wasserstoffatoms vom Kohlenstoffatom 5 zu 6. Der C5H-Abstand ist bis zu $1.326 \text{ \AA}$ vergrößert und der CCH-Winkel beträgt nur 35.5° . Der wandernde Wasserstoff befindet sich unterhalb der Ringebene, während das Yttrium sich oberhalb aufhält. Dieser Wechsel des H-Atoms zwischen den Kohlenstoffatomen ist also nicht direkt vom Yttriumatom beeinflusst. Da sich bei diesem Prozeß das Metall allerdings von C-Atom 6 löst und sich durch diese veränderte Situation bindende Elektronen verschieben, nimmt das Yttrium indirekt am Wasserstofftransfer teil. Die imaginäre Frequenz von **TS15-16_I** beträgt $1285.5i \text{ cm}^{-1}$ und die Moden weisen in die Richtungen, in denen der Wasserstoffübergang stattfindet. IRC-Rechnungen zeigen eindeutig, daß dieser Sattelpunkt direkt mit den Minima **15_I** und **16_I** verbunden ist. Die Aktivierungsbarriere, die bei diesem Vorgang überwunden werden muß, ist nicht sehr hoch

($\Delta E = 8.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ bezüglich des Minimums **15_I**) und liegt $42.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ unterhalb des Eintrittskanals der gesamten Reaktion.

17



Das Intermediat **17** nimmt zwar energetisch keine markante Stellung ein, aber für den Reaktionsverlauf ist es von besonderer Bedeutung. Das wichtigste Merkmal dieser Struktur befindet sich am Kohlenstoffatom 2. Hier hat sich die CH_2 -Gruppe derartig verdreht, daß ein Wasserstoffatom in die Richtung des Yttriums zeigt und agostische Wechselwirkungen mit diesem eingeht (Verlängerung der CH -Bindung um $0.021 \text{ \AA}$). In dieser Geometrie wurde die C_s -Symmetrie der Minima **15_I** und **16_I** zu C_1 verringert. Die beiden CH_2 -Gruppen stehen nun nebeneinander. Durch die sp^3 -Hybridisierung an den Kohlenstoffatomen 1 und 2 und den dabei einzunehmenden Winkeln und Diederwinkeln geschieht es, daß sich eine CH_2 -Gruppe vom Yttrium weiter entfernt hat, während die andere zum Metall zeigt. Das Yttriumatom ist dabei an den benachbarten C-Atomen durch Einfachbindungen befestigt und diese sind durch delokalisierte Doppelbindungen mit den Kohlenstoffatomen 4 und 5 verknüpft. So kann das System stabilisiert werden. Das wird auch an der energetischen Situation deutlich. So befindet sich Intermediat **17** $69.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ unterhalb des Eintrittskanals der gesamten Reaktion.

TS16-17_I

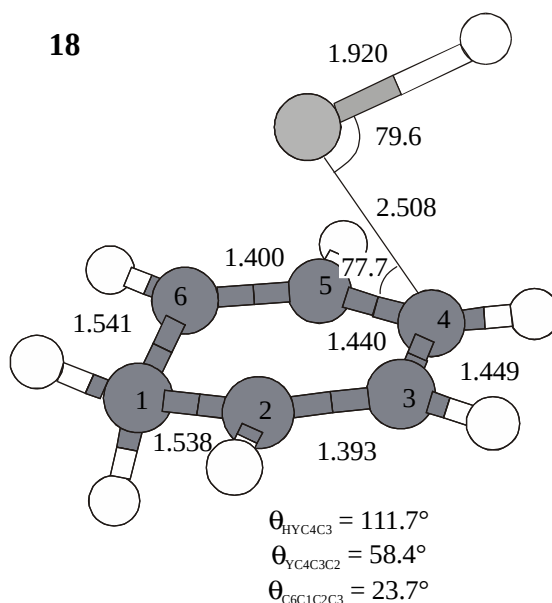
$$\theta_{YC3C4C5} = 122.4^\circ$$

$$\theta_{C1C2C3C4} = -38.7^\circ$$

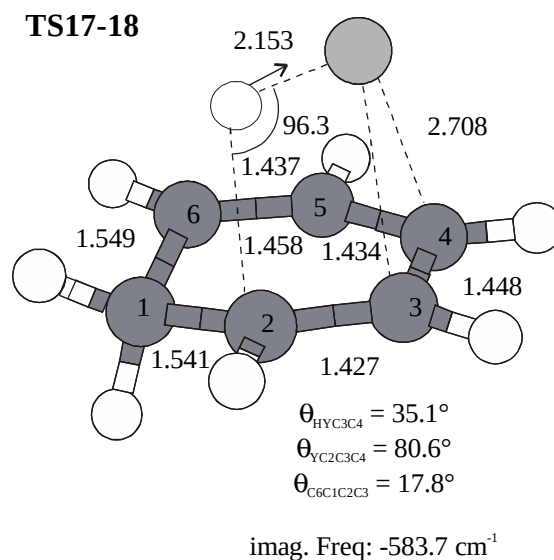
$$\theta_{HC6C1C2} = -28.4^\circ$$

imag. Freq: -1356 cm⁻¹

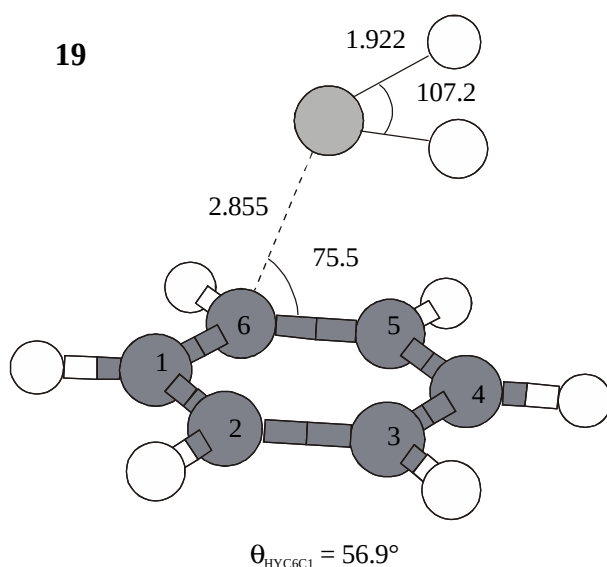
Veranschaulicht wird dieser zweite Wasserstofftransfer zwischen Kohlenstoffatomen mit Hilfe der Übergangsstruktur **TS16-17_I**. Es ist eindeutig zu sehen, wie sich das Wasserstoffatom zwischen den C-Atomen 1 und 6 bewegt. Die Bindung zu 6 hat sich ähnlich zum **TS15-16_I** um 0.231 Å geweitet und der CCH-Winkel beträgt 42.7°. Dieser Vorgang spielt sich wieder unterhalb des Kohlenstoffringes ab, während das Yttrium zur gleichen Zeit oberhalb des Ringes seine Bindungspartner wechselt. So nähert sich das Yttriumatom den Kohlenstoffatomen 6 und 3, währenddessen es C1 verläßt, zu dem sich das Wasserstoffatom bewegt. **TS16-17_I** ist durch eine imaginäre Frequenz von 1356.0i cm⁻¹ charakterisiert. Die Übergangsvektoren bestätigen die Bewegungen, die laut IRC-Rechnungen zu den Minima **16_I** und **17** führen. Die zu überwindende Energiebarriere liegt bei 8.8 kcal mol⁻¹, was der von **TS15-16_I** sehr gleicht. Der Sattelpunkt liegt dementsprechend 58.3 kcal mol⁻¹ unterhalb des Eintrittskanals für die gesamte Reaktion.



