

Anorganisch-chemisches Institut  
der  
Technischen Universität München

**Die Charakterisierung schwacher Wechselwirkungen über die  
Topologie der Elektronendichte und die Strukturchemie der  
Bis(dimethylsilyl)amide und ansa-Metallocene der Seltenen Erden**

Michael O. Spiegler

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Chemie der Technischen Universität  
München zur Erlangung des akademischen Grades eines

**Doktors der Naturwissenschaften**

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr. W. Nietsch

Prüfer der Dissertation: 1. Univ.-Prof. Dr. Dr. h.c. mult. W. A. Herrmann

2. Univ.-Prof. Dr. F. Frey,  
Ludwig-Maximilians-Universität München

Die Dissertation wurde am 17.05.2000 bei der Technischen Universität München  
eingereicht und durch die Fakultät für Chemie am 05.07.2000 angenommen.

*Für Ute*

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von April 1996 bis Juni 2000 am Anorganisch-chemischen Institut der Technischen Universität München.

Mein besonderer Dank gilt meinem sehr verehrten Lehrer

**Herrn Professor Dr. Drs. h. c. Wolfgang A. Herrmann**

für die Aufnahme in den Arbeitskreis, seine uneingeschränkte Unterstützung in jeglicher Hinsicht, sein Interesse und den großen wissenschaftlichen Freiraum, den er mir beim Erstellen dieser Arbeit gewährt hat.

Mein Dank gilt ferner:

Herrn Dr. Wolfgang Scherer für seine ausgezeichnete fachliche Betreuung und die Möglichkeit zur Mitarbeit an aktuellen strukturechemischen Problemstellungen. Im besonderen aber auch für seine Freundschaft und seine Loyalität,

Herrn Dr. Eberhardt Herdtweck für die wissenschaftlichen und privaten Diskussionen, seine Hilfsbereitschaft, sowie seine wertvollen Ratschläge und Anregungen,

meinen Kollegen Herrn Dr. Georg Artus, Herrn Dipl.-Chem. Thomas Priermeier, Herrn Dipl.-Chem. Peter Sirsch, Herrn Dr. Maxim Tafipolski, Herrn Dipl.-Chem. Björn Pedersen und Frau Dipl.-Chem. Manja Grosche, die durch fachnahe Diskussionen und fachfremde Zerstreungen die letzten vier Jahre mitgeprägt haben,

Herrn Dr. Rainer Anwander, Herrn Prof. Dr. Werner Thiel und Prof. Dr. Matthias Wagner für zahlreiche wissenschaftliche Diskussionen,

Dr. G. S. McGrady für die Bereitstellung des  $S_4N_4$  und  $EtTiCl_3(dmpe)$ ,

Prof. Dr. A. Haaland für anregende Diskussionen,

Frau Dr. Gisela Gerstberger, Herrn Dr. Jörg Eppinger, Frau Dipl.-Chem. Iris Nagl, Herrn Dipl.-Chem. Hans Görlitzer, Herrn Dr. Gerhard Lobmaier, Herrn Dr. Joachim Haider, Herrn Dipl.-Chem. Jörg Fridgen, Herrn Dipl.-Chem. Wolfgang Hieringer, Herrn Dr. Christian Köcher, Herrn Dr. Peter Reisinger, Herrn Dr. Lukas Gooßen, Herrn Dr. Oliver Runte, Frau Dipl.-Chem. Martina Prinz, Herrn Dr. Florian Rampf, Herrn Dr. Thomas Westkamp und Herrn Dr. Wolfgang Schattenmann für gute Zusammenarbeit, Kristalle aller Art und für immer wieder weiterführende und wichtige Diskussionen,

Herrn Dr. Dimitrios Mihalios für seine unkomplizierte Hilfe,

den Damen aus dem Sekretariat für ihre vielfältige Unterstützung,

Herrn Jürgen Riede, Tobias Kubo, M. Barth und seinen Mitarbeitern für zahlreiche Hilfestellungen,

Dipl.-Chem. Angelika Hroch und Dipl.-Chem. Michael Klimpel für ihren Beitrag als Praktikanten und ihre Freundschaft,

allen Mitgliedern des Arbeitskreises und des Anorganisch-chemischen Institutes für freundschaftliche und kollegiale Zusammenarbeit,

Petra, Rudi, Michael, Rainer Gratias, meinen Schwiegereltern und Udo für die notwendigen Ablenkungen von dieser Arbeit,

meinen Eltern, für ihr Vertrauen und ihre Unterstützung während meines gesamten Studiums

und ganz besonders meiner Frau Ute für ihre Geduld und den Rückhalt in den schwierigen Phasen dieser Arbeit.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b> .....	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Die experimentelle Bestimmung der Elektronendichte</b> .....	<b>4</b>
2.1	Der Strukturfaktor im „Independent Atom“ Modell (IAM) .....	7
2.2	Die Berücksichtigung von Bindungseffekten im Beugungsformalismus: Der kappa-Formalismus .....	10
2.3	Die Modellierung asphärischer Streufaktoren .....	12
2.3.1	Der winkelabhängige Teil der Multipolfunktionen.....	12
2.3.2	Der radiale Teil der Multipolfunktionen.....	15
2.4	Parameter einer Ladungsdichteverfeinerung.....	21
2.5	Die Analyse von Ladungsdichten .....	23
2.5.1	Kann man chemische Bindungen sehen?.....	23
2.5.2	Chemische Bindung und Deformationsdichten .....	23
2.5.3	„Atoms in Molecules“- Eine Quantentheorie .....	28
2.5.3.1	Die Topologie der Elektronendichte .....	29
2.5.3.2	Der Laplacian der Elektronendichte.....	36
<b>3</b>	<b>Die Ladungsdichte des Tetraschwefeltetranitrids: S<sub>4</sub>N<sub>4</sub></b> .....	<b>41</b>
3.1	Die Festkörper- und Gasphasenstruktur von Tetraschwefeltetranitrid .....	46
3.2	Experimentelle und theoretische Deformationsdichten des Tetraschwefeltetranitrid .....	49
3.3	MO-Betrachtung der Bindungsverhältnisse im Tetraschwefeltetranitrid .....	52
3.4	Topologische Analyse der Elektronendichte.....	55

3.5	Vergleich der atomaren Ladungen .....	60
3.6	Charakterisierung der intermolekularen Kontakte .....	61
<b>4</b>	<b>Die Ladungsdichte des EtTiCl<sub>3</sub>(dmpe).....</b>	<b>69</b>
4.1	Agostische Wechselwirkung in metallorganischen Alkylkomplexen.....	69
4.2	Frühe Beobachtungen von Wechselwirkungen zwischen C-H Bindungen und Übergangsmetallzentren .....	70
4.3	Nachweismethoden für C-H→M-Wechselwirkungen .....	77
4.3.1	Strukturbestimmung an Hand von Röntgen-, Neutronen- und Elektronenbeugungsdaten .....	77
4.3.2	Magnetische Kernresonanz- (NMR-) Spektroskopie.....	78
4.3.3	Infrarot- (IR-) Spektroskopie .....	79
4.3.4	Chemische Auswirkungen von C-H→M Wechselwirkungen.....	79
4.4	Experimentelle Schwierigkeiten beim Nachweis von agostischen Wechselwirkungen: Das Beispiel CH <sub>3</sub> TiCl <sub>3</sub> .....	83
4.5	EtTiCl <sub>3</sub> (dmpe): Ein klassisches Beispiel für β-agostische Wechselwirkungen.....	87
4.5.1	Infrarotspektroskopische Untersuchungen von EtTiCl <sub>3</sub> (dmpe).....	87
4.5.2	NMR-spektroskopische Untersuchungen von EtTiCl <sub>3</sub> (dmpe).....	88
4.6	Die Festkörperstruktur von EtTiCl <sub>3</sub> (dmpe).....	89
4.7	Deformationsdichte des EtTiCl <sub>3</sub> (dmpe).....	93
4.8	Die Topologie der Elektronendichte des EtTiCl <sub>3</sub> (dmpe).....	95
<b>5</b>	<b>Die Strukturchemie der Organolanthanoidkomplexe .....</b>	<b>105</b>
5.1	Die Eigenschaften von Seltenerdverbindungen .....	105
5.1.1	Lanthanidkationen als Koordinationszentren.....	105

5.1.2	Die Strukturchemie .....	108
5.1.2.1	Koordinationszahlen und Ligandenradien .....	109
5.1.2.2	Sterischer Faktor .....	115
5.2	Die Festkörperstruktur der THF-Addukte der Lanthanoidbis(dimethylsilyl)amide.....	118
5.2.1	Synthese der THF-Addukte.....	118
5.2.2	Struktur der Bis(dimethylsilyl)amide .....	119
5.3	Festkörperstruktur weiterer Addukte der Lanthanoidbis(dimethylsilyl)amide.....	125
5.4	Strukturelle Charakterisierung der ansa-Seltenerdmetallocenamide .....	129
5.4.1	Synthese und spektroskopische Charakterisierung der ansa- Seltenerdmetallocene .....	129
5.4.2	Strukturelle Charakterisierung der ansa-Seltenerdmetallocenamide .....	133
5.4.3	Die $\beta$ -(Si-H) $L_n$ -monoagostische Wechselwirkung.....	145
5.4.4	Die Festkörperstruktur von { <i>rac</i> -[Me <sub>2</sub> C(Ind) <sub>2</sub> ]YN(SiHMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> }-THF (Y-Ind-THF) .....	147
5.4.5	Die Festkörperstruktur von [C <sub>5</sub> H <sub>3</sub> N(CH <sub>2</sub> Ind) <sub>2</sub> ]YN(SiHMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (Y-Ind-N) .....	150
<b>6</b>	<b>Experimenteller Teil .....</b>	<b>153</b>
6.1	Tetraschwefeltetranitrid: S <sub>4</sub> N <sub>4</sub> .....	153
6.2	[1,2-Bis(dimethylphosphino)ethan] [ethyltitantrichlorid]: EtTiCl <sub>3</sub> (dmpe)....	159
6.3	Röntgenstrukturbestimmung der Lanthanoidkomplexe .....	166
6.4	Quantenchemische Berechnungen .....	169
<b>7</b>	<b>Tabellenanhang .....</b>	<b>170</b>
<b>8</b>	<b>Zusammenfassung .....</b>	<b>188</b>

<b>9</b>	<b>Ausblick.....</b>	<b>197</b>
<b>10</b>	<b>Literaturverzeichnis.....</b>	<b>198</b>
<b>11</b>	<b>Anhang .....</b>	<b>214</b>

## Abkürzungsverzeichnis

a. m. u.	atomic mass unit
bcp	bindungskritischer Punkt
bdsa	Bis(dimethylsilyl)amido
beob.	beobachtete
ber.	berechnet
bInd	2-Methyl-4,5-benzinden-1-yl
btsa	Bis(trimethylsilyl)amido
carben	1,3-Dimethylimidazolin-2-yliden
ccp	käfigkritischer Punkt
Cp''	2,3,4,5-tetramethyl-1-cyclopentadienyl
DFT	Dichtfunktionaltheorie
dhpe	1,2-Bis(dihydrophosphino)ethan
DMOP	Dipivaloylmethanato
dmpe	1,2-Bis(dimethylphosphino)ethan
DPM	2,9-Dimethyl-1,10-phenantrolin
DUM0	Dummyatom
esd.	Standardabweichung
exp	experimentell
gem.	gemessene
IAM	Independent Atom Model
Ind	2-Methylinden-1-yl
Int. Tab. Nr.	International Tables Number
Me	Methyl

## Abkürzungsverzeichnis

---

Npar	Anzahl Parameter
Nref	Anzahl gemessener Reflexe
P <sub>c</sub> , P <sub>v</sub>	Populationsparameter für core und Valenz
phenantrolin, phen	1,10-Phenantrolin
pz	Pyrazol
QTAM	Quantum Theory: Atoms in Molecules
rcp	ringkritischer Punkt
theo	theoretisch
THF, thf	Tetrahydrofuran
tpy	2,2':6',2''-Terpyridin
unabh.	unabhängige
x/a, y/b, z/c	fraktionelle Koordinaten

# 1 Einleitung

„Offensichtlich ist ein Molekül viel komplizierter als ein Atom. Es stellt sich daher die Frage: Was geschieht mit einem Atom, wenn es Teil eines Moleküls wird?“

C. A. Coulson, 1971 <sup>[1]</sup>

Einen Teil der Antwort zu dieser trügerisch einfachen Frage, kann man durch die kristallographische Auswertung und Interpretation von Röntgen- und Neutronenbeugungsexperimenten bekommen. Da die Streuung von Röntgenstrahlung eine Folge der Wechselwirkung zwischen Elektronen und Röntgenstrahlung ist, beinhaltet sie Information über die Verteilung der Elektronendichte im streuenden Stoff.

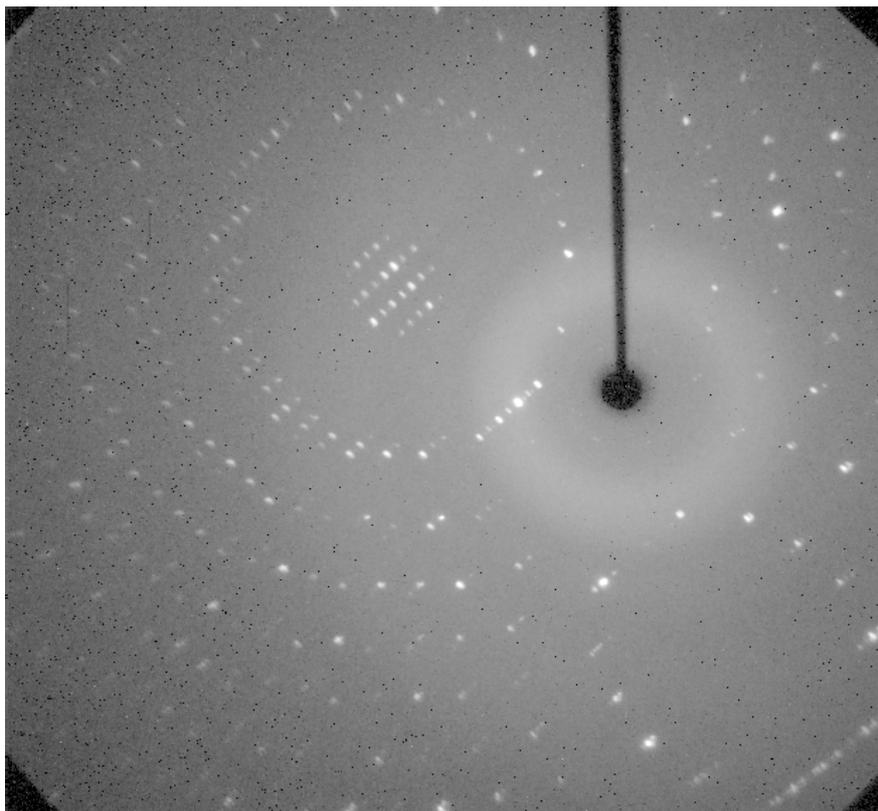
Bereits 1918 diskutierten *P. Debye* und *P. Scherrer* eine Bestimmung der Elektronenbahnen basierend auf der Röntgenbeugung.<sup>[2]</sup> Neben grundlegenden theoretischen Arbeiten in den fünfziger und sechziger Jahren,<sup>[3]</sup> waren technische Neuerungen, wie automatische Diffraktometer und schnelle Rechenanlagen nötig, um eine Verbesserung der Genauigkeit zu erreichen und Details der Elektronenverteilung experimentell zugänglich zu machen.

Das Hauptproblem der Röntgenbeugung in der experimentellen Bestimmung der Elektronendichte, liegt in dem Phänomen begründet, daß die Verteilung der Elektronen immer von einer thermischen Bewegung der Atome überlagert wird. Ein bedeutender Fortschritt wurde durch die Verfügbarkeit von Neutronenstrahlen hoher Flußdichte durch Forschungsreaktoren und Spallationsquellen ermöglicht. Dadurch ist eine unabhängige Bestimmung der atomaren Auslenkungsparameter und Lagekoordinaten möglich, da Neutronen nicht mit den Elektronen, sondern über die Kernkräfte mit den Atomkernen in Wechselwirkung treten.

Verbesserungen in der Methodik der Röntgenstrukturanalyse, wie sie in der vorliegenden Dissertation angewendet werden, zielen darauf ab, die Information über Lage und thermische Bewegung der Atome allein aus Röntgenbeugungsmessungen bei tiefer Temperatur zu erhalten. Für diese Vorgehensweise ist ein genauer Röntgendatensatz mit hoher Redundanz und Auflösung nötig, um eine ausreichende Qualität der Daten zu gewährleisten. Dies bedeutet, daß die Mehrheit der existierenden

Datensätze für den Zweck einer Ladungsdichtebestimmung unzureichend ist. Die Technik der Ladungsdichtebestimmung war bis vor einigen Jahren, wegen der seriellen Meßstrategie der automatischen Diffraktometer und der geringen Leistung der vorhandenen Röntgenquellen von Natur aus langsam.<sup>[4]</sup> Die gesamte Meßzeit zur Bestimmung der Ladungsdichteverteilung einer Verbindung lag im Bereich mehrerer Wochen oder gar Monate, und machte eine systematische Analyse der Bindungsverhältnisse zeitlich extrem aufwendig, wenn nicht gar unmöglich.

Durch die Entwicklung von Flächendetektoren wurde es möglich mehrere Reflexe parallel zu erfassen (Abbildung 1). In Verbindung mit der Entwicklung starker Röntgenquellen, kann in einem modern eingerichteten Strukturlabor die Meßzeit für einen hochaufgelösten Datensatz mit ausreichender Redundanz auf wenige Tage reduziert werden.



**Abbildung 1** Einzelaufnahme eines Kappa-CCD-Systems. Mit einem einzelnen Scan können in Abhängigkeit von den Zellparametern viele Reflexe gleichzeitig erfaßt werden.

Die Ladungsdichteanalyse mit genauen Beugungsmethoden wird zunehmend anspruchsvoller und eignet sich nun auch für komplexere Systeme und strukturchemisch interessante Kristalle. Durch Publikationen von *P. Luger* et al. in *SCIENCE*<sup>[5]</sup>, *P. Macchi* et al. im *Journal of the American Chemical Society*<sup>[6]</sup> und *W. Scherer* et al. in *Chemical Communications*<sup>[7]</sup> konnte gezeigt werden, daß die durch Flächenzähler gewonnenen Daten eine ausreichende Genauigkeit besitzen, um sogar Ladungsdichtestudien an metallorganischen Komplexen erfolgreich durchführen zu können. Gleichzeitig gelang *J. M. Zuo* et al., durch die Kombination von Elektronen- mit Röntgenbeugungsstudien, die direkte Beobachtung von d-Orbitalen im  $\text{Cu}_2\text{O}$ .<sup>[7]</sup>

Basierend auf diesen Entwicklungen beschäftigt sich die vorliegende Dissertation mit der topologischen Analyse der Ladungsdichte schwacher Wechselwirkungen.

Der Begriff schwache Wechselwirkung bezieht sich dabei im Falle des Tetraschwefeltetranitrids einerseits auf die schwache intramolekulare S-S-Bindung des Moleküls andererseits auf die extrem schwachen intermolekularen Kräfte, welche für die Ausbildung des Kristallverbands verantwortlich sind. Zur Überprüfung der experimentell gefundenen topologischen Parameter wurden DFT-Rechnungen als Vergleichsbasis angefertigt.

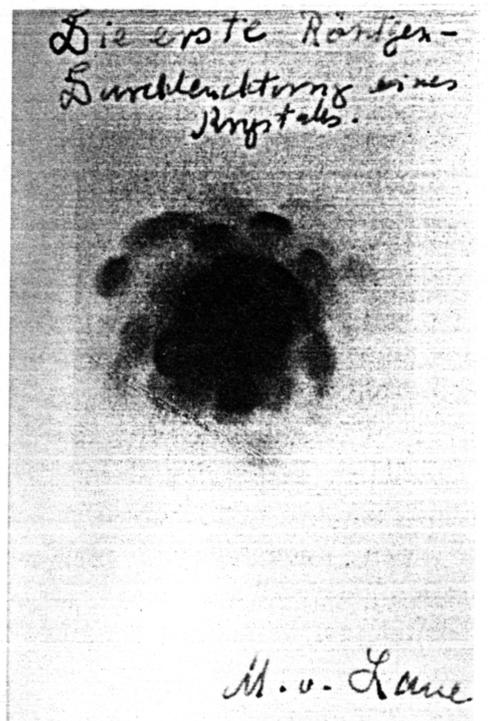
Im Falle des dmpe-Adduktes des Ethyltitantrichlorids wurde eine Charakterisierung der agostischen Wechselwirkung zwischen dem Zentralmetall Titan und dem  $\beta$ -Wasserstoffatom des Ethylfragments an Hand topologischer Werte der Ladungsdichte und dem Verlauf der Bindungspfade des molekularen Graphen vorgenommen. Auch im Fall des  $\text{EtTiCl}_3(\text{dmpe})$  wurde ein Vergleich mit topologischen Parametern theoretisch abgeleiteter Ladungsdichten durchgeführt.

Abschließend wurde durch die systematische Untersuchung von bdsa-Komplexen der Lanthanoiden, eine Grundlage, für die Charakterisierung der, vor allem in den Seltenerdmetallocenen auftretenden,  $\beta$ -SiH-agostischen Wechselwirkung gebildet.

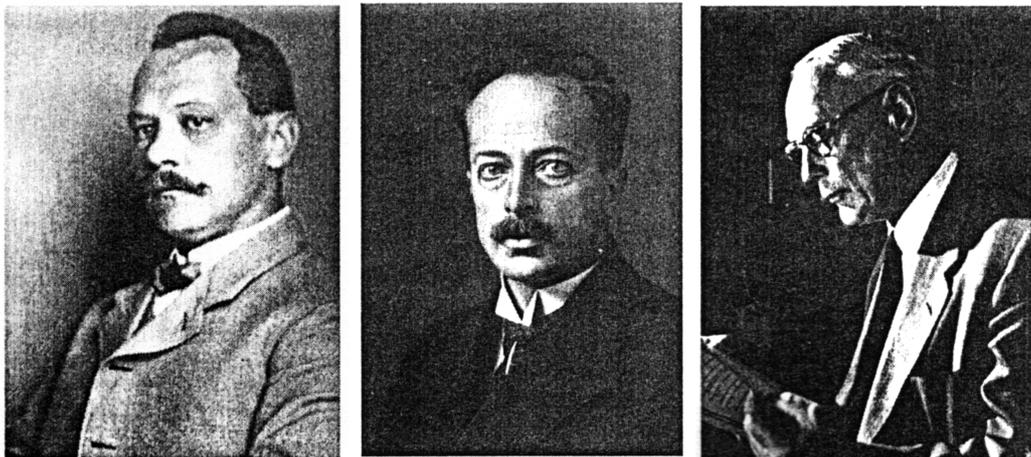
## 2 Die experimentelle Bestimmung der Elektronendichte

Kristallstrukturanalysen basieren auf den Beugungserscheinungen, die durch die Wechselwirkung von Materie mit Röntgenstrahlen, Elektronen oder Neutronen entstehen. In den folgenden Kapiteln soll auf die Beugung von Röntgenstrahlen näher eingegangen werden.

Die wichtigsten Eigenschaften der Röntgenstrahlen wurden bereits 1895 durch ihren Entdecker *W. C. Röntgen* beschrieben.<sup>[10]</sup> Mit der technischen Ausrüstung, die zur damaligen Zeit in der Optik zur Verfügung stand, war es ihm jedoch nicht möglich Erscheinungen wie die Interferenz, Reflexion oder Brechung von elektromagnetischen Wellen zu beobachten. Einige Jahre später gelang es *A. Sommerfeld* die Wellenlänge dieser neuartigen Strahlung mit  $0.4 \text{ \AA}$  zu bestimmen.<sup>[11]</sup> 1912 schlug *M. von Laue* angeregt durch einen Aufsatz von *P. P. Ewald* vor, Kristalle als natürliche Gitter für die Beugung der Röntgenstrahlen einzusetzen. Zusammen mit *W. Friedrich* und *P. Knippig*, beides Schüler von *W. C. Röntgen*, führte er am 4. Mai 1912 die erste Beugung von Röntgenstrahlen an einem Kupfersulfatkristall durch (Abbildung 2).<sup>[12]</sup> 1913 leiteten *W. L. Bragg* und *M. von Laue* die Strukturen von NaCl, KCl, KBr und KJ an Hand ihres Beugungsbildes ab.<sup>[13]</sup> So wurde in nur wenigen Jahren die elektromagnetische Natur der Röntgenstrahlung, sowie ihre Verwendbarkeit in der Kristallstrukturbestimmung demonstriert.



**Abbildung 2.** Erste Aufnahme\* der Beugung von polychromatischen Röntgenstrahlen an einem Kupfersulfatkristall.<sup>[14]</sup>



**Abbildung 3.** Von links nach rechts Arnold Sommerfeld, Max von Laue und Paul Peter Ewald.<sup>[14]</sup>

---

\* Photo: Röntgenmuseum Remscheid-Lennep

Zu den wichtigsten Eigenschaften der elektromagnetischen Strahlung gehören:

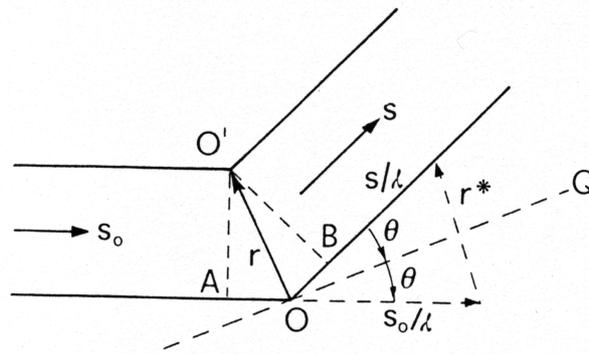
- ◆ elektromagnetische Strahlung hat im Vakuum eine Geschwindigkeit von  $300000 \text{ km s}^{-1}$ .
- ◆ Der Vektor des elektrischen Felds  $\mathbf{E}$  und der Vektor des magnetischen Felds  $\mathbf{H}$  stehen senkrecht zur Fortpflanzungsrichtung der Welle und haben einen sinusoidalen zeitlichen Verlauf.
- ◆ Die Wellenlängen der Röntgenstrahlung liegen zwischen der Wellenlänge von ultravioletter Strahlung und der  $\gamma$ -Strahlung von radioaktiven Substanzen. Die für die Kristallographie typischerweise eingesetzten Wellenlängen liegen zwischen  $0.4 \text{ \AA}$  und  $2.5 \text{ \AA}$ .
- ◆ Der Brechungsindex von elektromagnetischen Strahlen ist in allen Materialien und Substanzen nahezu Eins. Aus diesen Grund können Röntgenstrahlen nicht durch Linsen fokussiert werden, wie dies bei sichtbaren Licht oder Elektronen der Fall ist. Bei der Verwendung von Röntgenstrahlen kann daher keine direkte Beobachtung eines Objekts erfolgen, wie dies mit einem optischen oder Elektronenmikroskop möglich ist.

Treffen elektromagnetische Strahlen auf Materie, so können zwei Arten von gebeugter Strahlung auftreten. Einige Photonen des auftreffenden Strahls werden ohne Verlust an Energie abgelenkt. Bei ihnen handelt es sich um elastisch gebeugte Strahlung, welche exakt dieselbe Wellenlänge wie die Ausgangsstrahlung besitzt. Andere Photonen werden unter Energieverlust gebeugt; man spricht in diesem Fall von Compton Strahlung, deren Wellenlänge auf Grund des Energieverlustes etwas größer als die der Ausgangsstrahlung ist.

Die nachfolgenden Kapitel basieren auf der kinematische Beugungstheorie, mit dem Schwerpunkt der Beugung von Röntgenstrahlen an perfekten Kristallen. Die dargestellten Ableitungen stellen nur eine Zusammenfassung des theoretischen Hintergrunds dar. Für eine detaillierte Herleitungen muß auf die angegebene Literatur verwiesen werden.<sup>[15]</sup>

## 2.1 Der Strukturfaktor im „Independent Atom“ Modell (IAM)

Beugungsbilder, welche durch die Wechselwirkung zwischen elektromagnetischen Wellen und Materie entstehen, sind zeitlich konstant, da sie durch ein System geordneter Atome verursacht werden, welches im zeitlichen Mittel als stationär angesehen werden kann. Diese Tatsache erlaubt es in den folgenden Ableitungen die Zeit in der Wellengleichung zu vernachlässigen.



**Abbildung 4.** An den Orten O und O' befinden sich punktförmige Beugungszentren,  $s_0$  und  $s$  sind Einheitsvektoren, woraus sich  $AO = -rs_0$  und  $BO = rs$  ergibt.

In **Abbildung 4** sind zwei Beugungszentren an den Orten O und O' vorhanden. Werden sie von einer ebenen Welle angeregt, erzeugen sie zwei Kugelwellen, welche miteinander interferieren.  $s_0$  stellt den Einheitsvektor für die Richtung des primären Röntgenstrahls dar. Die Phasendifferenz zwischen der bei O' gebeugten Welle mit der Fortpflanzungsrichtung  $s$  und der bei O gebeugten Welle mit derselben Fortpflanzungsrichtung ist

$$\delta = \frac{2\pi}{\lambda} (\mathbf{s} - \mathbf{s}_0) \cdot \mathbf{r} = 2\pi \mathbf{r}^* \cdot \mathbf{r} \quad (1)$$

$$\text{mit } \mathbf{r}^* = \lambda^{-1} (\mathbf{s} - \mathbf{s}_0) \quad (2)$$

Wenn  $\lambda$  sehr viel größer als der Abstand  $r$  der beiden Streuzentren ist, besteht zwischen den beiden gebeugten Wellen keine Phasendifferenz und es kann folglich keine Interferenz auftreten. Da interatomare Abstände in den Elementarzellen von Idealkristallen im Bereich einiger Angström liegen kann bei Verwendung von Wellenlängen im Bereich des sichtbaren Lichts keine Interferenz beobachtet werden.

Die Modulation von  $\mathbf{r}^*$  kann aus Abbildung 4 abgeleitet werden.

$$|\mathbf{r}^*| = \frac{2 \sin \theta}{\lambda} \quad (3)$$

Dabei ist  $2\theta$  der Winkel zwischen der Richtung des Primärstrahls und der Richtung der gebeugten Welle. Stellt man sich durch die Orte O und O' zwei Ebenen senkrecht zu  $\mathbf{r}^*$  vor (OQ in Abbildung 4 ist die Spur der Ebene durch den Ort O), so kann man die Interferenz als Reflexion der Strahlung an diesen Ebenen betrachten.

Wenn  $A_0$  die Amplitude der Welle, gebeugt am Punkt O, mit Phasenverschiebung null ist, ergibt sich für die Amplitude der Welle am Ort O'  $A_0 \exp(i\delta) = A_0 \exp(2\pi i \mathbf{r}^* \cdot \mathbf{r})$ . Bei N punktförmigen Beugungszentren entlang der ankommenden Welle erhält man durch Summation über die Amplituden aller Beugungszentren den Strukturfaktor  $F(\mathbf{r}^*)$ :

$$F(\mathbf{r}^*) = \sum_{j=1}^N A_j \exp(2\pi i \mathbf{r}^* \cdot \mathbf{r}_j) \quad (4)$$

mit der Amplitude  $A_j$  der Kugelwelle gebeugt am j-ten Streuzentrum.

Die Berechnung der absoluten Werte der Amplituden der gebeugten Wellen erfolgt mit der Gleichung von Thomson (Gleichung 5). Es ist dabei praktikabler die Intensität I, gebeugt von einem Objekt, zum Beispiel einem Atom, als Vielfaches der Intensität  $I_{eTh}$  einer Welle, gebeugt an einem freien Elektron, zu beschreiben.

$$I_{eTh} = I_i \frac{e^4}{m_e^2 r^2 c^4} \sin^2 \phi \quad (5)$$

Die Wurzel aus dem Verhältnis  $I/I_{eTh}$  bildet den Streufaktors f eines Objekts. Es ergibt sich somit aus Gleichung 4:

$$F(\mathbf{r}^*) = \sum_{j=1}^N f_j \exp(2\pi i \mathbf{r}^* \cdot \mathbf{r}_j) \quad (6)$$

Bilden die Beugungszentren ein Kontinuum, dann enthält das Volumenelement  $d\mathbf{r}$  mit der Elektronendichte  $\rho(\mathbf{r})$ ,  $\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}$  Elektronen. Die Amplitude der Welle, gebeugt am Volumenelement  $d\mathbf{r}$ , ist somit  $\rho(\mathbf{r})\exp(2\pi i \mathbf{r}^* \cdot \mathbf{r})d\mathbf{r}$ .

Ein Kristall kann durch Faltung der Elektronendichte in der Elementarzelle mit einem periodischen Translationsgitter als dreidimensionale periodische Funktion beschrieben werden. Für die Gesamtamplitude, der an einem Kristall gebeugten Welle, ergibt sich

$$F(\mathbf{r}^*) = \int_V \rho(\mathbf{r}) \exp(2\pi i \mathbf{r}^* \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r} \equiv \hat{F}\{\rho(\mathbf{r})\} \quad (7)$$

Die Amplitude für den Fall einer elastischen, kohärenten Streuung an einem Kristall ist nach Gleichung 7 die Fouriertransformierte  $\hat{F}\{\rho(\mathbf{r})\}$  der Elektronendichte des Kristalls.

Beschreibt man die Elektronendichte in der Elementarzelle als Summe atomarer, an den jeweiligen Kernpositionen lokalisierter Einzeldichten  $\rho_j$ , spricht man von einem „Independent Atom“ Modell (IAM)

$$\rho_{\text{Elementarzelle}}(\mathbf{r}) = \sum_j \rho_{\text{Atom},j}(\mathbf{r}) \Delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) \quad (8)$$

und es ergibt sich für den Strukturfaktor:

$$F(\mathbf{H}) = \sum_j \hat{F}\{\rho_{\text{Atom},j}\} \hat{F}\{\Delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j)\} = \sum_j f_j \exp(2\pi i \mathbf{H} \cdot \mathbf{r}_j) T_j \quad (9)$$

wobei der Atomformfaktor  $f_j$  die Fouriertransformierte der statischen atomaren Elektronendichte  $\rho_j$  ist

$$f_j(\mathbf{H}) = \hat{F}\{\rho_j\} = \int \rho_j(\mathbf{r}) \exp(2\pi i \mathbf{H} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (10)$$

Der Temperaturfaktor  $T_j$  ist die Fouriertransformierte einer Wahrscheinlichkeitsverteilung, welche die thermische Bewegung des Atoms  $j$  beschreibt.

## 2.2 Die Berücksichtigung von Bindungseffekten im Beugungsformalismus: Der kappa-Formalismus

Das „Independent Atom Model“ ist für eine Standard-Strukturbestimmung vollkommen ausreichend. Allerdings wird in diesem Modell der Einfluß von chemischen Bindungen auf die Gesamtverteilung der Elektronendichte nicht berücksichtigt. Eine erste Verbesserung gegenüber dem IAM stellt die Berücksichtigung des Elektronentransfers, verursacht durch die Elektronegativitätsdifferenz zwischen den Atomen, dar. Da der Ladungstransfer die Repulsion zwischen den Elektronen beeinflusst, resultiert aus ihm eine Änderung der radialen Verteilung der Elektronendichte um das jeweilige Atom.<sup>[16]</sup> Eine solche Änderung der radialen Verteilung kann auch bei rein kovalenten Bindungen, wie zum Beispiel in einem H<sub>2</sub>-Molekül, auf Grund einer Deformation der sphärischen Ladungsdichte vorkommen.<sup>[17]</sup> Die Änderung der Ausdehnung und Besetzung der Valenzschale kann nach einem Vorschlag von *P. Coppens* et al. annähernd durch zwei weitere Parameter pro Atom beschrieben werden.<sup>[18]</sup> Man erhält somit für den Anteil der Valenz eine modifizierte Elektronendichte  $\rho'$ .

$$\rho'_v(\mathbf{r}) = P_v \kappa'^3 \rho_v(\kappa' \mathbf{r}) \quad (11)$$

Der Populationsparameter  $P_v$  repräsentiert die Besetzung der Valenzschale und wird mit der Dichte der Valenzschale  $\rho_v(\mathbf{r})$  multipliziert, welche auf den Wert eines Elektrons normalisiert ist. Der Parameter  $\kappa'$  skaliert die Variable und somit die radiale Verteilung der Elektronendichte. Falls  $\kappa > 1$  ist, wird die gleiche Dichte mit einem kleineren Radius  $\mathbf{r}$  erreicht. Dies entspricht einer Kontraktion der Valenzschale. Analog entspricht ein Wert  $\kappa < 1$  einer Expansion der Valenzschale. Der Faktor  $\kappa'^3$  resultiert aus der bereits erwähnten Normalisierungsbedingung für  $\rho_v(\mathbf{r})$ .<sup>[19]</sup> Obwohl Hochauflösungstudien in der Lage sind kleine Änderungen in der Dichteverteilung der Kernelektronen nachzuweisen<sup>20</sup> ist die Annahme, daß die inneren oder Kernelektronen eine feste radiale Verteilung besitzen, was im Widerspruch zum Hellmann-Feynman-Theorem steht, eine hinreichende Näherung.

In Analogie zu Gleichung 9, ohne Berücksichtigung anomaler Streubeiträge, erhält man für den Strukturfaktor

$$F(\mathbf{H}) = \sum_j \{ [P_{j,c} f_{j,c}(\mathbf{H}) + P_{j,v} f_{j,v}(\mathbf{H} / \kappa')] \exp(2\pi i \mathbf{H} \cdot \mathbf{r}_j) \} \quad (12)$$

Die Formfaktoren  $f_{j,c}$  und  $f_{j,v}$ , welche wiederum auf ein Elektron normalisiert sind, werden mit den Faktoren für die Kernelektronen- und Valenzelektronenpopulation  $P_{j,c}$  bzw.  $P_{j,v}$  multipliziert.

Die aus dem „kappa-Formalismus“ resultierenden Ladungen sind in Übereinstimmung mit Ergebnissen, welche man aus etablierten Modellen für die Elektronegativität und Dipolmomente und den damit verbundenen experimentellen und theoretischen Methoden erhält.<sup>[20]</sup> Ein Vergleich der Ladung von Stickstoffen in unterschiedlicher chemischer Umgebung,<sup>[20]</sup> sowie die Analyse zahlreicher Kohlenstoff-, Stickstoff- und Sauerstoffatome in Nukleotiden und Nucleosiden,<sup>[21]</sup> legt die Vermutung einer Beziehung zwischen dem Parameter  $\kappa'$  und der Ladung des Atoms nahe, wie dies in „Coulsons Rule for Orbital Exponents“ vorhergesagt wird.<sup>[16]</sup> Die Verfeinerung des  $\kappa'$ -Parameters, basierend auf der Elektronendichte von 28 zweiatomigen Molekülen, konnte die theoretische radiale Verteilung der sphärischen Komponente der atomaren Dichte erfolgreich reproduzieren.<sup>[22]</sup>

## 2.3 Die Modellierung asphärischer Streufaktoren

Da sich die Atome in einem Kristall in einer anisotropen Umgebung befinden, benötigt man, insbesondere beim Vorliegen einer asphärischen Verzerrung der Elektronendichte durch chemische Bindungen, für eine exakte Beschreibung der atomaren Elektronendichte asphärische Dichtefunktionen. Die bislang dafür entwickelten Modelle lassen sich in zwei Gruppen unterteilen:

In den Valenzdichtemodellen wird die Elektronendichte durch die totale Elektronendichte in der Valenz beschrieben und der asphärische Teil der Elektronendichte zur ungestörten, sphärischen Kernelektronendichte addiert. In den Deformationsdichtemodellen wird die Elektronendichte durch Überlagerung der atomaren Dichte des IAM mit der asphärischen Dichte beschrieben. Die Valenzdichtemodelle bieten den Vorteil, daß die Expansion und Kontraktion der Valenzschale explizit behandelt werden kann.<sup>[18]</sup>

In einem Valenzdichtemodell von *P. Coppens* und *N. K. Hansen* wird die Dichtefunktion abhängig von drei Polarkoordinaten,  $\mathbf{r}$ ,  $\theta$  und  $\phi$ , ausgedrückt.<sup>[23]</sup> Im vorgeschlagenen Formalismus kann die Elektronendichte daher durch einen radialen Anteil, abhängig von  $\mathbf{r}$ , und einen winkelabhängigen Anteil, beschrieben durch  $\theta$  und  $\phi$ , dargestellt werden. Man erhält somit für die atomare Dichte  $\rho_{\text{Atom}}(\mathbf{r})$  an einem Punkt  $\mathbf{r}$ :

$$\rho_{\text{Atom}}(\mathbf{r}) = P_c \rho_c(\mathbf{r}) + P_v \kappa'^3 \rho_v(\kappa' \mathbf{r}) + \sum_{l=0}^{l_{\text{max}}} \kappa''^3 R_l(\kappa'' \mathbf{r}) \sum_{m=0}^l P_{lm\pm} d_{lm\pm}(\mathbf{r}/r) \quad (13)$$

Die beiden ersten Terme bilden die sphärischen Funktionen des kappa-Formalismus (Gleichung 12). Die anschließende Summation beschreibt den asphärischen Anteil der Dichte. In den folgenden Kapiteln wird auf die radiale Funktion  $R_l(r)$  und die Winkelfunktion  $d_{lm\pm}(\theta, \phi)$  näher eingegangen.

### 2.3.1 Der winkelabhängige Teil der Multipolfunktionen

Im Multipolmodell ist, wie eingangs erwähnt, die Dichtefunktion das Produkt einer von  $\mathbf{r}$  abhängigen Radial- und einer von  $\theta$  und  $\phi$  abhängigen Winkelfunktion. Der winkelabhängige Teil  $d_{lm\pm}(\theta, \phi)$  ist eng verwandt mit den Kugelflächenfunktionen (real spherical harmonics)  $y_{lm\pm}(\theta, \phi)$  (Gleichung 14 und 15), welche den

winkelabhängigen Teil der Wellenfunktionen (s, p, d, f...-Orbitale) des Wasserstoffatoms darstellen.

$$y_{lm}(\theta, \phi) = \left[ \frac{(2l+1)(1-|m|)!}{2\pi(1+\delta_{l0})(1+|m|)!} \right]^{1/2} P_l^{|m|} \cos(\theta) \begin{cases} \cos(m\phi) & m \geq 0 \\ \sin(m\phi) & m < 0 \end{cases} \quad (14)$$

$$y_{lm}(\theta, \phi) = N_{lm} P_l^{|m|} \cos(\theta) \begin{cases} \cos(m\phi) & m \geq 0 \\ \sin(m\phi) & m < 0 \end{cases} \quad (15)$$

Dabei sind  $P_l^{|m|} \cos(\theta)$  die assoziierten Legendre Polynome, wie sie von *G. Arfken* definiert wurden.<sup>[25]</sup>

$$P_l^m(x) = (1-x^2)^{m/2} \left( \frac{d}{dx} \right)^{l+m} \frac{1}{2^l l!} (x^2-1)^l \quad (16)$$

Wenn die Funktion  $y_{lm\pm}$  Atomorbitale beschreibt, stellt  $y_{lm\pm}^2$  eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit dar, welche auf eins normalisiert ist (Gleichung 17), wobei  $d\Omega$  ein Volumenelement des  $\theta$ - $\phi$  Raums darstellt.

$$\int y_{lm\pm}^2 d\Omega = 1 \quad (17)$$

Diese Normalisierung ist gültig für Wellenfunktionen. Für eine Ladungsdichtefunktion  $d_{lm\pm}$  muß eine Normalisierung abhängig vom Wert für  $l$  herangezogen werden.

$$\int |d_{lm\pm}| d\Omega = \begin{cases} 2 & l > 0 \\ 1 & l = 0 \end{cases} \quad (18)$$

Diese Normalisierung besagt, daß ein Populationsparameter von eins einer Population von einem Elektron in dem sphärisch symmetrischen Orbital  $d_{00}$  entspricht. Die asphärischen Funktionen mit  $l > 0$  besitzen einen Ladungsshift zwischen Bereichen mit entgegengesetztem Vorzeichen. Der Populationsparameter beschreibt die Anzahl an Elektronen, welche von Orbitallappen mit negativem Vorzeichen zu Bereichen mit positivem Vorzeichen wechseln. Daher muß im Fall asphärischer Funktionen die Normalisierung auf zwei erfolgen. In Analogie zu Gleichung 15 erhält man für die Dichtefunktionen  $d_{lm\pm}$ .

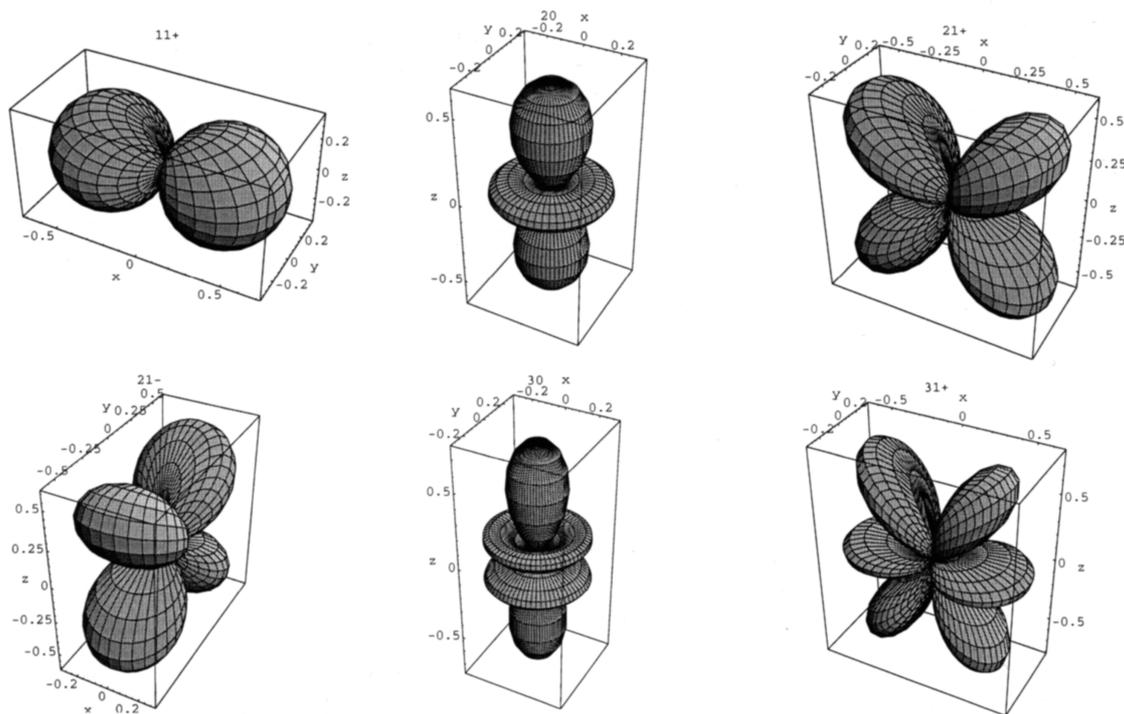
$$d_{lm}(\theta, \phi) = N'_{lm} P_l^{|m|} \cos(\theta) \begin{cases} \cos(m\phi) & m \geq 0 \\ \sin(m\phi) & m < 0 \end{cases} \quad (19)$$

wobei  $N'_{lm}$  der Normalisierungsfaktor ist.

Die Dichtefunktion  $d_{lm\pm}$  kann auch in Form einer kartesischen Funktion  $c_{lm\pm}$  beschrieben werden, in der die Winkelabhängigkeit mit den Richtungscosini  $x$ ,  $y$  und  $z$  ausgedrückt wird. Die kartesischen Dichtefunktionen stimmen bis auf einen  $lm$ -abhängigen Faktor  $L_{lm}$  mit der Funktion  $d_{lm\pm}$  überein.<sup>[26]</sup>

$$d_{lm\pm} = L_{lm} c_{lm\pm} \quad (20)$$

Die Dichtefunktionen  $d_{lm\pm}$  werden auch als Multipole und die einzelnen Terme als Monopole ( $l=0$ ), Dipole ( $l=1$ ), Quadrupole ( $l=2$ ), Oktopole ( $l=3$ ), Hexadecapole ( $l=4$ ), Tricontadipole ( $l=5$ ), Hexacontatetrapole ( $l=6$ ) usw. bezeichnet. Funktionen mit  $l \leq 4$  sind in **Abbildung 5** dargestellt.



**Abbildung 5.** Graphische Darstellung einiger Multipolfunktionen mit  $l \leq 4$ .

Damit ein Multipol einen Betrag ungleich null zur Elektronendichte eines Atoms beiträgt, muß er die Punktgruppensymmetrie der Atomposition erfüllen. In der Kristallographie treten, mit Ausnahme in kubischen Systemen, nur Rotationen um zwei- bis sechszählige Achsen entlang der z-Achse sowie zweizählige Operatoren in der x/y-Ebene auf. Eine Auflistung der Basisregeln und wichtigsten Symmetrieauswahlregeln wurde von *K. Kourki-Suonio* veröffentlicht.<sup>[28]</sup>

### 2.3.2 Der radiale Teil der Multipolfunktionen

Um den sphärischen Anteil der Ladungsdichte in der Valenzschale zu erhalten, kann die radiale Funktion eines Atoms in einem Molekül durch den radialen Anteil des isolierten Atoms, modifiziert mit dem Expansions-Kontraktionsparameter  $\kappa'$ , beschrieben werden.

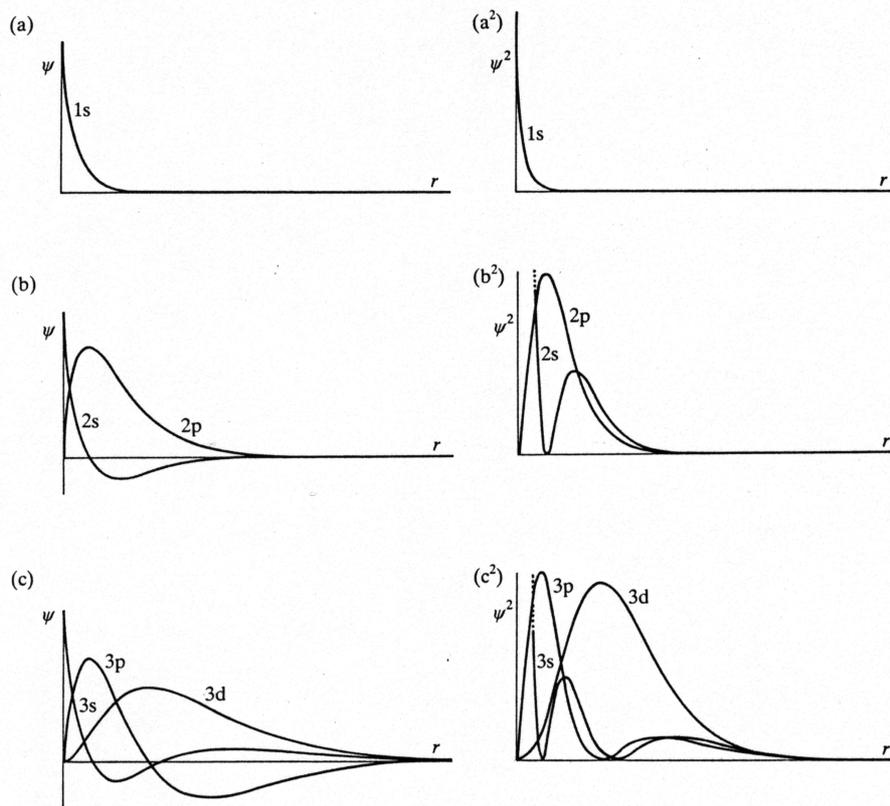
Die Funktionen der Deformationsdichte müssen jedoch auch die Anhäufung von Ladungsdichte im Bindungsbereich erfassen und sollten daher einen deutlich diffuseren Charakter mit einer größeren radialen Variabilität besitzen. Da die Elektronendichte die Summe über die Produkte der Atomorbitale ist, liegt es nahe, die radiale Verteilung aus den Eielektronenwellenfunktionen des Wasserstoffatoms (Gleichung 21; Abbildung 6) abzuleiten.

$$R_{n,l}\left(\frac{2Zr}{na_0}\right) = \left(\frac{2Zr}{na_0}\right)^l L_{n,l}\left(\frac{2Zr}{na_0}\right) \exp\left(-\frac{Zr}{na_0}\right) \quad (21)$$

Dabei ist  $Z$  die Ordnungszahl des Atoms,  $a_0$  der Bohrsche Atomradius und  $L_{n,l}$  die assoziierten Laguerreschen Polynome<sup>[29]</sup>. Beispielsweise ergeben sich somit für die radialen Wellenfunktionen  $R_{2,0}$  (2s-Orbital; Gleichung 22) und  $R_{3,2}$  (3d-Orbital; Gleichung 23) des Wasserstoffatoms.

$$R_{2,0} = \left(\frac{1}{2}\sqrt{2}\right)\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\left(2 - \frac{Zr}{a_0}\right)\exp\left(-\frac{Zr}{2a_0}\right) \quad (22)$$

$$R_{3,2} = \left(\frac{1}{9}\sqrt{30}\right)\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\left(\frac{2Zr}{3a_0}\right)^2 \exp\left(-\frac{Zr}{3a_0}\right) \quad (23)$$



**Abbildung 6.** In a, b und c sind die radialen Wellenfunktionen in  $a^2$ ,  $b^2$  und  $c^2$  die entsprechenden Wahrscheinlichkeitsdichten der ersten Zustände des Wasserstoffatoms abgebildet.<sup>[30]</sup>

Es ist zu beachten, daß das Polynom  $(2-Zr/a_0)$  in Gleichung 22 einen radialen Knoten bewirkt (vergleiche auch Abbildung 6b). In Dichtefunktionen wird die radiale Knotenebene nicht berücksichtigt. Nach einer Normalisierung\*, ergibt sich für die knotenfreie Dichtefunktion nach *J. C. Slater* basierend auf den Eielektronenwellenfunktionen des Wasserstoffatoms:

$$R_1(r) = \kappa''^3 \frac{\zeta^{n_1+3}}{(n_1+2)!} (\kappa''r)^{n_1} \exp(-\kappa''\zeta_1 r) \quad (24)$$

\* Die Normalisierung ist definiert durch das Raumintegral  $\int_0^\infty x^n e^{-\mu x} dx = n! \mu^{-n-1}$  mit  $n > -1$ ;  $\mu > 0$  und  $n = n_1 + 2$

Es konnte gezeigt werden,<sup>[24]</sup> daß eine solche Beschreibung des radialen Anteils der Deformationsdichte, sehr gut den asphärischen Anteil in den Valenzschalen von Atomen der ersten und zweiten Periode beschreibt, besonders dann, wenn ein verfeinerbarer Expansions-Kontraktionsparameter  $\kappa''$  eingeführt wird. Der  $\kappa''$ -Parameter ist im allgemeinen numerisch verschieden vom  $\kappa'$ -Parameter der kugelsymmetrischen Valenzdichte und kann auch zwischen den einzelnen Multipolen der Deformationsdichte eines Atoms variiert werden.

Die kugelsymmetrischen Kern- und Valenzdichtefunktionen der Gleichung **13** können aus atomaren Hartree-Fock Wellenfunktionen, ausgedrückt als Basisfunktionen vom Slatertyp, abgeleitet werden,

$$O_1 = [(2n_1)!]^{-\frac{1}{2}} (2\zeta_1)^{n_1 + \frac{1}{2}} r^{n_1} e^{-\zeta_1 r} \quad (25)$$

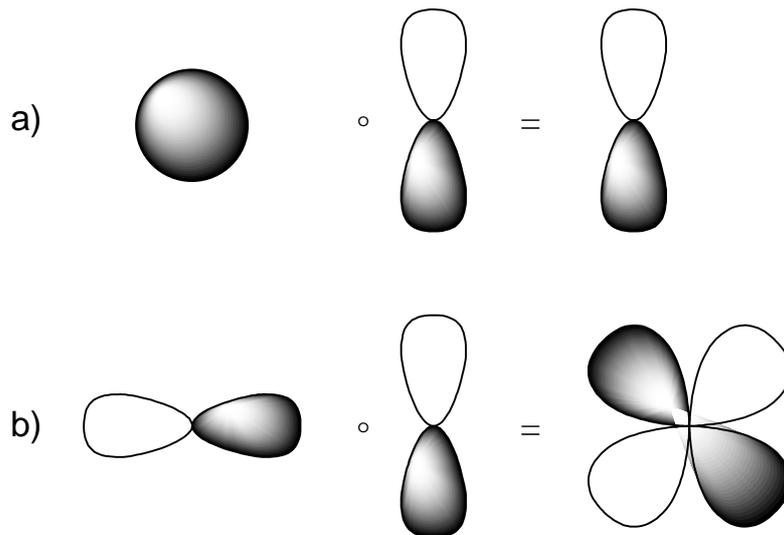
wobei  $\zeta_1$  energieoptimierte Orbitalexponenten sind, wie sie zum Beispiel von *E. Clementi et al.* veröffentlicht wurden.<sup>[31a]</sup>

Die in Gleichung **24** definierte Radialfunktion ermöglicht die freie Wahl der Werte für  $n_1$  und  $\zeta_1$ . *E. Clementi* und *C. Roetti* veröffentlichten 1974 neue, energieoptimierte  $\zeta_1$ -Exponenten von isolierten Atomen und Ionen.<sup>[31]</sup> Die in Tabelle **1** als Beispiel aufgelisteten Werte müssen zur Bestimmung der Elektronendichtefunktion mit dem Faktor 2 multipliziert werden. Die gemittelten Werte können als Startwerte in einer Least-Squares-Verfeinerung, in der die  $\zeta$ -Werte nach und nach durch Variation des  $\kappa''$ -Parameters angepaßt werden, verwendet werden. Eine vollständige Liste kann der oben erwähnten Literatur entnommen werden.<sup>[31]</sup>

**Tabelle 1.** Single- $\zeta$ -Werte [ $\text{Bohr}^{-1}$ ] für einige Atome.<sup>[31a]</sup>

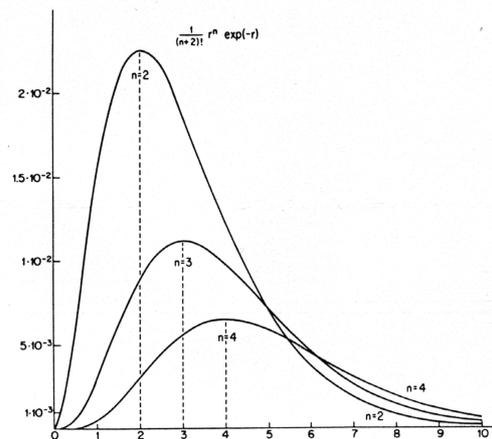
	Elektronen- konfiguration	2s	2p	$\zeta$ -Werte [ $\text{Bohr}^{-1}$ ]
Kohlenstoff	$2s^2 2p^2$	3.216	3.136	3.176
Stickstoff	$2s^2 2p^3$	3.847	3.834	3.839
Sauerstoff	$2s^2 2p^4$	4.492	4.453	4.451
		3s	3p	
Phosphor	$3s^2 3p^3$	3.761	3.257	3.459
Schwefel	$3s^2 3p^4$	4.244	3.655	3.851
Chlor	$3s^2 3p^5$	4.712	4.078	4.259
		4s	3d	
Titan	$4s^2 3d^2$	2.409	5.427	3.918

Die gerade beschriebenen, unterschiedlichen Behandlungsweisen der sphärischen und asphärischen Komponenten der Elektronendichte wird gestützt durch die Vorstellung, daß in kovalenten Systemen der Term der asphärischen Deformationsdichte die Ladungsanhäufung entlang der Bindung zwischen den Atomen beschreibt. Für Übergangsmetalle ist die asphärische Verteilung der Ladung jedoch primär durch die Besetzung von den durch das Ligandenfeld energetisch stabilisierten d-Orbitalen bestimmt, wodurch die Ladungsanhäufung in den Metall-Ligand Bindungen in der Regel nur sehr gering ist. *E. Elkaim* et al. konnten zeigen, daß für Komplexe mit Metallen der ersten Übergangsreihe, Hartree-Fock Wellenfunktionen für den radialen Anteil der Deformationsdichtefunktionen eine bessere Übereinstimmung im Bezug auf die gebeugten Intensitäten ergeben.<sup>[32]</sup>



**Abbildung 7.** a) Darstellung eines Dipols als Produkt eines Monopols und eines Dipols ( $s \cdot p_y = p_y$ ). b) Darstellung eines Quadrupols als Produkt von zwei Dipolen ( $p_x \cdot p_y = d_{xy}$ ).<sup>[24]</sup>

Für die Koeffizienten  $n_l$  gilt nach *R. F. Stewart* die Bedingung  $n_l \geq 1$ , damit Poissons Gleichung der Elektrostatik erfüllt ist.<sup>[33]</sup> Vernachlässigt man die Ladungsdichte in den Bindungen, so kann die Dichte der Multipolfunktionen über Produkte der Atomorbitale beschrieben werden. Die Monopole, Dipole und Quadrupole der Dichtefunktion resultieren dann aus Orbitalprodukten, wie zum Beispiel  $ss$ ,  $sp$  bzw.  $pp$  (Abbildung 7). Für die erste Achterperiode, in der  $2s$  und  $2p$  die höchsten besetzten Orbitale darstellen, ergibt sich für die drei Produkte  $n_l=2$ . Da für die Beschreibung von Oktopolen und Hexadecapolen mindestens eine  $d$ -Funktion benötigt wird, ergibt sich für die Produkte  $2p3d$  und  $3d3d$   $n_l=3$  bzw.  $4$ . Somit verschiebt sich das Maximum der Funktion bei den höheren Multipolen durch den größeren Betrag des Koeffizienten  $n_l$  weiter nach außen. Gleichzeitig werden die Funktionen diffuser (Abbildung 8; Tabelle 2).



**Abbildung 8.** Radialer Verlauf der Exponentialfunktion aus Gleichung 24 für verschiedene Werte von  $n_l$ .<sup>[23]</sup>

Für die zweite Achterperiode ergibt sich für alle Deformationsdichtefunktionen aus den möglichen Orbitalproduktkombinationen  $n_l=4$ . Dies würde bedeuten, daß alle Funktionen identisch wären, wenn die entsprechenden  $\zeta$ -Werte gleich sind. Im Gegensatz zu der Wahl der  $n_l$  in der ersten Achterperiode sind die höheren Multipole nicht zunehmend diffus und alle Maxima liegen an derselben Stelle. *P. Coppens* und *N. K. Hansen* konnten durch Vergleich verschiedener Modelle zeigen, daß für die zweite Achterperiode eine  $n_l$ -Verteilung von 4, 4, 6, 8 zu verbesserten Ergebnissen führt (Tabelle 2).<sup>[23]</sup>

**Tabelle 2.** Von *P. Coppens* und *N. K. Hansen* vorgeschlagene Werte für  $n_l$  der radialen Dichtefunktion.<sup>[23]</sup>

Multipol	Dipol	Quadrupol	Octopol	Hexadecapol
1	1	2	3	4
Atome der ersten Achterperiode	2	2	3	4
Atome der zweiten Achterperiode	4	4	6	8

Die in Tabelle 2 aufgeführten Werte für  $n_l$  müssen nicht zwingend zu den besten Ergebnissen führen. So konnten in einer vergleichende Analyse an  $H_3PO_4$  mit  $n_l=6, 6, 7, 7$  ( $1 \leq l \leq 4$ ) für die Beschreibung der Elektronendichte am Phosphoratom deutlich bessere Ergebnisse erzielt werden.<sup>[27]</sup>

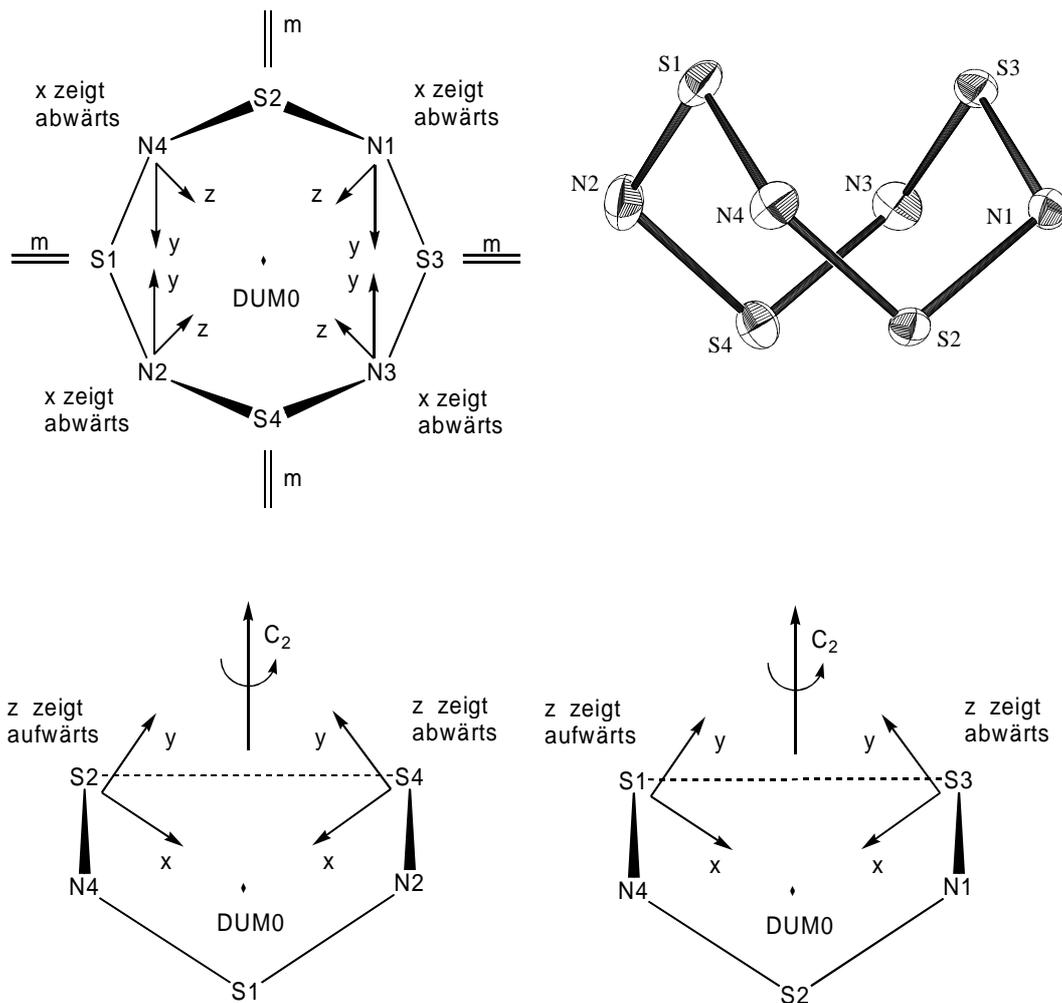
## 2.4 Parameter einer Ladungsdichteverfeinerung

In dem Ladungsdichteformalismus wie er bisher beschrieben wurde, werden die Parameter zur Beschreibung der Ladungsdichte zu denen der Strukturverfeinerung hinzugefügt. Im Falle des atomzentrierten Multipolmodells (Gleichung 13) sind dies die Population der Valenzschale  $P_{i,v}$ , die Populationsparameter für die Multipolbeschreibung der asphärischen Deformationsdichte  $P_{i,lm+/-}$ , und die Expansions-Kontraktionsparameter  $\kappa'$  und  $\kappa''$  der Valenzschale und der Deformationsdichtefunktion der Atome.

Wie bereits in Kapitel 2.3.1 über den Winkelanteil der Multipolfunktion angedeutet, kann die Anzahl der Multipolparameter durch die Anwendung von Symmetrie verringert werden. Es sind nur Multipolfunktionen erlaubt, welche die lokale Symmetrie erfüllen und unter den lokalen Symmetrieoperationen invariant bleiben. Bei einer Verwendung von Multipolfunktionen, die diese lokale Symmetrie verletzen, führt eine Verfeinerung der entsprechenden Populationsparameter in der Regel zu extrem kleinen Besetzungszahlen. Um die Anzahl der Parameter und das Auftreten von Korrelationen zwischen einzelnen Parametern zu verringern, kann der entsprechende Populationsparameter für diese Fälle gleich Null gesetzt werden.

Viele Moleküle besitzen darüber hinaus chemisch äquivalente Atome, welche, trotz einer unterschiedlichen Umgebung im Kristall, näherungsweise die gleiche Elektronenverteilung aufweisen. Diese Atome können miteinander gekoppelt werden, wenn das lokale Koordinatensystem zur Beschreibung der Multipole äquivalent aufgestellt wurde. Speziell im Fall der schwach streuenden Wasserstoffatome kann diese Vorgehensweise zu einer präziseren Bestimmung der Populationsparameter führen.

Ein Beispiel für die extreme Reduzierung der Anzahl der Parameter durch korrekte Aufstellung des lokalen Koordinatensystems ist das Molekül Tetraschwefeltetranitrid  $S_4N_4$  (Abbildung 9). Das Molekül befindet sich auf einer allgemeinen Lage der Raumgruppe  $P2_1/n$ , mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit. Es gibt daher acht kristallographisch unabhängige Atome. Die Verfeinerung eines Multipolmodells mit Hexadecapolen würde 216 Ladungsdichteveriablen,  $8(1+3+5+7+9)=200$  Populationsparameter plus 16  $\kappa'$ - und  $\kappa''$ -Parameter, erfordern.



**Abbildung 9.** An die lokale Symmetrie angepasste Koordinatensysteme für S (unten) und N (oben) in Tetraschwefeltetranitrid. Das Dummyatom DUM0 befindet sich im Zentrum des Moleküls.

Unter der Annahme einer  $D_{2d}$ -Symmetrie für das  $S_4N_4$ -Molekül liegen die Schwefelatome auf einer Spiegelebene. Analog liegen die Stickstoffatome auf zweizähligen Achsen des Moleküls, die durch die Atome N1-N2 und N3-N4 gehen. Die äquivalenten lokalen Koordinatensysteme sind in Abbildung 9 zu sehen. Die Einführung der lokalen Symmetrie und die chemische Äquivalenz der vier Schwefelatome und der vier Stickstoffatome reduziert die Zahl der Multipolfunktionen auf 15 für Schwefel und 13 für Stickstoff. Es ergeben sich somit 28 Populationsparameter, plus zwei für jeden  $\kappa'$  und  $\kappa''$ -Parameter. Die Reduzierung von 216 auf 32 Ladungsdichteparameter verbessert deutlich die Stabilität der Ladungsdichteverfeinerung des Moleküls.

## 2.5 Die Analyse von Ladungsdichten

### 2.5.1 Kann man chemische Bindungen sehen?

Teils, teils müßte die diplomatische Antwort lauten, denn die Elektronen, die an einer chemischen Bindung beteiligt sind, können nicht unmittelbar abgebildet werden.

Die graphischen Darstellungen von Molekülen, die aus den Ergebnissen der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse erstellt werden, vermitteln den Eindruck, daß man Moleküle direkt abbilden könnte. Zwar stammen die aufgeschnittenen Ellipsoide aus den Daten der Röntgenbeugung, ob aber zwischen zwei Atomen eine Bindung vorliegt oder nicht, ist aus der Strukturanalyse allein nicht abzuleiten. Die eingezeichneten Stäbe, die eine chemische Bindung im Molekül symbolisieren, stützen sich hier lediglich auf die Erfahrung, daß innerhalb eines bestimmten Abstandes zwischen Atomen in einem Molekül eine bindende Wechselwirkung vorliegt. Manchmal ist dies nicht ganz eindeutig, so daß es zur Klärung der Frage, ob eine Bindung vorliegt, es anderer spektroskopischer Methoden bedarf oder die Theorie der chemischen Bindung bemüht werden muß. Aber auch die Röntgenbeugung bietet die Möglichkeit, jene Elektronen „sichtbar“ zu machen, die für eine chemische Bindung verantwortlich sind.

Es ist schon lange bekannt, daß die Bildung einer chemischen Bindungen auf einer Umverteilung der Ladung im molekularen System beruht. Dies erfolgt im Prinzip auf zwei Arten: a) die Ladung sammelt sich zwischen zwei oder mehreren Atomen an; b) die Ladung wird zwischen den Atomen transferiert. Dies ist vereinfacht das kovalente und ionische Modell einer chemischen Bindung, wie sie jedem Chemiker bekannt sind. Gleichzeitig stellen sie die beiden Extreme einer chemischen Bindung dar und jedes reale System liegt in einem Bereich dazwischen.

Die durch eine Least-Square Verfeinerung aus einem Beugungsexperiment ermittelte Ladungsdichte, scheint zunächst ohne besondere Merkmale zu sein. In den folgenden Kapiteln werden zwei Wege vorgestellt mit deren Hilfe Bindungen lokalisiert und charakterisiert werden können.

### 2.5.2 Chemische Bindung und Deformationsdichten

Die Deformationsdichte ist definiert als die Differenz zwischen der totalen Elektronendichte und der Dichte eines Referenzmodells aus kugelsymmetrischen

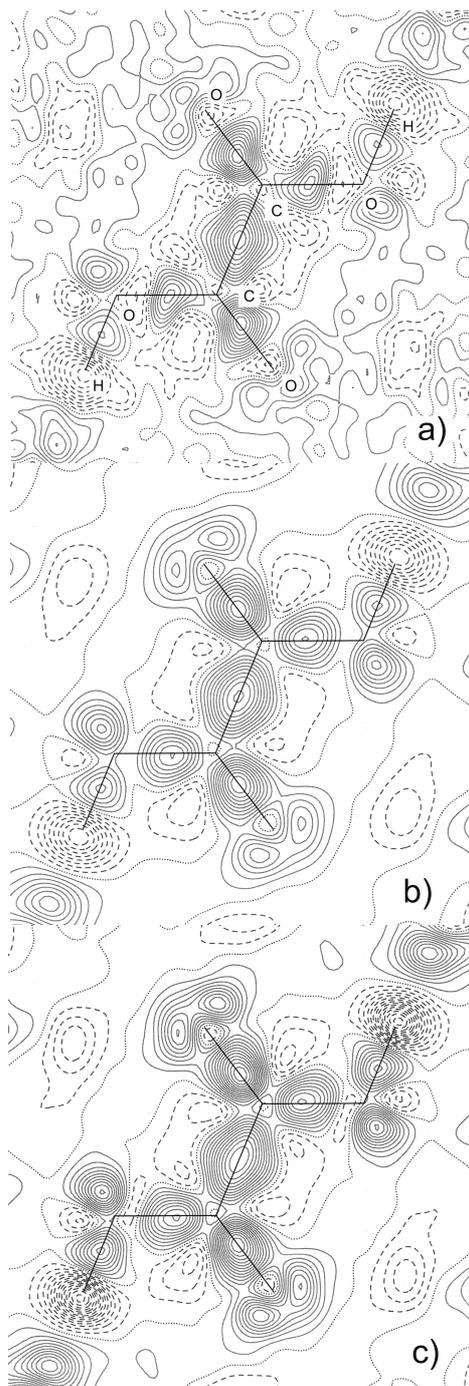
atomaren Einzeldichten, lokalisiert an den Positionen des experimentell bestimmten Modells. Die Deformationsdichte erhält man durch eine Fouriertransformation, analog zur Ermittlung der Restelektronendichte (Gleichung 26), wobei  $F_c$  aus dem Referenzzustand abgeleitet wird, mit dem die experimentelle Dichte verglichen werden soll.

$$\Delta\rho(\mathbf{r}) = \rho_o(\mathbf{r}) - \rho_c(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{H}} (F_{H,o} - F_{H,c}) \exp(-2\pi i \mathbf{H} \cdot \mathbf{r}) \quad (26)$$

Verwendet man für  $F_o$  die beobachteten Strukturfaktoren, so erhält man eine thermisch gemittelte oder dynamische Deformationsdichte. Ersetzt man den beobachteten Strukturfaktor  $F_o$  durch den Strukturfaktor, der aus der Verfeinerung resultiert (Gleichung 12), so erhält man die dynamische Modelldeformationsdichte. Diese Deformationsdichte ist zwar modellabhängig, aber jegliches Rauschen, welches nicht durch die thermischen Auslenkungsparameter gefittet wurde, ist eliminiert.

Es ist auch möglich die Deformationsdichte direkt aus der Elektronendichte des Multipolmodells (Gleichung 13) und der Referenzelektronendichte zu bilden. In diesem Fall ist die Deformationsdichte frei von thermischer Bewegung und man erhält die statische Modelldeformationsdichte.

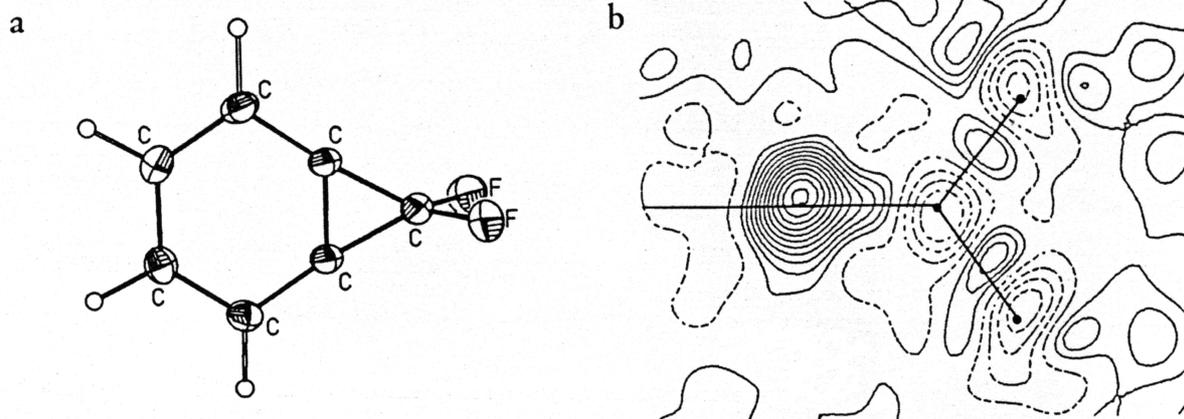
$$\Delta\rho_{\text{Modell}}(\mathbf{r}) = \sum_j \left\{ \begin{array}{l} P_{j,c} \rho_{j,c}(\mathbf{r}) + P_{j,v} \kappa_j'^3 \rho_{j,v}(\kappa_j' \mathbf{r}) \\ + \sum_{l=0}^{l_{\max}} \kappa_j'^2 R_l(\kappa_j' \mathbf{r}) \sum_{m=0}^l P_{j,lm\pm} d_{lm\pm}(\mathbf{r}/\mathbf{r}) \end{array} \right\} - \rho_{\text{Referenz}}(\mathbf{r}) \quad (27)$$



**Abbildung 10.** Experimentelle Standarddeformationsdichten (Konturlinien  $0.05 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ ) in der Molekülebene von Oxalsäure bei 100 K;  $\sin\theta/\lambda=1.14 \text{ \AA}^{-1}$ : a) dynamische Deformationsdichte; b) dynamische Modelldeformationsdichte; c) statische Modelldeformationsdichte; Nulllinie: gepunktet; negative Konturlinien: gestrichelt.<sup>[37]</sup>

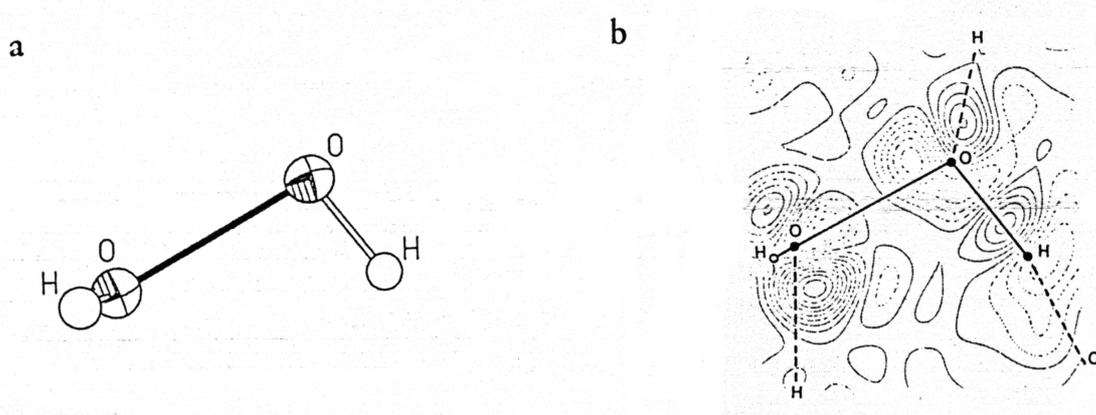
In **Abbildung 10** ist die dynamische Deformationsdichte, die dynamische Modelldeformationsdichte, sowie die statische Modelldeformationsdichte von Oxalsäure abgebildet. Es ist deutlich zu erkennen, daß in der dynamischen Deformationsdichte durch das extrem hohe Rauschen Details der Deformationsdichte, wie zum Beispiel freie Elektronenpaare am Sauerstoff oder die Bindungsdichte entlang der OH-Bindung, nur extrem schlecht zu erkennen sind. In der dynamischen Modelldeformationsdichte sind diese Details ausgeprägter. Trotzdem ist in der Deformationsdichtekarte immer noch sehr viel Rauschen enthalten. In der statischen Modelldeformationsdichte sind die einzelnen Peaks noch deutlicher, und die Reduzierung des Untergrundrauschens gegenüber den anderen Modellen ist beachtlich. Das Modell wirkt wie ein Filter, da das Rauschen durch die Modellfunktion in der Verfeinerung nicht gefittet wird. Durch das Fehlen der thermischen Bewegung können statische Modelldeformationsdichten auch direkt mit theoretischen Deformationsdichten verglichen werden.

Die Resultate der Deformationsdichtebestimmung sind in den meisten Fällen mit den Konzepten der chemischen Bindung im Einklang, wie zum Beispiel bei freien Elektronenpaaren, Doppelbindungen oder Bananenbindungen in gespannten Systemen. Die Bedingung, daß eine kovalente Bindung mit einem Pfad erhöhter Elektronendichte zwischen den Atomen verbunden ist, wird in der Regel immer erfüllt. In Bindungen von stark elektronegativen Atomen, findet man jedoch häufig überraschend wenig Elektronendichte, was nicht unbedingt auf einen ionischen Bindungsanteil zurückzuführen ist. In der C-F-Bindung, eines mit Benzol annelierten Cyclopropans, ist nur ein sehr kleines Maximum zwischen den Atomen erkennbar (**Abbildung 11**).<sup>[34]</sup> Es bedarf hier offenbar einer Korrektur des Referenzmodells.

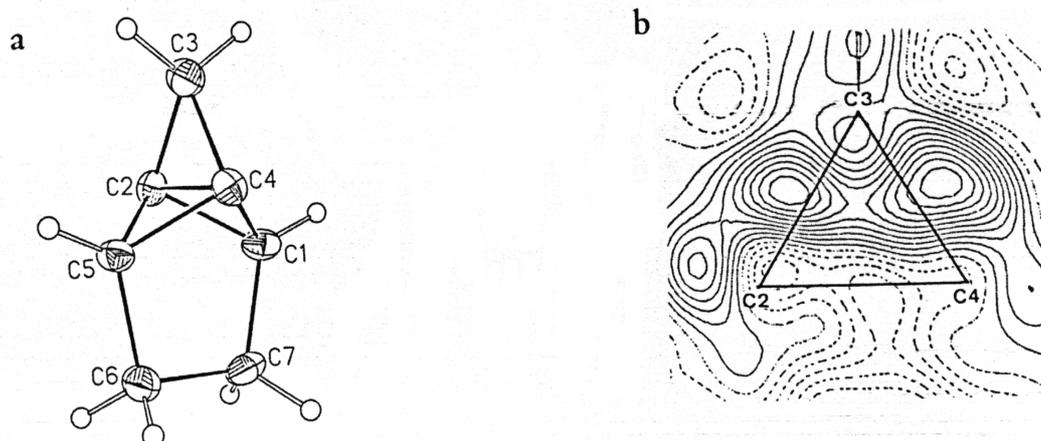


**Abbildung 11.** a) Darstellung des 7,7'-Difluor-cyclopropa-benzol; b) Deformationsdichte in dem Schnitt durch die beiden Fluoratome und das daran gebundene Kohlenstoffatom. Die geringe Elektronendichte entlang der Bindungen weist auf den hohen polaren Charakter der C-F-Bindung hin.<sup>[34]</sup>

Noch extremer ist ein ähnlicher Befund in der O-O-Bindung im Wasserstoffperoxid.<sup>[35]</sup> Hier wurde in der Deformationsdichtekarte gar keine positive Elektronendichte gefunden (Abbildung 12). Die Forderung, daß positive Elektronendichte eine Bedingung für das Vorhandensein einer kovalenten Bindung ist, mußte reduziert werden auf die Vorstellung, daß auch ein Sattelpunkt im Bereich negativer Elektronendichte ausreicht, eine kovalente Bindung zu definieren.<sup>[34]</sup> In einem Derivat des 1.1.1-Propellans (Abbildung 13) wurde jedoch nicht einmal ein Sattelpunkt in der Deformationsdichte zwischen den Brückenkopfatom gefunden, obwohl auch hier eine kovalente Bindung zwischen den extrem deformierten Kohlenstoffatomen vorliegen sollte. An diesen Beispielen ist deutlich zu erkennen, daß vor allem das Referenzmolekül offenbar noch vieler Verbesserungen bedarf. Eine Verbesserung stellt die Definition von chemischen Deformationsdichten eingeführt von *W. H. E. Schwarz* et al. dar, in der die Dichte und Orientierung der Atome durch Variation der Orientierung und Population der einzelnen Orbitale quantitativ definiert wird.<sup>[36]</sup>



**Abbildung 12.** a) Darstellung des Wasserstoffperoxid; b) Deformationsdichte entlang der O-O-Bindung ist negativ.<sup>[34]</sup>



**Abbildung 13.** a) Darstellung des 1.1.1-Propellen; b) Deformationsdichte zwischen den Brückenkopf-Atomen ist stark negativ.<sup>[34]</sup>

Ein wesentlich besserer Ansatz ist es allerdings sich von einem Referenzsystem ganz unabhängig zu machen und direkt die experimentell oder theoretisch ermittelte Elektronendichte zu betrachten, wie dies in der Theorie „A Quantum Theorie of Atoms in Molecules“ (QTAM), eingeführt von *R. F. W. Bader*, der Fall ist.<sup>[38]</sup>

### 2.5.3 „Atoms in Molecules“- Eine Quantentheorie

In der von *R. F. W. Bader* eingeführte Quantentheorie „Atoms in Molecules“ (QTAM) betrachtet man die Elektronendichte auf direktem Wege und macht sich somit

unabhängig von Referenzsystemen, deren Wahl wie oben dargestellt durchaus zu unterschiedlichen Ergebnissen führen kann.

In den folgenden Kapiteln werden die wesentlichen Bestandteile der QTAM für die topologische Analyse der Elektronendichte vorgestellt. Die Erklärungen folgen dabei den Ausführungen von *P. Coppens*.<sup>[24]</sup>

### 2.5.3.1 Die Topologie der Elektronendichte

#### 2.5.3.1.1 Die Definition der kritischen Punkte

*R. F. W. Bader* definiert ein Atom anhand seiner physikalischen Struktur, offengelegt durch die elektronische Ladungsdichteverteilung. Wegen der attraktiven Wechselwirkung zwischen der Elektronendichte und den Kernen, ist eines der Hauptmerkmale der Topologie einer Ladungsdichte das Auftreten von lokalen Maxima an den Positionen der Atomkerne. Die Maxima der Elektronendichte sind kritische Punkte, an deren Ort die ersten Ableitungen der Elektronendichte null sind und die Krümmungen der Dichte in allen Richtungen negativ sind. Dies bedeutet, daß die Dichte entlang eines jeden Pfades, der durch das Maximum führt, abnimmt. Der Gradient der Ladungsdichte in einem kartesischen Koordinatensystem  $\mathbf{i}$ ,  $\mathbf{j}$ ,  $\mathbf{k}$  ist definiert als

$$\nabla\rho(\mathbf{r}) = \mathbf{i} \frac{\partial\rho(\mathbf{r})}{\partial x} + \mathbf{j} \frac{\partial\rho(\mathbf{r})}{\partial y} + \mathbf{k} \frac{\partial\rho(\mathbf{r})}{\partial z} \quad (28)$$

An einem kritischen Punkt ist der Gradient gleich null, da jeder einzelne Beitrag in Gleichung 28 gleich null ist. Die Klassifizierung der kritischen Punkte basiert auf einer Auswertung der Hesse Matrix der 2. Ableitungen der Elektronendichte:

Die Hesse Matrix  $\mathbf{H}(\mathbf{r})$  ist definiert als die symmetrische Matrix der neun zweiten Ableitungen  $\partial^2\rho/\partial x_i\partial x_j$ . Die Eigenvektoren der Hesse Matrix, die sich durch die Diagonalisierung der Matrix ergeben, sind die Hauptachsen der Krümmung am Punkt  $\mathbf{r}$ . Der Rang  $\omega$  der Krümmung an einem kritischen Punkt ist gleich der Anzahl der Eigenwerte ungleich Null. Die Signatur  $\sigma$  ist die algebraische Summe der Vorzeichen der Eigenwerte. Ein kritischer Punkt wird mit Rang und Signatur, in der Schreibweise  $(\omega, \sigma)$ , klassifiziert. Im dreidimensionalen Raum ergeben sich somit vier mögliche Typen von kritischen Punkten.

*(3,-3) kritische Punkte:*

Es handelt sich um Peaks in der Elektronendichte. Alle Krümmungen sind negativ und  $\mathbf{r}$  ist ein lokales Maximum am Punkt  $\mathbf{r}_c$ . (3,-3) kritische Punkte werden in der Nähe der Kernpositionen gefunden.

*(3,-1) kritische Punkte:*

Es handelt sich um Sattelpunkte in der Elektronendichte. Zwei Krümmungen sind negativ und die Elektronendichte besitzt ein Maximum in der Ebene, die durch diese beiden Hauptachsen beschrieben wird. Entlang der dritten Achse, senkrecht zu dieser Ebene, besitzt die Dichte ein Minimum und die Krümmung ist positiv. Die (3,-1) kritischen Punkte werden auch als bindungskritische Punkte (BCP)<sup>\*</sup> bezeichnet, da sie sich zwischen Atompaaaren befinden, die durch eine chemische Bindung in Wechselwirkung stehen.

*(3,+1) kritische Punkte:*

Zwei Krümmungen sind positiv und die Elektronendichte besitzt ein Minimum in der Ebene, die durch die zugehörigen Hauptachsen beschrieben wird. Entlang der dritten Achse, senkrecht zu dieser Ebene, besitzt die Dichte ein Maximum und die Krümmung ist negativ. Die (3,+1) kritischen Punkte werden auch als ringkritische Punkte (RCP)<sup>†</sup> bezeichnet und befinden sich im Innern eines Ringes von gebundenen Atomen.

*(3,+3) kritische Punkte:*

Alle Krümmungen sind positiv und die Dichte besitzt ein lokales Minimum am Punkt  $\mathbf{r}_c$ . Die (3,+3) kritischen Punkte werden auch als käfigkritische Punkte (CCP)<sup>‡</sup> bezeichnet und befinden sich im Zentrum eines Käfigs von gebundenen Atomen.

In einem isolierten Molekül oder einem Cluster von Atomen gilt die Poincaré-Hopf Gleichung

$$N_{(3,-3)} - N_{(3,-1)} + N_{(3,+1)} - N_{(3,+3)} = 1$$

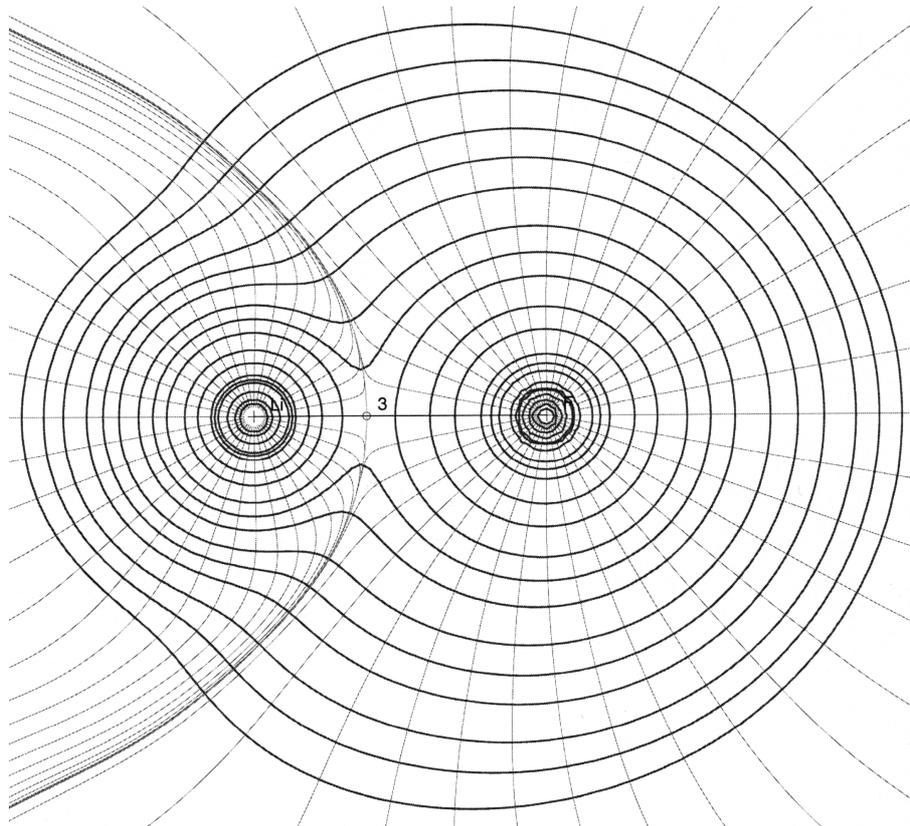
---

\* BCP abgeleitet aus dem Englischen „bond critical point“

† RCP abgeleitet aus dem Englischen „ring critical point“

‡ CCP abgeleitet aus dem Englischen „cage critical point“

$N$  ist die Anzahl der jeweiligen kritischen Punkte. Für ein einfaches Molekül kann die Poincaré-Hopf Gleichung schnell überprüft werden. Wenn in einem Molekül kein Ring und kein Käfig existiert, ist die Anzahl der Bindungen um eins kleiner als die Anzahl der Atome. Für jeden gebildeten Ring muß die Anzahl der Bindungen um eins erhöht werden.