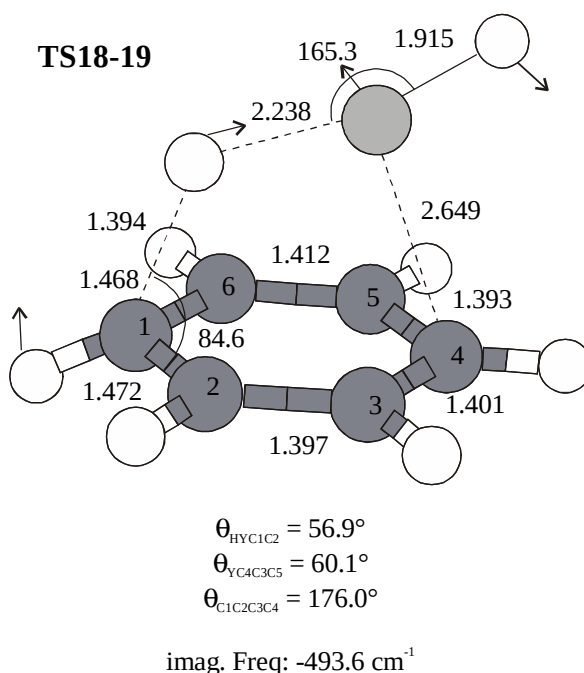
Das Minimum **18** verkörpert die Hydrido-Struktur. Es hat sich ein Wasserstoffatom vom Kohlenstoffring gelöst und ist zum Yttriumatom gewandert. Die Bindung zwischen diesen beträgt 1.920 Å. Yttrium ist gleichzeitig durch eine schwache Einfachbindung am Kohlenstoffatom 4 gebunden. Es zeigt dabei in den Ring hinein, so daß es zur Ausbildung elektrostatischer Wechselwirkungen mit den restlichen C-Atomen kommt. Das Wasserstoffatom, das am Y gebunden ist, weist dagegen wieder aus den Ring hinaus. Im Ring selbst haben sich stärker lokalisierte Doppelbindungen (2-3, 5-6) herausgebildet ($r_{\text{CC}} \approx 1.4$ Å). Eine weitere Doppelbindung ist zwischen den Kohlenstoffatomen 3, 4 und 5 delokalisiert ($r_{\text{CC}} \approx 1.44$ Å). Um die letzte CH_2 -Gruppe herrschen Einfachbindungen vor ($r_{\text{CC}} \approx 1.54$ Å). Minimum **18** ist $68.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ stabiler als die Edukte der gesamten Reaktion.



In der $52.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ unterhalb des Eintrittskanals liegenden Übergangsstruktur **TS17-18** wird der Übergang des Wasserstoffatoms vom Kohlenstoff 2 zum Yttrium dargestellt. Die Distanz zwischen dem H-Atom und C2 hat sich bereits auf $1.458 \text{ \AA}$ vergrößert, während der YH-Abstand auf $2.153 \text{ \AA}$ geschrumpft ist. In **TS17-18** beträgt der Übergangswinkel YHC 96.3° . Gleichzeitig zum Übergang des Wasserstoffs formiert sich das Kohlenstoffgerüst um. So werden z. B. CC-Bindungen verkürzt ($\Delta r_{\text{C2C3}} = 0.122 \text{ \AA}$, $\Delta r_{\text{C4C5}} = 0.02 \text{ \AA}$, $\Delta r_{\text{C5C6}} = 0.039 \text{ \AA}$). Die Moden dieser Übergangsstruktur weisen in die Richtungen, in denen sich das Wasserstoffatom zwischen dem C- und dem Y-Atom bewegt. IRC-Rechnungen haben eindeutig gezeigt, daß **TS17-18** direkt mit den entsprechenden Minima verbunden ist.

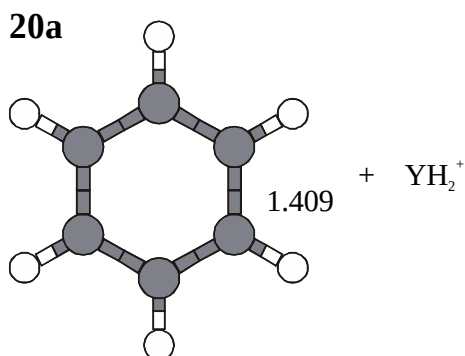


Schreitet man auf der Reaktionskoordinate fort, so gelangt man zum Dihydrido-Komplex **19**. Ein zweites Wasserstoffatom ist zum Yttrium gewandert und ist mit diesem eine σ -Bindung eingegangen. Um dies zu erreichen, muß sich das Metall vom Kohlenstoffgerüst lösen, das nun als planarer Benzolring vorliegt. YH_2^+ ist nur noch elektrostatisch am Benzolring gebunden. Es liegt C_s -symmetrisch über den Kohlenstoffen. Der YH-Bindungsabstand beträgt $1.922 \text{ \AA}$. Dies ist $0.046 \text{ \AA}$ länger als im isolierten YH_2 . Daraus kann geschlußfolgert werden, daß zusätzlich noch geringe kovalente Beiträge den Bindungscharakter bestimmen. Dieses Minimum **19** liegt $82.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ unterhalb des Eintrittskanals für die gesamte Reaktion.

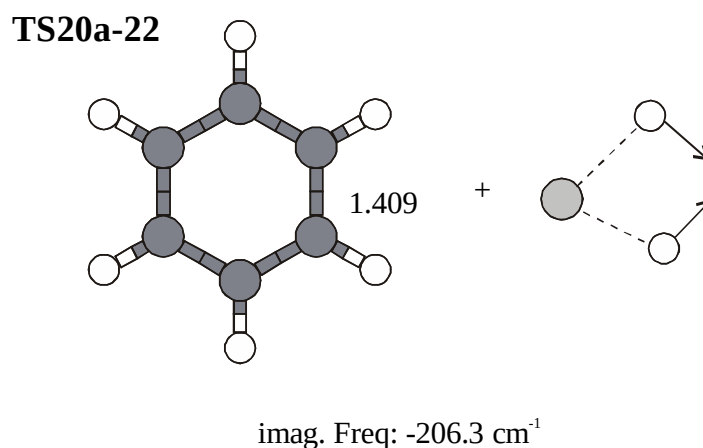


Die Übergangsstruktur **TS18-19** zeigt, wie das zweite Wasserstoffatom zum Yttrium wandert. Es bewegt sich weg vom Kohlenstoffatom 1 ($\Delta r_{\text{CH}} = 0.299 \text{ \AA}$), hin zum Yttriumatom ($r_{\text{YH}} = 2.238 \text{ \AA}$). Das andere Wasserstoffatom, das sich schon am Yttrium befindet, reagiert auf diesen H-Transfer derart, daß das ankommende Wasserstoffatom keine sterischen Hinderungen erwarten. Gleichzeitig vergrößern das Yttrium und mit ihm die beiden Wasserstoffe ihre Distanz zum entstehenden Benzol ($\Delta r_{\text{YC}} = 0.141 \text{ \AA}$). Im Kohlenstoffring bilden sich derweil drei delokalisierte Doppelbindungen aus (z. B. $\Delta r_{\text{C}1 \text{C}2} = 0.066 \text{ \AA}$). Die Übergangsmoden weisen in die Richtungen, in denen die Veränderungen ablaufen, was durch IRC-Rechnungen bezeugt wurde. Charakterisiert ist **TS18-19** durch eine imaginäre Frequenz von $493.6i \text{ cm}^{-1}$.