**Abbildung 14.** Konturdiagramm der Ladungsdichte des LiF-Moleküls überlagert mit den Trajektorien des Gradientenvektorfeldes  $\nabla\rho(\mathbf{r})$ .

Die Gradienten  $\nabla\rho(\mathbf{r})$  definieren ein Vektorfeld. **Abbildung 14** zeigt das Konturdiagramm der Ladungsdichte von Lithiumfluorid als zweiatomiges Molekül und die Trajektorien von  $\nabla\rho(\mathbf{r})$ . Die Trajektorien beginnen im Unendlichen und enden an den Atomkernpositionen, mit Ausnahme von vier Trajektorien die am (3,-1) kritischen Punkt (markiert durch einen Punkt) beginnen oder enden. Zwei dieser Trajektorien beginnen im Unendlichen und enden an dem (3,-1) kritischen Punkt, an dem zwei andere Pfade beginnen und an jeweils einem Kern enden.

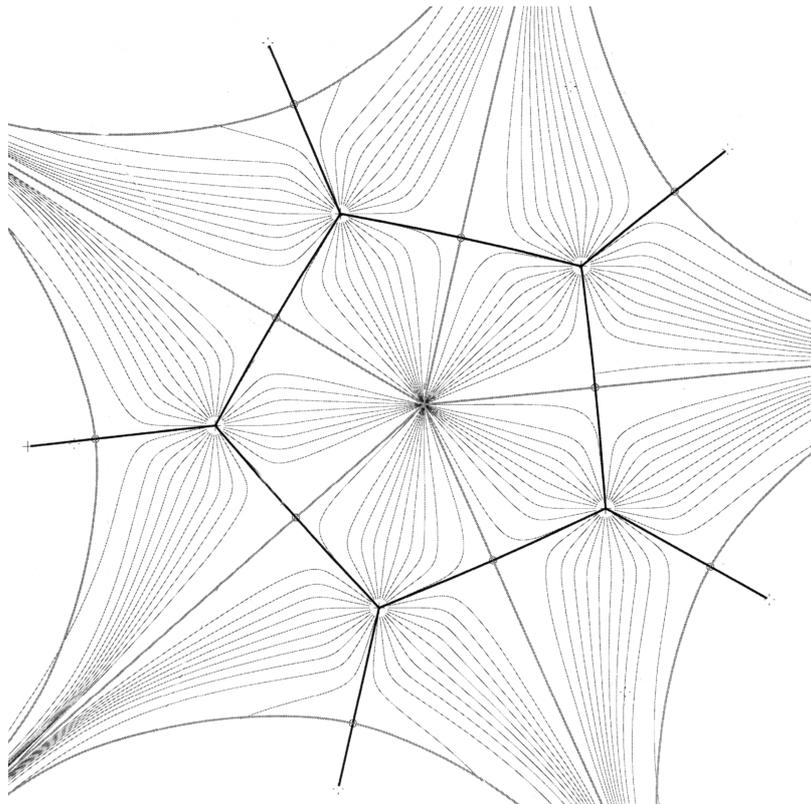
Da die Vektoren in Richtung des größten Anstiegs der Elektronendichte zeigen, stehen die Pfade von  $\nabla\rho(\mathbf{r})$  senkrecht auf den Konturlinien von  $\rho$ , welche Punkte mit gleicher Dichte verbinden. Der Vektor  $\nabla\rho(\mathbf{r})$  ist eine Tangente an die jeweilige Trajektorie im Punkt  $\mathbf{r}$ . Jede Trajektorie beginnt oder endet an einem Punkt, an dem  $\nabla\rho(\mathbf{r})$  gleich Null ist. Die einzelnen Trajektorien kreuzen sich nicht, da  $\nabla\rho(\mathbf{r})$  immer nur eine Richtung an jedem Punkt  $\mathbf{r}$  definiert.

Der Sattelpunkt zwischen zwei Atomen ist ein (3,-1) kritischer Punkt. Er bildet den Ursprung für die Vektoren entlang der Richtung, in der die Elektronendichte ein Minimum ausbildet. Sie verbinden den Sattelpunkt mit zwei Atomen und bilden einen Bindungspfad aus. In der Ebene senkrecht zum Bindungspfad enden die Vektoren, wie das für den zweidimensionalen Fall in **Abbildung 14** dargestellt ist.

#### 2.5.3.1.2 Die Zeroflux-Fläche und der molekulare Graph

Da die Kerne die Elektronendichte anziehen laufen die Vektoren auf die Kernpositionen zu. Der Bereich der alle Pfade beinhaltet, die an einer solchen Position enden, wird als atomarer Bassin bezeichnet, welcher zu diesem Kern gehört. Jeder Gradient der in diesem Bassin beginnt, endet an der entsprechenden Kernposition. Der Raum der Ladungsdichteverteilung ist somit in Bereiche, die jeweils einen Kern enthalten, aufgeteilt. In **Abbildung 15** ist dies für einen Cyclopentadienyl-Ring dargestellt.

Die speziellen Pfade, welche an einem bindungskritischen Punkt enden, spannen eine Oberfläche auf, welche die einzelnen atomaren Bassins abgrenzt. Diese Grenzen werden von den Gradienten niemals gekreuzt und man bezeichnet diese Grenzfläche auch als Zeroflux-Oberfläche. Das Netzwerk der Bindungspfade, welche benachbarte Kerne verbinden, definiert den molekularen Graphen. Sowie die Zeroflux-Fläche dem Weg mit minimaler Elektronendichte folgt, kennzeichnet der molekulare Graph den Weg der maximalen Elektronendichte.



**Abbildung 15.** a) Vektorfeld des Gradienten der theoretisch Ladungsdichte im Cyclopentadienyl-Ring des  $\text{CpTiCl}_3$ . Jede dünne Linie stellt einen Pfad in  $\nabla\rho(\mathbf{r})$  dar, der an einer Kernpositionen endet. Die dicken Linien stellen Pfade dar, die an (3,-1) kritischen Punkten beginnen oder enden und den Bindungspfad bzw. die Zeroflux-Oberfläche definieren. b) Überlagerung der Trajektorien der bindungskritischen Punkte mit einer Konturdarstellung der Ladungsdichte.

### 2.5.3.1.3 Klassifizierung von Bindungen mit Hilfe der topologischen Analyse von Elektronendichten

Eine aussagekräftige Funktion, abgeleitet aus der Hesse Matrix, ist der Laplacian der Elektronendichte

$$\nabla^2\rho(\mathbf{r}) = \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3 = \frac{\partial^2\rho(\mathbf{r})}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\rho(\mathbf{r})}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\rho(\mathbf{r})}{\partial z^2} \quad (29)$$

Der Laplacian ist gegenüber der Rotation eines Koordinatensystems invariant und ist die Summe der Diagonalelemente der Hesse Matrix  $\mathbf{H}(\mathbf{r})$  mit den Elementen

$\partial^2\rho/\partial x_i\partial x_j$ . In der Formulierung mit  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$  und  $\lambda_3$  sind die Diagonalelemente in aufsteigender Reihenfolge der Werte benannt, d.h.  $\lambda_1 < \lambda_2 < \lambda_3$ .

An einem (3,-1) kritischen Punkt hat die Ladungsdichte entlang des Bindungspfades, der die beiden Atome verbindet, ein Minimum, allerdings entlang der Fläche senkrecht zum Bindungspfad ein Maximum. Dementsprechend ist die Krümmung entlang des Bindungspfades, ausgedrückt durch  $\lambda_3$ , positiv, entlang der beiden verbleibenden Richtungen,  $\lambda_1$  und  $\lambda_2$ , negativ. In der Ebene, die durch  $\lambda_1$  und  $\lambda_2$  aufgespannt wird, ist die Ladung am kritischen Punkt angehäuften, wohingegen sie entlang des Bindungspfades reduziert ist.

Werte wie die Elektronendichte  $\rho$  am bindungskritischen Punkt, sowie die Krümmung und Symmetrie des Bindungspfades stellen eine nützliche Informationsquelle für eine dichte-basierte Klassifizierung der chemischen Bindung zwischen Atomen dar. Als Parameter für die Klassifizierung dienen:

*Die Bindungsordnung n:*

Die Bindungsordnung  $n$  ist definiert durch den Betrag  $\rho_b$  der Elektronendichte am bindungskritischen Punkt.  $\rho_b$  steigt mit der Zahl, der an der Bindung beteiligten Elektronenpaare und man erhält für bestimmte Bindungstypen Beziehungen in der Form von Gleichung **30**

$$n = \exp[A(\rho_b - B)] \quad (30)$$

mit der Bindungsordnung  $n$  und den Koeffizienten  $A$  und  $B$ , welche für den jeweiligen Bindungstyp spezifische Konstanten sind. Im Falle von Bindungen zwischen Kohlenstoffatomen wird die Konstante  $B$  auf den  $\rho_b$ -Wert von Ethan gesetzt. Die Konstante  $A$  wird so gewählt, daß sich für Ethen eine Bindungsordnung von zwei bzw. für Ethin eine Bindungsordnung von drei ergibt.

*Der Wert des Laplacian  $\nabla^2\rho_b$  am bindungskritischen Punkt:*

Bei der Wechselwirkung von abgeschlossenen Schalen (ionischen Wechselwirkungen) beobachtet man keine Ladungsanhäufung innerhalb der Bindung. Dies bedeutet, es existiert ein ausgeprägtes Minimum entlang des Bindungspfades zwischen den beiden Kernen und der Wert für  $\lambda_3$  ist somit deutlich positiv. Zusätzlich findet keine ausgeprägte Kontraktion der Ladung senkrecht zur Bindung statt, weswegen  $\lambda_1$  und  $\lambda_2$

keine stark negativen Werte annehmen. Für eine closed-shell Wechselwirkung ergibt sich daher, durch Summation der drei Eigenwerte, ein positiver Laplacian.

Im Falle von kovalenten Bindungen, in denen die Ladung, im Gegensatz zu den closed-shell Wechselwirkungen, entlang des Bindungspfades stark akkumuliert ist, ergeben sich für  $\lambda_1$  und  $\lambda_2$  stark negative Werte. Der Laplacian ist somit im Falle von kovalenten Bindungen stark negativ und deutet die Ladungsanhäufung zwischen den Kernen an. Für Atome der zweiten Achterperiode kann der Wert  $\lambda_3$  für den Laplacian bestimmend sein. So nimmt zum Beispiel der Laplacian für die Si-O-Bindung in Silikaten Werte bis zu  $+20 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$  an, obwohl die Bindung deutlich kovalenten Charakter besitzt.<sup>[24]</sup>

Closed-shell Wechselwirkungen treten in erster Linie in Ionenkristallen und zwischen den Atomen benachbarter Moleküle in Molekülkristallen auf. In  $X-H\cdots Y$  Wasserstoffbrückenbindungen ist die X-H Wechselwirkung in der Regel kovalent. Die  $H\cdots Y$ -Wechselwirkung hat in normalen Wasserstoffbrücken für  $\rho_b$  einen kleinen Wert und der Laplacian ist positiv. Dies sind die typischen Werte einer closed-shell Wechselwirkung. In  $(H_2O_2)_2$  zum Beispiel hat der Laplacian in der  $O\cdots H$ -Region einen Wert von  $0.42 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$ .<sup>[38]</sup> In stärkeren Wasserstoffbrückenbindungen, wie zum Beispiel  $(HF)_2$ , findet man Werte bis zu  $0.81 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$ . Neuere Untersuchungen zeigen jedoch, daß im Fall von sehr kurzen Wasserstoffbrückenbindungen die Wechselwirkung auch einen kovalenten Anteil besitzen kann.

Ist der Betrag von  $\nabla^2\rho_b$  klein, ist die Unterscheidung zwischen kovalent und closed-shell Wechselwirkung nur mit großer Vorsicht zu treffen, da Bindungen dieses Typs in eine Grauzone fallen. Eine Möglichkeit der Entscheidung bietet dann noch eine Interpretation der Energiedichteverteilung, auf die in Kapitel 2.5.3.2 eingegangen wird.<sup>[39]</sup>

*Das Verhältnis  $|\lambda_1|/\lambda_3$ :*

Der Quotient  $|\lambda_1|/\lambda_3$ , der das Verhältnis zwischen der größten senkrechten Kontraktion der Ladung am (3,-1) kritischen Punkt und der Kontraktion parallel zur Bindung darstellt, ist im Falle von closed-shell Wechselwirkungen kleiner als eins. Für kovalente Wechselwirkungen steigt der Wert mit ansteigender Bindungsstärke und abnehmenden ionischen Charakter an. Ein Beispiel hierfür ist die ansteigende

Elektronendichte der C-C-Bindung in der Reihe Ethan (1.63), Benzol (2.64) und Ethen (4.31).

*Die Elliptizität  $\varepsilon$  einer Bindung:*

Die Elliptizität einer Bindung ist definiert als

$$\varepsilon = \frac{\lambda_1}{\lambda_2} - 1 \quad (31)$$

Da  $\lambda_1$  und  $\lambda_2$  die Kontraktion der Ladung senkrecht zum Bindungspfad beschreiben, ist im Falle einer zylinderförmigen symmetrischen  $\sigma$ -Bindung  $\varepsilon=0$ . Im Falle von Doppelbindungen wird durch den vorhandenen  $\pi$ -Anteil  $\varepsilon>=0$ . In der bereits oben aufgeführten Reihe Ethan (0.0), Benzol (0.23) und Ethen (0.45) steigt die Elliptizität der C-C-Bindung mit zunehmenden Doppelbindungscharakter an.

### 2.5.3.2 Der Laplacian der Elektronendichte

In diesem Kapitel wird noch einmal näher auf den Laplacian der Elektronendichte eingegangen. Wie bereits erwähnt ist der Laplacian definiert als die Summe der Diagonalelemente der Hesse Matrix  $\mathbf{H}(\mathbf{r})$  mit den Elementen  $\partial^2\rho/\partial x_i\partial x_j$  (Gleichung 29).

Eng verbunden ist er mit der elektronischen Energiedichte  $E(\mathbf{r})$

$$E(\mathbf{r}) = G(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r}) \quad (32)$$

In Gleichung 32 ist  $V(\mathbf{r})$  die lokale potentielle Energiedichte am Punkt  $\mathbf{r}$ .  $G(\mathbf{r})$  ist die lokale kinetische Eielektronenenergiedichte, die als Skalarprodukt aus dem Gradienten der Wellenfunktion und dem Gradienten der komplexkonjugierten Wellenfunktion definiert ist (Gleichung 33).<sup>[38]</sup> Für  $n$  Elektronen ergibt sich

$$G(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} n \nabla \Psi(\mathbf{r})^* \cdot \nabla \Psi(\mathbf{r}) \quad (33)$$

Für ein atomares Bassin  $\Omega$ , abgegrenzt durch die Zeroflux-Ebene, und somit für das gesamte System, ergibt die Integration (Gleichung 35) von  $G(\mathbf{r})$  die lokale kinetische Energiedichte  $K$ ,<sup>[38,40]</sup> definiert als:

$$K \equiv -\frac{1}{2} \langle \Psi | \nabla^2 | \Psi \rangle \quad (34)$$

$$\int_{\Omega} G(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = K(\Omega) \quad (35)$$

Es ist oft üblich den Laplacian mit der Funktion  $L(\mathbf{r})$ , Gleichung **36**, oder in atomaren Einheiten, Gleichung **37**, zu beschreiben.

$$L(\mathbf{r}) \equiv -\frac{\hbar^2}{4m} \nabla^2 \rho(\mathbf{r}) \quad (36)$$

$$L(\mathbf{r}) \equiv -\frac{1}{4} \nabla^2 \rho(\mathbf{r}) \quad (37)$$

Der Zusammenhang zwischen  $L(\mathbf{r})$  und den Komponenten der lokalen Energiedichte  $E(\mathbf{r})$  ist:

$$-L(\mathbf{r}) = \frac{\hbar^2}{4m} \nabla^2 \rho(\mathbf{r}) = 2G(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r}) \quad (38)$$

Da nach *R. F. W. Bader*  $L(\Omega)$  bei der Integration von  $L(\mathbf{r})$  über die Zeroflux-Oberfläche des atomaren Bassins Null wird,<sup>[38]</sup> gilt das Virialtheorem

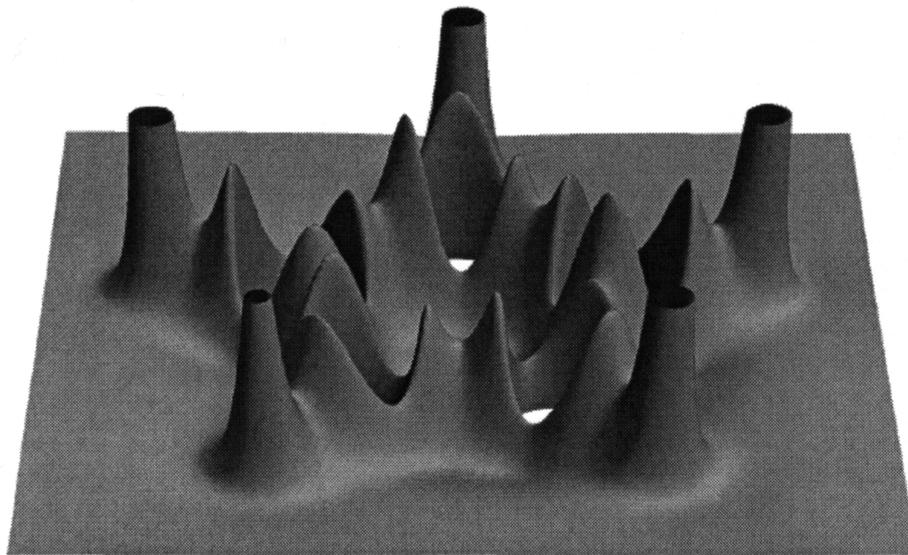
$$2E_{\text{kin}} = -E_{\text{pot}} \quad (39)$$

sowohl für das gesamte System, als auch für die einzelnen atomaren Bassins, die durch die Zeroflux-Oberfläche begrenzt werden.

Aus Gleichung **38** ergibt sich, daß das Vorzeichen des Laplacian an einem Punkt dadurch bestimmt wird, ob die negative potentielle Energiedichte oder die positive kinetische Energiedichte an diesem Punkt überwiegt. In Bereichen in denen der Laplacian negativ und damit folglich  $L(\mathbf{r})$  positiv ist, bestimmt der Anteil der potentiellen Energiedichte die lokale elektronische Energiedichte. Im Gegensatz dazu bestimmt in Bereichen mit positiven Laplacian, d. h.  $L(\mathbf{r})$  negativ, die kinetische Energiedichte diesen Beitrag. An einem (3,-3) kritischen Punkt sind alle Krümmungen negativ, womit auch der Laplacian negativ ist und die potentielle Energiedichte dominiert. Dies wird verursacht durch die hohe Anziehungskraft zwischen Atomkern und Elektronen. Die Spitze an den Kernpositionen in  $L(\mathbf{r})$  (Abbildung **16**) ist mit einem Bereich umgeben, in dem der Laplacian stark positiv ist und die positive kinetische Energiedichte überwiegt.

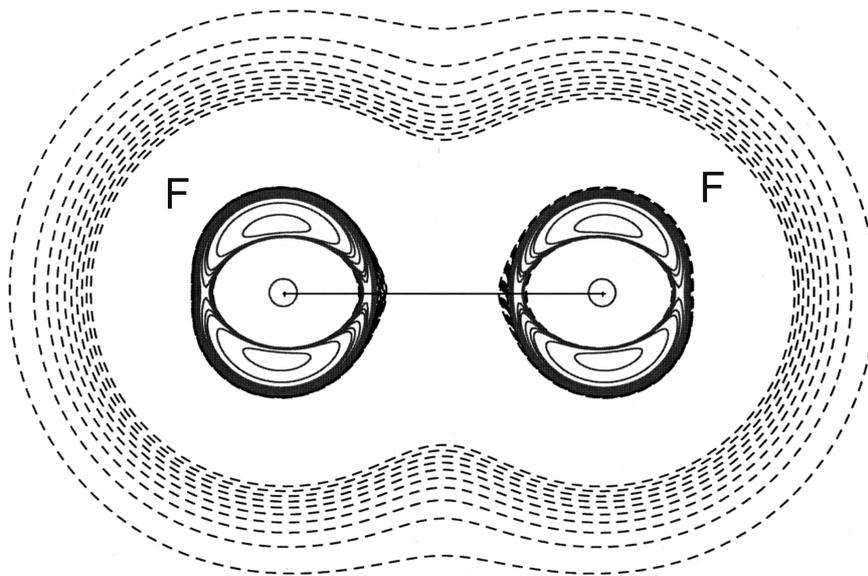
Allgemein läßt sich sagen, daß sich in Bereichen mit negativen Laplacian Ladung akkumuliert hat, da die negativen Eigenwerte der Hesse Matrix Ladungsanhäufung

bedeuten. Somit zeigt eine Darstellung von  $L(\mathbf{r})$  Maxima in Bereichen mit Ladungsanhäufung und Minima in Bereichen mit Ladungsverlust. Die Reliefdarstellung der Ladungsdichte und der Funktion  $L(\mathbf{r})$  des Cyclopentadienyl-Rings (Abbildung 16) zeigt deutlich eine Anhäufung von Ladung zwischen den Kernen. Dies wird verursacht durch die gemeinsame elektrostatische Anziehungskraft zwischen Elektronen und Kernen. Solch eine gemeinsame Wechselwirkung ist typisch für kovalente Bindungen.



**Abbildung 16.** Reliefdarstellung des experimentellen negativen Laplace-Feldes des Cyclopentadienyl-Rings der Verbindung  $\text{CpTiCl}_3$ . Zwischen den C-C-Bindungen und den C-H-Bindungen sind die Ladungskonzentrationen gekennzeichnet durch Maxima in  $L(\mathbf{r})$  zu sehen.

*D. Cremer* und *E. Kraka* konnten durch Rechnungen zeigen, daß bei Beteiligung von stark elektronegativen Atomen an einer Bindung eine Aussage über den Bindungstyp anhand des Vorzeichens des Laplacian fehlerbehaftet sein kann.<sup>[39]</sup> So findet man zum Beispiel für den Laplacian (Abbildung 17) der F-F-Bindung im  $\text{F}_2$ -Molekül einen positiven Wert ( $10.66 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$ ), obwohl die Bindung eindeutig kovalent ist.



**Abbildung 17.** Darstellung des theoretischen Laplace-Feldes des  $F_2$ -Moleküls.  
(Rechnung: Becke3LYP/6-311G(3df))

Die Autoren schlugen daher vor, zusätzlich zum Laplacian, die Energiedichten zur Charakterisierung einer Bindung heranzuziehen. Eine Bindungsbildung ist immer mit einem Gewinn an molekularer Energie verbunden, wobei dieser aus einem komplizierten Wechselspiel von Änderungen der potentiellen und der kinetischen Energie resultiert.<sup>[41]</sup> Eine Möglichkeit diese Energieänderung im Bindungsbereich zu untersuchen stellt die Beziehung in Gleichung 38 dar, wodurch die lokale kinetische Energiedichte  $G(\mathbf{r})$  und die lokale potentiellen Energiedichte  $V(\mathbf{r})$  mit dem Laplace-Feld der Elektronendichte verknüpft wird.<sup>[42]</sup> Eine punktuelle Analyse von  $G(\mathbf{r})$  und  $V(\mathbf{r})$  zeigt, daß bei kovalenten Bindungen die lokale Energiedichte  $E(\mathbf{r})$  an den Stellen maximaler Konzentration von  $\rho(\mathbf{r})$  stets negativ und damit stabilisierend ist.<sup>[43]</sup> Gleichzeitig sollte der Quotient  $G(\mathbf{r})/\rho(\mathbf{r})$  am bindungskritischen Punkt negativ sein. Dies trifft jedoch nicht für ionische Bindungen, Wasserstoffbrücken- oder van-der-Waals-Bindungen zu, die alle closed-shell Wechselwirkungen sind.

Da mit theoretischen Rechnungen die Wellenfunktion eines Systems ermittelt werden kann, ist es möglich die lokale Energiedichte  $E(\mathbf{r})$ , die potentielle Energiedichte  $V(\mathbf{r})$  und die kinetische Energiedichte  $G(\mathbf{r})$  aus dieser abzuleiten. Durch das Fehlen der Wellenfunktion bei experimentell ermittelten Elektronendichten ist es zunächst nicht möglich auf den Wert der einzelnen Komponenten der Energiedichte zu schließen.

1997 stellte *Y. A. Abramov* eine Beziehung zwischen der Elektronendichte, deren Laplace-Feld und der kinetischen Energiedichte  $G(\mathbf{r})$  auf (Gleichung 40). Mit dieser Beziehung können mehr als 96% der kinetischen Energiedichte erfaßt werden.<sup>[44]</sup>

$$G(\mathbf{r}) \equiv \text{gt}[\rho] = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \rho(\mathbf{r})^{\frac{5}{3}} + \frac{1}{72} \frac{[\nabla\rho(\mathbf{r})]^2}{\rho(\mathbf{r})} + \frac{1}{6} \nabla^2 \rho(\mathbf{r}) \quad (40)$$

Da an einem bindungskritischen Punkt die Gradienten der Elektronendichte null sind, ist der zweite Term in Gleichung 40 gleich null und es folgt für die kinetische Energiedichte an einem bindungskritischen Punkt

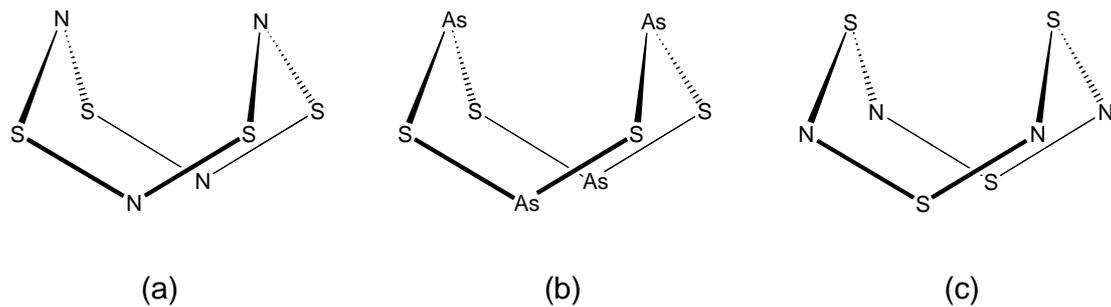
$$G(\mathbf{r}) \equiv \text{gt}[\rho] = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \rho(\mathbf{r})^{\frac{5}{3}} + \frac{1}{6} \nabla^2 \rho(\mathbf{r}) \quad (41)$$

Mit Hilfe der von *R. F. W. Bader* (Gleichung 38) und *Y. A. Abramov* (Gleichung 41) hergeleiteten Beziehungen zwischen den Komponenten der Energiedichte und dem Laplacian der Elektronendichte ist es möglich, aus den experimentell hergeleiteten Ladungsdichten auf die Energiedichte eines Systems zu schließen.<sup>[45]</sup>

### 3 Die Ladungsdichte des Tetraschwefeltetranitrids $S_4N_4$

Tetraschwefeltetranitrid,  $S_4N_4$ , ist seit der ersten Darstellung im Jahr 1835 durch *W. Gregory*<sup>[1]</sup> vermutlich die am längsten bekannte und am häufigsten studierte, anorganische heterozyklische Verbindung. Allerdings ist trotz der Vielzahl experimenteller und theoretischer Untersuchungen mit unterschiedlichsten Methoden die genaue Bindungssituation des  $S_4N_4$  bis heute in einigen Punkten ungeklärt.

1943 konnte durch Elektronenbeugung gezeigt werden, daß  $S_4N_4$  in der Gasphase  $D_{2d}$ -Symmetrie besitzt.<sup>[48]</sup> *O. Hassel* et al. gingen hierbei von einem Strukturmodell aus, in dem die Stickstoffatome verzerrt tetraedrisch, oberhalb und unterhalb einer quadratisch planaren Anordnung von vier Schwefelatomen, positioniert sind (Abbildung **18a** und **18b**). Dieses Strukturmodell wurde von *C. S. Lu* et al. und *K. Hagen* et al. durch zwei weitere Elektronenbeugungsstudien korrigiert und durch ein zu **18a** invertiertes Strukturmodell ersetzt (Abbildung **18c**).<sup>[49]</sup> Theoretische Rechnungen auf CNDO/BW-Niveau zeigen, daß das Modell des invertierten  $\beta$ -Realgars um ca. 200 kcal/mol energetisch günstiger sein sollte.<sup>[50]</sup> Dieser große Energieunterschied kann mit der besseren  $3p_\sigma$ - $3p_\sigma$ -Überlappung zwischen den beiden Schwefelatomen erklärt werden, die im vorliegenden Abstandsbereich von 2.0 Å-2.8 Å vergleichsweise größer ist, als eine entsprechende  $2p_\sigma$ - $2p_\sigma$ -Überlappung der Stickstoffatome.<sup>[51]</sup> Dieselbe Ursache könnte auch für die beobachtete inverse  $\beta$ -Realgarstruktur im Falle von  $Se_4N_4$  und 1,5- $Se_2S_2N_4$  angeführt werden.<sup>[52]</sup> In manchen Addukten des  $S_4N_4$ , wie zum Beispiel dem  $BF_3 \cdots S_4N_4$ , ist im Festkörper allerdings die  $\beta$ -Realgar Form thermodynamisch bevorzugt.<sup>[53]</sup>

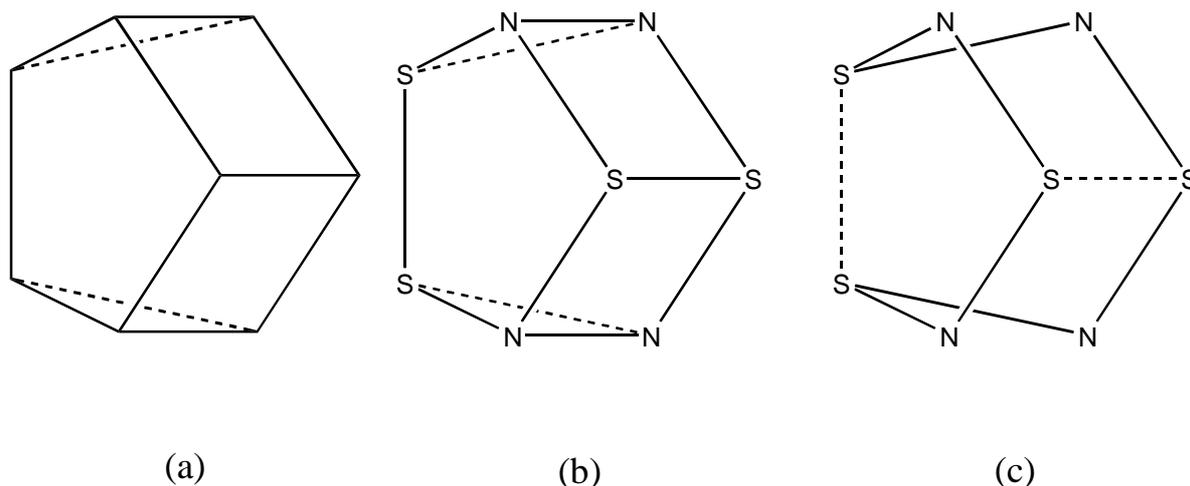


**Abbildung 18.** a)  $S_4N_4$  in der von Hassel vorgeschlagenen  $\beta$ -Realgar Form. b) Struktur des natürlich vorkommenden  $\alpha$ - bzw. des synthetischen  $\beta$ -Realgars. c) Einzig beobachtete Strukturmodifikation für  $S_4N_4$  in Gasphase und Festkörper.

Im Festkörper hat  $S_4N_4$  eine invertierte  $\beta$ -Realgarstruktur. Obwohl keine kristallographische Symmetrie vorliegt, besitzt  $S_4N_4$ , wie in der Gasphase, auch im Festkörper annähernd  $D_{2d}$  Symmetrie.<sup>[54]</sup>

Die orangen Kristalle des  $S_4N_4$  werden beim Abkühlen farblos. Trotz dieses thermochromen Verhaltens ist die Struktur über einen großen Temperaturbereich (100 K - 293 K) invariant und bis heute konnte kein Phasenübergang beobachtet werden.

*D. M. P. Mingos* wies 1972 darauf hin, daß die Struktur des  $S_4N_4$  mit einfachen Regeln vorhergesagt werden kann:<sup>[55]</sup> Betrachtet man  $S_4N_4$  mit 28 Gerüstelektronen als elektronenreichen Polyeder, so besitzt  $S_4N_4$  vier Gerüstelektronen mehr, als es für die Bildung von Zweizentren-Zweielektronen-Bindungen entlang aller Kanten des Polyeders benötigt. Unter der Annahme, daß die vier überschüssigen Elektronen antibindende Molekülorbitale besetzen, kann die Struktur des  $S_4N_4$  vom Grundgerüst des Cunean (Hexahedron) (Abbildung 19a) abgeleitet werden, wenn zwei formale N-N-Bindungen gebrochen werden (Abbildung 19c).



**Abbildung 19.** a) Grundgerüst des Cuneans (Hexahedron). b)  $S_4N_4$  in der Aufstellung des Cunean-Grundgerüsts. c)  $S_4N_4$  mit gebrochenen N-N-Bindungen.

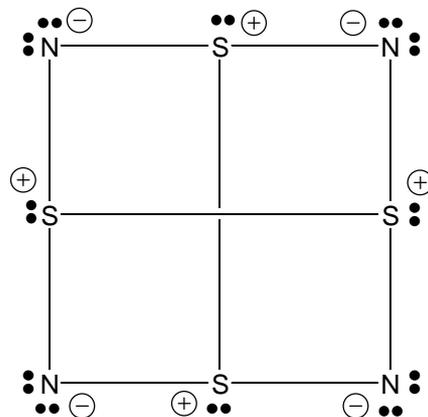
Diese Ableitung der Struktur des  $S_4N_4$  ist zwar in der Lage, das Grundgerüst des  $S_4N_4$  näherungsweise zu erklären, einige Punkte, die auf eine komplexere Bindungssituation hinweisen, bleiben jedoch unberücksichtigt:

- ◆ Die beobachteten S-S-Abstände ( $2.5995(1) \text{ \AA} - 2.5950(1) \text{ \AA}$ ) sind deutlich größer, als die Bindungslängen in typischen kovalenten S-S-Einfachbindungen, wie zum Beispiel in  $S_8$  ( $2.046(2) \text{ \AA} - 2.052(2) \text{ \AA}$ ; Röntgendaten gemessen bei 100 K)<sup>[56]</sup>, aber immer noch deutlich kürzer, als die Summe der van der Waals-Radien ( $3.60 \text{ \AA}$ ),<sup>[57]</sup>
- ◆ die S-N Bindung ist stark polar;
- ◆ der Doppelbindungscharakter zwischen Schwefel und Stickstoff, angedeutet durch die kurze S-N Bindung von  $1.629(1) \text{ \AA}$ ;

Alternativ läßt sich  $S_4N_4$ , wie  $S_4N_4^{2+}$ ,  $P_4S_4$  und  $As_4S_4$ , die für ihre nichtplanare Struktur bekannt sind, mit einem delokalisierten, elektronenreichen  $12-\pi$ -Elektronensystem beschreiben. Elektronenreiche  $(4n+2)\pi$ -Systeme, wie  $S_2N_2$ ,  $S_3N_3^-$ ,  $S_4N_3^+$  und  $S_5N_5^+$  sind hingegen Beispiele für planare Systeme.<sup>[51]</sup>

R. F. W. Bader et al. fanden in einer theoretischen Studie zu  $S_4N_4$  eine nichtbindende Ladungskonzentration am Schwefel und zwei nichtbindende Ladungskonzentrationen am Stickstoff und formulierten eine ionische Lewis-Formel (Abbildung 20), welche auch von anderen Autoren als dominant beschrieben wurde.<sup>[58]</sup> In dieser Lewis-Formel

tragen die Schwefelatome jeweils eine positive Ladung und besitzen ein freies Elektronenpaar; die Stickstoffatome tragen jeweils eine negative Ladung und besitzen zwei freie Elektronenpaare.



**Abbildung 20.** Ionische Lewis-Formel des  $S_4N_4$ .

Die Vielzahl theoretischer Studien<sup>[59,60,62]</sup> zur Untersuchung der elektronischen Struktur und der komplexen Bindungssituation im  $S_4N_4$ -Molekül stimmen in drei wesentlichen Punkten überein:

- ◆ Die S-N-Bindungen sind zum elektronegativeren Stickstoffatom hin polarisiert;
- ◆ es existiert eine signifikante bindende Wechselwirkung zwischen benachbarten Schwefelatomen;
- ◆ es existiert keine bindende Wechselwirkung zwischen benachbarten Stickstoffatomen in der  $N_4$ -Ebene.

Unstimmigkeit herrscht über:

- ◆ die Bindungsordnung der S-N-Bindung. Hier werden sowohl Einfachbindungen als auch Mehrfachbindungen mit signifikanten  $\pi$ -Anteilen diskutiert,<sup>[50,58,60]</sup>
- ◆ die Art der bindenden Wechselwirkung zwischen den relativ nah benachbarten Schwefelatomen,<sup>[61]</sup>
- ◆ den Verlauf des Bindungspfades der S-N- und S-S-Bindungen;<sup>[50,58,60,61]</sup>

Eine Einkristall-Röntgenstudie, angefertigt vor ca. zwei Jahrzehnten von *P. Coppens* et al.,<sup>[63]</sup> ist die bis heute genaueste Untersuchung der molekularen Struktur von  $S_4N_4$  im

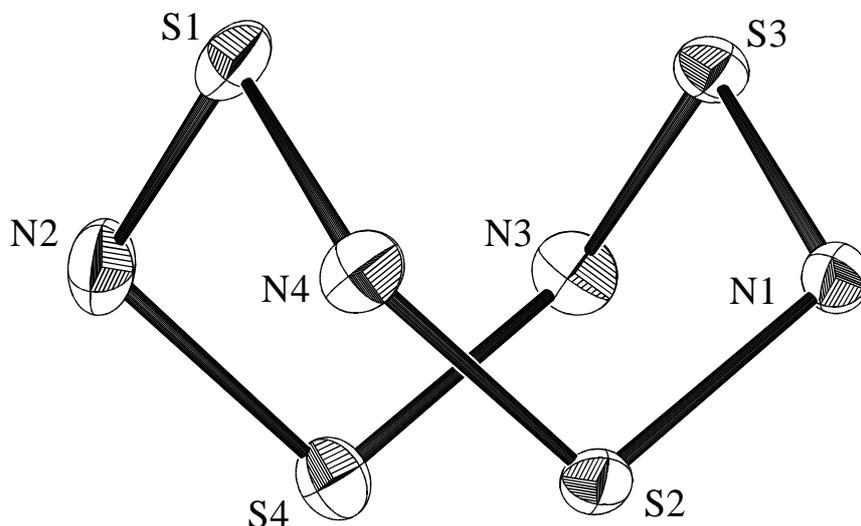
Festkörper. Neben exakten Strukturparametern berichten die Autoren auch über eine vorläufige Analyse der Ladungsdichteverteilung. In dieser Studie berichten die Autoren über eine Anhäufung bindender Elektronendichte zwischen benachbarten Schwefelatomen mit kurzem Schwefel-Schwefel-Abstand und eine signifikante Ladungsanhäufung im Zentrum des Moleküls zwischen den beiden senkrecht stehenden Schwefel-Schwefel-Bindungen, welche als bindende Wechselwirkung zwischen den vier Schwefelzentren interpretiert wurde.

In unserer Studie wurde eine neue experimentelle Bestimmung der Elektronendichte durchgeführt, um Daten ausreichender Qualität für eine topologische Analyse der experimentellen Elektronendichte zu erhalten, damit die oben aufgeführten strittigen Punkte geklärt werden können. Unsere Ergebnisse wurden durch eine Quantenchemische Untersuchung des Moleküls überprüft und getestet. Die theoretische Untersuchung stimmt im wesentlichen mit einer früheren Untersuchung<sup>[58]</sup> überein, welche auf niedrigerem Niveau durchgeführt wurde, unterscheidet sich jedoch in einigen Details.

### 3.1 Die Festkörper- und Gasphasenstruktur von Tetraschwefeltetranitrid

Für eine möglichst genaue Bestimmung der Strukturparameter und der topologischen Eigenschaften der Elektronendichte im  $S_4N_4$  wurde ein CCD-Detektorsystem in Kombination mit einem Drehanodengenerator verwendet, um hochaufgelöste Röntgenbeugungsdaten ( $\sin\theta/\lambda \leq 1.10 \text{ \AA}^{-1}$ ) bei einer Temperatur von 100 (1) K zu erhalten.

Im Gegensatz zur  $D_{2d}$ -Symmetrie in der Gasphasenstruktur, besitzt  $S_4N_4$  im Festkörper keine kristallographische Symmetrie. Trotzdem läßt sich die Molekülstruktur annähernd mit  $D_{2d}$ -Symmetrie beschreiben (Abbildung 21). Bei dem Molekül  $S_4N_4$  handelt es sich, wie bereits beschrieben, um einen achtgliedrigen Heterozyklus mit alternierend angeordneten Schwefel- und Stickstoffatomen. Der Ring nimmt eine Faltung, vergleichbar mit der des Realgars an, in dem die Stickstoffatome ein Quadrat bilden, welches den von Schwefelatomen gebildeten Tetraeder durchschneidet. Die wichtigsten Abstände und Winkel befinden sich, zusammen mit denen der bereits publizierten Strukturanalysen, den Ergebnissen der Elektronenbeugung in der Gasphase und theoretisch ermittelten Strukturparametern, in Tabelle 3.



**Abbildung 21.** PLATON<sup>[200]</sup>-Darstellung der Festkörperstruktur von  $S_4N_4$ . Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%.

**Tabelle 3.** Gemittelte Abstände [Å] und Winkel [°] von S<sub>4</sub>N<sub>4</sub> im Festkörper, in der Gasphase sowie aus theoretischen Untersuchungen.

		S-N [Å]	S-S [Å]	N-S-N [°]	S-N-S [°]
<i>Experimentell bestimmte Strukturparameter</i> <sup>a</sup>					
Modell-M2b <sup>b</sup>	100 K	1.628 (1)	2.597 (1)	104.4 (1)	112.8 (1)
IAM-Modell <sup>[63]</sup>	100 K	1.626 (1)	2.593 (1)	104.5 (1)	112.7 (1)
GED <sup>[49b]</sup>	412 K - 448 K	1.623 (4)	2.666 (14)	105.3 (7)	114.2 (6)
<i>Theoretisch bestimmte Strukturparameter</i> <sup>a</sup>					
Becke3LYP	6-31G(d)	1.647	2.869	107.8	116.5
	6-311G(3df)	1.621	2.743	106.5	115.4
HF	6-31G(d)	1.607	2.572	104.8	112.7
	6-311G(3df)	1.592	2.450	103.9	110.5
MP2	6-31G(d)	1.661	3.247	111.5	122.9

<sup>a</sup> gemittelte Werte <sup>b</sup> Das Modell **M2b** ist im experimentellen Teil beschrieben.

Der Abstand der benachbarten, nicht mit Stickstoff verbrückten Schwefelatome beträgt im Festkörper 2.5995 (2) Å bzw. 2.5950 (2) Å und ist somit etwas kürzer als der für die Gasphase berichtete Abstand von 2.666 (14) Å, während der mittlere N-N-Abstand im Festkörper verlängert ist. Aus theoretischen Rechnungen ergibt sich für den S-S-Abstand in der Regel ein noch längerer Abstand, welcher abhängig von Methode und Basissatz zwischen 2.450 Å und 3.247 Å schwanken kann (vgl. Tabelle 3).<sup>[64]</sup> Durch theoretische Rechnungen (HF/STO-3G) konnte für den trans-annularen S-S-Abstand in dem zum S<sub>4</sub>N<sub>4</sub> isoelektronischen S<sub>8</sub><sup>4+</sup>-Kation ein Wert von 2.47 Å ermittelt werden. In der Verbindung S<sub>8</sub>(AsF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> wurde für das S<sub>8</sub><sup>2+</sup>-Kation, isoelektronisch zu S<sub>4</sub>N<sub>4</sub><sup>2-</sup>, ein S-S-Abstand von 2.83(1) Å gefunden.<sup>[65]</sup> Ein noch größerer S-S-Abstand (3.24 Å) wurde durch theoretische Rechnungen (HF/6-311G(3df)) für 3,3,6,6-Tetramethyl-S-Tetrathiane gefunden. Alle diese S-S-Abstände sind signifikant kleiner als die Summe der van der Waals-Radien (3.60 Å)<sup>[65]</sup>, aber deutlich größer als die Bindungslänge der kovalenten S-S-Einfachbindung in elementarem Schwefel (2.035 (2) Å - 2.060 (2) Å).<sup>[57]</sup>

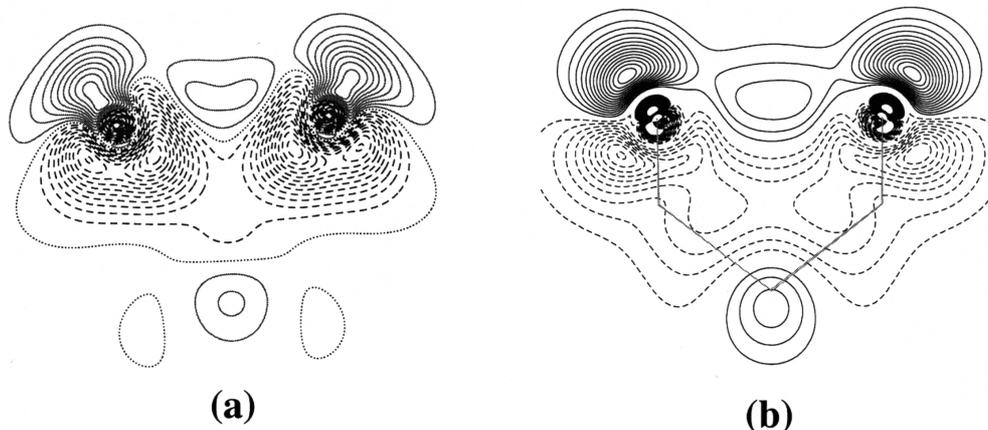
Die mit 1.621 (1) Å - 1.636 (1) Å bemerkenswert kurzen Bindungslängen der S-N-Bindung lassen auf einen hohen π-Bindungsanteil schließen, obwohl die S-N-S- und

---

N-S-N-Winkel mit Werten im Bereich  $112.6(1)^\circ$  -  $113.0(1)^\circ$  beziehungsweise  $104.1(1)^\circ$  -  $104.9(1)^\circ$  eher vergleichsweise klein sind. Es ist zu beachten, daß die Gasphasenstruktur, basierend auf Elektronenbeugungsdaten, einen größeren S-S-Abstand ( $2.666(14) \text{ \AA}$ ) sowie größere S-N-S- und N-S-N-Winkel ( $114.2(6)^\circ$  und  $105.3(7)^\circ$ ) als das Strukturmodell des Festkörpers besitzt. Der S-N-Abstand liegt jedoch mit  $1.623(4) \text{ \AA}$  im Bereich des Festkörperstrukturmodells. Diese Schwankung in den geometrischen Parametern wird auch in theoretischen Rechnungen mit unterschiedlichen Niveaus gefunden (vgl. Tabelle 3)

### 3.2 Experimentelle und theoretische Deformationsdichten des Tetraschwefeltetranitrids

In Abbildung 22 sind zum Vergleich die experimentelle und die theoretische Deformationsdichte  $\Delta\rho(\mathbf{r})$  (vgl. Kapitel 2.5.2) in der Ebene abgebildet, welche durch das Zentrum des  $S_4N_4$  Käfigs und zwei miteinander verbundenen Schwefelatomen aufgespannt wird. Durch eine topologische Analyse der Deformationsdichte  $\Delta\rho(\mathbf{r})_{\text{exp}}$  findet man entlang der S-S-Bindung ein schwach ausgeprägtes Doppelmaximum. Da  $\Delta\rho(\mathbf{r})_{\text{exp}}$  am Sattelpunkt ( $0.052 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ ) nur um  $0.002 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$  kleiner als an den beiden Maxima ( $0.054 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ ) ist, kann, in Übereinstimmung mit den theoretischen Untersuchungen, davon ausgegangen werden, daß die transannulare S-S-Bindung in der Deformationsdichtekarte durch einen breiten Peak zu sehen ist. *P. Coppens et al.* fanden in ihrer Studie mit  $0.15 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$  einen deutlich höheren Peak für die Deformationsdichte zwischen den beiden benachbarten Schwefelatomen.