Es existieren zwei Varianten, wie die Reaktion weiter verlaufen kann. Da es sich nicht um gravierende Unterschiede handelt, wurden diese beiden Reaktionsabläufe nicht in weitere Pfade unterteilt. Im Intermediat **19** ist ein Benzol-Yttriumdihydrid-Komplex entstanden, der entweder in seine Fragmente YH_2^+ und Benzol dissoziieren kann oder einen $(\text{H}_2)\text{Y}(\text{C}_6\text{H}_6)^+$ -Komplex bildet, der dann in seine Bestandteile $\text{Y}(\text{C}_6\text{H}_6)^+$ und H_2 zerfällt. Als erstes wird die Situation der sofortigen Dissoziation erörtert (**20a**) und anschließend die Bildung von molekularem Wasserstoff mit nachfolgendem Zerfall (**20b**).

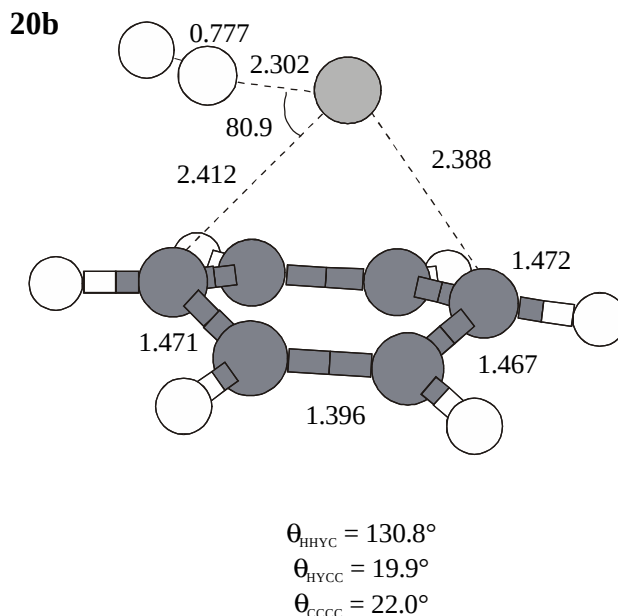


Wie oben erwähnt, hat das Minimum **19** die Möglichkeit, in seine Bestandteile Benzol und Yttriumdihydrid (Minimum **20**) zu zerfallen. Dies geschieht ohne Aktivierungsbarriere. Strukturell gesehen ergeben sich dabei keine neuen Informationen. Benzol besitzt D_{6h}-Symmetrie. Die Bindungslängen sind zu 1.409 Å optimiert worden. Der Bindungsabstand ist im experimentell bestimmten Benzol beträgt 1.398 Å.²⁴ Der theoretische Wert stimmt damit sehr gut mit dem experimentellen überein. Der YH-Abstand im Dihydrid beträgt 1.876 Å und der HYH-Winkel 103.3°. Die energetische Summe dieser beiden Fragmente liegt 9 kcal mol⁻¹ über dem Intermediat **19**.

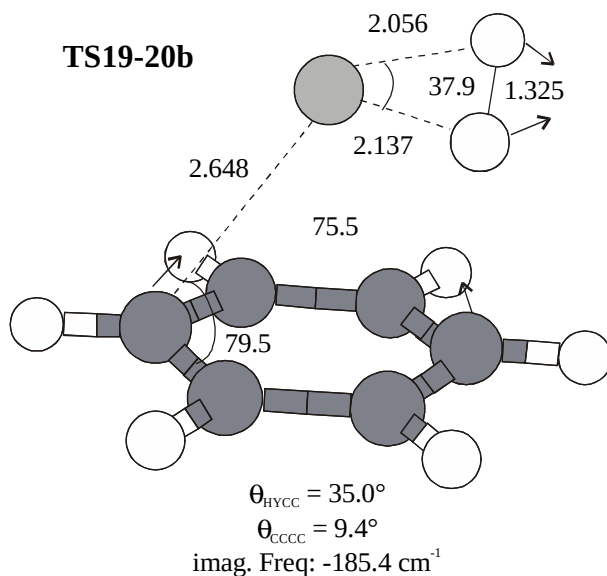


Als weiterer Schritt auf der Reaktionskoordinate bewegen sich die beiden Wasserstoffatome des Yttriumhydrids im **TS20a-22** aufeinander zu und dissoziieren dabei vom Yttriumkation. Der Bindungsabstand hat sich in diesem Sattelpunkt auf 2.374 Å verlängert und der Winkel auf 62.8° verengt. Für das Entstehen von molekularem Wasserstoff benötigt das System nur 3.1 kcal mol⁻¹ (bezogen auf das Intermediat **20a**). Gekennzeichnet ist **TS20a-22** durch eine imaginäre Frequenz von 206.3i cm⁻¹. Die Übergangsvektoren zeigen dabei in die Richtungen,

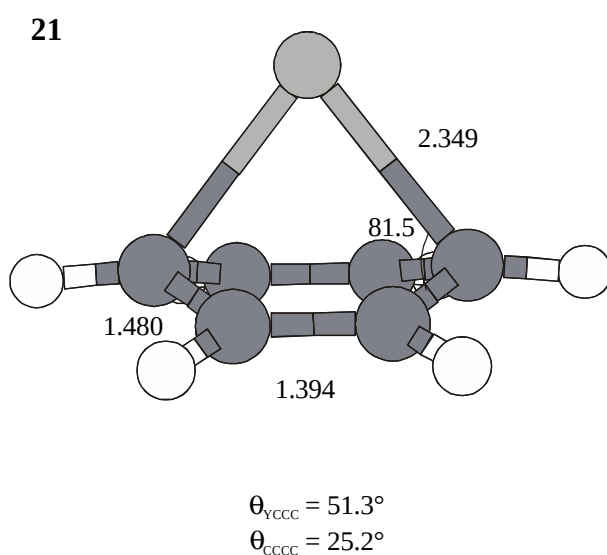
in denen sich die Wasserstoffe bewegen, was durch IRC-Rechnungen bestätigt wurde.



Die Alternative zu der besprochenen Variante stellt dieses Minimum **20b** dar. Hier hat sich molekularer Wasserstoff gebildet, der nur noch elektrostatisch am Yttrium-Benzol gebunden ist. Geringe kovalente Beiträge lassen sich in der verlängerten HH-Distanz ($\Delta r_{\text{HH}} = 0.032 \text{ \AA}$) erkennen. H₂ befindet sich 2.302 Å vom Yttrium entfernt, das seinerseits einen Abstand von 2.412 Å und 2.388 Å zu zwei gegenüberstehenden Kohlenstoffatomen aufweist. In dieser Struktur ist schon zu sehen, daß der Kohlenstoffring nicht planar ist, sondern einen Diederwinkel von 22.0° aufweist. Die zwei sich gegenüber liegenden C-Atome, die am Yttriumkation gebunden sind, sind Einfachbindungen mit diesem eingegangen ($r_{\text{YC}} = 2.412 \text{ \AA}$ und 2.388 Å). Dadurch weist der Ring nur zwei Doppelbindungen auf, die leicht delokalisiert sind.

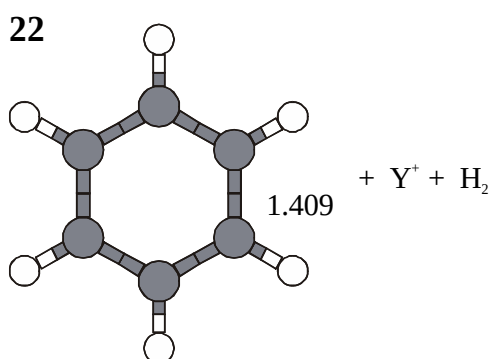


Die Ausbildung von molekularem Wasserstoff ist in der Übergangsstruktur **TS19-20b** zu sehen. Die beiden H-Atome wandern aufeinander zu ($r_{HH} = 1.325 \text{ \AA}$) und bewegen sich dabei fort vom Metall ($r_{YH} = 2.056 \text{ \AA}$). Gleichzeitig richten sich zwei der Kohlenstoffe des Ringes zum Yttrium aus ($r_{YC} = 2.648 \text{ \AA}$). Die Bewegungen der Wasser- und Kohlenstoffe sind durch die Moden der Übergangsstruktur dargestellt. Die imaginäre Frequenz, die **TS19-20b** charakterisiert, beträgt $185.4i \text{ cm}^{-1}$. IRC-Rechnungen bestätigten den direkten Zusammenhang mit den Minima **19** und **20b**. Bezogen auf **19** muß eine Aktivierungsbarriere von $14.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ überwunden werden, um in diesem System molekularen Wasserstoff bilden zu können.



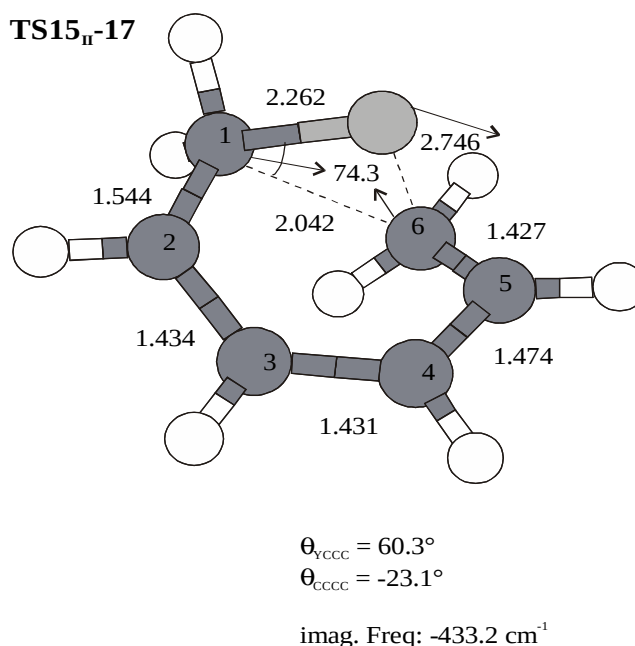
Das Intermediat **20b** hatte schon gezeigt, daß der molekulare Wasserstoff nur noch durch elektrostatische Wechselwirkungen am kationischen Yttrium-Benzol gebunden war. Dieser ist

im Minimum **21** dissoziiert, so daß ein C_{2v} -symmetrisches $Y(C_6H_6)^+$ zurückbleibt. Der Begriff Benzol ist in diesem Fall nicht ganz richtig gewählt, da der Kohlenstoffring keine konjugierten Doppelbindungen besitzt und nicht planar ist ($\theta_{CCCC} = 25.2^\circ$). Das Yttrium ist durch σ -Bindungen mit dem Ring verknüpft, was schon im Minimum **20b** die aromatischen Eigenschaften zerstört hatte. Minimum **21** liegt $10.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ über der produktähnlichen Struktur **20b** und damit $67.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ unterhalb des Eintrittskanals für die gesamte Reaktion.



Im abschließenden Schritt dieses Reaktionspfades und somit der gesamten Reaktionssequenz müssen die letzten Fragmente voneinander dissoziieren. So kommt man über die Übergangsstruktur **TS20a-22** und direkt aus dem Intermediat **21** zu den Produkten Y^+ , C_6H_6 und H_2 (bezogen auf die Gesamtreaktion $3 H_2$). Das Minimum **22**, das diese drei Produkte zusammenfaßt, liegt $53.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ unterhalb des Eintrittskanals $Y^+ + 2 C_3H_8$.

Pfad II. Dieser Reaktionspfad wird nur noch sehr kurz fortgeführt, da er in einem Minimum endet, das auf dem Pfad I liegt. Die beiden Wege vereinigen sich im Intermediat **17**. Um dies zu erreichen, muß die Struktur **15** nur eine Aktivierungsbarriere überwinden.



In dieser Übergangsstruktur **TS15_{II}-17** werden die beiden Kohlenstoffe 1 und 6 zu einem Ring verknüpft. Der Abstand zwischen ihnen beträgt $2.042 \text{ \AA}$ und die Moden weisen eindeutig in die entsprechenden Richtungen. Das Yttriumatom löst dabei eine Einfachbindung zu dem endständigen Kohlenstoffatom 6 ($r_{YC} = 2.746 \text{ \AA}$) und richtet sich mehr ins Innere des entstehenden Ringes, wo es dann im Minimum **17** eine σ -Bindung mit dem Kohlenstoffatom 4 eingeht. Diese Übergangsstruktur liegt $44.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ unterhalb des Eintrittskanal der gesamten Reaktion. Um zu dem Minimum **17** zu gelangen, muß dementsprechend eine Barriere von $21.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ überwunden werden. Charakterisiert ist **TS15_{II}-17** durch eine imaginäre Frequenz von $433.2i \text{ cm}^{-1}$. IRC-Rechnungen bestätigten die direkte Verknüpfung mit den Minima **15_{II}** und **17**. Der Pfad II endet dann im Minimum **17** und die Reaktion verläuft nach dem oben beschriebenen Weg des Pfades I weiter.

Alle Minima und Übergangsstrukturen der Reaktion $Y^+ + 2 \text{ C}_3\text{H}_8 \rightarrow Y^+ + \text{C}_6\text{H}_6 + 3 \text{ H}_2$ liegen deutlich unterhalb des Eintrittskanals. Damit kann endgültig festgestellt werden, daß keine kinetischen Hindernisse für den Ablauf der Reaktion unter thermischen Bedingungen vorliegen. Die gesamte Reaktionssequenz endet mit einer Exothermizität von $53.7 \text{ kcal mol}^{-1}$. Im Laufe dieser Reaktion kommt es zu verschiedenen Abzweigen. So wird auf dem Reaktionspfad III kationisches Yttriumcarben und neutrales Ethen hergestellt, was $42.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ unterhalb des Eintrittskanals liegt. Auf dem Pfad II kann es zur Fragmentierung des Intermediats **13_{II}** kommen, so daß kationisches Yttriumdihydrid, das weiter dissoziieren kann,

und Hexatrien entstehen. Dieser Austrittskanal besitzt allerdings nur eine Exothermizität von $17.1 \text{ kcal mol}^{-1}$.

5.5. Zusammenfassung

Es wurden CCSD(T)-Rechnungen kombiniert mit der Basissatzzusammenstellung BS2 durchgeführt, um den Mechanismus der Reaktion $Y^+ + 2 \text{ C}_3\text{H}_8 \rightarrow Y^+ + \text{C}_6\text{H}_6 + 3 \text{ H}_2$ in allen Einzelheiten aufzuklären. Dabei wurden drei Reaktionssequenzen festgelegt.