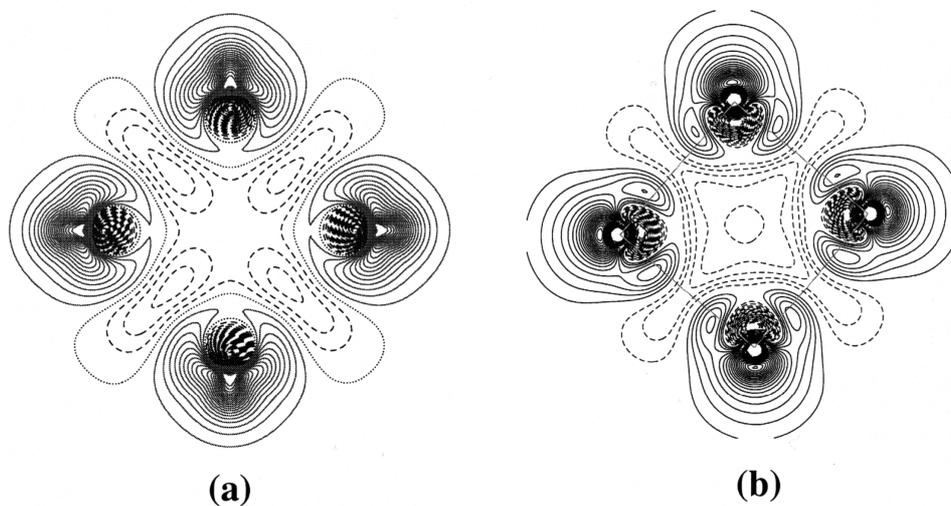


**Abbildung 22.** Deformationsdichte in der S-Z-S-Ebene ( $Z$  = Zentrum des  $S_4N_4$ -Käfigs; Konturintervalle in  $0.025 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ -Schritten; negative Konturlinien sind strichliert, positive Konturlinien durchgezogen): a) experimentelle statische Modelldeformationsdichte; b) theoretische Deformationsdichte [HF/6-31G(d)].

Doppelmaxima, wie sie für die S-S-Bindungen im  $S_4N_4$  auftreten, finden sich in stärkerem Maße auch in Referenzmolekülen mit kovalenten S-S-Bindungen, wie zum Beispiel  $\alpha$ - $S_8$  oder 3,3,6,6-Tetramethyl-S-tetrathian. Diese Moleküle zeigen ein deutliches Doppelmaximum entlang der S-S-Bindungen. Diese charakteristische Eigenheit von S-S-Bindungen in experimentell bestimmten Deformationsdichten konnte bis heute nicht geklärt werden und wird auch von theoretischen Ladungsdichtestudien nicht bestätigt. Theoretische Untersuchungen zeigen, daß für  $H_2S_2$ ,  $S_2$ ,  $S_3$ ,  $S_4$ ,  $S_6$ ,  $S_8$ , 2,5-Dimethyl-6a-thiathiophthen und Tetramethylthiurandisulfid  $\Delta\rho(\mathbf{r})_{\text{theo}}$  in der S-S-Bindung deutlich größer als im  $S_4N_4$  ist.<sup>[62]</sup> Der Peak in der Deformationsdichte entlang der S-S-Bindung ist im  $S_4N_4$  von der S-S-Verbindungsachse aus gesehen nach außen verschoben, wodurch eine gebogene Bindung angedeutet wird, wohingegen im  $\alpha$ - $S_8$  und 3,3,6,6-Tetramethyl-S-Tetrathian ein gerader Bindungspfad vorliegt. Dies verdeutlicht noch einmal die unterschiedlichen Bindungsverhältnisse im  $S_4N_4$  im Vergleich mit den beiden Referenzmolekülen.

In Übereinstimmung mit der formalen Koordinationszahl drei für die Schwefelatome im  $S_4N_4$  kann an jedem Schwefelatome nur ein freies Elektronenpaar in der Deformationsdichtekarte gefunden werden. Das freie Elektronenpaar ist in der Deformationsdichte mit einem lokalen Maximum von  $0.23 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$  deutlich hervorgehoben und liegt in derselben Größenordnung, wie das lokale Maximum von  $\Delta\rho(\mathbf{r})$  entlang der S-N-Bindung mit  $0.26 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ .

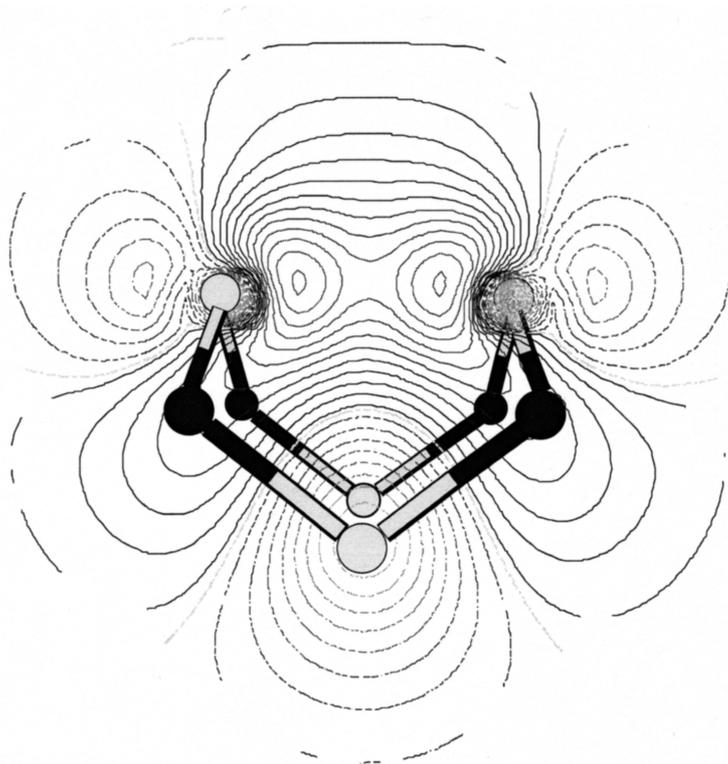
*P. Coppens* et al. beobachteten im Zentrum des Moleküls ein weiteres lokales Maximum von  $0.2 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$  und interpretierten dies als Beweis für eine Vierzentren-Bindung der vier Schwefelatome.<sup>[63]</sup> Weder die topologische Analyse der experimentellen noch die der theoretischen Deformationsdichte unterstützen die Existenz einer solchen Vierzentren-Bindung, da kein Maximum von  $\Delta\rho(\mathbf{r})$  im Zentrum des  $S_4N_4$ -Käfigs zwischen den beiden entfernt liegenden Schwefelpaaren gefunden werden kann. Ein Blick auf die Deformationsdichte in der von den vier Stickstoffatomen aufgespannten Ebene verdeutlicht dies (Abbildung 23).



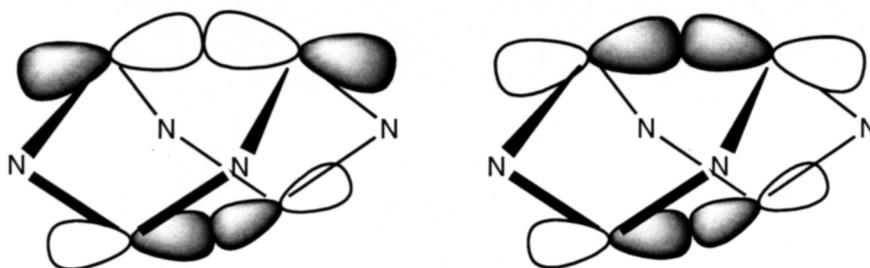
**Abbildung 23.** Deformationsdichte in der N,N,N,N-Ebene (Konturintervalle in  $0.025 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ -Schritten; negative Konturlinien sind strichliert und positive Konturlinien durchgezogen): (a) experimentelle statische Modelldeformationsdichte;  
(b) theoretische Deformationsdichte [HF/6-31G(d)]

### 3.3 MO-Betrachtung der Bindungsverhältnisse im Tetraschwefeltetranitrid

Eine theoretische Behandlung (Becke3LYP/6-311G(3df)-Niveau) des  $S_4N_4$ -Moleküls auf Basis experimentell bestimmter Strukturparameter zeigt, daß die intramolekulare S-S-Bindung durch die Orbitale HOMO-1 und HOMO-2 gebildet wird (Abbildung 24). Die beiden Vierzentren-Orbitale können hierbei durch eine symmetrische und eine antisymmetrische Kombination aus p-Orbitalen der vier Schwefelatome gebildet werden (Abbildung 25). Somit entsteht ein neues Modell für die Bindungsverhältnisse im  $S_4N_4$ . Anstelle einer Vierzentren-Bindung unter Beteiligung aller vier Schwefelatome mit einem Maximum der Elektronendichte im Molekülzentrum, lassen sich die Bindungsverhältnisse besser durch zwei Vierzentren-Zweielektronen-Bindungen beschreiben, in denen benachbarte S-Atome über S-S-Bindungen miteinander verknüpft sind. Diese Beschreibung der Bindungsverhältnisse steht im Einklang mit der topologischen Analyse der Deformationsdichte, da keine Ladung im Zentrum des Moleküls angehäuft wird, sondern nur entlang der S-S-Bindungspfade. Der Verlauf der Konturlinien des HOMO-1- und HOMO-2-Orbitals bestätigt den gekrümmten Verlauf der S-S-Bindungspfade.



**Abbildung 24.** Konturdarstellung des HOMO-1 Orbitals (Becke3LYP/6-311G(3df)-Niveau): Es ist deutlich der gekrümmten gekrümmte Charakter der S-S-Bindung zu sehen. Die theoretische Bestimmung wurde auf Basis der experimentell bestimmten Strukturparameter durchgeführt.



**Abbildung 25.** Schematische Zeichnung der antisymmetrischen (HOMO-1) und symmetrischen Kombination (HOMO-2) der vier p-Orbitale an den S-Atomen zur Bildung der zwei 4c-2e-Bindungen.

Mit der NBO- und NLMO-Analyse<sup>[66]</sup> können zwei Bindungstypen für die bindenden Wechselwirkungen des  $S_4N_4$  gefunden werden.<sup>[67]</sup> Die erste beschreibt die acht polarisierten S-N-Bindungen des Moleküls, welche durch Überlappung der an den Schwefel- und Stickstoffatomen zentrierten s-p-Hybridorbitale mit einem hohem p-Anteil (ungefähr  $sp^4$ - $sp^4$ ) gebildet werden. Die zweite Bindungsart beschreibt die Überlappung der p-Orbitale der Schwefelatome unter Bildung von zwei homopolaren S-S-Bindungen. In der NBO/NLMO Analyse konnten, in Übereinstimmung mit früheren theoretischen Studien, keine Anhaltspunkte für eine bindende N-N-Wechselwirkung gefunden werden. Es ist zu beachten, daß der d-Orbitalanteil in den bindenden Wechselwirkungen kleiner als 1.3% ist (Tabelle 4).

**Tabelle 4.** Hauptanteile der doppelt besetzten S-N- und S-S-NLMOs [Becke3LYP/6-311G(3df)].<sup>[67]</sup>

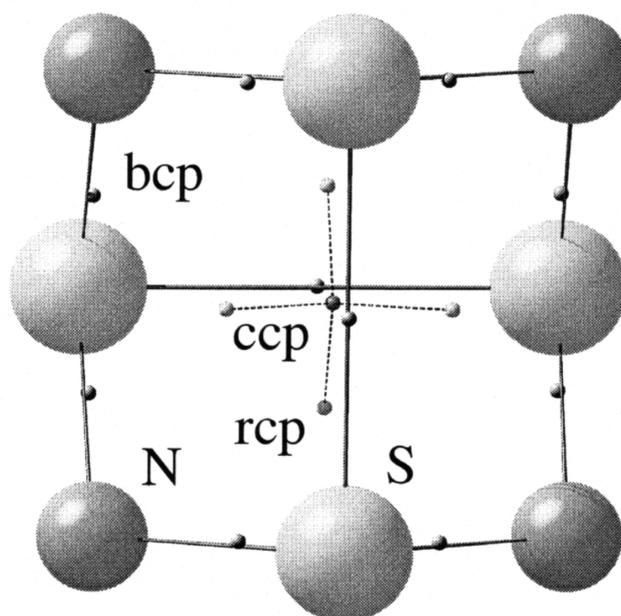
Bindungs-NLMO	atomare Anteile	Orbitalzusammensetzung
S-N	38.3% S	20.4% s, 78.3% p, 1.3% d, 0.1% f
	60.1% N	22.8% s, 76.2% p, 1.1% d, 0.0% f
S-S	49.7% S	3.3% s, 96.2% p, 0.4% d, 0.0% f
	47.8% S'	3.3% s, 96.2% p, 0.5% d, 0.0% f

Eine Beschreibung des gesamten Bindungsgerüsts des  $S_4N_4$  durch eine Matrix der Bindungsindizes nach Wiberg stimmt qualitativ gut mit anderen Definitionen für die Bindungsordnung überein.<sup>[67]</sup> Man erhält eine Einfachbindung, mit einer Bindungsordnung von 1.1, zwischen bindenden Schwefel- und Stickstoffatomen und eine erheblich kleinere Bindungsordnung von 0.4 für die S-S-Wechselwirkung. Zwischen benachbarten Stickstoffatomen und entlang den Verbindungsgeraden zwischen nichtbindenden Schwefel- und Stickstoffatomen findet man eine Restbindungsordnung von 0.1.

Zusammenfassend zeigt die NBO/NLMO-Analyse, daß im  $S_4N_4$  die Bindungsverhältnisse an Hand von acht starken S-N-Bindungen und zwei schwächeren S-S-Bindungen beschrieben werden können. Diese Ergebnisse sind im Einklang mit der im folgenden diskutierten Topologie der Elektronendichte.

### 3.4 Topologische Analyse der Elektronendichte

Auf Grund der diffusen Verteilung der Deformationsdichte im Bereich der S-S-Bindung wurde eine topologische Analyse der totalen Ladungsdichteverteilung mit der von *R. F. W. Bader* begründeten QTAM (vgl. Kapitel 2.5.3)<sup>[68]</sup> durchgeführt. Diese Methode erlaubt sowohl die Interpretation von starken als auch von subtilen Bindungseigenschaften. In Übereinstimmung mit einer theoretischen Studie<sup>[58]</sup> konnten zehn bindungskritische Punkte, acht S-N- und zwei S-S-BCPs, des  $S_4N_4$ -Systems lokalisiert werden. Wegen der bindenden S-S-Wechselwirkung hat das  $S_4N_4$ -Molekül eine Käfigstruktur, bestehend aus vier annelierten  $S_3N_2$ -Ringen. Man findet daher in der topologischen Analyse der Elektronendichte neben den zehn BCPs vier ringkritische Punkte, welche tetraederförmig um einen zentralen käfigkritischen Punkt angeordnet sind (Abbildung 26). Durch die Existenz von acht Atomen, zehn BCPs, vier RCPs und einem CCP ist die Poincaré-Hopf-Gleichung ( $n-b+r-c=1$ ; vergleiche Kapitel 2.5.3.1), mit  $8-10+4-1=1$  erfüllt.



**Abbildung 26.** Lage der kritischen Punkte im  $S_4N_4$ -Gerüst. Die bindungskritischen Punkte der S-N-Bindungen sind zum elektropositiveren Schwefelatom hin verschoben und im Gegensatz zu den bindungskritischen Punkten der S-S-Bindung innerhalb des Molekülkäfigs platziert.

Die Elektronendichte (siehe Tabelle 5) am BCP der S-S-Bindung beträgt im Mittel  $0.371(12) \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ . Sie ist signifikant kleiner als die Elektronendichte am BCP der S-N-Bindung ( $\rho(\mathbf{r})_{\text{gem.}}=1.538(13) \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ ) und beträgt nur ein Drittel der Elektronendichte von S-S-Einfachbindungen ( $\rho(\mathbf{r})=1.13(3) \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ ). Sie ist jedoch deutlich größer als die Elektronendichte der intramolekularen S...S-Wechselwirkung ( $\rho(\mathbf{r})=0.119 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ ) in  $[\text{Me}_2\text{CS}_2]_2$ .<sup>[69]</sup> Ab initio-Molekülorbital Rechnungen an  $\text{H}_2\text{S}_2$  und  $\text{S}_2$ , als Standard, ergaben Ladungsdichten am BCP von  $0.999 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$  und  $1.389 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$  für S-S-Einfach- beziehungsweise Doppelbindungen. Aus Tabelle 5 wird deutlich, daß mit Hilfe einer größeren Flexibilität -durch die Verwendung von d-Funktionen bzw. die Verfeinerung von Hexadecapolen- eine bessere Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment erzielt wird.

Der niedrige Wert der Elektronendichte, gemeinsam mit dem großen Abstand zwischen den Schwefelatomen und dem beobachteten positiven Wert des Laplace-Feldes ( $\nabla^2\rho(\mathbf{r}) = 1.607 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$ ) scheinen auf eine schwache „closed-shell“-Wechselwirkung zwischen den Schwefelatomen hinzuweisen, wie sie für ionische Wechselwirkungen, van der Waals-Wechselwirkungen, Wasserstoffbrückenbindungen und donorstabilisierte hyperkoordinierte Verbindungen bekannt sind.<sup>[58, 70]\*</sup> *D. Cremer* et al. zeigten allerdings, daß die Analyse von  $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$  eine sensiblere Methode als die Analyse der Deformationsdichte darstellt und zur Beschreibung der Anhäufung von Ladungsdichte in einem Molekül geeigneter ist, jedoch für eine Unterscheidung zwischen kovalenten und ionischen Wechselwirkungen nicht notwendigerweise ein ausreichendes Kriterium darstellt.<sup>[71]</sup> Eine chemische Bindung kann nur dann hinreichend beschrieben werden, wenn neben elektrostatischen auch energetische Aspekte berücksichtigt werden. *D. Cremer* et al. schlugen daher vor, die kinetische Energiedichte  $G(\mathbf{r})$  und die potentielle Energiedichte  $V(\mathbf{r})$  am bindungskritischen Punkt zu analysieren, da beide Größen nach *R. F. W. Bader* et al. durch die Beziehung  $2G(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r}) = \frac{1}{4} \nabla^2\rho(\mathbf{r})$  mit dem Laplace-Feld verknüpft sind (vergleiche Kapitel 2.5.3.2).<sup>[72]</sup>

---

\* In Phenylsilatranen besitzt die schwache Si-N-Wechselwirkung in der experimentell bestimmten Ladungsdichte vergleichbare topologische Parameter ( $\rho(\mathbf{r}_c)=0.47(1) \text{ e}\text{\AA}^{-3}$  und  $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c)=1.3(1) \text{ e}\text{\AA}^{-5}$ )<sup>[70]</sup>

**Tabelle 5.** Topologische Werte der experimentell und theoretisch ermittelten Elektronendichte im S<sub>4</sub>N<sub>4</sub>.

			<i>Experimentell bestimmte Ladungsdichten</i>			
			<b>P<sup>a</sup></b>	<b>M1<sup>a</sup></b>	<b>M2b<sup>a</sup></b>	
BCP (S-N)	$\rho$	[eÅ <sup>-3</sup> ]	1.36 (1)	1.44 (1)	1.54 (1)	
	$\nabla^2\rho$	[eÅ <sup>-5</sup> ]	-0.31 (1)	-4.06 (1)	-10.60 (3)	
	$\varepsilon$		0.01	0.14	0.17	
BCP (S-S)	$\rho$	[eÅ <sup>-3</sup> ]	0.33 (1)	0.32 (1)	0.37 (1)	
	$\nabla^2\rho$	[eÅ <sup>-5</sup> ]	2.54 (1)	2.08 (1)	1.61 (1)	
	$\varepsilon$		0.02	0.14	0.10	
RCP	$\rho$	[eÅ <sup>-3</sup> ]	0.24 (1)	0.20 (1)	0.22 (1)	
	$\nabla^2\rho$	[eÅ <sup>-5</sup> ]	2.38 (1)	2.20 (1)	2.15 (1)	
CCP	$\rho$	[eÅ <sup>-3</sup> ]	0.20 (1)	0.14 (1)	0.17 (1)	
	$\nabla^2\rho$	[eÅ <sup>-5</sup> ]	2.00 (1)	1.80 (1)	1.60 (1)	
			<i>Theoretisch bestimmte Ladungsdichten</i>			
			Becke3LYP	Becke3LYP	Becke3LYP	HF
			6-31G	6-31G(d)	6-311G(3df)	6-311G(3df)
BCP (S-N)	$\rho$	[eÅ <sup>-3</sup> ]	1.35	1.56	1.60	1.65
	$\nabla^2\rho$	[eÅ <sup>-5</sup> ]	-4.54	-3.61	-8.01	-5.29
	$\varepsilon$		0.13	0.16	0.14	0.13
BCP (S-S)	$\rho$	[eÅ <sup>-3</sup> ]	0.38	0.39	0.40	0.44
	$\nabla^2\rho$	[eÅ <sup>-5</sup> ]	1.79	1.50	1.07	0.29
	$\varepsilon$		0.08	0.07	0.09	0.09
RCP	$\rho$	[eÅ <sup>-3</sup> ]	0.15	0.15	0.18	0.18
	$\nabla^2\rho$	[eÅ <sup>-5</sup> ]	2.81	3.00	2.73	2.91
CCP	$\rho$	[eÅ <sup>-3</sup> ]	0.12	0.11	0.14	0.13
	$\nabla^2\rho$	[eÅ <sup>-5</sup> ]	2.14	2.24	2.20	2.31

<sup>a</sup> Die Modelle **P**, **M1** und **M2b** sind im experimentellen Teil beschrieben.

Für kovalente Bindungen ist die lokale Gesamtenergiedichte  $H(\mathbf{r})=G(\mathbf{r})+V(\mathbf{r})$  am bindungskritischen Punkt kleiner als null.<sup>[71]</sup> Zusätzlich sollte das Verhältnis aus

lokaler kinetischer Energiedichte und Elektronendichte ( $G(\mathbf{r})/\rho(\mathbf{r})$ ) kleiner eins sein.<sup>[71,73]</sup> Wie aus Tabelle 6 ersichtlich, läßt die Analyse von  $H(\mathbf{r})$  und  $G(\mathbf{r})/\rho(\mathbf{r})$  am S-S bindungskritischen Punkt, im Gegensatz zur Analyse von  $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ , auf einen kovalenten Bindungscharakter schließen.

**Tabelle 6.** Energetische Aspekte zur Bindungssituation in S<sub>4</sub>N<sub>4</sub>.

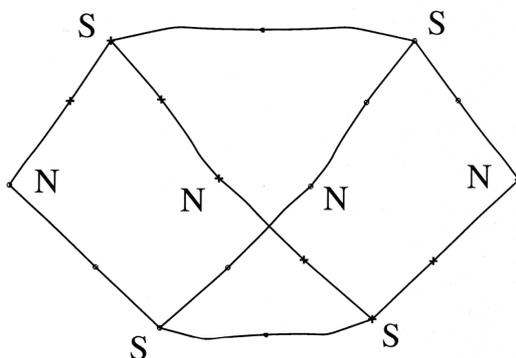
BCP	Modell	$\rho$ [e/Å <sup>3</sup> ]	$\nabla^2\rho$ [e/Å <sup>5</sup> ]	G [hartree/Å <sup>3</sup> ]	G/ $\rho$ [hartree/e]	V [hartree/Å <sup>3</sup> ]	H [hartree/Å <sup>3</sup> ]
S-N	<b>P</b> <sup>c</sup>	1.36	-0.31	1.328	0.976	-2.677	-1.350
	<b>M2b</b> <sup>c</sup>	1.54	-10.6	1.157	0.751	-3.055	-1.899
	DFT/6-311G(3df) <sup>a</sup>	1.603	-8.017	1.391	0.868	-3.344	-1.952
	DFT/6-311G(3df) <sup>b</sup>	1.603	-8.017	1.378	0.860	-3.317	-1.939
S-S	<b>P</b> <sup>c</sup>	0.33	2.54	0.245	0.743	-0.313	-0.067
	<b>M2b</b> <sup>c</sup>	0.37	1.61	0.228	0.617	-0.344	-0.116
	DFT/6-311G(3df) <sup>a</sup>	0.397	1.067	0.222	0.560	-0.370	-0.148
	DFT/6-311G(3df) <sup>b</sup>	0.397	1.067	0.145	0.365	-0.215	-0.070

<sup>a</sup> Energiedichten abgeleitet durch die Formel von Abramov;<sup>[44]</sup> <sup>b</sup> Energiedichten direkt aus der Wellenfunktion abgeleitet. <sup>c</sup> Die Modelle **P** und **M2b** sind im experimentellen Teil beschrieben.

Sowohl zwischen den Stickstoffatomen als auch zwischen entfernt liegenden Schwefelatomen können keine bindungskritischen Punkte gefunden werden. Die topologische Analyse gibt somit keinen Hinweis auf eine Vierzentren-Bindung unter gleichzeitiger Beteiligung der vier Schwefelatome. Hingegen wird ein käfigkritischer Punkt im Zentrum des Moleküls gefunden, woraus geschlossen wird, daß die Elektronendichte im Zentrum ein Minimum in allen drei Raumrichtungen besitzt. Dies ist im Einklang mit der oben diskutierten Studie der Deformationsdichte, widerspricht aber den von *P. Coppens* veröffentlichten Deformationsdichten.<sup>[63, 74]</sup> Wie in Kapitel 2.5.3 bereits erwähnt, basiert die topologische Analyse der Elektronendichte nicht auf der Wahl und Orientierung von sphärisch gemittelten Referenzatomen, wie dies bei Analysen, die auf Deformationsdichten beruhen, der Fall ist, sondern auf der totalen Elektronendichte. Es ist zu vermuten, daß die Beobachtung der Ladungsdichteanhäufung im Molekülzentrum ein Artefakt darstellt, welches auf

Schwierigkeiten in der experimentellen Bestimmung der Deformationsdichte zurückzuführen sein dürfte. Die Bestimmung der thermischen Parameter dürfte hierbei eine der Hauptfehlerquellen darstellen, da die Studie nur mit einer relativ geringen Auflösung ( $\sin\Theta/\lambda < 0.98 \text{ \AA}^{-1}$ ) durchgeführt wurde. Ein Vergleich der thermischen Auslenkungsparameter ergab einige signifikante Unterschiede zwischen dem älteren und dem vorliegenden Experiment. Die thermischen Auslenkungsparameter der aktuellen Studie sind reproduzierbar, wie an Hand von zwei unabhängigen Experimenten gezeigt werden konnte (siehe auch Kapitel 6.1).

Es deuten sowohl die Ladungsdichte am BCP ( $\rho(\mathbf{r})_{\text{gem.}} = 1.54 \text{ e\AA}^{-3}$ ) als auch der stark negativer Wert des Laplace-Felds ( $\nabla^2\rho(\mathbf{r})_{\text{gem.}} = -10.6 \text{ e\AA}^{-5}$ ) auf eine kovalente S-N-Bindung hin. Der negative Wert der lokalen Gesamtenergiedichte  $H(\mathbf{r}) = -1.899 \text{ hartree/\AA}^3$ , sowie der Wert des Quotienten  $G(\mathbf{r})/\rho(\mathbf{r}) = 0.751 \text{ hartree/e}$  lassen ebenfalls auf einen kovalenten Bindungstyp schließen und sind somit in Einklang mit der Analyse des Laplacians (Tabelle 5 und 6). Die Bindungselliptizität von  $\varepsilon = 0.17$  deutet auf einen  $\pi$ -Bindungsanteil hin und erklärt die kurze Bindungslänge sowie die hohe Bindungsenthalpie der S-N-Bindungen im  $S_4N_4$ .<sup>[75]</sup> Der Bindungspfad der S-N-Bindungen ist nach innen gekrümmt (Abbildung 27). In Analogie dazu sind die BCPs um  $0.026 \text{ \AA}$  vom Verbindungsvektor nach innen verschoben und in Übereinstimmung mit dem Ladungstransfer zwischen dem elektropositiveren Schwefelatom und elektronegativeren Stickstoffatom näher am Schwefelatom lokalisiert.



**Abbildung 27.** Molekularer Graph von  $S_4N_4$  mit gekrümmten Bindungspfaden in den S-N- und S-S-Bindungen.

### 3.5 Vergleich der atomaren Ladungen

Eine Berechnung der atomaren Ladungen nach *R. F. W. Bader* auf der Basis von theoretischen Ladungsdichten (Becke3LYP/6-311G(3df)) zeigt einen erheblichen Ladungstransfer zwischen Schwefel und Stickstoff von 1.31 Elektronen an. Es muß allerdings berücksichtigt werden, daß die atomaren Ladungen nach *R. F. W. Bader* stark von der Größe der Atomorbitale, welche die Verteilung der elektronischen Ladung bestimmen, abhängig sind.<sup>[76]</sup> Diese Methode überschätzt somit die atomaren Ladungen an elektronegativen Atomen und unterschätzt die Ladungen an elektropositiven Atomen im Vergleich zu Punktladungen, die von kugelsymmetrischen Atomen abgeleitet sind.<sup>[77]</sup> Große QTAM-Ladungen können somit nicht als Beweis für eine ionische Bindung gelten.

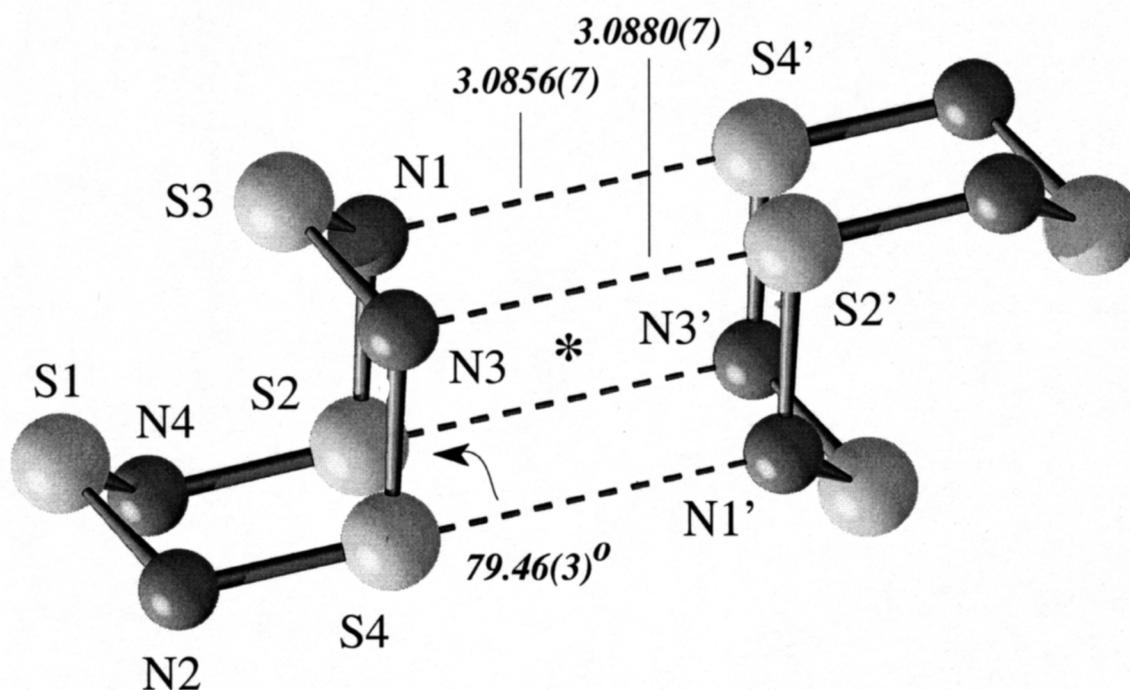
In der Tat deutet die Verfeinerung der Population der Valenzschale der Schwefel- und Stickstoffatome im Multipolmodell einen sehr viel geringeren Ladungstransfer von 0.28 (4) Elektronen an. Ein vergleichbares Ergebnis wird auch für die Mullikan-Ladungen<sup>[78]</sup> (Becke3LYP/6-311G(3df)) mit +0.48 für Schwefel und -0.48 für Stickstoff gefunden. Geringfügig größere Ladungen ergeben sich mit dem NPA<sup>[66]</sup> Partitionierungsschema: die Schwefelatome tragen dabei eine positive Ladung (1.0), während die Stickstoffatome die korrespondierende negative Partialladung (-1.0) tragen. Eine Populationsanalyse zeigt, daß der Ladungsaustausch zwischen Schwefel und Stickstoff hauptsächlich über p-Orbitalbesetzungen erfolgt.\*

---

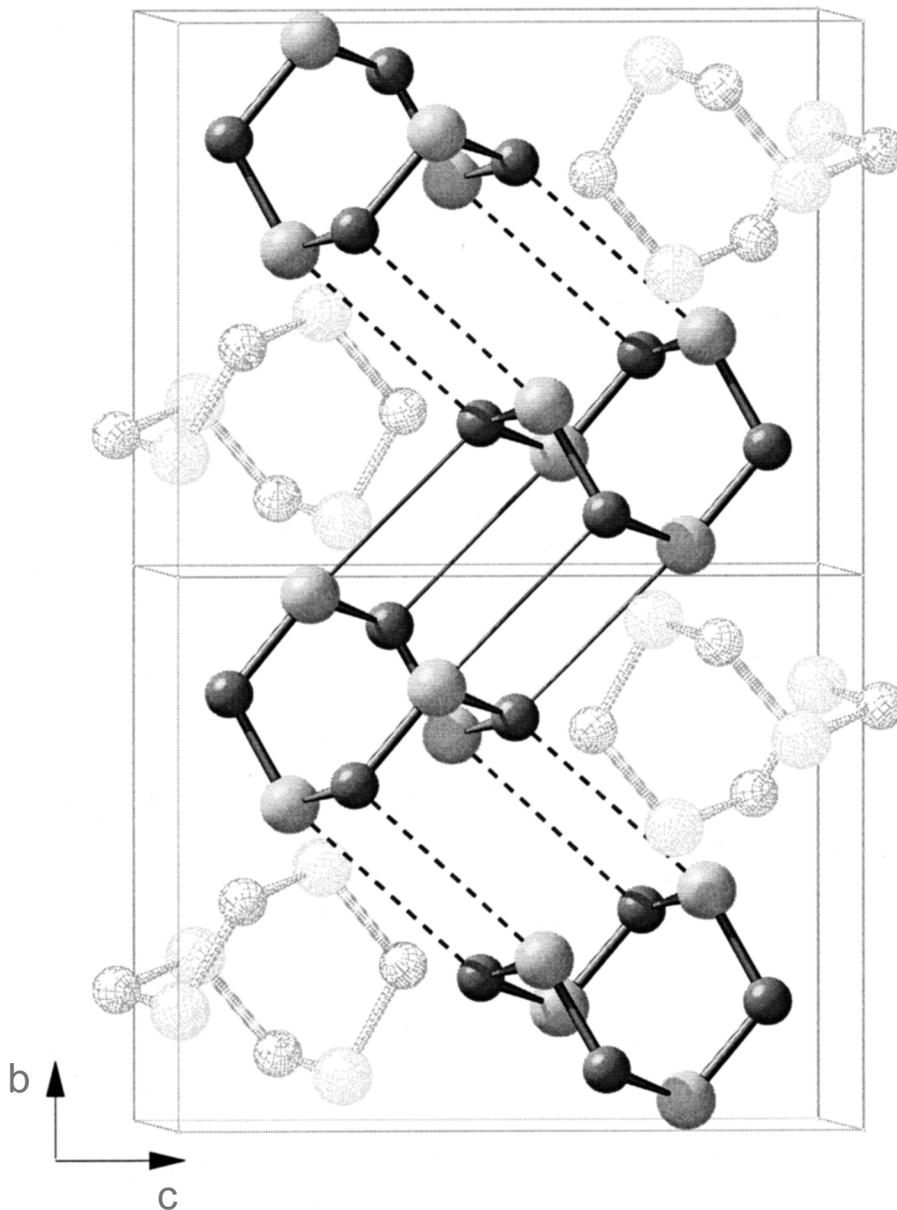
\* Population der p-Orbitale: S 3.29 e<sup>-</sup>; N 4.30 e<sup>-</sup>

### 3.6 Charakterisierung der intermolekularen Kontakte

Die Kristallpackung des  $S_4N_4$  wird durch die Bildung von Helices aus  $S_4N_4$ -Einheiten entlang der kristallographischen b-Achse bestimmt (Abbildung 29). Wegen der stark ausgeprägten Polarität der S-N-Bindungen sind benachbarte  $S_4N_4$ -Einheiten nach einem Schlüssel-Schloß-Prinzip orientiert, so daß die negativ geladenen Stickstoffatome den positiv geladenen Schwefelatomen benachbarter Moleküle gegenüberliegen. Die Packung der einzelnen  $S_4N_4$ -Einheiten wird somit hauptsächlich durch elektrostatische Kräfte bestimmt. Die helikalen Ketten sind aus  $S_4N_4$ -Dimeren aufgebaut. Innerhalb einer Helix können kürzere Abstände, die dimere Einheiten verknüpfen (3.086 (1) Å-3.088 (1) Å), und längere Abstände, welche die dimeren Moleküleinheiten zu Helices verbinden (3.283 (1) Å-3.335 (1) Å), beobachtet werden (Abbildung 29 und 28).



**Abbildung 28.** Dimere  $(S_4N_4)_2$ -Einheit: Die mit einem ' gekennzeichneten Atome sind durch ein Inversionszentrum \* symmetrie-erzeugt. Alle ausgewählten Längenangaben in [Å] und Winkel in [°].



**Abbildung 29.** Kristallpackung\* des  $S_4N_4$  mit kurzen (dünne durchgezogene Linie) und langen (gestrichelte Linie) Kontakten. Die Helices bilden sich entlang der kristallographischen  $b$ -Achse aus.

\* Es sind zwei Elementarzellen dargestellt.

Da die intermolekularen S...N-Abstände zwischen zwei  $S_4N_4$ -Einheiten relativ kurz sind, kann man auf eine starke elektrostatische Wechselwirkung schließen. Die relative Anordnung von zwei  $S_4N_4$ -Molekülen zueinander konnte mit DFT Rechnungen reproduziert werden (Abbildung 28) und ist somit nicht von Packungseffekten des Kristallverbandes dominiert. Die Elektronendichte am bindungskritischen Punkt der intermolekularen S...N-Wechselwirkung ist extrem klein ( $\rho(\mathbf{r})_{\text{gem.}}=0.081(1) \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ ), sie ist jedoch etwas größer als der Wert für die intermolekulare S...S-Wechselwirkung in 3,3,6,6-Tetramethyl-S-Tetrathiane ( $\rho(\mathbf{r})=0.043(1) \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ ).<sup>[69]</sup> Trotz des extrem flachen Verlaufs der Elektronendichte zwischen den Molekülen können in der experimentellen und theoretischen Elektronendichte die geforderten vier bindungskritischen, vier ringkritischen und der käfigkritische Punkt\* gefunden werden. Zudem besteht eine Übereinstimmung zwischen der experimentellen und der theoretischen Elektronendichte. Dies könnte als Erfolg des Multipolmodells angesehen werden, sogar Elektronendichte weit entfernt von den Kernpositionen zu beschreiben. Allerdings zeigen auch Ladungsdichtestudien, die auf einem einfachen Promolekül mit sphärischen Streufaktoren beruhen (Modell P), vergleichbare Resultate (Tabelle 7).

---

\* Die Poincaré-Hopf Gleichung ( $n-b+r-c=1$ ) ist somit für das gesamte Dimer ( $16-24+12-3=1$ ) erfüllt.

**Tabelle 7.** Topologische Analyse der bindungskritischen Punkte der intermolekularen S...N-Wechselwirkung im dimeren  $S_4N_4$ . RCP A und RCP B beziehen sich jeweils auf die Ringe S-S-N'-N' und S-N-S'-N' (siehe Abbildung 30 bzw. 31).

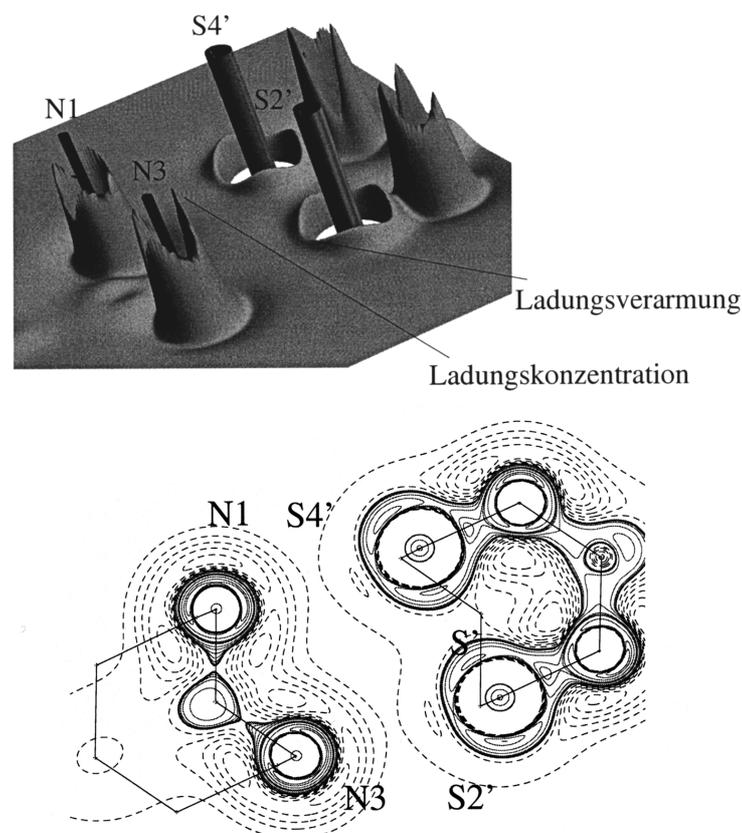
		<b>P<sup>a</sup></b>	<b>M2b<sup>a</sup></b>	Becke3LYP 6-311G(3df)
BCP (S-N'; N-S')	$\rho$ [ $e\text{\AA}^{-3}$ ]	0.085 (1)	0.081 (1)	0.079
	$\nabla^2\rho$ [ $e\text{\AA}^{-5}$ ]	0.886 (1)	0.961 (1)	0.872
	$\epsilon$	0.36	0.30	0.23
RCP A	$\rho$ [ $e\text{\AA}^{-3}$ ]	0.036 (1)	0.034 (1)	0.032
	$\nabla^2\rho$ [ $e\text{\AA}^{-5}$ ]	0.4 (1)	0.4 (1)	0.44
RCP B	$\rho$ [ $e\text{\AA}^{-3}$ ]	0.071 (1)	0.067 (1)	0.064
	$\nabla^2\rho$ [ $e\text{\AA}^{-5}$ ]	0.8 (1)	0.8 (1)	0.74
CCP	$\rho$ [ $e\text{\AA}^{-3}$ ]	0.033 (1)	0.031 (1)	0.027
	$\nabla^2\rho$ [ $e\text{\AA}^{-5}$ ]	0.4 (1)	0.4 (1)	0.38

<sup>a</sup> Die Modelle **P** und **M2b** sind im experimentellen Teil beschrieben.