Die erste Reaktionssequenz beinhaltet zwei verschiedene Produkte, $Y(\text{C}_3\text{H}_4)^+ + \text{H}_2$ und $Y(\text{CH}_2)^+ + \text{C}_2\text{H}_4$. Es existieren mindestens zwei Spezies von $Y(\text{C}_3\text{H}_4)^+$, die unterschiedliche Geometrien aufweisen. Alle drei berechneten Pfade liegen energetisch günstig, so daß nicht vorausgesagt werden kann, welches Produkt bevorzugt wird. Dies wird durch die experimentellen Werte der Gasphasenreaktion bestätigt.

Für alle drei Reaktionspfade kommt es in den ersten beiden Minima zur Ausbildung von Begegnungskomplexen. Hierbei wird im ersten Intermediat ein elektrostatisch gebundener σ -Komplex gebildet, während im zweiten Minimum das Yttriumkation die π -Bindung attackiert. Beide Minima sind durch eine Übergangsstruktur verbunden, jedoch auch jeweils direkt von den separierten Edukten aus zu erreichen. Anschließend wandert ein Wasserstoffatom von der Methylgruppe des Propens entweder zum Yttriumkation oder zum mittelständigen Kohlenstoffatom. In diesem Schritt kommt es zur Aufspaltung des Reaktionsweges in Pfad I und III. Auf dem Pfad I wechselt anschließend ein zweites Wasserstoffatom vom mittleren oder vom endständigen Kohlenstoffatom zum Yttrium. Der Weg ist jetzt also noch einmal in den Pfad I und II aufgespalten, wobei der prinzipielle Mechanismus aber für diese beiden Reaktionspfade gleich bleibt. So nähern sich die beiden Wasserstoffe am Yttrium, bilden molekularen Wasserstoff und dissoziieren. Zurück bleiben zwei $Y(\text{C}_3\text{H}_4)^+$ -Verbindungen, wobei eines ein am Yttriumkation gebundenes Allyl und das andere ein Metallacyclobuten darstellt. Die Bildung des Metallcarbens verläuft vollkommen unterschiedlich. So geht das Minimum **4_{III}** (das auch als Metallacyclobutan bezeichnet werden kann) eine Metathesereaktion ein, in der letztendlich die Produkte $Y(\text{CH}_2)^+ + \text{C}_2\text{H}_4$ gebildet werden.

In der zweiten Reaktionssequenz reagieren die $Y(\text{C}_3\text{H}_4)^+$ -Verbindungen mit einem weiteren Propenmolekül. Auf beiden Pfaden I und II werden am Anfang elektrostatisch gebundene Begegnungskomplexe gebildet. Die beiden C_3 -Einheiten verknüpfen sich anschließend zu

einer C₆-Kette, wobei auf dem Reaktionspfad I ein Wasserstoffatom von der Methylgruppe des Propens zum mittleren allylischen Kohlenstoff wandert. Ausgehend von den entstandenen Minima bewegt sich jeweils ein Wasserstoffatom von den endständigen Kohlenstoffatomen zum Yttrium (auf dem Pfad II von der Methylgruppe). In den folgenden Schritten sucht sich ein Wasserstoffatom eine Position, von der es zum Yttrium gelangen kann, was erst ab dem Intermediat **12** der Fall ist. Nachdem dieses zweite Wasserstoffatom zum Yttrium gekommen ist, bildet sich eine HH-Bindung heraus und molekularer Wasserstoff dissoziiert vom Y(C₆H₈)⁺. Dabei hat sich auf dem Pfad I schon ein Kohlenstoffring gebildet, während die Kette auf dem Pfad noch offen ist.

Die dritte Reaktionssequenz stellt den Abschluß dieser Reaktion dar. In ihr wandern die Wasserstoffatome wiederum zu Positionen, von denen es ihnen möglich ist, zum Yttrium zu wechseln. Der erste Übergang erfolgt vom Minimum **17**, in dem sich auch die beiden Reaktionspfade vereinigen. Nachdem auch das zweite Wasserstoffatom zum Yttrium gelangt ist, dissoziiert das Molekül in unterschiedlicher Abfolge in seine einzelnen Bestandteile, die die Produkte der gesamten Reaktion, Y⁺ + C₆H₆ + 3 H₂, darstellen. Diese Reaktion endet mit einer Exothermizität von 53.7 kcal mol⁻¹. Die Minima und Übergangsstrukturen der gesamten Reaktion liegen erheblich unterhalb des Eintrittskanals. Es treten daher keine kinetischen Hemmungen im Reaktionsverlauf, so daß die Reaktion zügig unter thermischen Bedingungen ablaufen kann, was auch durch die Experimente bestätigt wurde. Ferner stehen die in der theoretischen Untersuchung gefundene Leichtigkeit von Wasserstoffwanderungen mit den experimentell beobachteten H/D-Austauschprozessen in der ersten und der zweiten Propenaktivierung im Einklang.

5.6. Literatur und Anmerkungen

- ¹ G. Olah *Angew. Chem.* **107**, 1519 (1995).
- ² J. Allison, R. B. Freas, D. P. Ridge *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 1332 (1979).
- ³ Übersichtsartikel:
 - (a) P. B. Armentrout *Annu. Rev. Phys. Chem.* **41**, 313 (1990).
 - (b) K. Eller, H. Schwarz *Chem. Rev.* **91**, 1121 (1991).
 - (c) K. Eller *Coord. Chem. Rev.* **123**, 93 (1993).
 - (d) B. S. Freiser *Acc. Chem. Res.* **27**, 353 (1994).
- ⁴ C. Heinemann, D. Schröder, H. Schwarz *Chem. Ber.* **127**, 1807 (1994).
- ⁵ L. M. Lech, B. S. Freiser *Organometallics* **7**, 1948 (1988).
- ⁶ (a) J. P. Collman, L. S. Hegedus, J. R. Norton, R. G. Fike *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, University Science Books, Mill Valley (1987).
(b) N. Steinrück, H. Schwarz *Organometallics* **8**, 759 (1989).
- ⁷ (a) K. K. Irikura, J. L. Beauchamp *J. Am. Chem. Soc.* **111**, 75 (1989).
(b) H. Schwarz *Angew. Chem.* **101**, 837 (1991); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **30**, 820 (1991).
(c) K. K. Irikura, J. L. Beauchamp *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 2769 (1991).
(f) K. K. Irikura, J. L. Beauchamp *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 8344 (1991).
(d) J. M. Fox *Catal. Rev. – Sci. Eng.* **35**, 169 (1993).
(e) K. K. Irikura, J. L. Beauchamp *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 8733 (1994).
(f) R. Wesendrup, D. Schröder, H. Schwarz *Angew. Chem.* **106**, 1232 (1994); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **33**, 1174 (1994).
(g) R. Wesendrup, H. Schwarz *Angew. Chem.* **107**, 2176 (1995).
(h) N. Sändig, W. Koch *Organometallics* **16**, 5244 (1997).
(i) N. Sändig, W. Koch *Organometallics* **17**, 2344 (1998).
- ⁸ H. H. Cornehl, C. Heinemann, H. Schwarz *Organometallics* **14**, 992 (1995).
- ⁹ Y. Huang, M. B. Wise, D. B. Jacobson, B. S. Freiser *Organometallics* **6**, 346 (1987).
- ¹⁰ Becke3LYP: ursprünglich von A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98**, 5648 (1993).
Änderung der Parametrisierung durch P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, M. J. Frisch *J. Phys. Chem.* **98**, 11623 (1994).
- ¹¹ Gaussian 98, Revision A.6,

- M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J.A. Montgomery, Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, 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, Inc., Pittsburgh PA (1998).
- ¹² (a) P. J. Hay, W. R. Wadt *J. Chem. Phys.* **82**, 270 (1985).
(b) W. R. Wadt, P. J. Hay *J. Chem. Phys.* **82**, 284 (1985).
(c) P. J. Hay, W. R. Wadt *J. Chem. Phys.* **82**, 299 (1985).
- ¹³ T. H. Dunning, Jr., P. J. Hay in *Modern Theoretical Chemistry*, Ed. H. F. Schaefer, III, Plenum: New York, 1-28 (1976).
- ¹⁴ D. Andrae, U. Haeussermann, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss *Theor. Chim. Acta* **77**, 123 (1990).
- ¹⁵ M. J. Frisch, J. A. Pople, J. S. Binkley *J. Chem. Phys.* **80**, 3265 (1984).
- ¹⁶ (a) C. E. Moore *Atomic Energy Levels*, National Standard Reference Data Series, National Bureau of Standards, Washington D. C. (1971).
(b) C. W. Bauschlicher, Jr., S. R. Langhoff, H. Partridge, L. A. Barnes *J. Chem. Phys.* **91**, 2399 (1989).
(f) D. Andrae, U. Häußermann, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuß *Theor. Chim. Acta* **77**, 123 (1990).
(d) D. G. Dai, W. Cheng, K. Balasubramanian *J. Chem. Phys.* **95**, 9094 (1991).
(c) M. Dolg, H. Stoll, H. Preuß, R. M. Pitzer *J. Chem. Phys.* **97**, 5852 (1993).
(e) M. C. Holthausen, C. Heinemann, H. H. Cornehl, W. Koch, H. Schwarz *J. Chem. Phys.* **102**, 4931 (1995).
- ¹⁷ (a) A. E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold *Chem. Rev.* **88**, 899 (1988).
(b) E. D. Glendening, A. E. Reed, J. E. Carpenter, F. Weinhold, NBO Version 3.1 wie implementiert in Gaussian 94.
- ¹⁸ HOMO (engl.): **highest occupied molecular orbital** (höchstes besetztes Molekülorbital)

LUMO (engl.): *lowest unoccupied molecular orbital* (niedrigstes unbesetztes Molekülorbital)

¹⁹ R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules*, Clarendon Press, Oxford, England (1994).

²⁰ Normale IRC-Rechnungen laufen über 40-60 Iterationen.

²¹ Das Auslassen der Nummer **6** bei der Aufzählung der Minima auf diesem Reaktionspfad ergibt sich aus den parallel ablaufenden Wegen I und II, die eine Zwischenstufe mehr enthalten. Um das Gesamtbild aller Reaktionswege nicht zu verwirren, wurden alle Produkte der ersten Reaktionssequenz mit **7** bezeichnet.

²² Die in den eckigen Klammern angegeben Wasserstoffe werden nur zur vollständigen Stöchiometrie angeführt.

²³ Wie in der ersten Reaktionssequenz, so existieren auch hier unterschiedlich viele Minima und Übergangsstrukturen während des Ablaufes der zweiten Reaktionssequenz. Um eine einheitlich Numerierung zu bewahren, wurden die Produkte mit **15** bezeichnet. Damit entfällt für den Pfad I die Nummer **14**.

²⁴ A. Streitwieser, Jr., C. H. Heathcock *Organische Chemie*, Verlag Chemie: Berlin (1990).

6. Zusammenfassung und Ausblick

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, an Hand von drei verschiedenen Beispielen die Wirkungsweise von homogenen Katalysen vorzustellen.

Die stationären Punkte der jeweiligen Reaktionsmechanismen sind mit Hilfe der populären Dichtefunktionalmethode Becke3LYP und teilweise mit der *Coupled-Cluster*-Technik unter Verwendung von großen, flexiblen Basissätzen identifiziert worden. Im Abschnitt 2 sind die theoretischen Grundlagen für diese Verfahren detailliert erläutert worden. Insbesondere für geschlossenschalige und offenschalige, koordinativ ungesättigte Übergangsmetallverbindungen, wie sie in dieser Arbeit vorliegen, haben sich diese beiden Methoden gut bewährt.¹

Ein quantenchemischer Blick auf den Mechanismus der Tantal-kation-vermittelten Kopplung von Kohlendioxid mit Methan

Das erste Beispiel befaßte sich im Abschnitt 3 mit der Reaktion von Methan und Kohlendioxid. Beide Reaktionspartner sind unter Standardbedingungen inert. So war es notwendig, einen Katalysator zu finden, der die Energiebarrieren so weit herab setzt, daß die CH-Bindungen des Methans und die CO-Bindungen des Kohlendioxids aktiviert werden können. Kationisches Tantal ist das einzige Element, daß diese Aktivierungen katalysieren kann. In der vorliegenden Arbeit wurde der detaillierte Mechanismus quantenchemisch aufgeklärt. Es wurden drei Reaktionssequenzen bestimmt:

Diese erste Reaktionssequenz wurde ausführlich in meiner Diplomarbeit² erörtert und wurde nur zum Verständnis der Gesamtreaktion aufgeführt.

Im zweiten Reaktionsabschnitt wurde die Aktivierung einer CO-Bindung mit Hilfe des kationischen Tantalcarbids untersucht. Die Experimentatoren hatten fünf verschiedene Geometrien für das Produkt OTaCH_2^+ vorgeschlagen. Um einen Anhaltspunkt zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus zu erhalten, wurden diese fünf $[\text{Ta,C,O,H}_2]^+$ -Strukturen optimiert. Dabei stellte sich heraus, daß die Spezies (O-Ta-CH_2^+) energetisch am stabilsten ist. Dies stimmt mit den Vermutungen der Experimentatoren sehr gut überein. Daraufhin wurde ein Reaktionsweg gesucht und gefunden, der zu diesem Zwischenprodukt führt. Alle

identifizierten Minima und Übergangsstrukturen befinden sich im exothermen Bereich bezüglich des Eintrittskanals der gesamten Reaktion, und es treten keine hohen Aktivierungsbarrieren auf. Um auf dem niedrigsten Energiepfad verweilen zu können, muß sich jedoch die Spinmultiplizität vom Triplett zum Singulett ändern. Es wird dabei vorausgesetzt, daß die Spin-Bahn-Kopplungen groß genug sind, damit dieser Multiplizitätswechsel stattfinden kann.

In der abschließenden Reaktionssequenz findet die Verknüpfung von zwei Kohlenstoffatomen statt, wobei diese CC-Bindungsbildung einer Metathesereaktion entspricht. Die Reaktion ist mit $60.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ exotherm, was in guter Übereinstimmung mit dem experimentellen Resultat von 57 kcal mol^{-1} steht.

An den Produkten ist jedoch zu sehen, daß im Laufe der Reaktion die Tantal-kationen zu kationischem Tantaldioxid oxidiert wurden. Somit liegt der Katalysator am Ende der Reaktion nicht in seiner ursprünglichen Form vor. Dies bedeutet, daß es sich hier nicht um eine homogene Katalyse handelt. Die Tantal-kationen sind aber als Reaktionsteilnehmer unentbehrlich. Nur durch die Bildung der Organometallverbindungen ist es möglich, die energetischen Barrieren so weit herabzusetzen, daß die Reaktion unter Standardbedingungen ablaufen kann. Es wäre nun interessant, nach Möglichkeiten zu suchen, wie das kationische Tantaldioxid ohne zu hohen Energieaufwand zu Tantal-kationen reduziert werden kann. Durch einen solchen letzten Reduktionsschritt würde kationisches Tantal ein hervorragender Katalysator werden. Andererseits könnte versucht werden, Tantal nicht als ‘nackte’ Kationen, sondern in koordinierter Form einzusetzen. Versuche dieser Art wurden bisher leider ohne Erfolg durchgeführt.