Da es um die Charakterisierung schwacher intermolekularer Wechselwirkungen geht, bei der sich die topologischen Parameter als relativ unsensibel erwiesen haben, wurde die Polarisation der Ladungsverteilung in den äußeren Schalen der Stickstoff- und Schwefelatome analysiert, um einen genaueren Einblick in die bindende Wechselwirkung innerhalb des Dimeren zu erhalten. In Abbildung 30 ist die Ladungskonzentration in Form der Laplacefunktion  $L(\mathbf{r}) = -\nabla^2\rho(\mathbf{r})$  (siehe Kapitel 2.5.3.2) in der NNS'S'-Ebene\* dargestellt. Maxima in  $L(\mathbf{r})$  kennzeichnen dabei Orte mit hoher lokaler Ladungskonzentration, Minima Orte mit geringer lokaler Ladungskonzentration. Man kann erkennen, daß Bereiche mit hoher Ladungskonzentration in der Valenzschale der Stickstoffatome der ersten  $S_4N_4$  Einheit Bereichen mit niedriger Ladungskonzentration in der Valenzschale der Schwefelatome der zweiten  $S_4N_4$ -Einheit gegenüberliegen. Dieselbe Situation ergibt sich für die zweite NSN'S'-

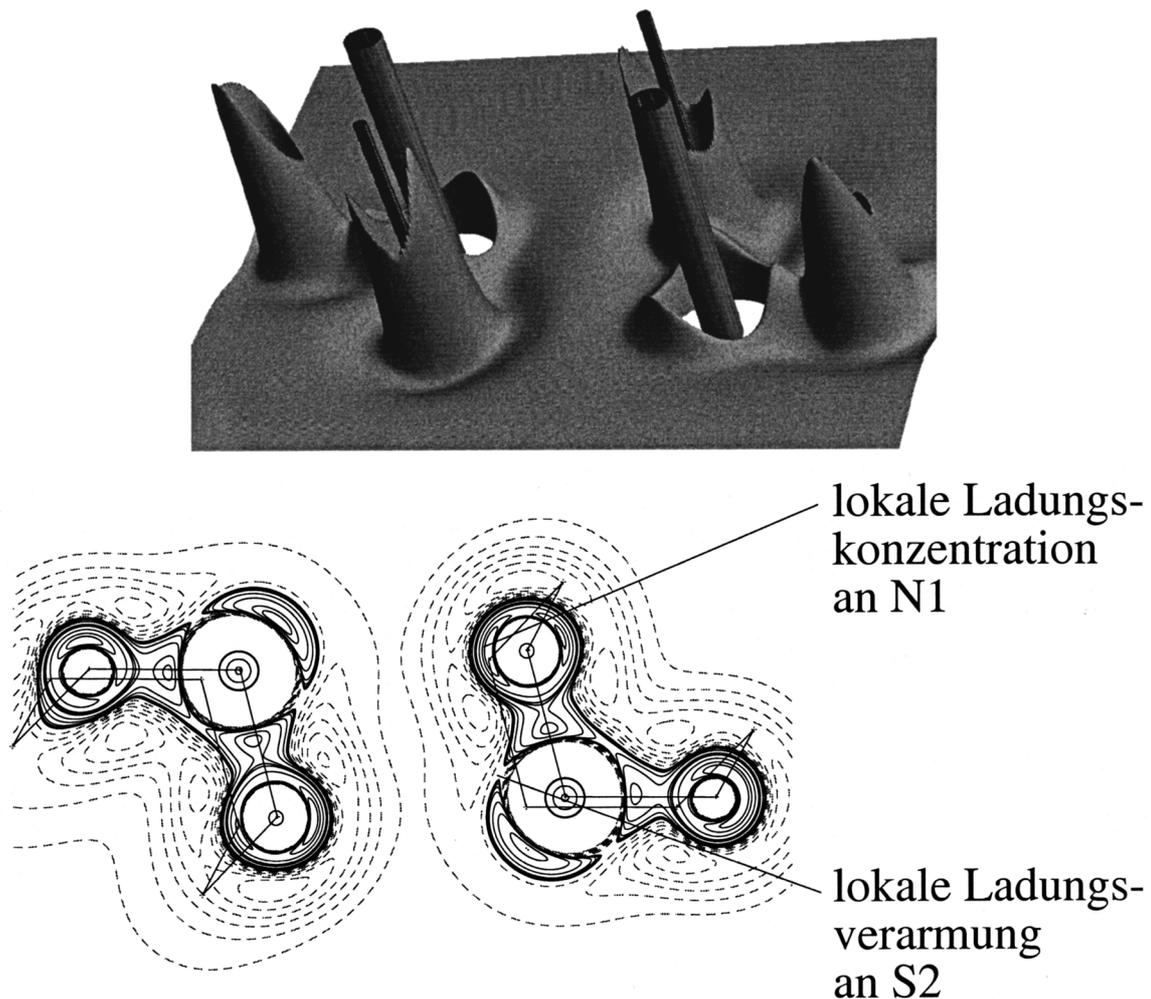
\* Die mit ' gekennzeichneten Atome gehören zum zweiten Molekül des Dimeren.

Ringebene\* (Abbildung 31). Somit entsteht das einfache Bild eines Schlüssel-Schloß-Prinzips korrespondierender Bereiche hoher und niedriger Ladungskonzentration mit einer dominierenden elektrostatischen Wechselwirkung zwischen den einzelnen  $S_4N_4$ -Molekülen. Diese Wechselwirkungen unterstützen eine dichtere Packung der  $S_4N_4$ -Moleküle im Festkörper. Eine damit verbundene Verkürzung des S-S-Abstands, könnte die Ursache für unterschiedliche S-S-Abstände, S-N-S- und N-S-N-Winkel in der Festkörper- und Gasphasenstruktur sein.



**Abbildung 30.** Ladungskonzentrationen in der NNS'S'-Ebene: (a) Reliefdarstellung von  $L(\mathbf{r})$  basierend auf experimentellen Daten; (b) Konturzeichnung von  $L(\mathbf{r})$  basierend auf experimentellen Daten. Durchgezogene Linien entsprechen positiven  $L(\mathbf{r})$ -Werten und kennzeichnen Ladungshäufungen.

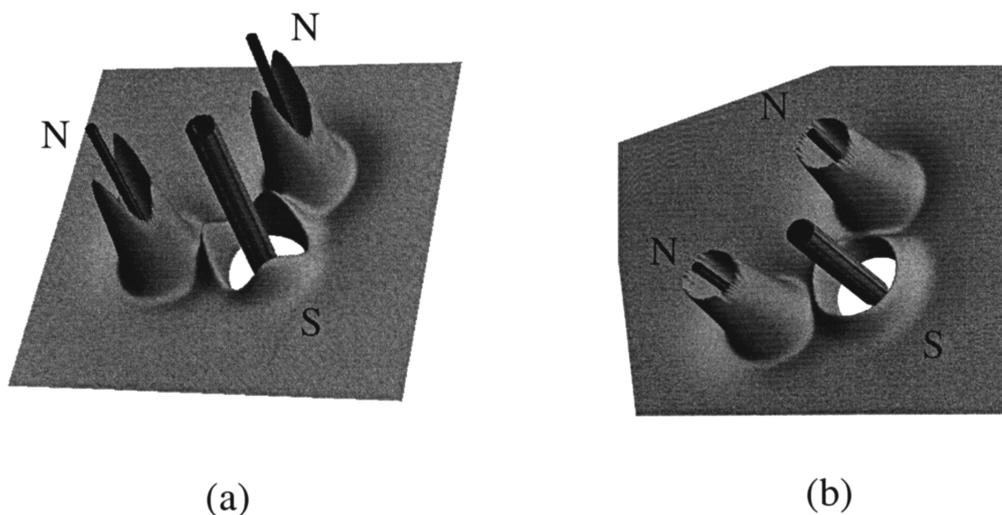
\* Die mit ' gekennzeichneten Atome gehören zum zweiten Molekül des Dimeren.



**Abbildung 31.** Ladungskonzentrationen in der NSN'S'-Ebene: (a) Reliefdarstellung von  $L(\mathbf{r})$  basierend auf experimentellen Daten; (b) Konturzeichnung von  $L(\mathbf{r})$  basierend auf experimentellen Daten. Durchgezogene Linien entsprechen positiven  $L(\mathbf{r})$ -Werten und kennzeichnen Ladunganhäufungen.

Damit werden die Vorteile eines Multipolmodells zur Beschreibung der Elektronendichte gegenüber einem Promolekül-Modell deutlich. Da das Promolekül auf einer sphärischen Verteilung der atomaren Elektronendichte beruht, enthält die resultierende Laplacefunktion keine Information über den Verlauf der Ladungskonzentration in der Valenzschale, welche nötig ist, um die elektrostatische Wechselwirkung zwischen benachbarten  $S_4N_4$ -Molekülen beurteilen zu können

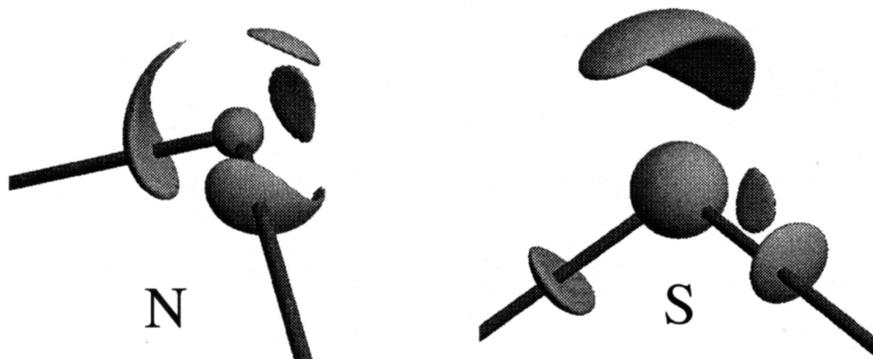
(Abbildung 32). Diese Eigenschaften werden, wie bereits gezeigt, vom flexibleren Multipolmodell berücksichtigt, wodurch sich Bereiche hoher und niedriger Ladungskonzentration eindeutig identifizieren lassen und eine weitaus bessere Übereinstimmung der experimentell abgeleiteten mit der theoretisch ermittelten Funktion  $L(\mathbf{r})$  erreicht wird. Die Schlußfolgerungen von *M. A. Spackman*, daß topologische Parameter, resultierend aus Promolekül-Modellen, zur Charakterisierung schwacher intermolekularer Wechselwirkungen, wie zum Beispiel Wasserstoffbrückenbindungen, ausreichen, sollte auf keinen Fall als allgemein gültig angesehen werden.<sup>[79]</sup>



**Abbildung 32.** Reliefdarstellung von  $L(\mathbf{r})$  in der NSN-Ebene basierend auf einem Multipolmodell (a) und einem Promolekül-Modell (b). Bereiche mit hoher und niedriger Ladungskonzentration in der Valenzschale sind im Falle des Promolekül-Modells nicht unterscheidbar.

Anhand von Darstellungen der Isooberfläche (Abbildung 33) mit konstantem  $L(\mathbf{r})$  für Stickstoff und Schwefel lassen sich in beiden Fällen zwei bindende Ladungskonzentrationen entlang der S-N-Bindung erkennen. Zusätzlich findet man an den Schwefelatomen eine sehr breite bindende Ladungskonzentration entlang der S-S-Bindung sowie eine nichtbindende Ladungskonzentration im Bereich des freien Elektronenpaares. Für die Stickstoffatome findet man nur zwei weitere nichtbindende

Ladungskonzentrationen. Die Ladungskonzentrationen sind sowohl um den Schwefel als auch um den Stickstoff in Form eines verzerrten Tetraeders angeordnet.



**Abbildung 33.** Darstellung einer Isooberfläche mit konstantem  $L(\mathbf{r})_{\text{exp}}$  an den Atomen N(1) und S(2) ( $L(\mathbf{r})= 9 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$  beziehungsweise  $42 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$ ). Deutlich sind bindende und nichtbindende Ladungskonzentrationen zu erkennen.

## 4 Die Ladungsdichte des $\text{EtTiCl}_3(\text{dmpe})$

### 4.1 Agostische Wechselwirkungen in metallorganischen Alkylkomplexen

Obwohl Kohlenstoff-Wasserstoff Bindungen im allgemeinen als chemisch inert gelten, nimmt die Zahl an organometallischen Verbindungen, in denen kovalente Wechselwirkungen zwischen C-H-Gruppen und Übergangsmetallzentren beobachtet werden, stetig zu. 1983 prägten *M. Brookhart* und *M. L. H. Green* für Verbindungen mit Wasserstoffatomen, die gleichzeitig sowohl an ein Kohlenstoffatom als auch an ein Übergangsmetall (M) kovalent gebunden sind, den Begriff „Agostik“.<sup>[10]</sup> Die agostische C-H $\rightarrow$ M-Wechselwirkung<sup>†</sup> war in ihrem Modell vergleichbar mit den seit langem bekannten 2-Elektronen-3-Zentren-Bindungen in verbrückenden Wasserstoffsystemen, wie sie in Boranen und Metallhydriden (B-H $\rightarrow$ B, B-H $\rightarrow$ M und M-H $\rightarrow$ M) auftreten.

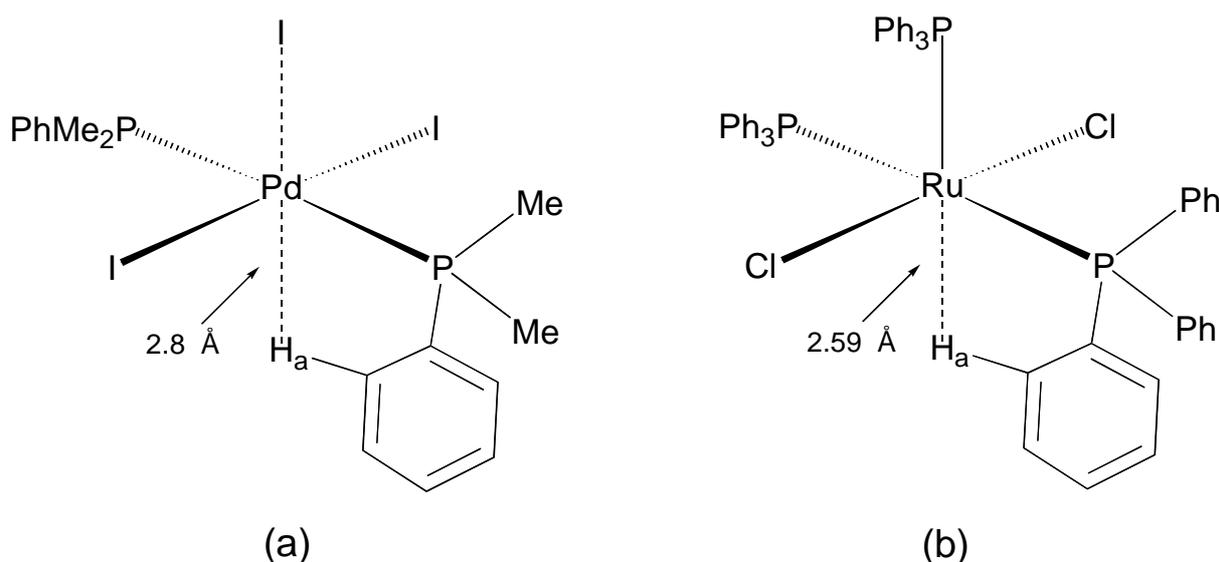
---

\* Das Wort agostik ist abgeleitet vom altgriechischen Wort  $\alpha\gamma\omicron\sigma\tau\omicron\zeta$ ,<sup>[81,82]</sup> welches mit „einhängen, umarmen, auf sich selbst bezogen“ übersetzt werden kann.

† Es wird die von *M. Brookhart* und *M. L. H. Green* eingeführte Notation mit Halbpfeilen (C-H $\rightarrow$ M) verwendet.<sup>[81]</sup>

## 4.2 Frühe Beobachtungen von Wechselwirkungen zwischen C-H-Bindungen und Übergangsmetallzentren

Bereits 1965 beobachteten *R. Mason* und *J. A. Ibers* et al. in  $[\text{trans-PdI}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ <sup>[83]</sup> und  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$  einen extrem kurzen Abstand zwischen dem ortho-Wasserstoffatom des Arylphosphanliganden und dem Metallzentrum (Abbildung 34). Schon damals wurde auf die Bedeutung dieser Beobachtung für die Katalyse, insbesondere in metallkatalysierten H-Transfer-Reaktionen hingewiesen.<sup>[83]</sup> *S. Trofimenko* beobachtete in  $[\text{Ni}\{\text{Et}_2\text{B}(\text{pz})_2\}_2]$  eine unerwartete chemische Verschiebung des  $^1\text{H-NMR}$ -Signals, sowie eine geringere  $\nu(\text{C-H})$ -Streckfrequenz und schlug 1968 vor, daß die  $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$ -Bindung, die bis dahin als chemisch inert betrachtet wurde, als Ligand C-H-M-Wechselwirkungen mit leeren Atomorbitalen am Metall eingehen kann.<sup>[84]</sup>

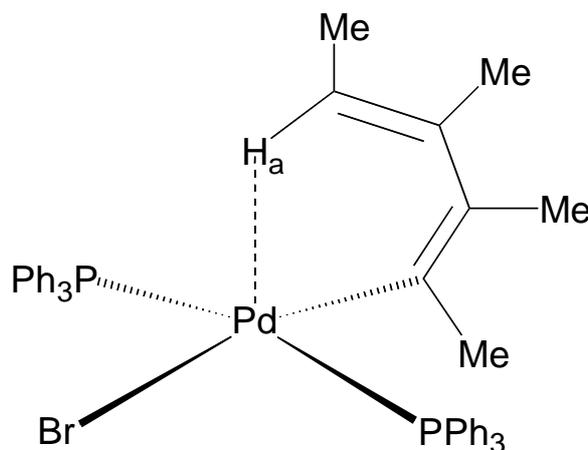


**Abbildung 34.** Die Strukturen von a)  $[\text{trans-PdI}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$  und b)  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ , bei welchen bereits sehr früh Anzeichen einer C-H-M-Wechselwirkung gefunden wurden\*.

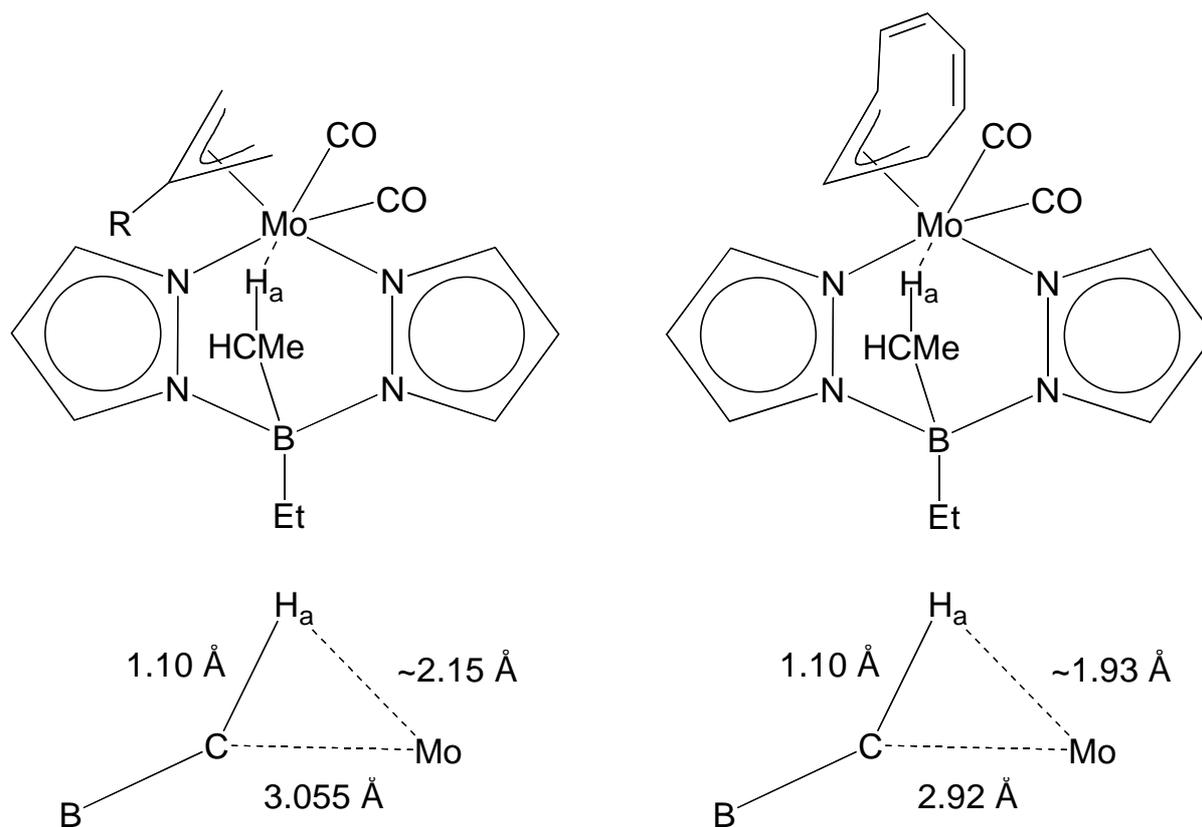
1972 berichteten *P. M. Maitlis* et al., daß in der Kristallstruktur von  $\text{trans-}[\text{Pd}(\text{CMeCMeCMeCMeH})\text{Br}(\text{PPh}_3)_2]$  der Pd-C(HMe) Abstand von 2,3 Å kleiner als die Summe der van der Waals-Radien (3,1 Å) ist und schlossen auf eine direkte

\*  $\text{H}_a$  kennzeichnet den agostischen Wasserstoff

Pd-H-C-Wechselwirkung (Abbildung 35).<sup>[85]</sup> Diese Schlußfolgerung wurde gestützt durch die Beobachtung einer Spin-Spin-Kopplung zwischen dem verbrückenden Wasserstoffatom und den beiden äquivalenten  $^{31}\text{P}$ -Kernen ( $J^2(\text{P-H})=1.4\text{Hz}$ ). Die Polypyrazolyllderivate  $[\text{Mo}\{\text{R}_2\text{B}(3,5\text{-RR}'\text{pz})_2\}(\eta\text{-CH}_2\text{CH-CH}_2)(\text{CO})_2]$  mit  $\text{R}=\text{H}$  oder  $\text{Et}$  und  $\text{R}'=\text{Me}$  bzw.  $\text{H}$  zeigen ebenfalls hochfeldverschobene  $^1\text{H}$ -NMR-Signale sowie zwei niedrige Frequenzbanden bei  $2704$  und  $2664\text{ cm}^{-1}$  für die  $\nu(\text{C-H})$ -Streckschwingung. Auch hier wurde von den Autoren vermutet, daß die C-H-Gruppe mit leeren Orbitalen am Zentralmetall in Wechselwirkung steht.<sup>[86]</sup> Die Kristallstruktur von  $[\text{Mo}\{\text{Et}_2\text{B}(\text{pz})_2\}(\eta\text{-CH}_2\text{CPhCH}_2)(\text{CO})_2]$  besitzt einen Mo-C-Abstand zum Methylen-Kohlenstoffatom der Ethylgruppe von  $3.06\text{ \AA}$ , aus welchem auf einen Mo-H-Abstand von  $2.27\text{-}2.15\text{ \AA}$  geschlossen werden kann. Die C-H $\rightarrow$ Mo-Wechselwirkung ist mit der 2-Elektronen-3-Zentren-Bindung (B-H $\rightarrow$ Mo) in  $[\text{Mo}\{(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{B}(\text{pz})_2\}(\eta^3\text{-C}_7\text{H}_7)(\text{CO})_2]$  (Abbildung 36) vergleichbar<sup>[87]</sup> und es wurde mehrfach diskutiert, daß eine solche Wechselwirkung als Modell für die Aktivierung von C-H-Bindungen dienen kann.<sup>[88]</sup>

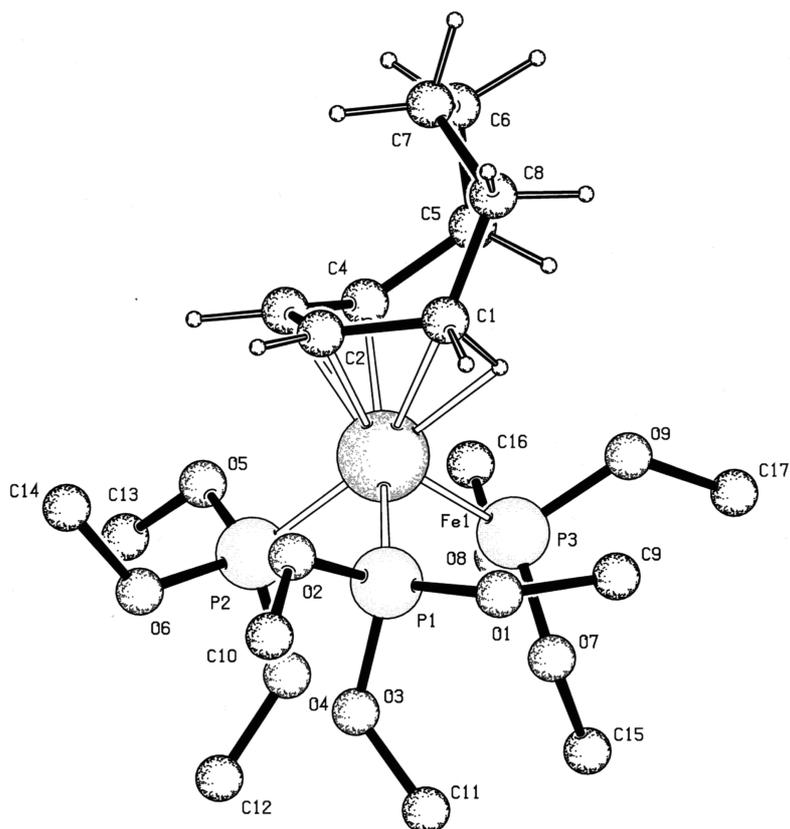


**Abbildung 35.** Die von *P. M. Maitlis* et al. vorgeschlagene Struktur von  $[\text{Pd}(\text{CMeCMcCMcCMcH})\text{Br}(\text{PPh}_3)_2]$ . Eines der ersten Beispiele für  $\delta$ -H-Agostik.



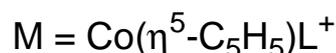
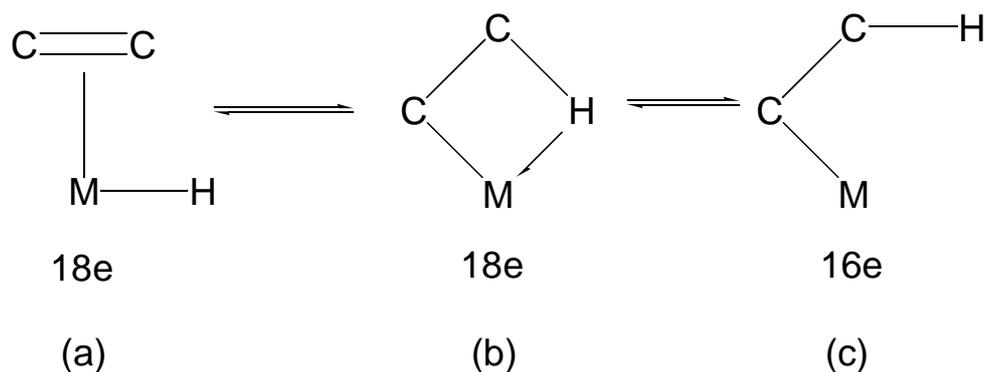
**Abbildung 36.** Molekülstrukturen und Abmessungen im C-H→M Fragment von  
 a)  $[\text{Mo}\{(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{B}(\text{pz})_2\}(\eta\text{-CH}_2\text{CRCH}_2)(\text{CO})_2]$  und  
 b)  $[\text{Mo}\{(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{B}(\text{pz})_2\}(\eta^3\text{-C}_7\text{H}_7)(\text{CO})_2]$ .

Die erste Neutronenbeugungsstudie an einer Verbindung mit einem agostischem C-H→M-System wurde 1980 von *R. K. Brown* et al. an  $[\text{Fe}(\eta\text{-C}_8\text{H}_{13})\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_3][\text{BF}_4]$  (Abbildung 37) durchgeführt. Die kurzen Fe-H Abstände von 1.874 (3) Å wurden als extrem starke C-H→Fe-Wechselwirkung interpretiert.<sup>[89]</sup>



**Abbildung 37.** Die Struktur (Festkörper) von  $[\text{Fe}(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{13})\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_3]^+$ .

Die Beobachtung einer  $\text{Ti-H-C}_\beta$ -Wechselwirkung in  $\text{EtTiCl}_3(\text{dmpe})$ , stellt wegen der Einfachheit des Moleküls eines der anschaulichsten Beispiele einer agostischen Bindung dar.<sup>[84a,c]</sup> Der kurze Abstand zum Wasserstoffatom verdeutlicht den Elektronenmangel am Titan mit nur 12-Valenzelektronen und das Bestreben des Zentralmetalls, diesen Elektronenmangel auszugleichen. Erstmals wurde daraufhin das 18-Elektronen Kation  $[\text{Co}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{C}_2\text{H}_5)(\eta\text{-C}_2\text{H}_4)]^+$  als ein agostisches  $\eta^2$ -Alkyl (Abbildung 38b) und nicht als Olefin-Hydrid oder  $\eta^1$ -Alkyl formuliert. Das Auftreten einer solchen  $\eta^2$ -Alkyl-Gruppe in diesen ansonsten strukturell sehr einfachen Verbindungen legt die Vermutung nahe, daß agostische Alkylsysteme häufiger anzutreffen sind, als dies bis zu diesem Zeitpunkt angenommen wurde. So ist es eine naheliegende Schlußfolgerung, daß agostische Wechselwirkungen oft das reaktive Verhalten von organometallischen Verbindungen mitbestimmen.



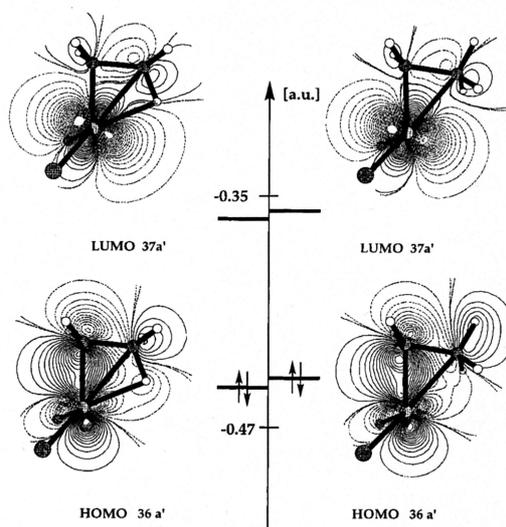
**Abbildung 38.** Alternative isomere Strukturen für eine Metall-Ethyl Verbindung, am Beispiel des 18-Elektronen-Komplexes  $[\text{Co}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_2\text{H}_4)]^+$ . (a) die zunächst postulierte „klassische“ Formulierung als Olefin-Hydrid, (b) mit einem  $\beta$ -agostisch gebundenen Ethylfragment sowie (c) mit  $\eta^1$ - (oder  $\sigma$ -) gebundenem Ethylfragment.

Durch Untersuchungen an Ethylderivaten früher Übergangsmetalle konnten *W. Scherer* et al. das Greensche Modell für das Auftreten von  $\beta$ -agostischen Ethylverbindungen erweitern und damit ein neues Modell für agostische Wechselwirkungen aufstellen.<sup>[90]</sup>

Rechnungen an den dreifachkoordinierten Komplexen  $[\text{EtTiCl}_2]^+$ ,  $\text{EtScCl}_2$  und  $\text{EtTiCl}_2$  ergaben agostische Strukturfragmente mit MCC-Winkeln von ca.  $85^\circ$ . Durch eine Analyse der Konturliniendiagramme der Molekülorbitale konnten die Autoren zeigen, daß das HOMO in den  $d^0$ -Spezies  $[\text{EtTiCl}_2]^+$  und  $\text{EtScCl}_2$  aus einem über die gesamte Ethylgruppe delokalisiertem  $\text{M}-\text{C}_\alpha$ -Bindungorbital gebildet wird. Es entsteht aus der Kombination eines  $d_{z^2}$ -Orbitals am Metall mit einem antibindenden ( $\pi^*$ ) C-C- und einem bindenden ( $\sigma$ ) C-H-Bindungorbital am Ethylfragment (Abbildung 39) unter Ausbildung einer kovalenten Wechselwirkung zwischen dem  $\text{C}_\beta\text{H}_3$ -Fragment und dem Metallzentrum. Das Ethylfragment ist in dieser Interpretation auch beim Auftreten einer agostischen Wechselwirkung ein zwei Elektronen-Ligand.

Obwohl eine ekliptische Stellung der Ethylgruppe bevorzugt ist, existiert nur eine geringe Rotationsbarriere zur Bildung des gestaffelten Konformeren mit einem um  $60^\circ$  gedrehten  $\text{C}_\beta\text{H}_3$ -Fragment und einem nur unwesentlich aufgeweiteten MCC-Winkel.

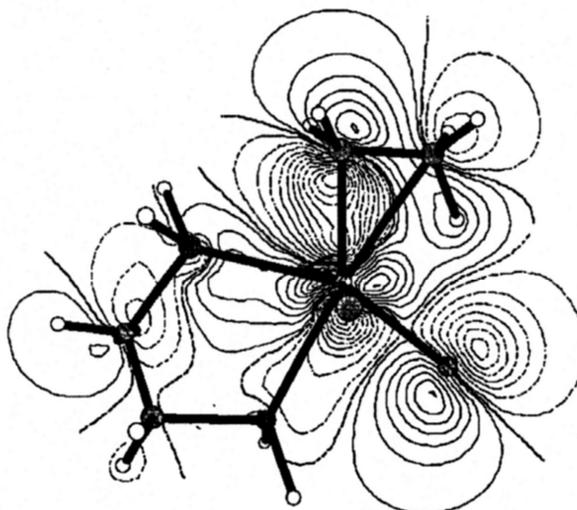
Das Auftreten der agostischen Wechselwirkung äußert sich primär in einer gebogenen M-C-Bindung, einer Verkürzung der C-C-Bindung und einer verlängerten C-H-Bindung.



**Abbildung 39.** Konturliniendiagramm des HOMO und LUMO innerhalb der  $\text{TiC}_\alpha\text{C}_\beta$ -Ebene des ekliptischen und gestaffelten Konformeren des  $[\text{EtTiCl}_2]^+$ .<sup>[90]</sup>

DFT-Analysen der vierfachkoordinierten Komplexe  $[\text{EtMCl}_3]^{n+}$  ( $n=0$ :  $\text{M}=\text{Ti}$ ,  $\text{V}$ ,  $\text{Zr}$  oder  $\text{Nb}$ ;  $n=1$ :  $\text{M}=\text{V}$ ) zeigten, daß eine Reduzierung des MCC-Winkels mit der Abstoßung zwischen dem  $\text{C}_\beta\text{H}_3$ -Fragment und den Chloratomen außerhalb der  $\text{TiCC}$ -Ebene konkurriert. Eine solche Abstoßung kann entweder durch einen Austausch der Elemente der vierten Periode ( $\text{Ti}$  oder  $\text{V}$ ) durch Elemente der fünften Periode ( $\text{Zr}$  oder  $\text{Nb}$ ), wodurch die Koordinationssphäre um das Zentralmetall aufgeweitet wird, reduziert werden, oder durch den Austausch des  $d^0$ - gegen ein  $d^1$ -Metallzentrum, wodurch eine weniger starre Koordination erreicht wird. Für die Ausbildung einer agostischen Wechselwirkung ist, diesen Ergebnissen zufolge, freier Raum am Zentralmetall und eine flexible Koordinationsgeometrie wichtiger, als die Erhöhung der Lewisacidität des Zentralmetalls. So bildet sich im anagostischen  $\text{EtTiCl}_3$ , mit acht Valenzelektronen, nach Bildung des  $\text{dmpe}$ -Adduktes, mit zwölf Valenzelektronen, eine agostische Wechselwirkung aus. DFT-Untersuchungen zeigen, daß durch Koordination des Diphosphans die Ligandensphäre am Metall flexibler wird und daher eine agostische Wechselwirkung weniger behindert wird.

In dem von *W. Scherer* et al. vorgestellten Modell wird die Stabilisierung der agostischen Wechselwirkung nicht durch eine C-H $\rightarrow$ M-Elektronendonation erreicht, sondern durch eine Delokalisierung des M-C-Bindungsorbitals, welches in  $d^0$ -Systemen in der Regel das HOMO des Komplexes bildet. Die Bindung zwischen dem Metallatom und der Ethylgruppe wird, im Unterschied zum Greenschen Modell, von nur einem Elektronenpaar und einem Orbital am Metallzentrum gebildet (Abbildung 40.). Das gesamte Ethylfragment dient folglich als 2-Elektronenligand. Faktoren wie Lewisacidität oder die Anzahl der Valenzelektronen am Metallzentrum sind dabei nicht so entscheidend, wie die Flexibilität und Anordnung des Ligandensystems.<sup>[90,116,121]</sup>



**Abbildung 40.** Konturliniendiagramm des HOMO der Modellverbindung  $\text{EtTiCl}_3(\text{dhpe})$ . Die agostische Wechselwirkung kann als Wechselwirkung eines  $d_{z^2}$ -Orbitals mit einem Molekülorbital des Ethylfragments beschrieben werden. Nach *W. Scherer* et al. entspricht der Alkyliligand daher eher einem Zweielektronenliganden als einem Vierelektronendonator, wie ursprünglich von *M. L. H. Green* et al. angenommen.<sup>[121]</sup>

## 4.3 Nachweismethoden für C-H $\rightarrow$ M-Wechselwirkungen

### 4.3.1 Strukturbestimmung an Hand von Röntgen-, Neutronen- und Elektronenbeugungsdaten

Ein wichtiges Strukturmerkmal einer agostischen C-H $\rightarrow$ M-Wechselwirkung ist die Position des Wasserstoffatoms und die daraus resultierenden C-H- und M-H-Abstände. Insbesondere in den frühen Röntgenstrukturanalysen wurde als Beweis für eine C-H $\rightarrow$ M-Wechselwirkung ein kurzer M-C-Abstand diskutiert oder es wurde versucht, die Position des Wasserstoffatoms zu finden und trotz der bekannten Probleme zu verfeinern, was aber nur zu relativ unsicheren Wasserstoffpositionen und somit zu fehlerbehafteten C-H- und M-H-Abständen führt.

Für exakte Bindungslängen benötigt man Daten einer Neutronen- oder Elektronenbeugung, wie sie für eine Reihe von agostischen Verbindungen bereits durchgeführt wurde (Tabelle 8). Die Daten der Neutronenbeugungsstudien zeigen, daß der Abstand einer agostischen C-H-Bindung, mit der Ausnahme von  $\alpha$ -agostischen Verbindungen, zwischen 1.13-1.19 Å liegt und somit um ca. 5-10% länger als eine nichtverbrückende C-H-Bindung ist. Die M-H-Abstände sind gegenüber einer endständigen M-H-Bindung um 10-20% verlängert.

**Tabelle 8.** Festkörperstrukturdaten einiger verbrückender C-H $\rightarrow$ M-Systeme.

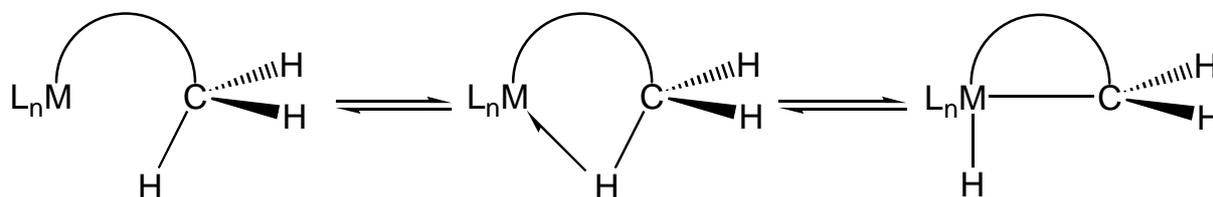
Verbindung	Abstände [ $\text{\AA}$ ]		
	M-H	C-H	M-C
<i>Röntgenbeugung</i>			
$\text{Mo}(\text{Et}_2\text{B}(\text{pz})_2)(2\text{-PhC}_3\text{H}_4)(\text{CO})_2$ <sup>[87,88a,91]</sup>	2.27 (8)	0.97 (8)	3.06
$[\text{Fe}_2(\text{CH}_2\text{-}\mu\text{-H})(\mu\text{-CO})(\mu\text{-dppm})(\eta\text{-Cp}_2)]\text{PF}_6$ <sup>[92]</sup>	1.64 (4)	1.06 (4)	2.101 (3)
	1.78 (3)	0.83 (4)	2.118 (3)
$\text{Ti}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-}\mu\text{-H})\text{Cl}_3(\text{dmpe})$ <sup>[84a]</sup>	2.29	1.02	2.516 (10)
$\text{Ti}(\text{CH}_2\text{-}\mu\text{-H})\text{Cl}_3(\text{dmpe})$ <sup>[84b]</sup>	2.03 (4)	1.00 (2)	2.149 (5)
<i>Neutronenbeugung</i>			
$[\text{Fe}(\text{P}(\text{OMe})_3)_3((\eta^3\text{-octenyl}))]\text{BF}_4$ <sup>[89]</sup>	1.874 (3)	1.164 (3)	2.384 (4)
$\text{Mn}(\eta^3\text{-C}_6\text{H}_8\text{Me})(\text{CO})_3$ <sup>[93]</sup>	1.84 (1)	1.19 (1)	2.34 (1)
$\text{Fe}_4\text{H}(\mu^2\text{-CH})(\text{CO})_{12}$ <sup>[104]</sup>	1.80 (4)	1.18 (4)	1.926 (5)
$[\text{Ta}(\text{CHMe}_3)\text{Cl}_3(\text{PMe}_3)_2]$ <sup>[105]</sup>	2.119	1.131	1.898
$[\text{Ta}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CHMe}_3)(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)(\text{PMe}_3)]$ <sup>[106]</sup>	2.043	1.135	1.946

### 4.3.2 Magnetische Kernresonanz- (NMR-) Spektroskopie

Agostische C-H $\rightarrow$ M-Systeme können mit der NMR-Spektroskopie, im speziellen der  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie, nachgewiesen werden. Die Kopplung  $J(^{13}\text{C}\text{-}^1\text{H})$  ist in agostischen Gruppen kleiner (75-100 Hz) als in nichtverbrückenden C-H-Gruppen (120-130 Hz) und die agostischen Wasserstoff- und Kohlenstoffatome sind in der Regel hochfeldverschoben. Über die Kopplungskonstante ist auch eine Unterscheidung zwischen einem C-H $\rightarrow$ M- und einem C-M-H-System möglich, da die Kopplung für letzteres bei ca. 10 Hz liegt.

Häufig wird bei agostischen Alkylverbindungen bei Raumtemperatur eine starke Fluktuation im verbrückenden Fragment (Abbildung 41) gefunden, so daß statische NMR-Spektren nur bei tiefen Temperaturen aufgenommen werden können. In fluktuierenden Systemen kann die mittlere  $^1\text{H}$ -Verschiebung über eine selektive Deuterierung am verbrückenden Kohlenstoffatom beeinflußt werden. Falls kein Spektrum der statischen Spezies aufgenommen werden kann, ist in der Regel zur

vollständigen Charakterisierung der Verbindung eine Analyse nach *R. B. Calvert* und *J. R. Shapley* mit Hilfe einer Teildeuterierung der Alkylgruppe nötig.<sup>[94]</sup>



**Abbildung 41.** Mögliche Fluktuation agostischer Fragmente

### 4.3.3 Infrarot (IR-) Spektroskopie

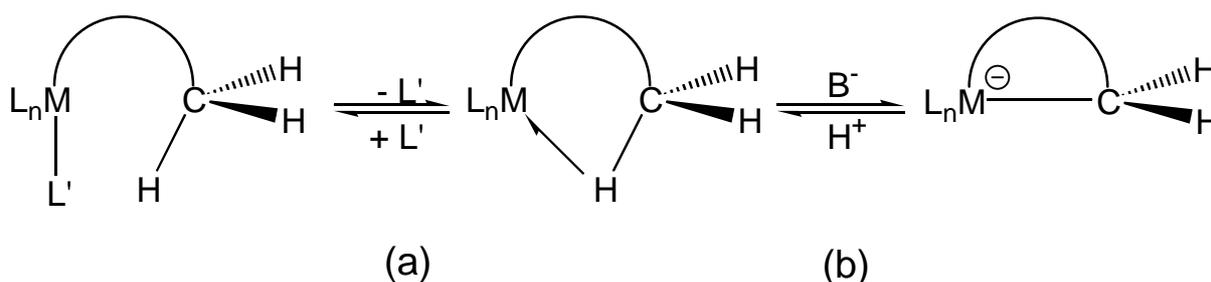
Die Streckfrequenz  $\nu(\text{C-H})$  in agostischen  $\text{C-H}\rightarrow\text{M}$  Bindungen wurde bisher leider nur für sehr wenige agostische Verbindungen untersucht. In allen untersuchten Fällen fand sich eine Bande, welche der C-H-Streckschwingung zugeordnet werden konnte. Die Frequenz dieser Banden liegt zwischen  $2250$  und  $2800\text{ cm}^{-1}$  und ist damit deutlich niedriger als in sonst üblichen  $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$  Bindungen. *J. E. Bercaw* et. al. fanden als Beweis für die  $\beta$ -agostische Wechselwirkung in  $[\text{Sc}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{CH}_2\text{CH}_3]$  eine C-H-Streckschwingung zwischen  $2440$  und  $2593\text{ cm}^{-1}$ .<sup>[95]</sup> Die homologe Propylverbindung  $[\text{Sc}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Me}]$  zeigt keine vergleichbare Bande bei niedriger Frequenz und gilt als nicht agostisch.

1985 untersuchten *C. C. Mc Kean* et al. die Vibrationsspektren von Verbindungen des Typs  $\text{ML}_n\text{CH}_3$ . Durch die Analyse der deuterierten und teildeuterierten Komplexe  $\text{TiCl}_3\text{CD}_3$  und  $\text{TiCl}_3\text{CD}_2\text{H}$  gelang die Beobachtung der isolierten C-H-Streckschwingung ( $\nu_{\text{is}}(\text{C-H})$ ). Es ergab sich aus den Schwingungsspektren, in Übereinstimmung mit Ergebnissen der Elektronenbeugung<sup>[96]</sup>, daß der H-C-H-Winkel auf ca.  $115^\circ$  aufgeweitet und der  $\text{Ti-C}_\alpha\text{-H}$ -Winkel deutlich verkleinert ist. Somit wurde auch für  $\text{MeTiCl}_3$  über einen langen Zeitraum eine  $\alpha$ -agostische Wechselwirkung postuliert (siehe Kapitel 4.4).

### 4.3.4 Chemische Auswirkungen von C-H→M-Wechselwirkungen

Das chemische Verhalten von Verbindungen mit C-H→M-Wechselwirkungen wird im Wesentlichen von zwei Eigenschaften bestimmt (vgl. Abbildung 42):

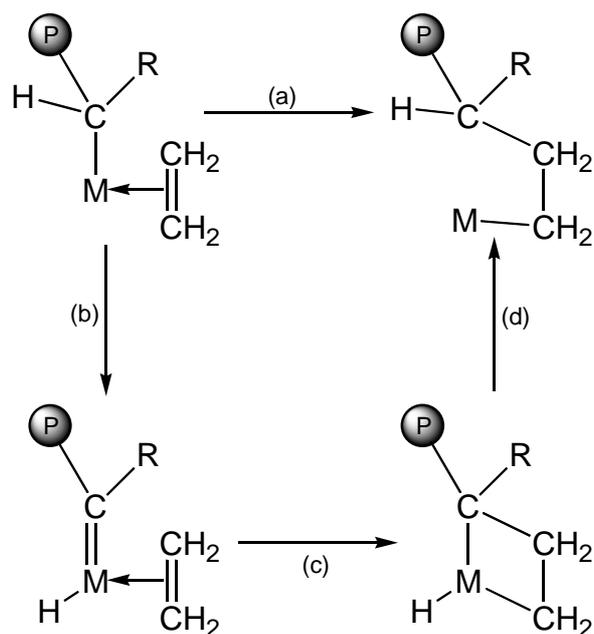
- ◆ Die agostische C-H-Gruppe kann als schwacher Ligand betrachtet werden und als solcher gegen stärkere Donoren ausgetauscht werden (Weg a).
- ◆ In einem C-H→M-System steht die C-H-Gruppe mit einem äußerst elektrophilen Metallzentrum in Wechselwirkung, was ein saureres Verhalten des agostischen Wasserstoffatoms bewirkt, wodurch in Gegenwart von Basen Deprotonierungsreaktionen auftreten können (Weg b).