Quantenchemische Untersuchungen der ersten Schritte der Polymerisation von Ethen und Propen mit Hilfe eines Yttriumkatalysators

Das zweite Beispiel einer homogenen Katalyse, die Polymerisation von Ethen und Propen, vermittelt durch den Organometallkomplex Cp_2YH , wurde im Abschnitt 4 diskutiert. Es wurde experimentell festgestellt, daß sich Dicyclopentadienylttriumhydrid hervorragend als Katalysator zur Bildung von Polyethylen eignet, jedoch Propen im höchsten Fall dimerisiert. Da die Experimente keine Lösung für diese Problematik gaben, wurden quantenchemische Rechnungen durchgeführt. Es sollte der genaue Mechanismus beider Reaktionen untersucht

werden, um eine Antwort auf die Frage ‘Warum polymerisiert Cp_2YH Ethen, aber nicht Propen?’ zu bekommen. Dazu wurden die stationären Punkte der ersten zwei Reaktionsschritte optimiert:

Die erste Reaktionssequenz, die Bildung eines Monomer-Katalysator-Komplexes, läuft für beide Olefine nach dem gleichen Metathesereaktionsmechanismus ab. Betrachtet man jedoch die einzelnen Minima und Übergangszustände genauer, so erkennt man, daß sich einerseits die Geometrien der stationären Punkte und andererseits ihre energetische Lage unterscheiden. So wurden für das Ethen zwei verschiedene Reaktionspfade identifiziert, die zu dem jeweiligen Monomer-Katalysator-Komplex, $\text{Cp}_2\text{YC}_2\text{H}_5$, führen. Beide Monomer-Katalysator-Komplexe liegen zwar unterhalb des Eintrittskanals, die Übergangsstrukturen stellen jedoch energetische Hürden für die Reaktion dar. Die Aktivierungsbarriere des Pfades I liegt $6.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ im endothermen Bereich, während sich die auf Pfad II lokalisierte Barriere $27.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ oberhalb des Eintrittskanals befindet. Dabei liegt die erste Barriere noch in energetischen Gebieten, die unter Standardbedingungen keine maßgebende Rolle spielen. Die Höhe von $27.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ wird aber sehr wahrscheinlich dafür ausschlaggebend sein, daß die Polymerisation nicht auf dem Pfad II ablaufen wird.

Für die Insertion von Propen in die Metallhydridbindung existieren drei verschiedene Reaktionsmöglichkeiten. Beachtenswert ist dabei wiederum die Energetik dieser drei Pfade, die sich insbesondere in der Höhe der Barrieren widerspiegelt. Alle drei Übergangszustände befinden sich oberhalb des Eintrittskanals, $\text{Cp}_2\text{YH} + \text{C}_3\text{H}_6$. (Pfad I: $10.7 \text{ kcal mol}^{-1}$, Pfad II: $18.4 \text{ kcal mol}^{-1}$, Pfad III: $3.8 \text{ kcal mol}^{-1}$). Die Pfade I und II scheiden als favorisierbare Reaktionswege auf Grund dieser energetischen Hürden aus. Die Aktivierungsbarriere auf dem Pfad III kann jedoch noch unter Standardbedingungen überwunden werden, so daß sich dieser Pfad als wahrscheinlichste Sequenz auszeichnet. Durch die ‘Y’-Struktur der Propylgruppe waren allerdings bis zu diesem Punkt noch sterische Hinderungen für die Annäherung des nächsten Propens vorausgesagt worden.

Auch der zweite Reaktionsschritt läuft für die Bildung der Dimere, $\text{Cp}_2\text{YC}_4\text{H}_9$ bzw. $\text{Cp}_2\text{YC}_6\text{H}_{13}$; **3**, nach dem gleichen Metathesereaktionsschema ab. In diesem Schritt wurde die Antwort auf die Frage, warum der Katalysator nur Ethen, aber nicht Propen polymerisiert, gegeben.

Für das zweite Ethenmolekül wurden die stationären Punkte der zweiten Reaktionssequenz nur für den Pfad I berechnet, da Pfad II auf Grund der zu hohen Aktivierungsbarriere

unwichtig geworden war. Die Minima und Übergangszustände liegen weit unterhalb des Eintrittskanals, $\text{Cp}_2\text{Y-C}_2\text{H}_5 + \text{C}_2\text{H}_4$, was den experimentellen Beobachtungen entspricht. Die Polymerisation des Ethens läuft schnell und somit ohne kinetische und thermodynamische Barrieren ab.

Für die Polymerisation des Propens wurden die Reaktionspfade I und II im ersten Reaktionsschritt als irrelevant erkannt. Aus strukturellem Interesse wurden die Berechnungen für den Pfad I trotzdem fortgeführt. Auf Grund der Höhe der Aktivierungsbarrieren ist zu sehen, daß die Reaktion auf dem Pfad I, jedoch nicht auf dem Pfad III ablaufen könnte. Da der Reaktionspfad I aber schon in der ersten Sequenz energetisch gehemmt ist und sich die Aktivierungsbarriere auf Pfad III in diesem zweiten Schritt zu weit oberhalb des Eintrittskanals befindet, wird Propen nach den hier skizzierten Reaktionsmechanismen nicht polymerisieren können. Die Vermutungen, daß es zu sterischen Hinderungen bei der Begegnung eines weiteren Propens mit dem Monomer-Katalysator-Komplex kommt, haben sich als nebensächlich erwiesen, da die Propylkette flexibel genug war, diesem zweiten Olefin auszuweichen.

Die Frage nach dem *Warum* hat sich somit geklärt. Es existieren keine kinetischen oder thermodynamischen Hindernisse für die Polymerisation von Ethen zu Polyethylen, während die Aktivierungsbarrieren für die Bildung des Propendimers zu hoch liegen.

Ausgehend von den Berechnungen der ersten beiden Schritte der Polymerisation von Ethen und Propen kann die Vorhersage getroffen werden, daß auch die weiteren Schritte nach dem Metathesemechanismus exotherm ablaufen werden. Die Polymerisation von Ethen wird weiterhin ohne nennenswerte Aktivierungsbarrieren ablaufen, was mit dem Experiment übereinstimmt. Dagegen werden die Übergangsstrukturen der Polypropylenherstellung weiterhin signifikant oberhalb des Eintrittskanals liegen, so daß die Polymerisation unter Standardbedingungen nicht ablaufen wird.

Eine *ab-initio*-Studie der Reaktion von Propen zu Benzol katalysiert durch 'nackte' Yttriumkationen

Im vorherigen Abschnitt 4 zeigte sich, daß eine metallorganische Verbindung, deren aktives Zentrum durch ein Yttriumatom dargestellt wurde, die Polymerisation von Propen nicht positiv katalysieren konnte. Was geschieht nun in der Gasphase, wenn Yttriumkationen auf Propenmoleküle stoßen? CCSD(T)-Rechnungen kombiniert mit einer großen, flexiblen

Basissatzzusammenstellung wurden durchgeführt, um den Mechanismus der Reaktion $Y^+ + 2 C_3H_8 \rightarrow Y^+ + C_6H_6 + 3 H_2$ in allen Einzelheiten aufzuklären. Dabei wurden drei Reaktionssequenzen festgelegt, die im Abschnitt 5 ausführlich erörtert sind.