**Abbildung 42.** Chemisches Verhalten von Verbindungen mit C-H→M-Fragmenten gegenüber Donoren (Reaktionspfad a) und Basen (Reaktionspfad b).

Darüber hinaus lassen sich Verbindungen mit agostischen C-H→M-Brücken als Modellverbindungen für den Angriff eines ungesättigten Metallfragments auf eine chemisch inerte C-H-Bindung auffassen. Sie liefern einen enormen Beitrag zum chemischen Verständnis der C-H-Aktivierung<sup>[97]</sup> und sind daher in der Katalysechemie von fundamentalem Interesse.

In dem von *P. Cossee* anfänglich vorgeschlagenen Mechanismus zur Ziegler-Natta Polymerisation<sup>[98]</sup> besteht der entscheidende Schritt bei der Bildung der C-C-Bindung aus der Wanderung der Polymerkette zum koordinierenden Olefin (Abbildung 43). In diesem Mechanismus gibt es keine Beteiligung der in der Alkylkette befindlichen C-H-Bindung. Es wurde statt dessen vorgeschlagen, daß vor der C-C-Kupplungsreaktion eine 1,2-Wasserstoffübertragung von der koordinierenden Alkylkette auf das Zentralmetall erfolgt, wodurch ein Metallcarben als Zwischenstufe entsteht.<sup>[99]</sup> Mit diesem Mechanismus konnte die Stereoselektivität der Propenpolymerisation erklärt werden, da der Substituent entweder cis oder trans zum Metallcyclobutanring liegen kann. Es wird außerdem die enge mechanistische Verwandtschaft zwischen der Olefinpolymerisation und der Olefinmetathese deutlich.

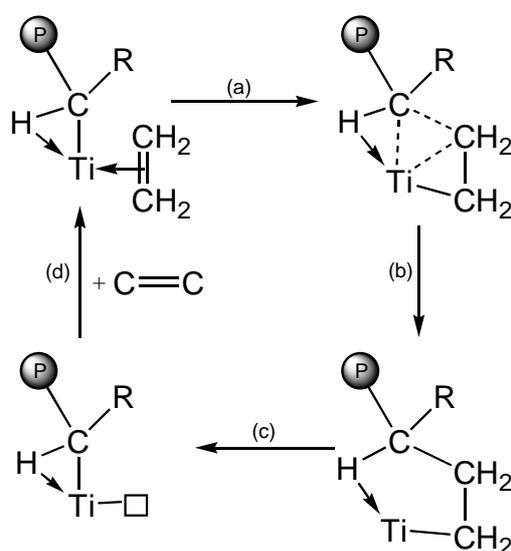


**Abbildung 43.** a) Ausbildung der C-C-Bindung durch Wanderung des Alkylfragments nach *P Cossee* (Insertion); b) 1,2-Wasserstoffwanderung unter Bildung eines Alkyliden-Hydrids; c) Ausbildung der C-C-Bindung durch Bildung eines Metallacyclus; d) Reduktive Eliminierung; das eingekreiste P kennzeichnet die wachsende Polymerkette.

Durch die kinetischen Untersuchungen der Polymerisation von Ethylen und Tetradeuteroethylen konnte gezeigt werden, daß im Mechanismus für die Ziegler-Natta Polymerisation der geschwindigkeitsbestimmende Schritt keine Wanderung eines Wasserstoffatoms beinhaltet und somit der Reaktionspfad [b-c-d] in Abbildung 43 von den kinetischen Untersuchungen nicht bestätigt werden kann.<sup>[100]</sup>

Betrachtet man die agostische Alkylgruppe in Verbindungen wie zum Beispiel  $\text{TiRCl}_3(\text{dmpe})$ , so gibt es keinen erkennbaren Grund, warum in der Ziegler-Natta-Polymerisation nicht ein  $\alpha$ -Wasserstoffatom der wachsenden Alkylkette eine C-H-Ti-Brücke ausbilden sollte. Der Schritt der Olefininsertion würde damit erleichtert, da ein sich näherndes Olefin am  $\alpha$ -Kohlenstoffatom mehr Raum zur Verfügung hätte und somit die sterische Hinderung für die C-C-Kupplung reduziert wäre, ohne daß ein Wasserstofftransfer erfolgen müßte. Dies würde bedeuten, daß elektronisch ungesättigte Systeme die Olefininsertion erleichtern und die zweizählige Natur der C-H-Ti-Wechselwirkung eine Möglichkeit zur Kontrolle der Orientierung

und Stereochemie der Alkylkette in Bezug auf das sich nähernde Olefin darstellt. Weist die Alkylkette eine solche  $\alpha\text{-C-H-Ti}$ -Wechselwirkung auf, so könnte das verbrückende Wasserstoffatom entlang eines energetisch relativ flachen Reaktionspfades von einer Position, in der es primär an das  $\alpha$ -Kohlenstoffatom gebunden ist, in eine Position mit hydridischer  $\text{Ti-H}$ -Bindung hinübergleiten. In diesem Fall wären keine großen Isotopeneffekte für die Wanderung des Wasserstoffatoms zu erwarten, was im Einklang mit den kinetischen Untersuchungen steht.



**Abbildung 44.** Erleichterung der Olefininsertion: a) Ausbildung der C-C-Kupplung, durch die Bildung einer  $\alpha$ -agostischen C-H-Ti-Brücke; b) Bildung des Metallacyclus mit einer  $\gamma$ -C-H-Ti-Wechselwirkung; c) Umorientierung des agostischen Wasserstoffatoms von der  $\gamma$ - in die  $\alpha$ -Position, möglicherweise über eine  $\beta$ -agostische Zwischenstufe; d) Addition eines weiteren Olefins; das eingekreiste P kennzeichnet die wachsende Polymerkette.

Abbildung 44 zeigt einen möglichen Reaktionsweg unter Beteiligung eines agostischen Wasserstoffatoms. Falls nach der C-C-Kupplung eine  $\gamma$ -C-H-Ti-Wechselwirkung vorliegt, könnte die Umordnung zur Wechselwirkung des Zentralmetalls mit dem  $\alpha$ -Wasserstoffatom schrittweise über eine Wechselwirkung mit einem der  $\beta$ -Wasserstoffatome erfolgen.

#### 4.4 Experimentelle Schwierigkeiten beim Nachweis von agostischen Wechselwirkungen: Das Beispiel $\text{CH}_3\text{TiCl}_3$

Es hat sich gezeigt, daß beobachtete agostische Wechselwirkungen häufig auf meßtechnischen Artefakten beruhen. So wurde zum Beispiel die geometrische und elektronische Struktur von  $\text{CH}_3\text{TiCl}_3$  in vielen Arbeitsgruppen untersucht und äußerst kontrovers diskutiert.

1986 führte eine Elektronenbeugungsstudie von  $\text{CH}_3\text{TiCl}_3$  in der Gasphase zu einem Strukturmodell mit einer ungewöhnlich abgeflachten Geometrie in der Methylgruppe ( $\angle\text{Ti-C-H} = 101.0 (2.2)^\circ$ ).<sup>[96]</sup> Dieses Ergebnis wurde von *M. L. H. Green* zunächst als Wechselwirkung freier Orbitale am Titanzentrum mit den C-H-Bindungen als  $\sigma$ -Donatoren interpretiert. Eine erneute Bestimmung der Gasphasenstrukturen von  $\text{CH}_3\text{TiCl}_3$  und  $\text{CD}_3\text{TiCl}_3$  durch *A. Haaland* und *K. Rypdal* führte jedoch zu zwei unabhängigen Strukturmodellen mit gewöhnlicher Methylgruppengeometrie ( $\angle\text{Ti-C-H} = 109.0 (1.7)^\circ$ ;  $\angle\text{Ti-C-D} = 108.4 (2.5)^\circ$ ).<sup>[101]</sup>

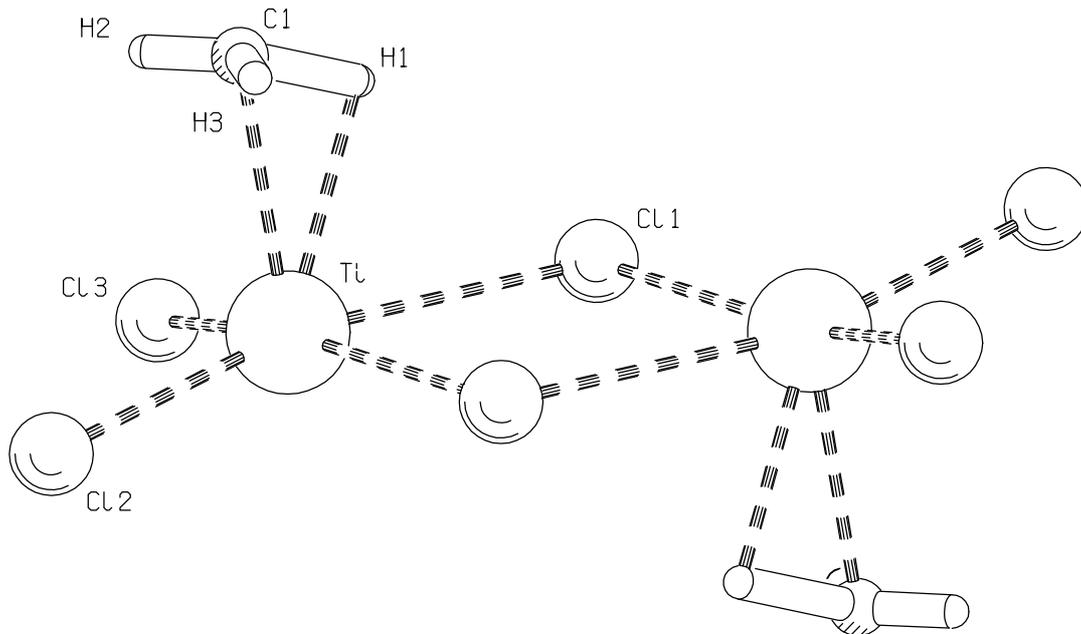
In einer NMR-Studie wurde die  $^2\text{J}(\text{H-D})$ -Kopplungskonstante für die partiell deuterierte Verbindung  $\text{CH}_2\text{DTiCl}_3$  mit +11.3 Hz bestimmt und in Kombination mit theoretischen Untersuchungen auf die Existenz einer abgeflachten Methylgruppe zurückgeführt.<sup>[96]</sup> *M. L. H. Green* und *A. K. Hughes* bewiesen jedoch kurze Zeit später, daß in der ursprünglichen Arbeit das relative Vorzeichen der  $^2\text{J}(\text{H-D})$ -Kopplungskonstante falsch bestimmt wurde.<sup>[107]</sup>

Eine ungewöhnliche Methylgruppengeometrie wurde in der Anfangsphase auch von *D. C. McKean* et al. basierend auf Gasphasen-IR-Untersuchungen postuliert.<sup>[108]</sup> Auch dieses Ergebnis konnte bei einer Wiederholung des Experiments nicht reproduziert werden.<sup>[109]</sup>

Extended-Hückel-Rechnungen, durchgeführt von *Y. Jean* und *O. Eisenstein*, sagten eine normale Methylgruppengeometrie für  $\text{CH}_3\text{TiCl}_3$  voraus.<sup>[110]</sup> Dies wurde durch spätere Rechnungen, unter anderem auf Hartree-Fock Niveau, von *R. L. Williamson* und *M. B. Hall* ( $\angle\text{Ti-C-H} = 107.0 (1)^\circ$ ) bestätigt.<sup>[111]</sup>

Ein von *M. Y. Antipin* et al. publiziertes dimeres Festkörperstrukturmodell von  $(\text{CH}_3\text{TiCl}_3)_2$ , basierend auf Tieftemperatur-Röntgenstrukturdaten, wies wiederum eine stark verzerrte Geometrie der Methylgruppe auf (Abbildung 45). Diese starke

Verzerrung der Methylgruppe, im Speziellen der extrem kleine Winkel zwischen dem Zentralmetall und einem der Wasserstoffatome am  $\alpha$ -Kohlenstoff wurde mit einer starken  $\alpha$ -agostischen Wechselwirkung zwischen dem Metall und dem Wasserstoffatom begründet.<sup>[112]</sup>



**Abbildung 45.** Dimere Festkörperstruktur von  $\text{CH}_3\text{TiCl}_3$  mit ungewöhnlicher Methylgruppengeometrie.

Nach Aussage der Autoren traten in den Meßdaten extrem breite Reflexe, teilweise mit Doppelmaxima, verursacht durch Zwillingsbildung auf, wodurch die angegebenen Wasserstofflagen nicht frei verfeinert werden konnten. Die hohe Thermolabilität, Hydrolyse- und Oxidationsempfindlichkeit der Verbindung bedingte darüber hinaus einen weiteren erheblichen Qualitätsverlust in den Meßdaten, da die Kristalle oberhalb der Zersetzungstemperatur\* zwischen  $0^\circ\text{C}$  und  $30^\circ\text{C}$  durch Sublimation gewonnen wurden.

\* Spontane Zersetzung bei  $-30^\circ\text{C}$

Durch eine Pulver-Neutronenbeugungsstudie von *W. Scherer* et al. konnte schließlich gezeigt werden, daß im Festkörper von  $\text{CD}_3\text{TiCl}_3$  keine verzerrte Methylgruppe vorliegt.<sup>[113]</sup>

**Tabelle 9.** Zeittafel einer „agostischen“ Verbindung.

1985	<i>O. Eisenstein</i> <sup>[110]</sup>	Extended Hückel-Rechnungen postulieren für $\text{CH}_3\text{TiCl}_3$ eine normale Methylgruppengeometrie.
1986	<i>M. L. H. Green</i> <sup>[96]</sup>	In einer GED-Studie wird eine abgeflachte Methylgruppengeometrie gefunden und als Wechselwirkung zwischen dem Zentralmetall und der C-H-Bindung interpretiert.
1986	<i>M. L. H. Green</i> <sup>[96]</sup>	In einem NMR-Experiment wird eine positive $^2\text{J}(\text{H-D})$ -Kopplungskonstante für die teildeuterierte Verbindung gefunden, was die verzerrte Methylgruppengeometrie bestätigt.
1986	<i>M. L. H. Green</i> <sup>[107]</sup>	Eine erneute NMR-Studie belegt, das die $^2\text{J}(\text{H-D})$ -Kopplungskonstante doch negativ ist und somit keine Verzerrung vorliegt.
1986	<i>C. C. McKean</i> <sup>[108]</sup>	Eine Gasphasen-IR-Untersuchung postuliert ebenfalls eine ungewöhnliche Methylgruppengeometrie.
1988	<i>R. L. Williamson</i> <sup>[111a]</sup>	Hartree-Fock-Rechnungen postulieren eine normale Methylgruppengeometrie.
1988	<i>M. Y. Antipin</i> <sup>[112]</sup>	Basierend auf Tieftemperatur-Röntgenstrukturdaten wird ein dimeres Festkörperstrukturmodell $(\text{CH}_3\text{TiCl}_3)_2$ mit verzerrter Methylgruppengeometrie aufgestellt.
1989	<i>A. Haaland</i> <sup>[101]</sup>	Erneute GED-Studien beweisen, daß eine unverzerrte Methylgruppengeometrie vorliegt.
1991	<i>C. C. McKean</i> <sup>[109]</sup>	Eine Wiederholung des Gasphasen-IR-Spektroskopie-Experiments zeigt, daß die Methylgruppe unverzerrt vorliegt.
1998	<i>W. Scherer</i> <sup>[113]</sup>	Durch eine Pulver-Neutronenbeugungsstudie kann endgültig gezeigt werden, daß auch in der dimeren Festkörperstruktur eine unverzerrte Methylgruppengeometrie vorliegt.

---

Wegen dieser am Beispiel des  $\text{CH}_3\text{TiCl}_3$  geschilderten Probleme, wird ständig nach neuen Methoden zur Charakterisierung agostischer Wechselwirkungen gesucht. *P. L. A. Popelier* et al. schlugen auf Grund theoretischer Untersuchungen die Topologie der Ladungsdichteverteilung zur Identifizierung agostischer Systeme vor.<sup>[114]</sup> Deshalb wurde im Rahmen meiner Dissertation versucht, mit Hilfe von hochaufgelösten Röntgenbeugungsdaten eine exakte Bestimmung der Elektronendichte auf experimentellen Weg in einer realen agostischen Verbindungen zu ermitteln und durch Analyse der experimentellen und theoretischen Ladungsdichteverteilung diese Hypothese zu testen.

## 4.5 $\text{EtTiCl}_3(\text{dmpe})$ : Ein klassisches Beispiel für $\beta$ -agostische Wechselwirkungen

Wie bereits eingangs erwähnt, gibt es nach *M. Brookhart* und *M. L. H. Green* für das Auftreten einer agostischen Wechselwirkung einige Grundvoraussetzungen.<sup>[115]</sup> Am Metallzentrum sollte sich ein leeres Orbital zur Aufnahme der zwei Elektronen der C-H-Bindung befinden. Für Übergangsmetallverbindungen sollte dieses Akzeptor-Orbital vorzugsweise d-Charakter haben und sich bezüglich Energie und Ausrichtung für eine Wechselwirkung mit dem  $\sigma$ -Orbital der C-H-Bindung anbieten.

Falls ein freies Valenzorbital existiert, hat das Metallatom noch nicht seine maximale Koordinationszahl erreicht. Trotzdem scheint die Ausbildung von agostischen Bindungen in Komplexen mit Koordinationszahlen  $\leq 6$  bevorzugt.<sup>[90]</sup> Es wurde deshalb [ $\text{EtTiCl}_3(\text{dmpe})$ ] ausgewählt, dessen agostische Wechselwirkung in den letzten Jahren sowohl durch Festkörperstrukturen, basierend auf Röntgenbeugungsdaten,<sup>[116]</sup> als auch durch unabhängige Methoden wie IR-<sup>[117]</sup> und NMR-Spektroskopie<sup>[116b]</sup> untersucht und bewiesen wurde und so zum Standardbeispiel für  $\beta$ -Agostik in der Literatur avancierte.

### 4.5.1 Infrarotspektroskopische Untersuchungen von $\text{EtTiCl}_3(\text{dmpe})$

1997 wurde durch *G. S. McGready* et al. die agostische Wechselwirkung in  $\text{EtTiCl}_3(\text{dmpe})$  durch IR-spektroskopische Untersuchungen an  $\text{EtTiCl}_3$ ,  $\text{EtTiCl}_3(\text{dmpe})$  und deren teildeutierten Derivaten ( $\text{Et}=\text{D}_2\text{HCD}_2\text{C}-$ ) zwischen dem Titanzentrum und dem Ethylfragment bewiesen.<sup>[117]</sup>

Die Studie ergab, daß für  $\text{EtTiCl}_3$  in der Gasphase alle C-H-Streckfrequenzen der Methylgruppe im Bereich von  $2800\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$  liegen. Das Spektrum des  $\text{D}_2\text{HCD}_2\text{C}-$  Isotopomeren zeigt in diesem Bereich lediglich zwei benachbarte Banden, welche zu isolierten C-H-Streckschwingungen gehören. Da alle  $\nu_{\text{is}}(\text{C-H})$ -Banden in den adduktfreien Verbindungen im Bereich ungestörter Alkylverbindungen liegen, handelt es sich um anagostische Strukturen.

Das Festkörper IR-Spektrum von  $\text{EtTiCl}_3(\text{dmpe})$ , weist neben den Frequenzbanden im bereits angeführten Bereich von  $2800\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$  eine breite Absorptionsbande bei  $2615\text{ cm}^{-1}$  auf. Im Isotopomer konnten analog zwei Banden bei  $2933\text{ cm}^{-1}$  und  $2585\text{ cm}^{-1}$  für die C-H-Streckschwingung identifiziert werden. Diese Beobachtung

beweist zwei unterschiedliche C-H-Bindungstypen am  $\beta$ -Kohlenstoffatom des Ethylfragments. Die kleinere Frequenz von  $2585\text{ cm}^{-1}$ , deutet dabei eine geschwächte Bindung an, wie dies bei einer agostischen C-H-Bindung der Fall ist.

#### 4.5.2 NMR-spektroskopische Untersuchungen von $\text{EtTiCl}_3(\text{dmpe})$

*M. L. H. Green* et al. publizierten 1986 eine umfassende NMR-Studie über  $\text{EtTiCl}_3(\text{dmpe})$  als Beweis für die Existenz einer agostischen Bindung zwischen einem  $\beta$ -Wasserstoffatom und dem Titanzentrum der Verbindung.<sup>[116b]</sup> In dieser Studie wurden Messungen an den Kernen  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  und  $^{31}\text{P}$  bei unterschiedlichen Temperaturen vorgenommen. Im folgenden werden nur die Ergebnisse, welche das Ethylfragment betreffen, zusammengefaßt.

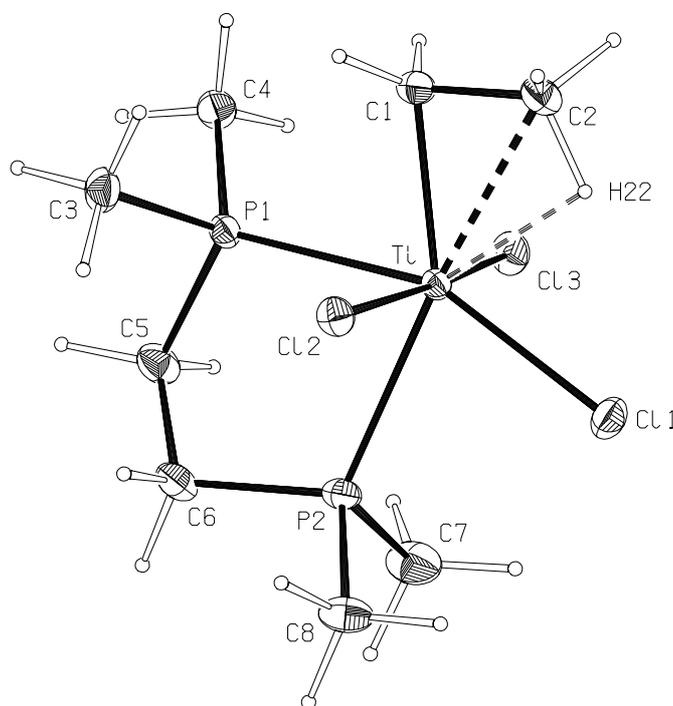
Bei tiefen Temperaturen ( $-90\text{ }^\circ\text{C}$ ) existieren zwei  $^1\text{H}$ -Verschiebungen für die Wasserstoffatome in der Ethylgruppe. Eine bei  $\delta = 2.70\text{ ppm}$  für die Methylgruppe und eine bei  $\delta = 2.53\text{ ppm}$  für die Methylengruppe des Fragments.

Im  $^{13}\text{C}$ -NMR findet man für die Methylengruppe ein Signal bei  $\delta = 81.04\text{ ppm}$  und ein Signal bei  $\delta = 5.76\text{ ppm}$  für die Methylgruppe. Der Wert für die C-H-Kopplung in der Methylengruppe lag mit  $150.2\text{ Hz}$  eher im Bereich eines  $\text{sp}^2$ -hybridisierten Kohlenstoffatoms. Für die Methylgruppe wurde eine Kopplungskonstante von  $126.8\text{ Hz}$  gefunden, was nach Aussage der Autoren ein typischer Wert für die Kopplungskonstante einer agostischen Ethylgruppe ist, in späteren Arbeiten allerdings als normal beschrieben wurde.

## 4.6 Die Festkörperstruktur von $\text{EtTiCl}_3(\text{dmpe})$

Eine erste Untersuchung der Festkörperstruktur von  $\text{EtTiCl}_3(\text{dmpe})$ , basierend auf Röntgenbeugungsdaten bei Raumtemperatur, wurde von *M. L. H. Green* et al. publiziert.<sup>[116b]</sup> Da bei Raumtemperatur eine signifikante Fehlordnung im dmpe-Liganden vorliegt, wurde 1998 von *W. Scherer* et al. eine verbesserte Analyse der Festkörperstruktur, basierend auf Tieftemperaturdaten (105 K), durchgeführt.<sup>[116c,90]</sup>

Basierend auf diesen Ergebnissen<sup>[116c]</sup> wurde im Rahmen dieser Dissertation eine Elektronendichtestudie sowie eine Verfeinerung der Festkörperstruktur auf der Basis von asphärischen Streufaktoren durchgeführt. Um eine Entkopplung der thermischen Auslenkungsparameter von den Lagekoordinaten zu gewährleisten, wurde mit einem kappa-CCD-System ein hochaufgelöster Datensatz ( $\sin\Theta/\lambda = 1.05 \text{ \AA}^{-1}$ ) aufgenommen. Eine Tabelle der kristallographischen Daten der Verbindung befindet sich im Experimentellen Teil (Kapitel 6.2). Abstände und Winkel des aus der Verfeinerung resultierenden Modells (Abbildung 46) befinden sich in Tabelle 10.



**Abbildung 46.** Struktur von  $\text{EtTiCl}_3(\text{dmpe})$  im Festkörper (PLATON<sup>[200]</sup>-Darstellung; 50%-Ellipsoide) bei 105 K. Die wichtigsten Bindungslängen und -winkel befinden sich in Tabelle 10.

**Tabelle 10.** Wichtigste Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ] von  $\text{EtTiCl}_3(\text{dmpe})$ .

Parameter	Röntgenstrukturanalyse			DFT <sup>b,[116c]</sup>	
	293 K <sup>[116a,b]</sup>	105 K <sup>[116c]</sup>	105 K <sup>a</sup>	ekliptisch	gestaffelt
<i>Abstände [<math>\text{\AA}</math>]</i>					
Ti-C $_{\alpha}$	2.151 (9)	2.147 (1)	2.1526 (9)	2.170	2.151
Ti...C $_{\beta}$	2.524 (10)	2.501 (2)	2.5089 (9)	2.549	3.074
Ti...H $_{\beta}'$	--- <sup>d</sup>	--- <sup>d</sup>	2.0962	--- <sup>d</sup>	--- <sup>d</sup>
C $_{\alpha}$ -C $_{\beta}$	1.467 (15)	1.501 (2)	1.513 (1)	1.517	1.534
C $_{\beta}$ -H $_{\beta}'$	1.04 (2)	1.03 (2)	1.13/1.12 (1) <sup>c</sup>	1.130	1.105
C $_{\beta}$ -H $_{\beta}''$	--- <sup>d</sup>	0.98 (2)	1.10/1.09 (1) <sup>c</sup>	1.100	1.101
Ti-Cl1	2.408 (3)	2.4154 (4)	2.4222 (2)	2.389	2.284
Ti-Cl2	2.313 (3)	2.3154 (4)	2.3160 (2)	2.330	2.338
Ti-P1	2.560 (3)	2.5556 (4)	2.5608 (2)	2.585	2.636
Ti-P2	2.570 (3)	2.5727 (4)	2.5790 (2)	2.586	2.638
<i>Winkel [<math>^\circ</math>]</i>					
TiC $_{\alpha}$ C $_{\beta}$	86.3 (6)	84.57 (9)	84.5 (1)	85.5	112.0
C $_{\alpha}$ C $_{\beta}$ H $_{\beta}'$	118.9	112.3 (10)	114.4 (1)	114.2	110.3
C $_{\alpha}$ TiCl1	128.4 (3)	129.61 (4)	129.8 (1)	129.3	115.3
C $_{\alpha}$ TiCl2	90.4 (3)	89.92 (5)	90.0 (1)	89.7	90.4
C $_{\alpha}$ TiP1	74.8 (3)	74.84 (4)	74.7 (1)	75.9	78.7
C $_{\alpha}$ TiP2	149.6 (3)	149.53 (4)	149.4 (1)	151.6	153.2
Cl2TiCl3	173.0 (1)	172.31 (2)	172.3 (1)	167.4	162.7
P1TiP2	74.75 (9)	74.89 (1)	75.0 (1)	75.9	74.9
P2TiCl1	82.1 (1)	80.77 (1)	80.7 (1)	79.1	91.3
<i>Torsionswinkel [<math>^\circ</math>]</i>					
C $_{\beta}$ C $_{\alpha}$ TiCl1	2.2	-3.88 (9)	-4.1 (1)	-7.8	-20.2
H $_{\beta}'$ C $_{\beta}$ C $_{\alpha}$ Ti	7.3	1.4 (12)	4.4 (1)	0.1	175.8

<sup>a</sup> Modell **M2b**: Eine Beschreibung des Modells befindet sich im Experimentalteil; <sup>b</sup> BP86 Die Basissatzkombination kann der zitierten Literatur entnommen werden; <sup>c</sup> C-H-Abstände, wie sie sich aus dem Modell **MH** (Beschreibung im experimentellen Teil) ergeben haben; <sup>d</sup> Daten nicht veröffentlicht;

Das Titanatom befindet sich im Zentrum eines verzerrten Oktaeders, in dem die Ethylgruppe eine Koordinationsstelle besetzt. An den restlichen fünf Oktaederpositionen befinden sich drei Chloratome und zwei Phosphoratome. Das zentrale Titanatom liegt dabei mit den Atomen Cl1, P1, P2, C1, C2 und  $\text{H}_\beta$  in einer Ebene, die annähernd eine Spiegelebene des Moleküls festlegt. Die  $\text{C}_s$ -Molekülsymmetrie wird lediglich von der Anordnung der Ethylengruppe des dmpe-Liganden signifikant verletzt. Die Konformation des dmpe-Liganden ist auch für die Fehlordnung des Moleküls bei Raumtemperatur verantwortlich, ordnet jedoch bei tiefen Temperaturen vollständig aus, so daß bei 105 K keine Fehlordnung des dmpe-Rückgrats mehr vorliegt. Die Ethylenbrücke nimmt eine Twist-Konformation ein und die C-C- und C-P-Bindungslängen (1.530 Å bzw. 1.810 (1)-1.842(1) Å) liegen in den erwarteten Bereichen.

Wie bereits von *M. L. H. Green* et al. berichtet,<sup>[116a,b]</sup> unterscheidet sich die Ti-P1-Bindung (2.5608 (2) Å), welche sich in trans-Stellung zum Chloratom Cl1 befindet, nicht signifikant von der Ti-P2-Bindung (2.5790 (2) Å), welche sich in trans-Stellung zur Ethylgruppe befindet. Allerdings sind beide Bindungen signifikant kürzer als die analogen Bindungen in den 16-Elektronen Komplexen  $[\text{Ti}(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)(\text{dmpe})\text{Et}]$  (2.665 Å)<sup>[118]</sup> und  $[\text{Ti}(\text{CO})_2(\text{PF}_3)(\text{dmpe})_2]$  (2.609 Å).<sup>[119]</sup> Die beobachteten Bindungslängen der axialen Ti-Cl2- und Ti-Cl3-Bindungen (2.3199 (2) und 2.3121 (2) Å) sind vergleichbar mit Ti-Cl-Abständen in oktaedrischen Titankomplexen (im Mittel 2.324 Å).<sup>[120]</sup> Die äquatorial-liegende Ti-Cl1-Bindung ist mit 2.4222 (2) Å ungewöhnlich lang. Sie stellt bisher die längste beobachtete Ti-Cl-Bindung dar und ist um ca. 0.2 Å länger, als die Ti-Cl-Bindung im  $\text{TiCl}_4$ .

Neben dem ungewöhnlich langen Ti-Cl-Abstand interessiert insbesondere die Koordination und die Geometrie der Alkylgruppe. Der auffallend enge Ti-C1-C2-Winkel von 84.5 (1)° ermöglicht kurze Abstände zwischen dem Metallzentrum und der Methylgruppe des  $\beta$ -Kohlenstoffatoms. Die Festkörperstruktur gibt keinen Hinweis darauf, daß diese ungewöhnliche Anordnung der Ethylgruppe auf Packungseffekten beruht. In dem bisher diskutierten Strukturmodell wurden die Wasserstoffpositionen

mit fixierten C-H-Abständen verfeinert (Modell **M2b**; Kapitel 6.2).<sup>\*</sup> Es wurde allerdings ein weiteres Strukturmodell getestet, in dem die Wasserstoffpositionen im Anschluß an die Verfeinerung des kompletten Multipolmodells, mit fixierten thermischen Auslenkungsparametern, Monopolen und Dipolen frei verfeinert wurden (Modell **MH**; Kapitel 6.2). Die Ergebnisse dieser Verfeinerung unterscheiden sich in den Bindungslängen und Bindungswinkeln nur geringfügig und sind im Rahmen der Standardabweichungen identisch. Nach der freien Verfeinerung der Wasserstoffatome beträgt der H...Ti Abstand 2.045 (1) Å und ist damit deutlich kleiner als die Summe der van der Waals-Radien. Tatsächlich ist der Abstand nur um ca. 20% länger als der Abstand einer Ti-H-Einfachbindung (1.73 Å), abgeleitet aus DFT-Rechnungen an  $\text{EtTiH}_3$ .<sup>[90,121]</sup> Der Ti...C<sub>β</sub>-Abstand ist sogar nur um 17% länger als der bindende Ti-C<sub>α</sub>-Abstand. Auf eine Verzerrung der Methylgruppe des Alkyliganden zum Titanzentrum, auf Grund einer agostischen Wechselwirkung des Metalls mit dem Ethylfragment, deuten in allen Modellen, neben dem erwähnten extrem kleinen Ti-C<sub>α</sub>-C<sub>β</sub>-Winkel und den kurzen Ti-C<sub>β</sub>-, Ti-H<sub>β</sub>-Abständen, auch der Ti-H<sub>β</sub>-C<sub>β</sub>-Winkel (100.8 (1)°) und der H<sub>β</sub>-C<sub>β</sub>-C<sub>α</sub>-Winkel (114.4°) hin.

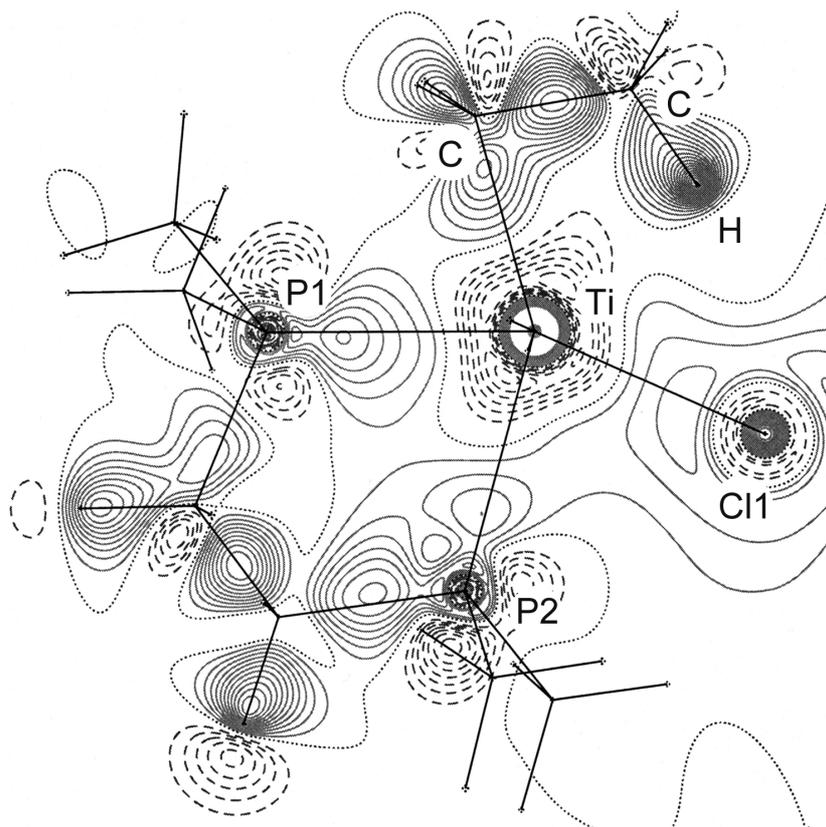
In dem 8-Elektronen-Stammkomplex  $\text{EtTiCl}_3$  liegt dagegen keine agostische Wechselwirkung vor. Nach *W. Scherer* et al. wird die agostische Wechselwirkung im dmpe-Addukt durch die größere Flexibilität der Koordinationssphäre um das Zentralmetall ermöglicht, die durch den zusätzlichen dmpe-Liganden verursacht wird.. So bewirkt die Bildung des Addukts eine Verlängerung der Ti-C-Bindung um 0.06 Å und der Ti-Cl-Bindungen um bis zu 0.22 Å.<sup>[90,121,122]</sup>

---

<sup>\*</sup> Es wurden die Abstände aus DFT-Untersuchungen verwendet: 1.13 Å für die agostische C-H Bindung, 1.10 Å für alle übrigen C-H Abstände

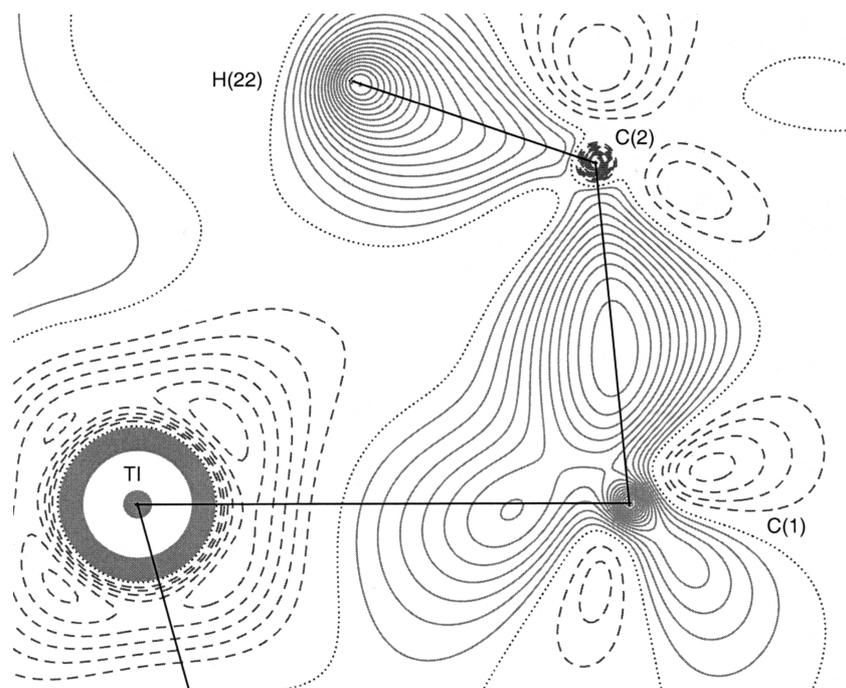
## 4.7 Deformationsdichte des $\text{EtTiCl}_3(\text{dmpe})$

Abbildung 47 zeigt die statische Modelldeformationsdichte des dmpe-Addukts in der Ebene, die von den Atomen P1, P2, Ti und Cl1 aufgespannt wird. Zu erkennen sind ausgeprägte Maxima entlang der dativen Bindungen zwischen den Phosphoratomen und dem Zentralmetall ( $\Delta\rho_{\text{P1-Ti}} = 0.31(5) \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ ;  $\Delta\rho_{\text{P2-Ti}} = 0.25(5) \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ ) und entlang der kovalenten P-C- und C-C-Bindungen im dmpe-Rückgrat ( $\Delta\rho_{\text{P-C, gem.}} = 0.48 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ ;  $\Delta\rho_{\text{C-C}} = 0.50(4) \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ ). Zwischen dem Zentralmetall und dem Chloratom Cl1 ist nur ein schwaches, diffuses Maximum zu erkennen, welches in seiner Ausprägung etwas geringer als das Maximum der Deformationsdichte der stärkeren Ti-Cl-Bindungen ist ( $\Delta\rho_{\text{Ti-Cl2}} = 0.23(1) \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ ;  $\Delta\rho_{\text{Ti-Cl3}} = 0.20(1) \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ ). Wie für eine partiell ionische Bindung zu erwarten, verteilt sich die Deformationsdichte nahezu sphärisch um das Chloratom und ist nur schwach in Richtung des Zentralmetalls polarisiert.



**Abbildung 47.** Statische Modelldeformationsdichte in der P1-Ti-P2-Cl1-Ebene (Konturintervalle =  $0.05 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ ; (...) negative und (-) positive Konturlinien).

In der Detailansicht des agostischen EtTi-Fragments ist ein ausgeprägtes, scharfes Maximum entlang der  $\text{C}_\alpha\text{-C}_\beta$ -Bindung ( $\Delta\rho_{\text{C-C}} = 0.59(4) \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ ) sowie ein etwas schwächeres und diffuseres Maximum ( $\Delta\rho_{\text{Ti-C}} = 0.37(5) \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ ) entlang der  $\text{Ti-C}_\alpha$ -Bindung zu erkennen. Der Deformationsdichtepack der C-C-Bindung der Ethylgruppe ist deutlich höher als der Peak der C-C-Bindung im dmpe-Liganden, wodurch der partielle Doppelbindungscharakter im Ethylfragment angedeutet wird. Das Maximum der  $\text{Ti-C}_\alpha$ -Bindung liegt deutlich außerhalb der Verbindungsgeraden und deutet einen gekrümmten Bindungspfad an. Zudem scheinen die Deformationsdichtepacks der  $\text{Ti-C}_\alpha$ -,  $\text{C}_\alpha\text{-C}_\beta$ - und  $\text{C}_\beta\text{-H}_\beta$ -Bindung, in Übereinstimmung mit der postulierten Delokalisierung der Elektronendichte, zu einer gemeinsamen Elektronendichtewolke, die zwischen dem Titanzentrum und dem Ethylfragment liegt, deformiert zu sein.



**Abbildung 48.** Detailansicht der statischen Modelldeformationsdichte in der  $\text{Ti-C}_\alpha\text{-C}_\beta\text{-H}_\beta$ -Ebene (Konturintervalle =  $0.05 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ ; (...) negative und (-) positive Konturlinien).

## 4.8 Die Topologie der Elektronendichte des $\text{EtTiCl}_3(\text{dmpe})$

In Übereinstimmung mit der Theorie konnten alle kritischen Punkte für eine agostische Struktur des  $\text{EtTiCl}_3(\text{dmpe})$  gefunden werden. Mit 36 bindungskritischen Punkten und 2 ringkritischen Punkten ist bei 35 Kernpositionen die Poincaré-Hopf-Gleichung ( $35-36+2-0=1$ ) erfüllt. Eine Analyse der topologischen Parameter befindet sich in Tabelle 11.

**Tabelle 11.** Analyse der bindungs- und ringkritischen Punkte im  $\text{EtTiCl}_3(\text{dmpe})$ .

		$\rho$	$\nabla^2\rho$	$\varepsilon$	G	G/ $\rho$	V	E
		[ $\text{e}/\text{\AA}^3$ ]	[ $\text{e}/\text{\AA}^5$ ]		[ $\text{hartree}/\text{\AA}^3$ ]	[ $\text{hartree}/\text{e}$ ]	[ $\text{hartree}/\text{\AA}^3$ ]	[ $\text{hartree}/\text{\AA}^3$ ]
Ti-Cl1	DFT <sup>a)</sup>	0.42	3.63	0.19	0.36	0.86	-0.46	-0.10
	<b>M2a</b>	0.33 (1)	5.35 (2)	0.07	0.37	1.15	-0.37	0.00
	<b>M2b</b>	0.39 (1)	4.63 (1)	0.27	0.38	0.98	-0.44	-0.06
Ti-Cl	DFT <sup>a)</sup>	0.51	4.52	0.05	0.47	0.93	-0.63	-0.16
	<b>M2a</b>	0.39 (1)	6.89 (2)	0.15	0.49	1.26	-0.49	0.00
	<b>M2b</b>	0.51 (1)	6.12 (2)	0.14	0.55	1.07	-0.67	-0.12
Ti-P1	DFT <sup>a)</sup>	0.40	1.65	0.18	0.25	0.62	-0.39	-0.14
	<b>M2a</b>	0.28 (1)	3.58 (1)	0.08	0.27	0.94	-0.28	-0.01
	<b>M2b</b>	0.31 (1)	3.48 (1)	0.11	0.28	0.89	-0.31	-0.03
Ti-P2	DFT <sup>a)</sup>	0.39	1.59	0.20	0.24	0.62	-0.37	-0.13
	<b>M2a</b>	0.25 (1)	2.98 (1)	0.11	0.22	0.87	-0.23	-0.01
	<b>M2b</b>	0.30 (1)	3.13 (1)	0.23	0.26	0.85	-0.29	-0.04
Ti-C <sub><math>\alpha</math></sub>	DFT <sup>a)</sup>	0.65	0.82	0.07	0.43	0.66	-0.81	-0.38
	<b>M2a</b>	0.44 (2)	6.65 (2)	0.14	0.52	1.17	-0.57	-0.05
	<b>M2b</b>	0.44 (2)	6.37 (2)	0.13	0.50	1.14	-0.56	-0.06
Ti-H <sub><math>\beta</math></sub>	DFT <sup>a)</sup>	0.23	3.40	8.52	0.23	0.99	-0.22	0.01
	<b>M2a</b>	0.21 (1)	3.35 (1)	12.6	0.22	1.02	-0.20	0.02
	<b>M2b</b>	0.22 (1)	3.32 (1)	8.68	0.22	1.01	-0.20	0.02

(Tabelle 11 Fortsetzung)

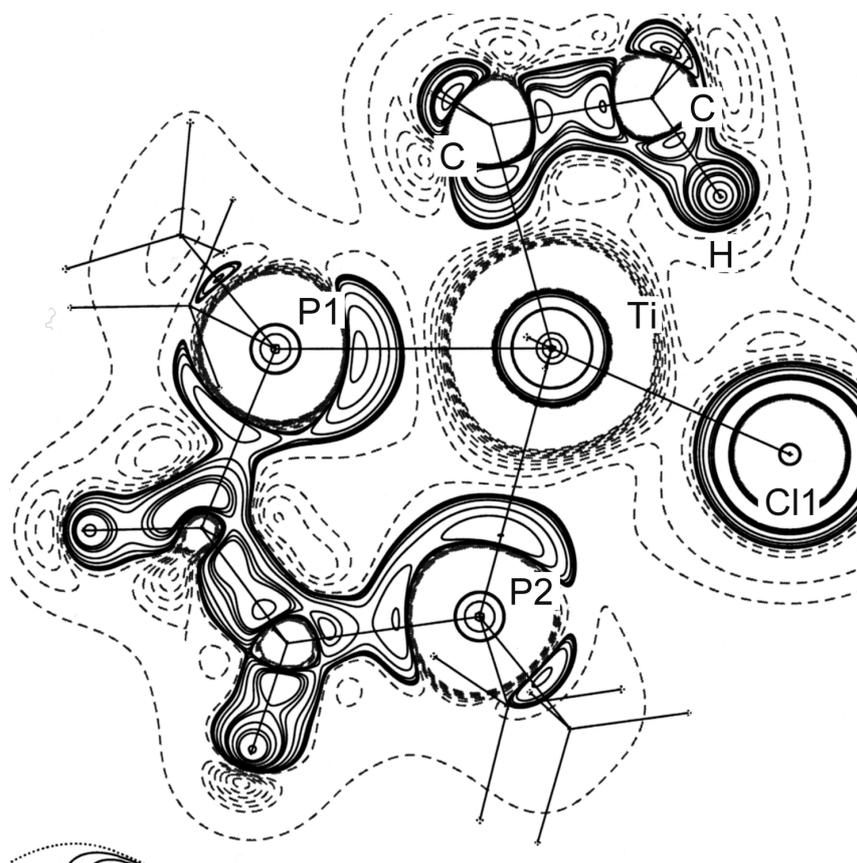
$\text{C}_\alpha\text{-C}_\beta$	DFT <sup>a)</sup>	1.66	-12.99	0.11	1.26	0.76	-3.42	-2.17
	<b>M2a</b>	1.95 (4)	-21.2 (1)	0.11	1.46	0.75	-4.40	-2.94
	<b>M2b</b>	1.82 (4)	-16.3 (1)	0.05	1.42	0.78	-3.98	-2.56
C5-C6	DFT <sup>a)</sup>	1.61	-12.53	0.01	1.20	0.74	-3.27	-2.08
	<b>M2a</b>	1.74 (4)	-18.2 (1)	0.07	1.18	0.68	-3.64	-2.46
	<b>M2b</b>	1.68 (4)	-14.1 (1)	0.16	1.26	0.75	-3.50	-2.25
P-C	DFT <sup>a)</sup>	1.14	-6.20	0.07	0.71	0.62	-1.86	-1.14
	<b>M2a</b>	1.09 (3)	-5.74 (7)	0.15	0.67	0.61	-1.74	-1.07
	<b>M2b</b>	1.14 (3)	-6.05 (7)	0.17	0.72	0.63	-1.86	-1.14
$\text{C}_\beta\text{-H}_\beta$	DFT <sup>a)</sup>	1.69	-18.48	0.02	1.07	0.63	-3.44	-2.37
	<b>M2a</b>	1.52 (4)	-13.4 (1)	0.16	0.99	0.65	-2.91	-1.93
	<b>M2b</b>	1.60 (6)	-10.4 (2)	0.09	1.27	0.79	-3.26	-2.00
$\text{C}_{\text{et}}\text{-H}$	DFT <sup>a)</sup>	1.85	-22.7	0.03	1.19	0.64	-3.97	-2.78
	<b>M2a</b>	1.62 (4)	-13.0 (1)	0.06	1.19	0.74	-3.30	-2.10
	<b>M2b</b>	1.74 (6)	-17.2 (2)	0.16	1.22	0.70	-3.63	-2.41
$\text{C}_{\text{dmpe}}\text{-H}$	DFT <sup>a)</sup>	1.85	-22.56	0.02	1.18	0.64	-3.95	-2.76
	<b>M2a</b>	1.58 (4)	-12.5 (1)	0.04	1.13	0.72	-3.14	-2.01
	<b>M2b</b>	1.75 (7)	-16.6 (2)	0.08	1.26	0.72	-3.68	-2.42

a) DFT-Funktional: Becke3LYP; Basisätze: Ti: Wachters+f; P,Cl,C,H: 6-311G(3df,3pd)

Die hohen Elektronendichten ( $\rho_{\text{P-C, gem.}} = 1.14 (3) \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ ;  $\rho_{\text{C-C}} = 1.68 (4) \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ ;  $\rho_{\text{C-H, gem.}} = 1.75 (7) \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ ) und die stark negativen Werte des Laplacian ( $\nabla^2 \rho_{\text{P-C, gem.}} = -6.05 (7) \text{ e}\text{\AA}^{-5}$ ;  $\nabla^2 \rho_{\text{C-C}} = -14.1 (1) \text{ e}\text{\AA}^{-5}$ ;  $\nabla^2 \rho_{\text{C-H, gem.}} = -16.6 (2) \text{ e}\text{\AA}^{-5}$ ) zeigen, daß alle Bindungen im dmpe-Liganden kovalent sind. Dies wird durch eine Analyse der Energiedichteverteilung bestätigt, da in allen Bindungen der Quotient  $G/\rho$  deutlich kleiner als eins ist und die Gesamtenergiedichte  $E$  stark negative Werte annimmt (Tabelle 11).

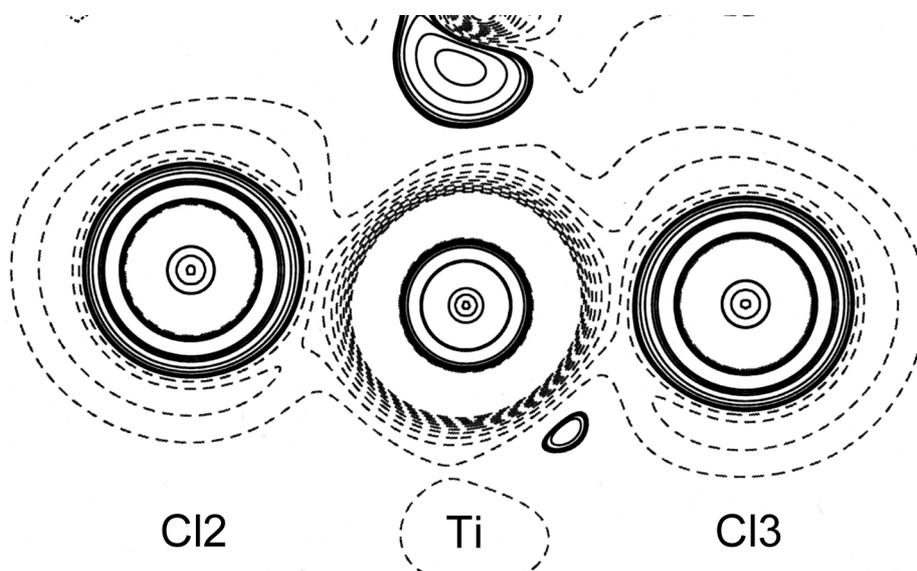
Die geringe Elektronendichte und der Laplacian der Ti-P-Bindung deuten überwiegend auf eine „closed-shell“-Wechselwirkung hin. Allerdings fällt der nur leicht positive Laplacian in eine Grauzone, in welcher eine eindeutige Zuordnung von „ionisch“ oder „kovalent“ nicht mehr möglich ist. So deutet auch eine Analyse der Energiedichteverteilung, vor allem im Fall der theoretisch ermittelten Energiedichte ( $G/\rho$  liegt

deutlich unter eins;  $E = -0.14$ ), auf einen geringen kovalenten Anteil an. Eindeutiger sind die Verhältnisse im Falle der Ti-Cl-Wechselwirkung. Die geringen Elektronendichten ( $\rho_{\text{Ti-Cl}} = 0.39(1) / 0.51(1) \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ ) und der positive Laplacian ( $\nabla^2 \rho_{\text{Ti-Cl}} = 4.63(1) \text{ e}\text{\AA}^{-5} / 6.12(2) \text{ e}\text{\AA}^{-5}$ ) sind deutliche Anzeichen einer ionischen, „closed shell“-Wechselwirkung. Dieser Befund wird auch durch die Energiedichteverteilung bestätigt. Die ionische Beziehung ist auch in der Verfeinerung der Population der Valenzschale der Atome angedeutet. So trägt das Titan mit einer Population von 0.86(8) eine extrem hohe positive Ladung und bildet daher mit den negativ geladenen Chloratomen (Besetzung: 8.18(8) / 7.72(5)) eine ionische Wechselwirkung aus, wohingegen die Wechselwirkung mit den beinahe neutralen Phosphoratomen (Besetzung: 5.27(13) / 5.48(13)) auch kovalente Anteile beinhaltet.

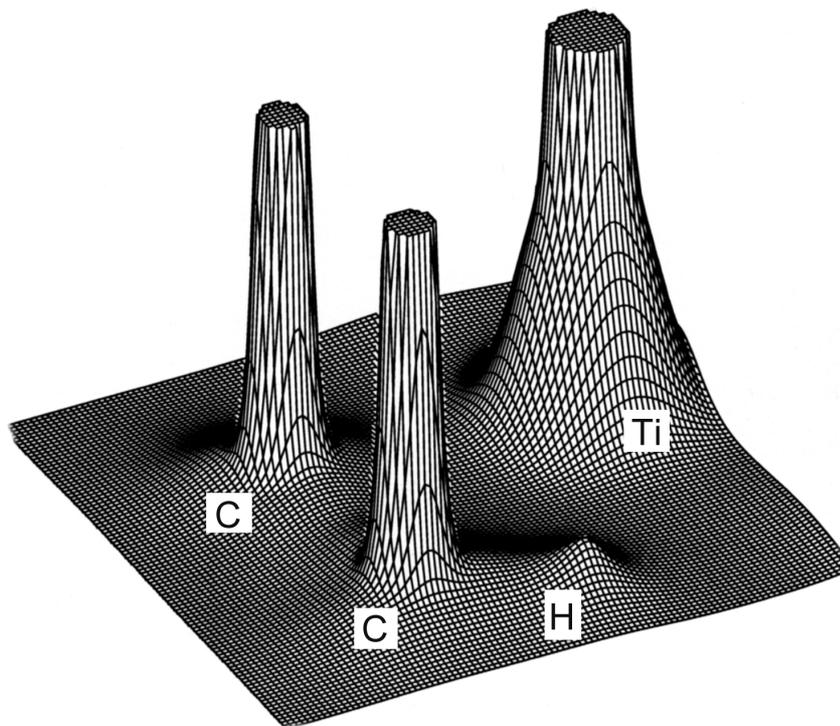


**Abbildung 49.** Konturdarstellung des Laplace-Feldes  $L(\mathbf{r}) = -\nabla^2 \rho(\mathbf{r})$  in der P1-Ti-P2-Cl1-Ebene des  $\text{EtTiCl}_3(\text{dmpe})$ . Die durchgezogenen Linien kennzeichnen Bereiche mit Ladungskonzentrationen.

Die aus den topologischen Parametern abgeleiteten Bindungscharakteristika spiegeln sich auch in einer Betrachtung des Laplace-Feldes wieder (Abbildung 49). Man findet innerhalb der kovalenten C-C-, C-H- und C-P-Bindungen Ladungskonzentrationen in der Valenzschale der jeweiligen Bindungspartner. Darüber hinaus befindet sich an den beiden Phosphoratomen eine erhebliche Ladungsanhäufung in Richtung des Zentralmetalls. Im Gegensatz dazu ist die Ladungsdichte an den Chloratomen, wie bei ionischen Wechselwirkungen üblich, sphärisch verteilt und eine signifikante Polarisation der Valenzschale liegt somit nicht vor (Abbildung 49 und 50).

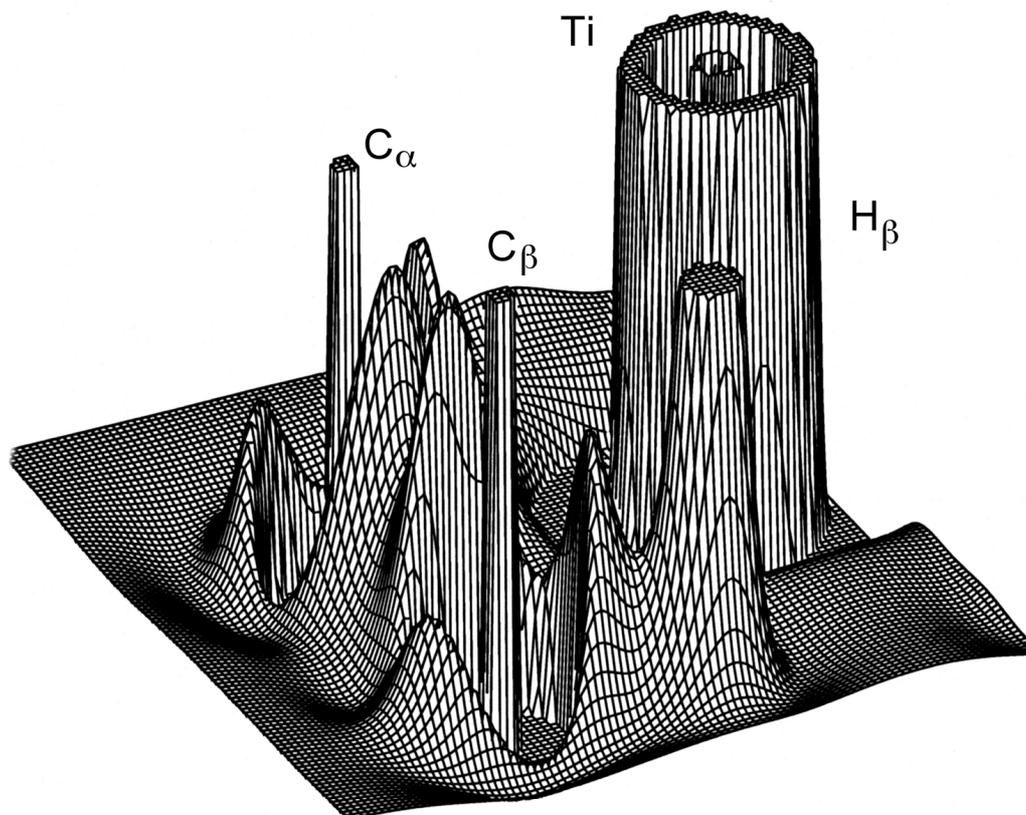


**Abbildung 50.** Konturdarstellung des Laplace-Feldes  $L(\mathbf{r}) = -\nabla^2\rho(\mathbf{r})$  in der Cl2-Ti-Cl3-Ebene des  $\text{EtTiCl}_3(\text{dmpe})$ . Die Ladungsdichte ist um die Chloro-Liganden und das Zentralmetall sphärisch verteilt.



**Abbildung 51.** Reliefdarstellung der totalen Elektronendichte  $\rho(\mathbf{r})$  im agostischen  $\text{EtTi}$ -Fragment.

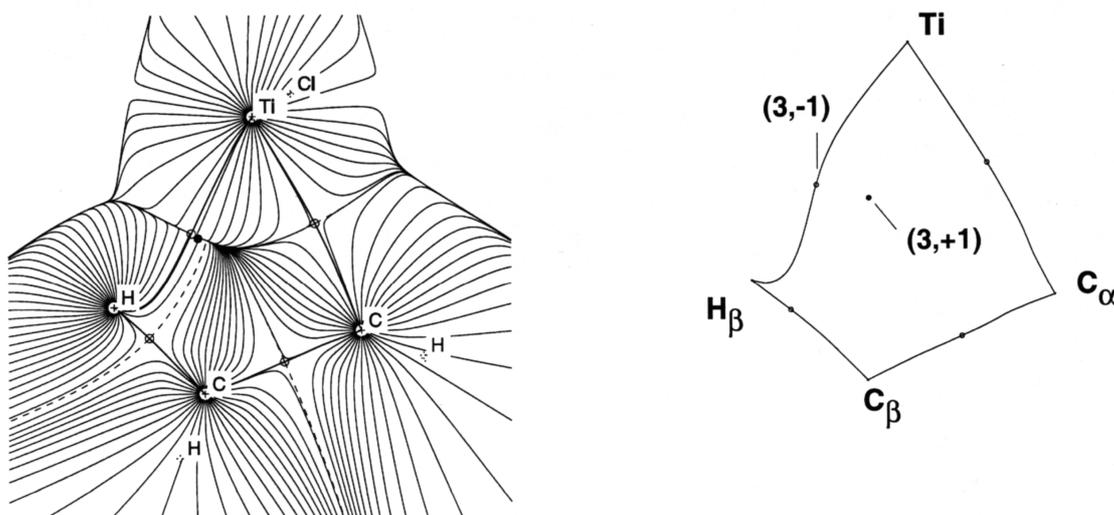
Während die geometrischen Parameter eindeutig auf eine  $\beta$ -agostische Wechselwirkung hindeuten, ist in der Elektronendichte (Abbildung 51) keine signifikante Anhäufung von Elektronendichte zwischen dem Ti und dem  $\text{C}_\beta\text{H}_\beta$ -Fragment zu erkennen. Im Laplace-Feld (Abbildung 52) hingegen, wird die Deformation der Ladungsdichte vor allem im Falle der Kohlenstoff- und Wasserstoffatome deutlich. Es finden sich in allen Fällen gegeneinandergerichtete Ladungskonzentrationen in den Valenzschalen der kovalenten Bindungspartner. Zusätzlich ist am  $\text{C}_\alpha$  eine Ladungsanhäufung in Richtung Titan polarisiert.



**Abbildung 52.** Reliefdarstellung des Laplace-Feldes  $L(\mathbf{r}) = -\nabla^2\rho(\mathbf{r})$  in der  $\text{Ti-C}_\alpha\text{-C}_\beta\text{-H}_\beta$ -Ebene des  $\text{EtTiCl}_3(\text{dmpe})$ . Peaks kennzeichnen Bereiche mit hoher Ladungskonzentration.

Aussagekräftiger ist das Gradientenvektorfeld  $\nabla\rho(\mathbf{r})$  der theoretischen und experimentellen Ladungsdichte. In dem Gradientenfeld können alle kritischen Punkte (vier BCP; ein RCP) für das agostische  $\text{EtTi}$ -Fragment identifiziert werden (Abbildung 53; Tabelle 11). Am BCP der C-C-Bindung ist die Elektronendichte ( $\rho_{\text{C-C,exp}} = 1.82(4) \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ ;  $\rho_{\text{C-C,theo}} = 1.66 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ ) größer als der entsprechende berechnete Wert der C-C-Einfachbindung in Ethan, in  $\text{EtTiCl}_3$  oder im dmpe-Rückgrat ( $\rho_{\text{theo}} = 1.606 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ ;  $\rho_{\text{theo}} = 1.576 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$  bzw.  $\rho_{\text{C-C,exp}} = 1.68(4) \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ ), aber deutlich kleiner als die Elektronendichte am BCP der C-C-Doppelbindung in Ethen ( $\rho_{\text{theo}} = 2.326 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ ). Da die Elektronendichte am bindungskritischen Punkt ein empfindliches Maß für die Bindungsstärke darstellt, scheint die C-C-Bindungsordnung im agostischen dmpe-Addukt gegenüber der adduktfreien Mutterverbindung erhöht zu

sein, wobei die experimentell beobachtete Elektronendichte die berechnete noch übersteigt. So deutet die von Null abweichende Elliptizität und der stark negative Laplacian auf eine kovalente Bindung mit einem schwachen  $\pi$ -Bindungsanteil hin. Der Doppelbindungsanteil wird auch in den spektroskopischen Untersuchungen von *G. S. McGready et al.* gefunden, in welchen die Kraftkonstante der C-C-Bindung ebenfalls gegenüber der Kraftkonstante einer Einfachbindung erhöht ist.<sup>[117]</sup>

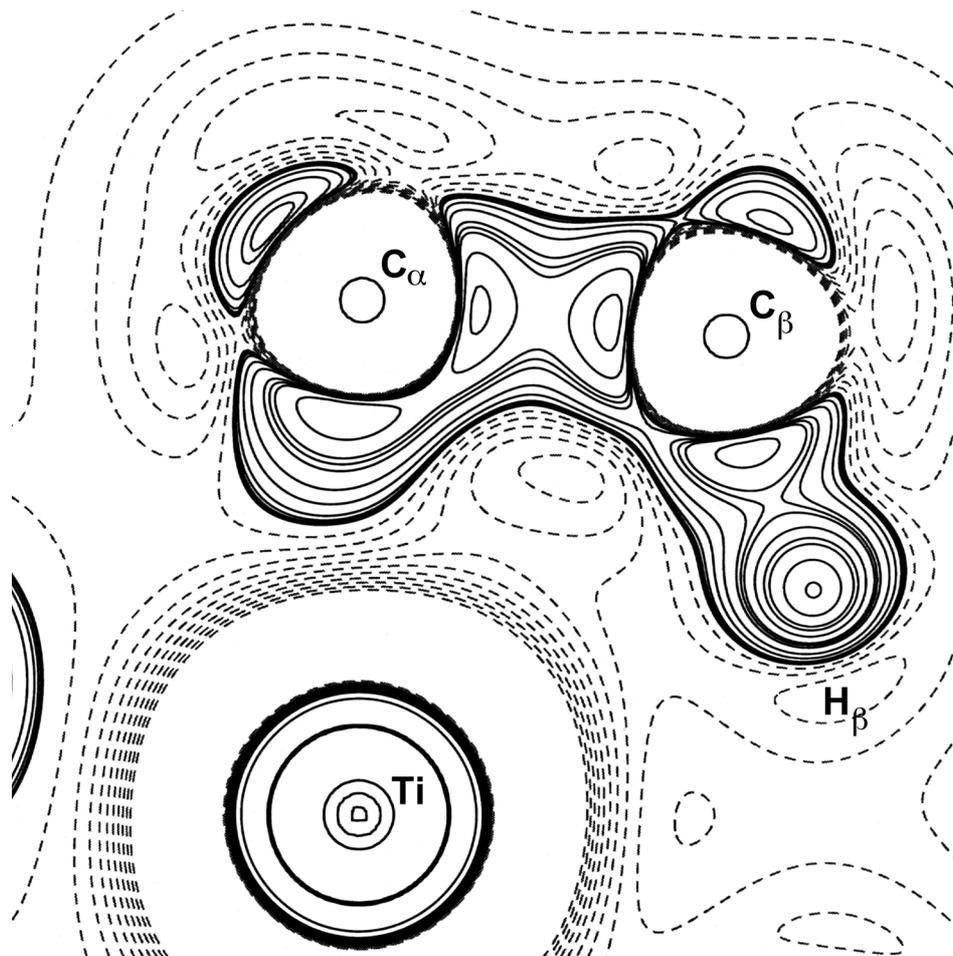


**Abbildung 53.** a) Theoretisch ermitteltes Gradientenvektorfeld  $\nabla\rho(\mathbf{r})$ . BCPs sind durch Kreise, der RCP durch einen gefüllten Kreis gekennzeichnet. Innerhalb des viergliedrigen  $\text{TiC}_\alpha\text{C}_\beta\text{H}_\beta$ -Rings beginnen alle Pfade am  $(3,+1)$ -ringkritischen Punkt und enden entweder am  $(3,-1)$ -bindungskritischen Punkt oder an den Kernpositionen. Die Gradientenpfade, welche die  $(3,-1)$  kritischen Punkte mit den Kernpositionen verbinden, stellen die Bindungspfade dar. b) Bindungspfade im  $\text{TiC}_\alpha\text{C}_\beta\text{H}_\beta$ -Fragment auf der Grundlage der experimentell bestimmten Elektronendichte.

Wie die C-C-Bindung weist auch die agostische C- $\text{H}_\beta$ -Bindung eine hohe Elektronendichte ( $\rho_{\text{C-H,exp}} = 1.60(6) \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ ) und einen stark negativen Laplacian ( $\nabla^2\rho_{\text{C-H,exp}} = -10.4(2) \text{ e}\text{\AA}^{-5}$ ) einer kovalenten Bindung auf. Die Topologie der Ti- $\text{C}_\alpha$ -

und  $\text{Ti-H}_\beta$ -Wechselwirkung deutet auf Grund der niedrigen Ladungsdichten ( $\rho_{\text{Ti-C,exp}} = 0.44(2) \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ ;  $\rho_{\text{Ti-H,exp}} = 0.22(1) \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ ) und des positiven Laplacian ( $\nabla^2 \rho_{\text{Ti-C,exp}} = 6.37(2) \text{ e}\text{\AA}^{-5}$ ;  $\nabla^2 \rho_{\text{Ti-H,exp}} = 3.32(1) \text{ e}\text{\AA}^{-5}$ ) eher auf eine kovalente Bindung mit hohen „closed shell“-Anteilen bzw. auf eine reine „closed shell“-Wechselwirkung hin. Dies wird auch durch die topologischen Parameter der Elektronendichteverteilung bestätigt.

Eine vergleichbare Topologie wurde für die analogen Bindungen in der agostischen Modellverbindung  $\text{EtTiCl}_2^+$  von *P. L. A. Popelier et al.* gefunden.<sup>[114]</sup> Die topologischen Parameter der M–H–C-Bindung wurden von den Autoren als Beweis für eine „closed shell“-Wechselwirkung interpretiert. Verglichen mit  $\text{EtTiCl}_2^+$  ist die agostische Wechselwirkung im dmpe-Addukt deutlich schwächer. Eine genauere Betrachtung der Lage des ringkritischen und des  $\text{Ti-H}_\beta$  bindungskritischen Punktes zeigt, daß die beiden Punkte eng benachbart und kaum separiert sind. Die Elektronendichten am bindungskritischen und am ringkritischen Punkt sind nahezu identisch und innerhalb der Standardabweichungen gleich. Gleichzeitig ist die negative Krümmung am bindungskritischen Punkt nahezu Null. Der bindungskritische und der ringkritische Punkt heben sich daher beinahe in einer Singularität auf, wie sie im Falle einer Bindungsbildung oder eines Bindungsbruchs auftritt. Die experimentellen Ergebnisse zeigen, daß die Gradienten zwischen den beiden kritischen Punkten extrem flach verlaufen. Es ist daher zu vermuten, daß der  $\text{Ti-H}_\beta$  bindungskritische Punkt nicht immer gefunden werden kann, vor allem in Fällen in denen die Wechselwirkung schwächer als im dmpe-Addukt ist.



**Abbildung 54.** Konturdarstellung des Laplace-Feldes  $L(\mathbf{r}) = -\nabla^2\rho(\mathbf{r})$  in der  $\text{Ti-C}_\alpha\text{-C}_\beta\text{-H}_\beta$ -Ebene des  $\text{EtTiCl}_3(\text{dmpe})$ . Die durchgezogenen Linien kennzeichnen Bereiche mit hoher Ladungskonzentration. Es existiert eine ausgeprägte Ladungshäufung am  $\text{C}_\alpha$  zum Metallzentrum. Gleichzeitig findet man allerdings eine diffuse, delokalisierte Ladungshäufung am gesamten Ethylfragment in Richtung Zentralmetall, wodurch die Bindungselektronen der  $\text{Ti-C}_\alpha$ -Bindung im  $\text{EtTiCl}_3(\text{dmpe})$  über die gesamte Ethylgruppe delokalisiert sind.

Eine weitere Eigenschaft der agostischen Bindung zeigt sich im Gradientenfeld  $\nabla\rho(\mathbf{r})$  in der starken Krümmung des  $\text{Ti-C}_\alpha$ -Bindungspfades (Abbildung 53), wie dies auch bereits in der Deformationsdichte gefunden wurde. Der Bindungspfad folgt dem Grat maximaler Elektronendichte zwischen gebundenen Atomen. Der BCP der  $\text{Ti-C}_\alpha$ -Bindung liegt  $0.06 \text{ \AA}$  außerhalb des  $\text{Ti-C}$ -Vektors. In einer Konturdarstellung des Laplace-Feldes  $L(\mathbf{r})$  (Abbildung 54) erkennt man, daß eine ausgeprägte Ladungs-

anhäufung am  $\text{C}_\alpha$  in Richtung Metallzentrum vorhanden ist. Gleichzeitig findet man allerdings eine diffuse, delokalisierte Ladungsanhäufung am gesamten Ethylfragment in Richtung Zentralmetall. Die Bindungselektronen der  $\text{Ti-C}_\alpha$ -Bindung im  $\text{EtTiCl}_3(\text{dmpe})$  sind somit über die gesamte Ethylgruppe delokalisiert, was im Einklang mit den Ergebnissen der Analyse der Deformationsdichte ist. Da nun eine kovalente Wechselwirkung zwischen  $\text{Ti}$  und  $\text{C}_\beta$  und in geringerem Ausmaß  $\text{H}_\beta$  ausgebildet werden kann, findet eine Reduzierung des  $\text{Ti-C}_\alpha\text{-C}_\beta$ -Winkels statt. Die Folge ist eine starke Krümmung der  $\text{Ti-C}_\alpha$ -Bindung, die sowohl im  $\text{dmpe}$ -Addukt als auch in den von *P. L. A. Popelier et al.* untersuchten agostischen Modellsystemen gefunden wird.<sup>[114]</sup> Im Gegensatz dazu wird im anagostischen  $\text{EtTiCl}_3$  kein gekrümmter Bindungspfad gefunden, wodurch die oben genannten Ergebnisse zusätzlich bestätigt werden. Zusätzlich ist die agostische  $\text{C}_\beta\text{-H}_\beta$ -Bindung vom Metallzentrum weggebogen, wobei der BCP innerhalb des formalen viergliedrigen  $\text{Ti-C}_\alpha\text{-C}_\beta\text{-H}_\beta$ -Rings zu liegen kommt. Dies stimmt gut mit der experimentellen und theoretischen Beobachtung überein, daß der  $\text{C}_\alpha\text{-C}_\beta\text{-H}_\beta$ -Winkel mit  $114.4(1)^\circ$  deutlich größer als der in einer Methylgruppe erwartete Wert  $109^\circ$  ist. Sogar in  $\gamma$ -agostischen Modellsystemen wie dem  $\text{PrTiCl}_2^+$ , welches formal einen fünfgliedrigen Ring besitzt, wird ein extrem großer  $\text{C}_\beta\text{-C}_\gamma\text{-H}_\gamma$ -Winkel von  $125^\circ$  vorhergesagt.<sup>[114]</sup>

Zusammenfassend kann man daher auf Grund der experimentellen und theoretischen Ergebnisse davon ausgehen, daß die Wechselwirkung  $\text{Ti-H}_\beta$  nur einen kleinen Teil zur gesamten agostischen Wechselwirkung beiträgt und die Wechselwirkung im wesentlichen, wie von *W. Scherer et al.* vorgeschlagen, aus der Kombination eines  $d_{z^2}$ -Orbitals am Metall mit einem antibindenden  $\pi^*\text{-C-C-}$  und bindenden  $\sigma\text{-C-H-}$  Bindungsorbital am Ethylfragment besteht.

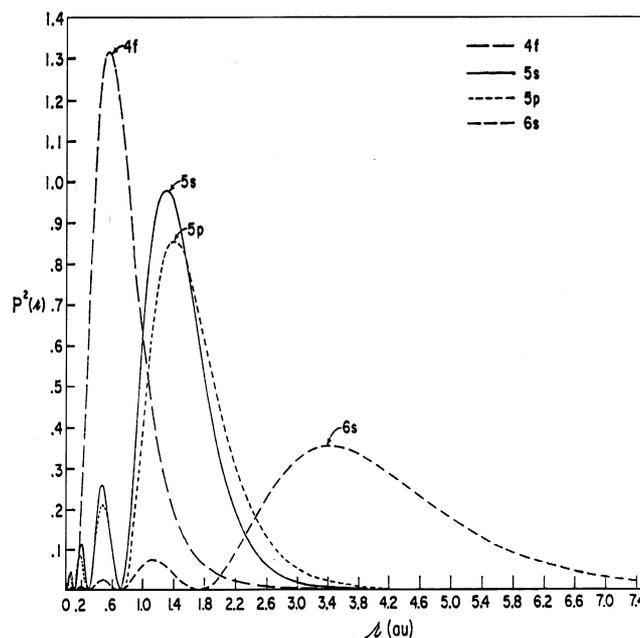
## 5 Die Strukturchemie der Organolanthanoidkomplexe

### 5.1 Die Eigenschaften von Seltenerdverbindungen

#### 5.1.1 Lanthanidkationen als Koordinationszentren

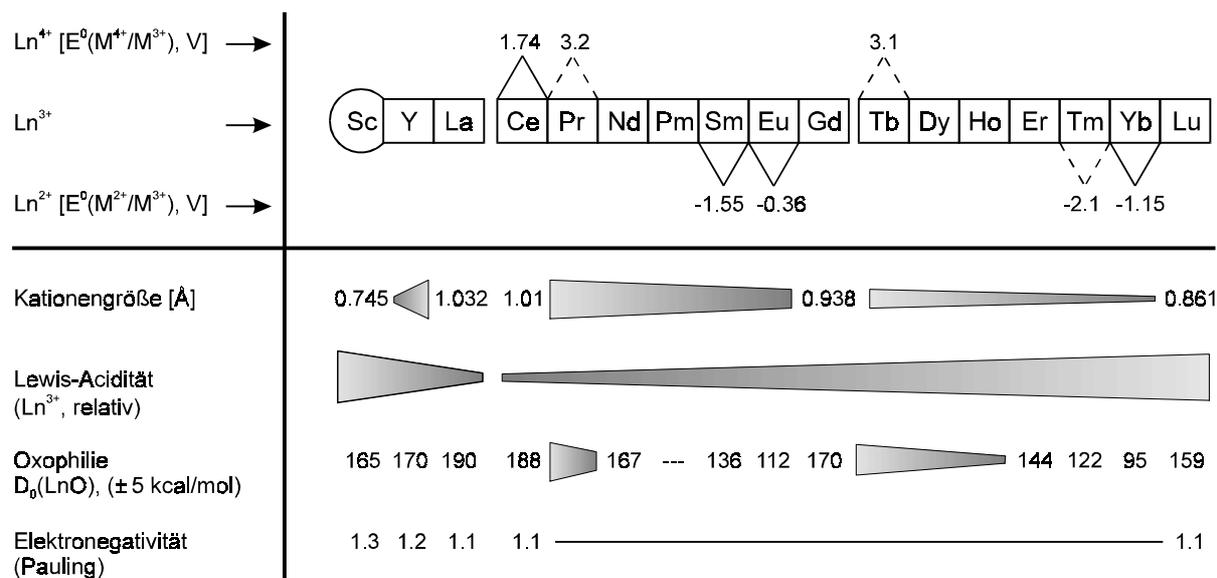
Die dreiwertigen Lanthanoidkationen Ln(III) der Reihe von Ce bis Lu besitzen eine erweiterte Xenon-Rumpfelektronenstruktur  $[\text{Xe}]4f^n$  ( $n = 1-14$ ). Da die 4f-Orbitale nur eine geringe Ausdehnung besitzen, sind sie im Innern des Kations durch die 5s und 5p Orbitale gut abgeschirmt (Abbildung 55).<sup>[123]</sup> Die Ionisierungsenergien,<sup>[124]</sup> optischen Eigenschaften<sup>[125]</sup> und magnetischen Momente zahlreicher untersuchter Komplexe<sup>[126]</sup> beweisen die perfekte Abschirmung der 4f-Schale vom Einfluß der umgebenden Ligandsphäre und Anionen. So führt die Komplexbildung mit dipolaren Liganden nur zu einer minimalen Verschiebung der elektronischen Übergänge zwischen den Energieniveaus der f-Orbitale. Daraus folgt, daß Ln(III)-Kationen am besten als positiv geladene „closed-shell“ Elektronenwolken gesehen werden.<sup>[127]</sup> Auf Grund des geringen Einflusses der besetzten 4f-Orbitale zeigen die Lanthanoiden ein chemisches Verhalten, das mit dem der Gruppe III Elemente vergleichbar ist. Deshalb ist es gerechtfertigt, alle 17 Elemente zur Gruppe der Seltenerdmetalle zusammenzufassen.

Wegen der starken Abschirmung der f-Orbitale, spielen  $\sigma$ -Donor/ $\pi$ -Akzeptor-Wechselwirkungen zwischen den Liganden und den relativ harten Ln-Kationen keine entscheidende Rolle. Es sind daher auch keine klassischen Carben-, Carbin- und Carbonyllanthanoidkomplexe bekannt und es konnten bislang lediglich einige Organolanthanoid-Carbenaddukte synthetisiert werden.<sup>[128]</sup>



**Abbildung 55.** Radiale Verteilung der 4f-, 5s-, 5p- und 6s-Orbitale von  $Gd^{3+}$ .<sup>[127]</sup>

Die Kontraktion der 4f-Orbitale und die daraus resultierenden schlechten Überlappungsmöglichkeiten mit Ligandorbitalen tragen zu einem überwiegend ionischen Charakter von Lanthanoid-Organylkomplexen bei. Die Metall-Ligand-Wechselwirkungen werden von elektrostatischen Faktoren bestimmt, wodurch eine erhöhte Flexibilität von Geometrien und Koordinationszahlen ermöglicht wird. Nach dem *HSAB-Konzept* von *R. G. Pearson* können Lanthanoidkationen als harte Säuren betrachtet werden, die zwischen Sr(II) und Ti(IV) einzuordnen sind. Entsprechend nehmen die Bindungsenergien in der Reihe  $Ln-F > Ln-O > Ln-N > Ln-C$  ab. Daraus resultiert die ausgeprägte Oxophilie der Lanthanoidkationen.<sup>[129]</sup>



**Abbildung 56.** Verlauf der spezifischen Eigenschaften der Ln(III)-Kationen. Die effektiven Ionenradien sind für CN = 6 angegeben.<sup>[128]</sup>

Abbildung 56 zeigt die geringe Bereitschaft der Ln(III)-Kationen zum Wechsel der Oxidationsstufe. Es unterbleiben somit die für d-Metalle typischen Prozesse wie oxidative Addition und reduktive Eliminierung. Metallorganische Verbindungen der Lanthanoide in anderen Oxidationsstufen als drei können in der Regel nur isoliert werden, wenn unbesetzte (Ce(IV),  $4f^0$ ), halbbesetzte (Eu(II),  $4f^7$ ) oder vollbesetzte (Yb(II),  $4f^{14}$ ) 4f-Schalen vorliegen. Die einzigen Ausnahmen bilden das starke Reduktionsmittel Sm(II) ( $4f^5$ ) und die durch Cokondensation erhältlichen Ln(0)-Bisarylkomplexe.<sup>[130,131]</sup> Ladungsabhängige Eigenschaften wie Kationenradius und Lewis-Acidität unterscheiden sich in diesen Fällen deutlich von denen der dreiwertigen Komplexe.

Ln(III)-Kationen gehören generell zu den sehr großen Kationen mit effektiven Ionenradien zwischen  $0.745 \text{ \AA}$  ( $Sc(III)_{CN=6}$ ) und  $1.032 \text{ \AA}$  ( $Lu(III)_{CN=9}$ ).<sup>[132]</sup> Die bevorzugten Koordinationszahlen (CN) liegen zwischen sechs und neun. Es sind aber auch Koordinationszahlen von bis zu zwölf bekannt. Scandium als das kleinste der Seltenerdmetalle bildet dabei häufig eine Ausnahme. Als lewisacidestes Element bildet es häufig Komplexe mit kovalenten Bindungen und ist so eher mit dem Titan vergleichbar. Die feine Abstufung der Ionenradien der restlichen 16 Elemente wird durch die mit zunehmender Kernladungszahl abnehmende Abschirmung der 4f-Elektronen verursacht. Die Lanthanidenkontraktion<sup>[133]</sup> ist verantwortlich, für die große

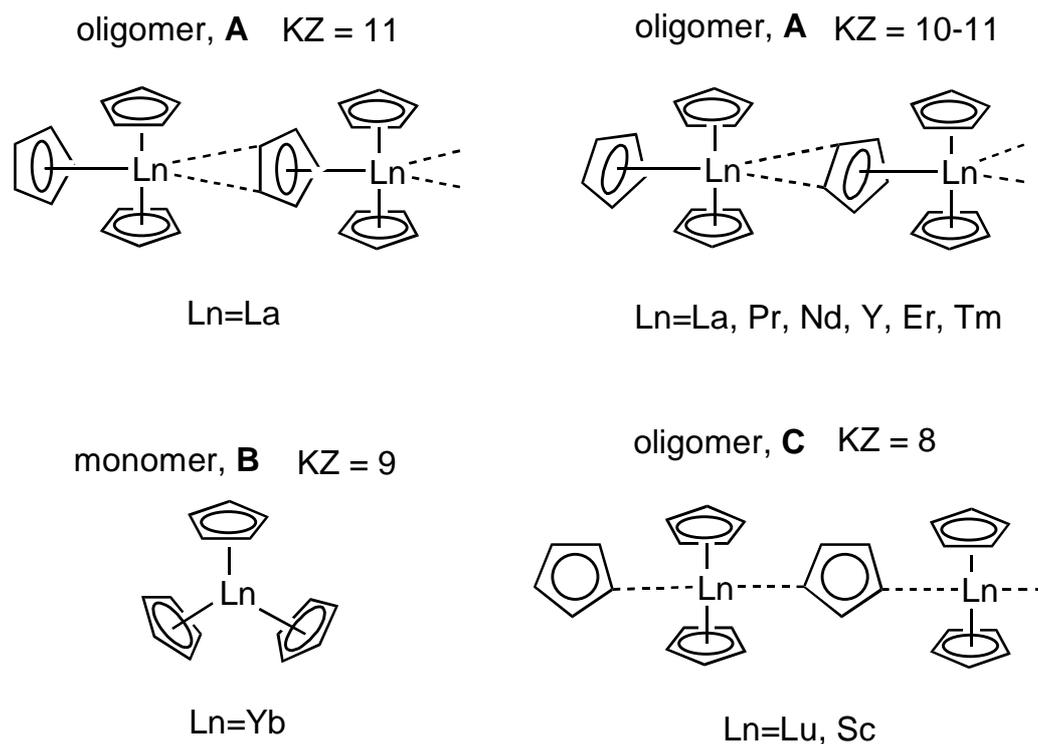
Ähnlichkeit der homologen 5d und 6d Übergangsmetalle (im besonderen Zr/Hf, Nb/Ta und Mo/W). Sie führt allerdings auch dazu, daß die Seltenerd-kationen als größte Untergruppe des Periodensystems eine einzigartige graduelle Abstufung der Eigenschaften besitzen und die Lanthaniden einen weiten Bereich an Lewisacidität, Elektrophilie, Oxophilie und Redoxstabilität für die Transformation organischer Substanzen bereit stellen.

### 5.1.2 Die Strukturchemie

Organolanthanide bilden in Komplexen vorwiegend Bindungen mit ionischem Charakter aus. *K. N. Raymond* und *C. W. Eigenbrot* charakterisieren eine Bindung an Hand der Geometrie und der Koordinationszahl CN eines Komplexes.<sup>[134]</sup>

Die Geometrien von ionischen Bindungen neigen dazu verzerrt zu sein, da sie in erster Linie durch die Sterik, Zahl und Ladung des Liganden geprägt ist. Die Koordinationszahl ergibt sich aus dem Wechselspiel zwischen elektrostatischen Anziehungskräften und der sterischen Abstoßung. Im Gegensatz dazu sind kovalente Verbindungen an regulären Strukturpolyedern mit direkten gerichteten Bindung, basierend auf den Molekülorbitalen, zu erkennen. Die Bindungslängen strukturell ähnlicher ionischer Verbindungen folgen systematisch dem Ionenradius und der Koordinationszahl. Dies bedeutet, daß Bindungslängen aus den Ionenradien abgeleitet werden können.

Nach den oben genannten Kriterien, liegt bei der strukturell gut untersuchten Verbindungsklasse der Ln(Cp)<sub>3</sub>-Komplexe ein ionischer Bindungsmodus vor, da der bestimmende Faktor für die Koordinationszahl der Ionenradius ist (Abbildung 57). Mit fortschreitender Kontraktion des Ionenradius des Metallzentrums, gehen die drei grundlegenden Strukturtypen ineinander über: **A**, [(η<sup>5</sup>-Cp)<sub>2</sub>Ln[μ-η<sup>5</sup>:η<sup>x</sup>-Cp]]<sub>∞</sub> mit 1 ≤ x ≤ 2; **B**, Ln(η<sup>5</sup>-Cp)<sub>3</sub>; **C**, [(η<sup>5</sup>-Cp)<sub>2</sub>Ln[μ-η<sup>1</sup>:η<sup>1</sup>-Cp]]<sub>∞</sub>. Die Komplexe weisen die Koordinationszahlen 11, (10), 9 und 8 auf. In Übereinstimmung mit dem ionischen Charakter der Wechselwirkung führt eine kleine Änderung im Substitutionsmuster des Liganden zu einer Änderung des Koordinationsmusters: Die vierkernigen Ringstrukturen der MeCp-Derivate von La, Ce und Nd besitzen die Koordinationszahl zehn, während sterisch anspruchsvollere Liganden wie z. B. Cp\* über den gesamten Radienbereich den monomeren Strukturtyp **B** ergeben.<sup>[135,136]</sup>



**Abbildung 57.** Koordinationsmuster in homoleptischen  $\text{Ln}(\text{Cp})_3$ -Komplexen.<sup>[123]</sup>

### 5.1.2.1 Koordinationszahlen und Ligandenradien

Für Komplexe mit überwiegend ionischen Bindungsanteilen kann der Abstand zwischen Metall und koordinierendem Atom des Liganden als Summe der einzelnen Ionenradien berechnet werden. Der effektive Ionenradius eines Seltenerd-Kations  $R_{\text{ef,Ln}}(\text{CN})$  oder Liganden  $R_{\text{ef,Ligand}}$  kann aus den von *R. D. Shannon* für  $\text{LnCl}_3$  bestimmten Radien  $R_{\text{ef,LnCl}_3}(\text{CN} = 8)$ <sup>[132]</sup> mit den Gleichungen **42** und **43** von *K. N. Raymond* und *C. W. Eigenbroth* abgeschätzt werden.<sup>[134,137]</sup>

$$R_{\text{ef,Ln}^{\text{III}}}(\text{CN}) = \left( R_{\text{ef,LnCl}_3}(\text{CN} = 8) + R_{\text{ef}}(\text{Cl}^-) \right) \cdot \frac{\text{CN}}{8^{\frac{1}{n-1}}} - R_{\text{ef}}(\text{Cl}^-) \quad (42)$$

$$R_{\text{ef,Ligand}} = d(\text{Ln} - \text{X}) - R_{\text{ef,Ln}^{\text{III}}}(\text{CN}) \quad (43)$$

Dabei ist  $n$  der Bornexponent,<sup>[138]</sup> der effektive Ionenradius des Chloridions beträgt  $R_{\text{ef}}(\text{Cl}^-) = 1.81 \text{ \AA}$ .

Durch die Vielzahl der verfügbaren Strukturdaten können die effektiven Ionenradien der Lanthanoide gut miteinander verglichen werden. Die Tabellen **12** bis **15**, sowie die

Abbildungen **58** und **59** zeigen die Ergebnisse für die Verbindungsklassen  $\text{Ln}(\text{RCp})_3$ ,<sup>[136,138]</sup>  $\text{Ln}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ ,  $\text{Ln}[\text{N}(\text{SiHMe}_2)_3]_3(\text{thf})_2$  und  $(\text{Cp}^*)_2\text{LnXY}$ .