In der ersten Reaktionssequenz wurden die Reaktionspfade zu den beiden Produkten, $YC_3H_4^+$ und YCH_2^+ , analysiert. Es existieren mindestens drei Wege, wie das Yttriumkation mit einem ersten Propenmolekül reagieren kann. Dabei entstehen zwei verschiedene $YC_3H_4^+$ -Spezies und kationisches Yttriumcarben. In dieser ersten Reaktionssequenz liegen sämtliche Minima und Übergangsstrukturen unterhalb des Eintrittskanals. Die Reaktionspfade sind mit 36.8, 71.4 und 39.1 kcal mol⁻¹ exotherm. Dadurch kann keine Differenzierung vorgenommen werden, welcher Reaktionspfad der bevorzugte ist. Dies wurde durch das Experiment bestätigt.

Die zweite Reaktionssequenz geht nur von den Pfaden I und II aus. Es wird auf beiden Pfaden molekularer Wasserstoff gebildet, der von den jeweiligen Produkten, $YC_6H_8^+$, dissoziiert. Auch in dieser Reaktionssequenz treten weder thermodynamische noch kinetische Reaktionsbarrieren auf. Die beiden Pfade I und II sind mit 50.6 und 66.0 kcal mol⁻¹ exotherm.

Die dritte Reaktionssequenz stellt den Abschluß dieser Reaktion dar. Es ergeben sich letztendlich die Produkte Y^+ , Benzol und molekularer Wasserstoff. Kennzeichnend für diesen letzten Abschnitt der Reaktion ist die Vereinigung der Reaktionspfade I und II. Wie in den ersten beiden Reaktionssequenzen so befinden sich auch hier alle Minima und Übergangsstrukturen unterhalb des Eintrittskanals für die gesamte Reaktion.

Abschließend kann von dieser Reaktion, $2 C_3H_6 \rightarrow C_6H_6 + 3 H_2$ geschrieben werden, daß während des gesamten Ablaufes keine kinetischen oder thermodynamischen Barrieren überwunden werden müssen. Die Gesamtreaktion ist mit 53.7 kcal mol⁻¹ exotherm. Die Yttriumkationen stellen somit einen hervorragenden Katalysator dar. Sie liegen nach Beendigung der Reaktion in ihrer ursprünglichen Form vor. Durch die Bildung der Organometallkomplexe wurden die Aktivierungsbarrieren so weit herabgesetzt, daß die Reaktion zügig unter Standardbedingungen ablaufen kann, was vom Experiment bestätigt wurde.

In der vorliegenden Arbeit wurden mechanistische Szenarien an kleinen (Abschnitt 3) bis zu,

quantenchemisch gesehen, sehr großen metallorganischen (Abschnitt 4) Systemen durchgeführt. Die Ergebnisse wurden, so weit es möglich war, mit experimentellen Daten verglichen und mit unterschiedlichen Methoden bzw. Basissätzen überprüft. In den Untersuchungen wurden insbesondere die erheblichen Fähigkeiten der HF/DFT-Methode Becke3LYP ausgenutzt, um die zum Teil sehr aufwendigen und komplexen Mechanismen (Abschnitt 5) aufklären zu können. Eine reizvolle Aufgabe wäre es, mit Hilfe der DFT mehr Licht in bis heute unverstandene Reaktionen zu bringen, um dadurch neue Impulse für die experimentelle Chemie geben zu können.

6.1. Literatur

- ¹
- a) W. Koch *Moderne theoretische Methoden und ihre Anwendung*, Skript zur Vorlesung an der TU Berlin (1994).
 - (b) M. C. Holthausen *Theoretische Untersuchungen zu Mechanismen der Aktivierung von CH- und CC-Bindungen durch Übergangsmetallkationen*, Dissertation, TU Berlin (1996).
- ²
- (a) N. Sändig *Quantenchemische Untersuchungen zur Tantal-vermittelten Aktivierung von organischen Substraten*, Diplomarbeit (1996).
 - (b) N. Sändig, W. Koch *Organometallics* **16**, 5244 (1997).

Publikationsliste

1. **On the Mechanism of the Ta⁺ Mediated Activation of the C-H Bond in Methane**
Nadja Sändig und Wolfram Koch
Organometallics **16**, 5244 (1997).
2. **A Quantum Chemical View on the Mechanism of the Ta⁺ Mediated Coupling of Carbon Dioxid with Methane**
Nadja Sändig und Wolfram Koch
Organometallics **17**, 2344 (1998).
3. **The Heat of Formation of the CF₂⁺⁺ Dication**
Jan Hrušák und Zdeněk Herman, Nadja Sändig und Wolfram Koch
Chem. Phys. Lett. (1998).
4. **Structure and Stability of the CF₃²⁺ Dication**
Jan Hrušák, Nadja Sändig, Wolfram Koch
Int. J. Mass Spectrom. **185**, 701 (1999); (Spezial Issue in honor of Mike Bowers).
5. **Quantum Chemical Investigation of the Initial Steps of the Yttrium-Mediated Polymerization of Ethene and Propene**
Nadja Sändig, Thomas K. Dargel, Wolfram Koch
Z. anorg. allgem. Chem. **626**, 392 (2000).
6. **The Importance of Dihydrogen Complexes H_nGe(H₂)⁺ (n=0,1) to the chemistry of Cationic Germanium Hydrides: Advanced theoretical and Mass Spectrometric Analysis**
Phillip Jackson, Nadja Sändig, Martin Dieffenbach, Detlef Schröder, Helmut Schwarz, Ragampetra Srinivas
Chem. Eur. J., zur Publikation eingereicht

7. **Mass Spectrometric Study of $[\text{Ge},\text{O},\text{H}]^+$ to Probe the Possible Existence of $\text{HGeO}^{+/0}$ Isomers: Detection of Neutral GeOH and Three Other Stable Charge States**
Phillip Jackson, Ragampetra Srinivas, Stephen J. Blanksby, Nadja Sändig, Ilona Kretzschmar, Detlef Schröder, Helmut Schwarz
Manuskript in Vorbereitung
8. ***Ab initio* Investigations on the Reaction Mechanism and Specific Feature of Dications**
Nadja Sändig, Jan Hrušák und Wolfram Koch
Manuskript in Vorbereitung
9. **The KrO^+ and KrOH^+ Ions: A Study of the Low-lying States**
Nadja Sändig und Wolfram Koch
Manuskript in Vorbereitung
10. **Why does the Cp_2YH Catalyse the Polymerization of Ethene but not of Propene?**
Nadja Sändig und Wolfram Koch
Manuskript in Vorbereitung
11. **How could two propene molecules react to benzene?**
Nadja Sändig und Wolfram Koch
Manuskript in Vorbereitung

Lebenslauf

23. 06. 1971 Geburt in Rostock
- 1978-1986 Besuch der Grundschule in Rostock
- 1986-1990 Besuch der erweiterten Oberschule mit altsprachlicher Ausbildung in Rostock
- 1990 Allgemeine Hochschulreife
- 1990-1993 Studium der Chemie an der Martin-Luther-Universität zu Halle-Wittenberg
- 1992 Vordiplom in Chemie
- 1993-1996 Studium der Chemie an der Technischen Universität Berlin
- 1996 Hauptdiplom in Chemie, Diplomarbeit im Arbeitskreis Prof. Dr. Koch, TU-Berlin
- März 1997 Beginn der Dissertation im Arbeitskreis Prof. Dr. Koch, TU-Berlin
- 1997 dreimonatiger Forschungsaufenthalt in Hobart, Australien, Stipendium des DAAD