**Tabelle 12.** Effektive Ligandradien in  $\text{Ln}(\text{RCp})_3$ -Komplexen.<sup>[136,138]</sup>

Verbindung	CN <sub>II</sub>	R <sub>EF</sub> (CN <sub>II</sub> ) [Å]	d(Ln-C <sub>Cp</sub> ) <sub>d</sub> [Å]	R <sub>EF</sub> (Ligand) [Å]
Sc(Cp) <sub>3</sub>	8	0.87	2.49	1.62
Lu(Cp) <sub>3</sub>	8	0.98	2.60	1.62
Yb(Cp) <sub>3</sub>	9	1.04	2.64	1.60
La(Cp) <sub>3</sub>	11	1.26	2.86	1.60
Pr(Cp) <sub>3</sub>	11	1.22	2.81	1.58
Sm(Cp) <sub>3</sub>	11	1.18	2.77	1.59
Er(Cp) <sub>3</sub>	11	1.10	2.68	1.58
Tm(Cp) <sub>3</sub>	11	1.09	2.67	1.58
La(MeCp) <sub>3</sub>	10	1.27	2.84	1.57
Ce(MeCp) <sub>3</sub>	10	1.25	2.83	1.58
Nd(MeCp) <sub>3</sub>	10	1.18	2.79	1.61
Yb(MeCp) <sub>3</sub>	9	1.04	2.64	1.60
Sm(Cp*) <sub>3</sub>	9	1.13	2.82	1.69
Ce[(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cp] <sub>3</sub>	9	1.20	2.83	1.64
Sm[(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cp] <sub>3</sub>	9	1.13	2.76	1.63
Pr(CpC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OMe) <sub>3</sub>	11	1.22	2.82	1.60
Nd(CpC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Nme <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	10	1.17	2.80	1.62
Sm(Ind) <sub>3</sub>	9	1.13	2.75	1.62

**Tabelle 13.** Effektive Ligandradien in Ln(btsa)<sub>3</sub>-Komplexen.<sup>[136,138]</sup>

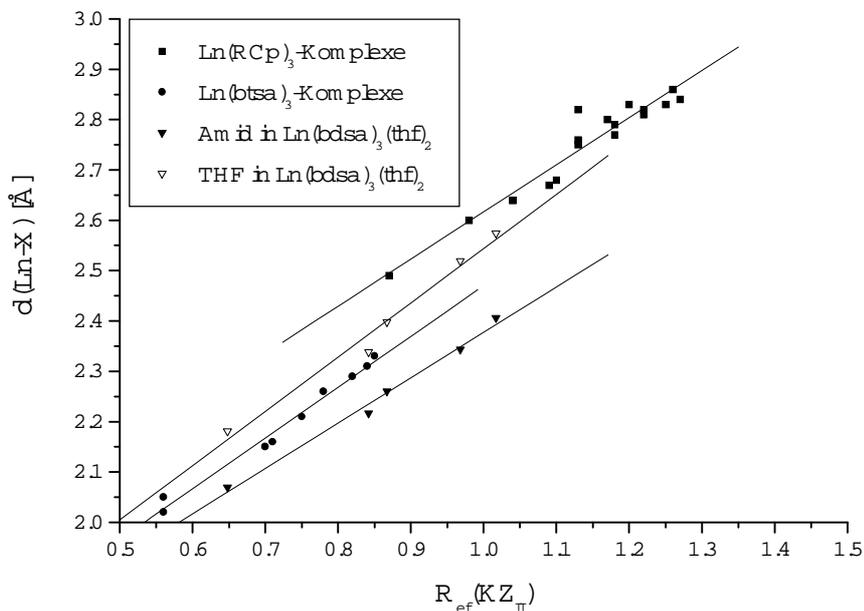
Element	CN <sub>II</sub>	R <sub>EF</sub> (CN <sub>II</sub> ) [Å]	d(Ln-N) <sub>d</sub> [Å]	R <sub>EF</sub> (btsa) [Å]
Sc	3	0.56	2.05	1.48
Sc (Gasphase)	3	0.56	2.02	1.45
Ce (Gasphase)	3	0.85	2.33	1.48
Pr (Gasphase)	3	0.84	2.31	1.47
Nd	3	0.82	2.29	1.47
Eu	3	0.78	2.26	1.48
Dy	3	0.75	2.21	1.46
Yb	3	0.71	2.16	1.45
Lu (Gasphase)	3	0.70	2.15	1.40

**Tabelle 14.** Effektive Ionen- und Ligandradien in Ln[N(SiHMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]<sub>3</sub>(thf)<sub>2</sub>-Komplexen.

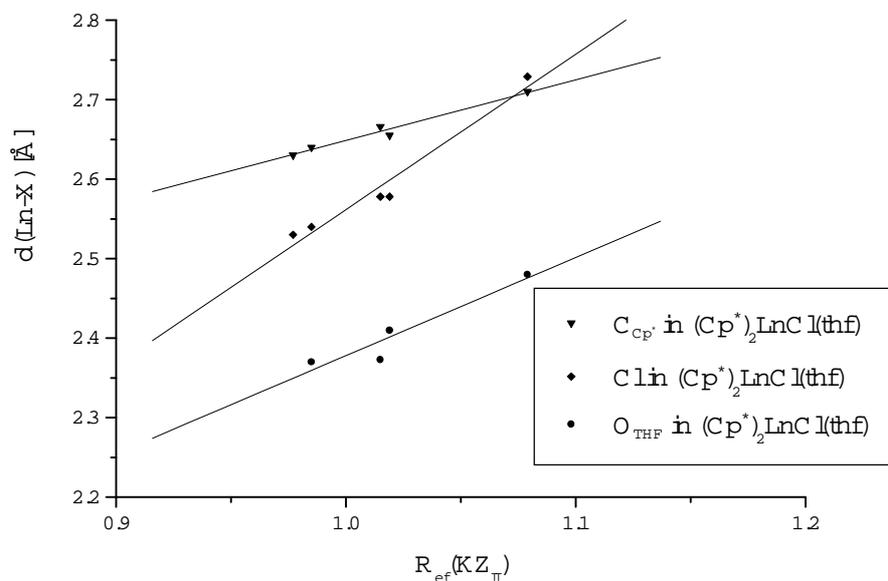
Element	CN <sub>II</sub>	R <sub>EF</sub> (CN <sub>II</sub> ) [Å]	d(Ln-N) <sub>d</sub> [Å]	R <sub>EF</sub> (bdsa) [Å]
			d(Ln-O) <sub>d</sub> [Å]	R <sub>EF</sub> (THF) [Å]
Sc	4	0.648	2.069	1.448
			2.181	1.533
Y	5	0.867	2.260	1.393
			2.398	1.531
La	5	1.017	2.406	1.389
			2.574	1.557
Nd	5	0.968	2.343	1.375
			2.519	1.551
Lu	5	0.842	2.216	1.377
			2.338	1.496

**Tabelle 15.** Effektive Ligandradien in  $(\text{Cp}^*)_2\text{LnCl}(\text{thf})$ -Komplexen.<sup>[135,138]</sup>

Element	CN <sub>II</sub>	R <sub>EF</sub> (CN <sub>II</sub> ) [Å]	d(Ln-C <sub>Cp*</sub> ) <sub>d</sub> d(Ln-Cl) <sub>d</sub> d(Ln-O) <sub>d</sub> [Å]	R <sub>EF</sub> (Cp*) R <sub>EF</sub> (Cl) R <sub>EF</sub> (THF) [Å]
Sm	8	1.079	2.710	1.631
			2.729	1.650
			2.480	1.381
Y	8	1.019	2.655	1.636
			2.578	1.559
			2.410	1.391
Ho	8	1.015	2.666	1.651
			2.578	1.593
			2.373	1.358
Yb	8	0.985	2.64	1.66
			2.54	1.56
			2.37	1.39
Lu	8	0.977	2.63	1.65
			2.53	1.55
			---	---



**Abbildung 58.** Abhängigkeit der Ln-Ligand-Abstände  $d(\text{Ln-X})$  vom effektiven Ionenradius  $R_{\text{ef,Ln}}$ .<sup>[139]</sup>



**Abbildung 59.** Abhängigkeit der Ln-Ligand-Abstände  $d(\text{Ln-X})$  vom effektiven Kationenradius  $R_{\text{ef,Ln}}$  in  $(\text{Cp}^*)_2\text{LnXY}$ -Komplexen.<sup>[139]</sup>

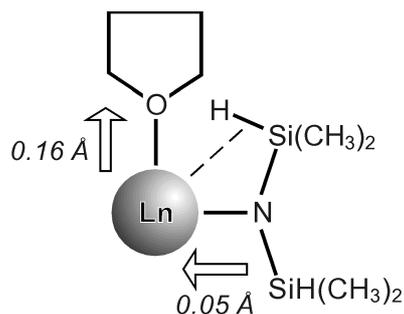
Die effektiven Ionenradien der jeweiligen Silylamid- und Cp-Strukturen ( $R_{\text{ef,Cp}} = 1.62 (4) \text{ \AA}$ ;  $R_{\text{ef,N(SiMe}_3)_2} = 1.46 (2) \text{ \AA}$ ;  $R_{\text{ef,THF}} = 1.37 (2) \text{ \AA}^*$  und  $R_{\text{ef,Cl}} = 1.60 (4) \text{ \AA}^\dagger$ ) sind weitgehend invariant. Auf Grund der direkten Proportionalität zwischen  $d(\text{M-X})$  und der Metallgröße müssen in diesen Komplexen überwiegend ionische Bindungsanteile vorhanden sein.

In den Silylamidliganden bildet ein freies Elektronenpaar am Stickstoff die Ln-N-Bindung aus. Das zweite Elektronenpaar ist über eine  $d_\pi$ - $p_\pi$ -Wechselwirkung an der N-Si-Bindung beteiligt. In den Silylamidkomplexen des Typs  $\text{Ln}[\text{N}(\text{SiHMe}_2)_3](\text{thf})_2$  liegen die Mittelwerte der Ligandradien um ca.  $0.05 \text{ \AA}$  unterhalb der Radien der vergleichbaren  $\text{Ln}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ -Komplexe. Der effektive Ionenradius des THF ist hingegen um  $0.16 \text{ \AA}$  größer als im  $(\text{Cp}^*)_2\text{LnCl}(\text{thf})$ . Innerhalb der Lnbdsa-Komplexe liegen weitgehend konstante Anionenradien vor ( $R_{\text{ef,N(SiHMe}_2)_2} = 1.41 (4) \text{ \AA}$ ;  $R_{\text{ef,THF}} = 1.53 (3) \text{ \AA}$ ). Ursache dafür sind die Bindungsverhältnisse zwischen dem Ln(III)-Kation und dem bdsa-Liganden. Der bdsa-Ligand koordiniert zusätzlich zur Ln-N-Bindung durch  $\beta$ -agostische Wechselwirkungen an das Zentralmetall. Diese zusätzliche attraktive Wechselwirkung führt zu einer Annäherung des Liganden an das Metallzentrum, wodurch der effektive Ionenradius des Liganden verringert wird. Im Gegensatz dazu wird mit der Koordinationszahl die sterische Abschirmung erhöht und eine Verlängerung der Ln-O-Bindung zum THF verursacht, die sich in einem vergrößerten Ionenradius äußert (Abbildung 60).

---

\* THF in  $(\text{Cp}^*)_2\text{LnCl}(\text{thf})$

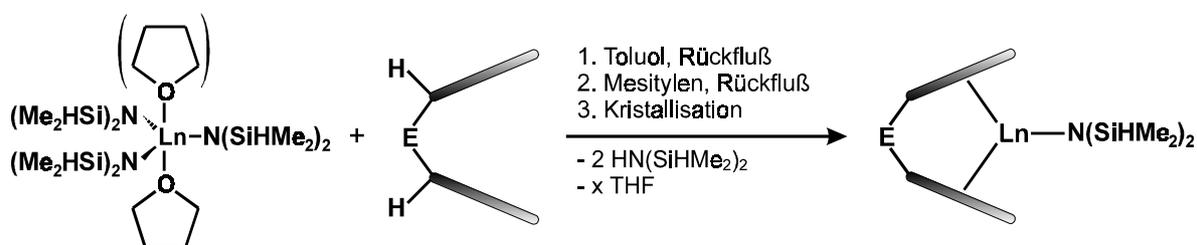
† Cl in  $(\text{Cp}^*)_2\text{LnCl}(\text{thf})$



**Abbildung 60.** Verringerung des Ln-bdsa-Abstandes und die Verlängerung des Ln-THF-Abstandes durch Ausbildung einer  $\beta$ -agostischen Wechselwirkung.

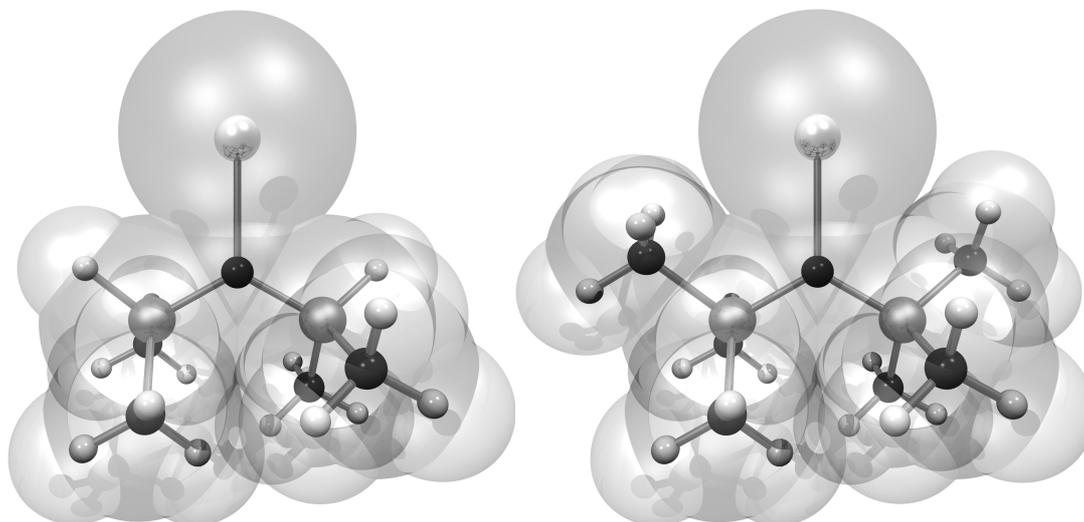
### 5.1.2.2 Sterischer Faktor

Die Reaktivität und Stabilität der organometallischen Ln(III)-Verbindungen ist direkt korreliert mit den sterischen Verhältnissen am Metallzentrum. Das ideale System zur Synthese einfacher, niedermolekularer Systeme ist ein stabiles, raumbeanspruchendes Anion. Das „Cone-Packing“-Modell liefert eine hilfreiche Basis zur Einschätzung der räumlichen Umgebung von Lanthanoid-Komplexen.<sup>[140]</sup> Im Gegensatz zu C. A. Tolmans „Cone-Angle“-Modell,<sup>[141]</sup> das sich nur auf die Winkel bezieht, die durch zwei Vektoren in einer Ebene aufgespannt werden, behandelt das „Cone-Packing“-Modell die sogenannten „solid angles“ (Raumwinkel) des Liganden. Die Raumwinkel werden aus Strukturdaten unter Verwendung von van der Waals-Radien<sup>[142]</sup> berechnet. Wie im Tolmans-Modell werden auch hier „second order packing“-Effekte berücksichtigt. Sind die Raumwinkel bestimmter Liganden bekannt, können Zugänglichkeit und Stabilität unbekannter Lanthanoidkomplexe mit anderen Ligandenkombinationen vorhergesagt werden.



**Abbildung 61.** Synthese von Seltenerdmetallocenen aus Lösungen über die erweiterte Silylamidroute.<sup>[143]</sup>

Auf der Suche nach sterisch weniger anspruchsvollen Precursoren zur Darstellung schwer zugänglicher *ansa*-Metallocene über die erweiterte Silylamidroute (Abbildung 61) <sup>[143,144]</sup>, waren die Bis(dimethylsilyl)amide aussichtsreich, da die btsa-Komplexe, die bisher zum Einsatz kamen, sterisch zu voluminös sind (Abbildung 62).



**Abbildung 62.** Sterische Abschirmung der Y-N-Bindung in  $Y(btsa)_3$  und  $Y(bdsa)_3(thf)_2$ . <sup>[138,150,146]</sup>

Auf Grund der verringerten Abschirmung der Ln-N-Bindung sollten die bdsa-Komplexe gegenüber sterisch anspruchsvollen Liganden eine erhöhte Reaktivität zeigen. Der verminderte Raumbedarf ermöglicht die Anlagerung zweier THF-Moleküle, wodurch die Koordinationssphäre des Zentralatoms abgesättigt wird und die Zusammensetzung von  $Ln(bdsa)_3(thf)_2$  resultiert. Unter geeigneten Reaktionsbedingungen kann ein THF-Donor abdissoziieren und somit eine freie Koordinationsstelle schaffen. Diese verbesserte Zugänglichkeit wurden von *W. A. Herrmann* et. al. zur Synthese homoleptischer Tritoxkomplexe <sup>[146,147]</sup> und der ersten Seltenerd-Salen-Komplexe <sup>[148]</sup> genutzt. Beide Verbindungsklassen waren über den analogen Weg unter Verwendung der btsa-Komplexe nicht zugänglich.

Der verringerte sterische Anspruch und die damit verbundene erhöhte Flexibilität wird auch bei einer Betrachtung der Tolmann „Cone angles“ deutlich (Tabelle 16). Im Gegensatz zum Bis(trimethylsilyl)amid-Liganden (Tabelle 16; Typ A), der stets einen Kegelwinkel von  $180^\circ$  aufweist, werden in Komplexen des Bis(dimethylsilyl)amids sterisch unterschiedliche Koordinationen verwirklicht. Im Typ B, wie er z. B. in den

Seltenerdamidien  $\text{Ln}(\text{bdsa})_3(\text{thf})_x$  ( $x = 1, 2$ ) auftritt, ist er mit  $109^\circ - 142^\circ$  am kleinsten. Bei einer diastischen Fixierung der Silylfragmente (Typ C), wie sie in den Seltenerdmetallocenen auftritt, kann er auf bis zu  $174^\circ$  aufgeweitet werden. Durch eine Drehung der (Si-H)-Gruppe aus der Koordinationsebene heraus und weg vom Metall, wird in den Seltenerd-Salen-Komplexen<sup>[148]</sup> (Typ D) eine ebenso starke Abschirmung des Zentralmetalls erreicht.

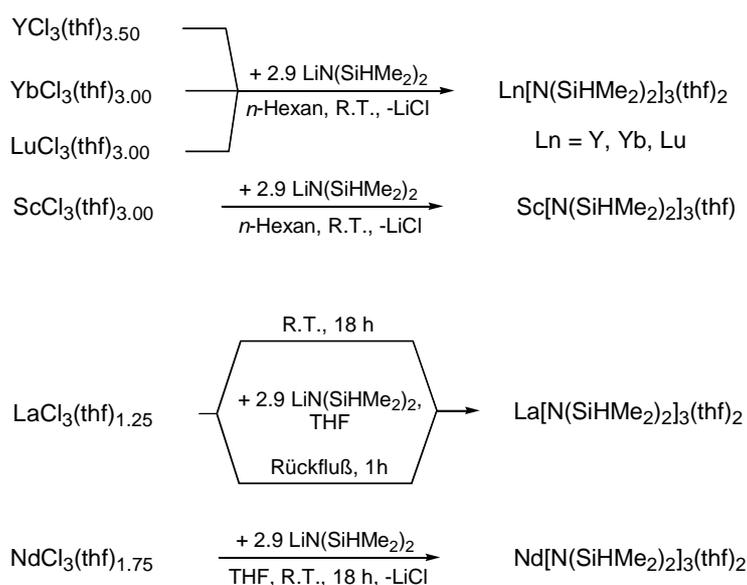
**Tabelle 16.** Effektiver Kegelwinkel des btsa- und bdsa-Liganden in verschiedenen Koordinationsgeometrien.<sup>[139]</sup>

Ligand (Koordinationsstyp)	Verbindung	max. Kegelwinkel	min. Kegelwinkel
N(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ( <b>A</b> )	Y(btsa) <sub>3</sub> <sup>[149]</sup>	187°	120°
N(SiHMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ( <b>B</b> )	Y(bdsa) <sub>3</sub> (thf) <sub>2</sub> <sup>[150]</sup>	142°	109°
N(SiHMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ( <b>C</b> )	[Me <sub>2</sub> Si(2-MeInd <sub>2</sub> )]Y(bdsa)	174°	128°
N(SiHMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ( <b>D</b> )	(salen)Y(bdsa)(thf) <sup>[151]</sup>	172°	120°

## 5.2 Die Festkörperstruktur der THF-Addukte der Lanthanoidbis(dimethylsilyl)amide

### 5.2.1 Synthese der THF-Addukte

Eine erste Darstellung von  $Y[N(\text{SiHMe}_2)_2]_3(\text{thf})_2$  gelang *W. A. Herrmann et. al.* durch die Umsetzung von  $Y\text{Cl}_3(\text{thf})_{3.5}$  mit  $\text{Li}[\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2]$  in *n*-Hexan bei Raumtemperatur.<sup>[152e]</sup> Eine Reinigung des erhaltenen Silylamids erfolgt durch Kristallisation aus *n*-Pentan. Wie eingehende Untersuchungen zeigen, führte die verringerte sterische Abschirmung des lewisaciden Zentralatoms zur Komplexierung von Lithiumchlorid und überschüssigem Lithiumamid unter Bildung von at-Komplexen. Erst durch die Wahl geeigneter Reaktionsbedingungen (Abbildung 63) konnten analysenreine Seltenerdamide mit Verunreinigungen < 2% erhalten werden.<sup>[139]</sup>

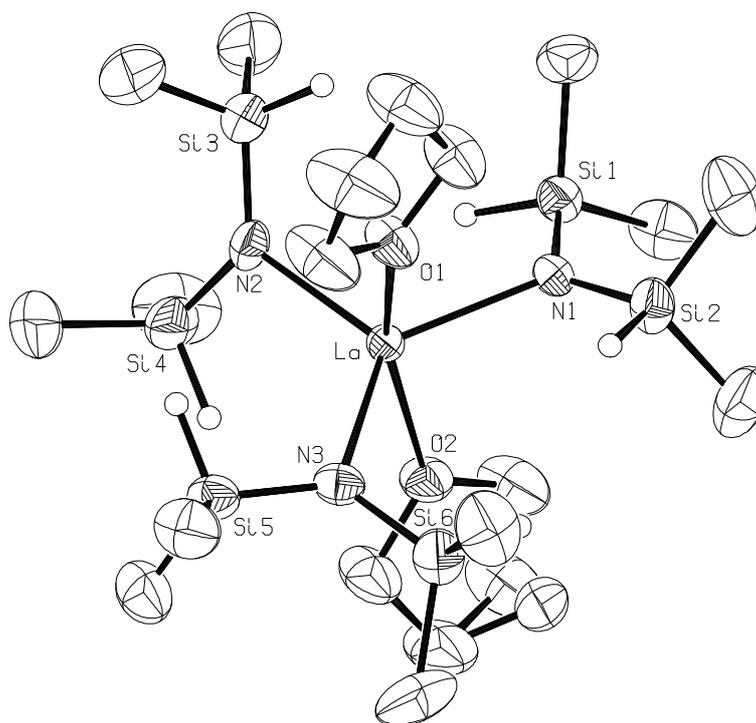


**Abbildung 63.** Synthesemöglichkeiten für Seltenerdbis(dimethylsilyl)amide  $\text{Ln}[\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2]_3(\text{thf})_x$  ( $x = 1, 2$ ).<sup>[139]</sup>

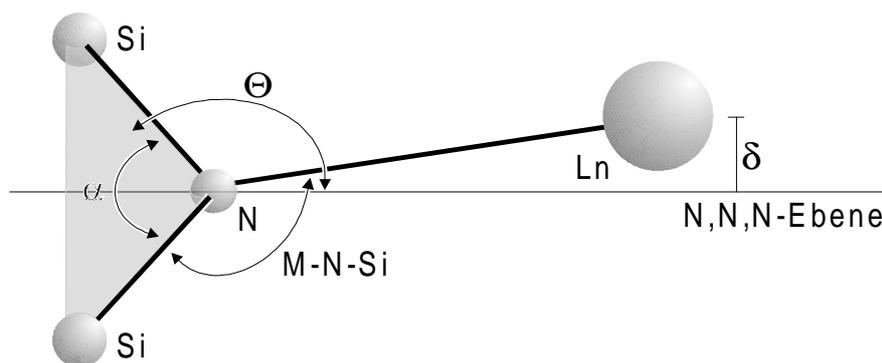
Durch die Darstellung der Amidkomplexe von Scandium, Yttrium, Neodym, Ytterbium, Luthetium und Lanthan in Ausbeuten > 90% wurde von *W. A. Herrmann et al.* gezeigt, daß eine Verallgemeinerung der Synthesemethode auf den gesamten Radienbereich der Seltenerdmetalle möglich scheint.

### 5.2.2 Struktur der Bis(dimethylsilyl)amide

Durch langsames Abdampfen des Lösungsmittels können von den Verbindungen der Klasse der Bis(tetrahydrofurano)tris[bis(dimethylsilyl)amid]lanthanid(III)-Verbindungen Kristalle von über 1 cm Kantenlänge gezüchtet werden. Einkristalle geeigneter Größe für die Röntgenbeugung bilden sich innerhalb weniger Stunden durch das Abkühlen von gesättigten Lösungen in *n*-Pentan auf  $-35^{\circ}\text{C}$ . Im Fall des Lanthan- und Lutetiumamids bilden sich farblose, transparente Quader, die im Aussehen an Glas erinnern. Die Amide sind isostrukturell mit den bereits bekannten Amiden des Yttriums und Neodyms<sup>[138]</sup> und kristallisieren in der Raumgruppe  $P2_1/c$ . Sie besitzen die für diese Verbindungsklasse typische, verzerrte trigonalbipyramidale Struktur (Abbildung 64). Das Scandiumamid bildet in der Reihe der Seltenerdamide eine Ausnahme und kristallisiert mit nur einem koordinierten THF-Molekül in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$ . In Tabelle 18 sind die Strukturdaten der Bis(dimethylsilyl)amide mit den Zentralmetallen Sc, Y, La, Nd und Lu aufgeführt.



**Abbildung 64.** PLATON<sup>[183]</sup>-Darstellung der Festkörperstruktur von  $\text{La}[\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2]_3(\text{thf})_2$ . Die thermischen Ellipsoide entsprechen einer 50%-igen Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Nicht SiH-Wasserstoffatome wurden wegen der bessern Übersichtlichkeit nicht dargestellt.



**Abbildung 65.** Darstellung der Strukturparameter in Tabelle 18. Der Winkel  $\Theta$  ist der Diederwinkel, den die N, N, N-Ebene mit der M-N-Si-Ebene bildet.

In den pseudo-trigonalbipyramidalen Verbindungen des Typs  $\text{Ln}(\text{bdsa})_3(\text{thf})_2$  besetzen die THF-Moleküle die apikalen Positionen, während das Zentralmetall und die Stickstoffatome der bdsa-Liganden sich annähernd in einer Ebene befinden. Die Struktur ist mit den Aryloxiden des Typs  $\text{Ln}[\text{OC}_6\text{H}_3(2,6)\text{-}^i\text{Pr}_2]_3(\text{thf})_2$  vergleichbar.<sup>[153]</sup> So ist einer der drei anionischen Liganden auf Grund sterischer Abstoßung signifikant gegenüber der Äquatorialebene verdreht und der Winkel  $\Theta$  (Abbildung 65) beträgt bis zu  $60.72(7)^\circ$ . Dieses verdrehte Fragment bildet den kürzesten Ln-N-Abstand aus (Y:  $2.229(4) \text{ \AA}$ ; La:  $2.395(5) \text{ \AA}$ ; Nd:  $2.326(5) \text{ \AA}$ ; Lu:  $2.184(3) \text{ \AA}$ ). Die apikal stehenden THF-Moleküle sind deutlich von diesem Liganden weggebogen, so daß O-Ln-O-Winkel  $< 180^\circ$  resultieren (Silylamide:  $160.6(2)^\circ - 163.1(1)^\circ$ ; Aryloxide:  $155.9(3)^\circ - 158.9(4)^\circ$ ). Wie schon in Kapitel 5.1.2.1 dargelegt, sind die Ln-N-Bindungen im Vergleich zu den Bis(trimethylsilyl)amid-Komplexen signifikant verkürzt.\* Die Ln-O(thf)-Abstände sind hingegen deutlich länger als gewöhnlich (gemittelte Ln-O-Abstände in  $\text{Ln}[\text{N}(\text{SiHMe}_2)_3](\text{thf})_2$ : La:  $2.573(4) \text{ \AA}$ ; Lu:  $2.338(3) \text{ \AA}$ ;  $\text{Ln}[\text{OC}_6\text{H}_3(2,6)\text{-}^i\text{Pr}_2]_3(\text{thf})_2$ : La:  $2.52(1) \text{ \AA}$ ; Lu:  $2.296(3) \text{ \AA}$ ). Ähnlich wie bei den verwandten btsa-Komplexen ist mit den  $\text{NSi}_2$ -Gruppierungen eine empfindliche Sonde bezüglich des ionischen Charakters der Ln-N-Bindung vorhanden.<sup>[155]</sup> Im Lanthanamid wird der kürzeste N-Si-Abstand (durchschnittlich  $1.689 \text{ \AA}$ ) und der größte Si-N-Si-Winkel

\* Durchschnittliche Ln-N-Bindungslänge in literaturbekannten, nicht homoleptischen Seltenerd-Silylamidkomplexen in  $\text{ \AA}$ :  $\{\text{La}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3(\text{OPPh}_3)_2\}$ :  $2.41(2)$ <sup>[154a]</sup>;

$\{\text{La}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2(\text{PPh}_2)(\text{OPPh}_3)_2\}$ :  $2.40(1)$ <sup>[154b]</sup>;  $\{\text{La}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2](\text{cot})(\text{thf})\}$ :  $2.197(3)$ <sup>[154c]</sup>.

(durchschnittlich 128.3°) gefunden. In allen hier betrachteten Bis(dimethylsilyl)amiden sind die SiH-Funktionen zum Metallzentrum ausgerichtet. Diese Orientierung ist einerseits durch eine Minimierung der sterischen Hinderung verursacht und andererseits ist durch die Orientierung die Ausbildung einer agostische Wechselwirkung zwischen dem Metallzentrum und den Si-H-Fragmenten möglich. Diese Wechselwirkung führt zu einer Schwächung der Si-H-Bindung, die im IR-Spektrum der jeweiligen Verbindung als agostische Schulter beobachtet werden kann.<sup>[139]</sup>

**Tabelle 17.** Spektroskopische Daten der Seltenerdbis(dimethylsilyl)amide in Vergleich mit weiteren Bis(dimethylsilyl)amid-Derivaten.<sup>[139]</sup>

Verbindung (Nr.)	IR $\nu_{(\text{Si-H})}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$^1\text{H-NMR}$ $\delta_{(\text{Si-H})}$ [ppm]	$^{29}\text{Si-NMR}$ $\delta_{(\text{Si})}$ [ppm] ( $^1J_{(\text{Si,H})}$ )
$\text{HN}(\text{SiHMe}_2)_2$	2118 s	4.74	-11.1 (182)
$[\text{LiN}(\text{SiHMe}_2)_2]$	1990 s	4.65	-21.6 (168)
$\{\text{Li}[\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2](\text{thf})\}$	2025 s	5.15	-23.5 (170)
$\text{Sc}[\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2]_3(\text{thf})$	2091 s	5.03	-19.3 (173)
$\text{Y}[\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2]_3(\text{thf})_2$	2072 s, 1939 m	4.99	-19.6 (171)
$\text{La}[\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2]_3(\text{thf})_2$	2051 s, 1970 m	5.02	-26.0 (173)
$\text{Nd}[\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2]_3(\text{thf})_2$	2066 s, 1967 m	---	---
$\text{Yb}[\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2]_3(\text{thf})_2$	2082 s, 1939 m	---	---
$\text{Lu}[\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2]_3(\text{thf})_2$	2071 s, 1939 m	4.95	-21.3 (165)
$\text{Y}[\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2]_3(\text{Et}_2\text{O})_2$	2067 s, 1931 m	4.94	-22.0 (168)
$\text{Y}[\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2]_3(\text{thf})$	2067 s, 1931 m	4.94	-22.4 (162)
$\text{Y}[\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2]_3(\text{carben})_2^{\text{a)}$	2088 s, 1941 m	5.10	-22.5 (172)
$\text{Y}[\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2]_3(\text{carben})^{\text{a)}$	2070 s, 1927 m	5.04	-23.1 (164)
$\{\text{AlMe}_2[\mu\text{-N}(\text{SiHMe}_2)_2]\}_2$	2183 s	5.02	(211)

a) carben = 1,3-Dimethylimidazol-2-yliden<sup>[152e]</sup>;

**Tabelle 18.** Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°], sowie intramolekulare Kontakte [Å] der Seltenerdbis(dimethylsilyl)amide  $\text{Ln}[\text{N}(\text{SiHMe}_2)_3](\text{thf})_x$  (Ln= Sc, Y, La, Nd, Lu; x=1, 2). Die Definition der Winkel und Abstände findet sich in Abbildung 65.

Verbindung	Sc	Y <sup>[152a]</sup>	La	Nd <sup>[152a]</sup>	Lu
M-N(1)	2.079 (2)	2.275 (4)	2.416 (5)	2.353 (4)	2.235 (3)
M-N(2)	2.063 (2)	2.229 (4)	2.395 (5)	2.326 (5)	2.184 (3)
M-N(3)	2.0646 (2)	2.276 (4)	2.407 (5)	2.351 (5)	2.238 (3)
M-O(1)	2.181 (2)	2.390 (3)	2.564 (4)	2.513 (4)	2.330 (3)
M-O(2)	---	2.406 (3)	2.583 (4)	2.525 (4)	2.346 (3)
Si-N	1.698 (2)- 1.715 (2)	1.693 (4)- 1.709 (4)	1.671 (6)- 1.699 (6)	1.675 (5)- 1.696 (5)	1.697 (3)- 1.708 (3)
Si-C	1.855 (4)- 1.854 (4)	1839 (5)- 1880 (5)	1.843 (9)- 1.881 (9)	1.812 (5)- 1.869 (5)	1.860 (5)- 1.875 (4)
O(1)-M-O(2)	---	163.1 (1)	160.6 (2)	163.1 (1)	162.88 (8)
N-M-N	111.57 (9)- 115.79 (9)	111.1 (1)- 134.8 (1)	114.1 (2)- 128.3 (2)	113.7 (2)- 129.2 (2)	110.9 (1)- 136.8 (1)
N-M-O	93.28 (8)- 118.59 (8)	85.0 (1)- 101.5 (1)	84.6 (2)- 104.6 (2)	85.3 (2)- 102.0 (2)	84.77 (9)- 100.20 (9)
Si-N-Si	119.9 (1)- 127.5 (1)	123.1 (2)- 125.5 (2)	126.1 (3)- 130.5 (3)	125.1 (3)- 127.5 (3)	122.3 (2)- 125.0 (2)
M-N-Si	104.4 (1)- 132.6 (1)	112.2 (2)- 122.2 (2)	109.0 (3)- 120.5 (3)	112.7 (3)- 119.8 (3)	111.7 (2)- 123.3 (2)
$\alpha_1^a$	127.5 (1)	123.1 (3)	126.1 (3)	125.1 (3)	122.3 (2)
$\alpha_2^a$	119.9 (1)	124.7 (3)	130.5 (3)	127.5 (3)	123.4 (2)
$\alpha_3^a$	126.1 (1)	125.6 (3)	128.2 (3)	126.7 (3)	125.0 (2)
$\Theta_1^a$	53.32 (7)	16.4 (2)	20.08 (9)	18.6 (2)	13.92 (5)
$\Theta_2^a$	34.5 (2)	57.4 (2)	52.3 (1)	52.4 (2)	60.72 (7)
$\Theta_3^a$	81.8 (2)	7.6 (2)	10.02 (9)	9.8 (2)	7.17 (6)
$\delta^a$	0.507 (1)	0.043 (2)	0.077 (3)	0.046 (2)	0.027 (2)
M...Si(1)	3.016 (1)	3.448 (1)	3.467 (3)	3.443 (1)	3.427 (1)
M...Si(2)	3.395 (1)	3.415 (1)	3.575 (3)	3.501 (1)	3.376 (1)
M...Si(3)	3.462 (1)	3.426 (1)	3.561 (3)	3.480 (1)	3.373 (1)
M...Si(4)	3.052 (1)	3.308 (1)	3.337 (3)	3.351 (1)	3.319 (1)

(Tabelle 18 Fortsetzung)

M···Si(5)	2.989 (1)	3.498 (3)	3.527 (3)	3.488 (3)	3.476 (1)
M···Si(6)	3.409 (1)	3.306 (3)	3.466 (3)	3.420 (3)	3.271 (1)

a) Zur Definition der Winkel und Abstände siehe Abbildung 65;

Die Koordination von nur einem THF-Molekül an das Sc[N(SiHMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>-Fragment konnte durch die Einkristallröntgenstrukturanalyse bewiesen werden. Die in Abbildung 66 dargestellte Festkörperstruktur zeigt eine verzerrte tetraedrische Anordnung der Liganden um das vierfach koordinierte Sc(III)-Zentrum. Eine vergleichbare Geometrie weisen das Monocarbenaddukt Y[N(SiHMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>(carben)<sup>[152e]</sup>, Nd[NPh(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>](thf)<sup>[156]</sup> und die Monobasenaddukte der Lnbt<sub>3</sub>-Komplexe<sup>[157]</sup> auf. Trotz der Vierfach-Koordination des Scandiumamids entspricht die Sc-O(thf)-Bindungslänge von 2.181 (8) Å dem Durchschnittswert der Bindungslängen in der sechsfach-koordinierten Synthesestufe ScCl<sub>3</sub>(thf)<sub>3</sub> (2.182 (8) Å).<sup>[158]</sup> Die Sc-N-Bindungslängen liegen hingegen im für die Vierfachkoordination zu erwartenden Bereich.\* Das Scandiumatom befindet sich 0.5 Å oberhalb, der durch die drei Stickstoffatome aufgespannten Ebene (δ in Tabelle 18). Obwohl die spektroskopischen Daten (Tabelle 17) keinen Hinweis auf eine Sc-(SiH)-Wechselwirkung geben, weist die Festkörperstruktur des Scandiumamids für jeden Amidliganden einen kurzen Sc-Si-Abstand auf (2.989 (1) - 3.052 (1) Å).

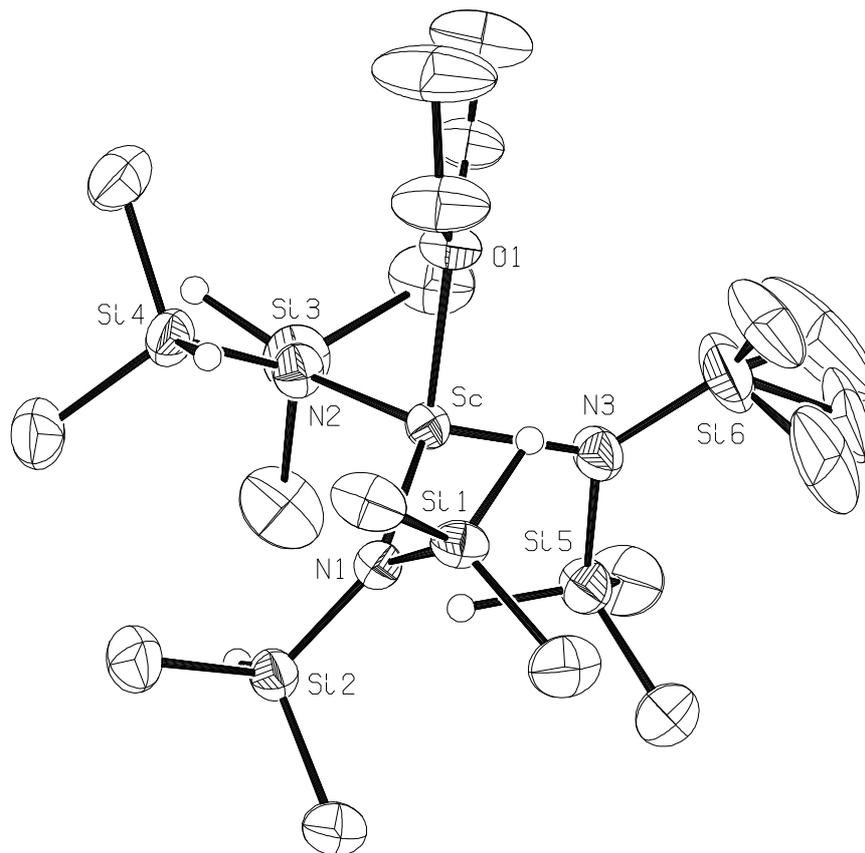
Durch die, im Gegensatz zu den fünfachkoordinierten Amidien, flexiblere Packung, ist das SiMe<sub>2</sub>-Fragment am Si(6) fehlgeordnet.

\* In weiteren Komplexen gefundene (gemittelte) Sc-N-Bindungslängen: a) Sc[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub> :

2.047 (6) Å;<sup>[159a]</sup> b) [{(Cp\*)SiMe<sub>2</sub>(N<sup>t</sup>Bu)}Sc(PMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>](μ-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>: 2.071 (6) Å;

[(Cp\*)SiMe<sub>2</sub>(N<sup>t</sup>Bu)}Sc]<sub>3</sub>(μ-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>: 2.083 (5) Å;<sup>[159b]</sup>

c) [Cp(3-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub>)]SiMe<sub>2</sub>(N<sup>t</sup>Bu)}Sc]<sub>2</sub>(μ-H)<sub>2</sub>: 2.075 (4) Å;<sup>[159c]</sup>



**Abbildung 66.** PLATON<sup>[183]</sup>-Darstellung der Festkörperstruktur von  $\text{Sc}[\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2]_3(\text{thf})$ . Die thermischen Ellipsoide entsprechen einer 50%-igen Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Nicht SiH-Wasserstoffatome wurden wegen der besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Bisher existieren nur wenige Beispiele von in Kohlenwasserstoffen löslichen Seltenerdmetallverbindungen, die über den gesamten Radienbereich der 17 Elemente charakterisiert wurden. Die homoleptischen Komplexe  $\text{Ln}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ <sup>[160]</sup> und  $\text{Ln}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$  stellen in dieser Hinsicht die bekanntesten Vertreter dar. Während erstere für alle Seltenerd-Zentralmetalle dieselbe Struktur aufweisen, treten die Komplexe mit den Cyclopentadienylliganden in verschiedenen strukturellen Motiven auf. Das System  $\text{Ln}[\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2]_3(\text{thf})_x$  ( $x = 1, 2$ ) ist eines der seltenen Beispiele eines Systems, das über die gesamte Elementserie (Y, La-Lu) isostrukturell auftritt. Lediglich das Element Scandium nimmt durch seine Vierfachkoordination eine Sonderstellung ein.

### 5.3 Festkörperstruktur weiterer Addukte der Lanthanoidbis(dimethylsilyl)amide

Neben den bisher besprochenen THF-Addukten der Seltenerdbis(dimethylsilyl)amide wurden im Falle des Neodyms noch die Addukte mit 1,3-Dimethylimidazolin-2-yliden-(carben) (Abbildung 67) und 1,10-Phenantrolin (Abbildung 68) als Donoren strukturchemisch untersucht.

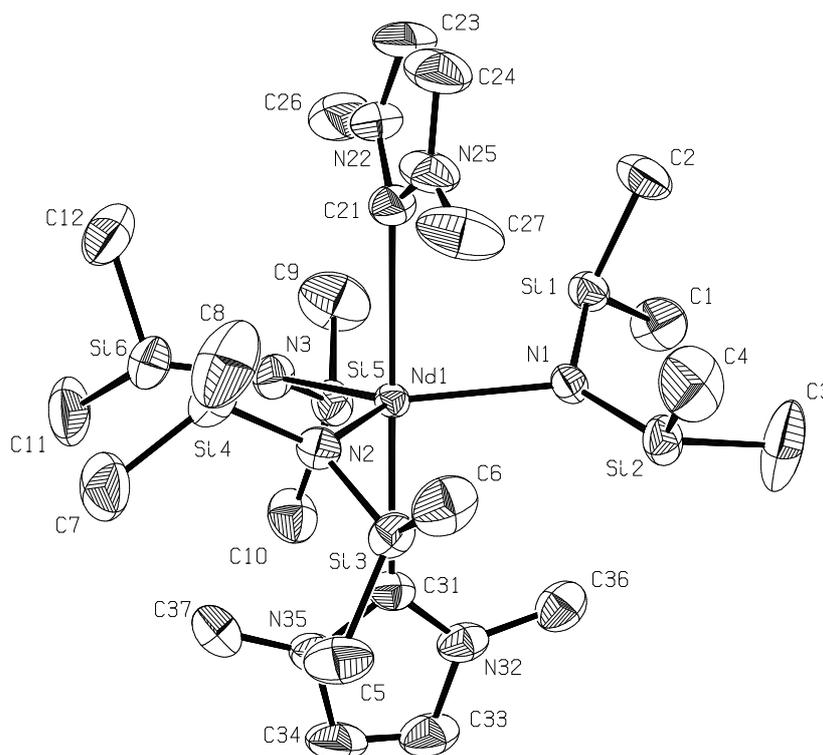
**Tabelle 19.** Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°], sowie intramolekulare Kontakte [Å] der Seltenerdbis(dimethylsilyl)amide Nd[N(SiHMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>](carben)<sub>2</sub> und Nd[N(SiHMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>](phenantrolin)<sub>2</sub>

Abstände [Å]	Nd-carben <sup>a)</sup>	Nd-phenantrolin <sup>b)</sup>	Winkel [°]	Nd-carben <sup>a)</sup>	Nd-phenantrolin <sup>b)</sup>
Nd-N(1)	2.405 (2)	2.329 (2)	Si-N(1)-Si	123.2 (1)	131.5 (1)
Nd-N(2)	2.380 (2)	2.352 (2)	Si-N(2)-Si	126.2 (2)	134.6 (1)
Nd-N(3)	2.380 (2)	2.387 (2)	Si-N(3)-Si	127.7 (1)	126.3 (1)
Nd-L(1)	2.771 (3)	2.652 (2)	N-Nd-L	83.17 (9) - 94.90 (9)	84.25 (5) - 135.38 (5)
Nd-L(2)	2.751 (3)	2.627 (2)	Nd-N-Si	103.6 (1) - 133.1 (1)	102.62 (7) - 130.55 (8)
Si-N	1.687 (2) - 1.708 (2)	1.684 (2) - 1.694 (2)	L-M-L	176.7 (1)	62.35 (5)
Nd...Si	3.251 (1) - 3.305 (1)	3.210 (1) - 3.356 (1)			

a) carben = 1,3-Dimethylimidazolin-2-yliden b) 1,10-Phenantrolin

Das Nd[N(SiHMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>](carben)<sub>2</sub> kristallisiert isostrukturell zu dem von *G. Artus* untersuchtem Y[N(SiHMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>](carben)<sub>2</sub>.<sup>[161]</sup> Der Komplex bildet eine verzerrte trigonale Bipyramide mit den beiden Carbenliganden in den apikalen Positionen. Der Winkel C<sub>carben</sub>-Y-C'<sub>carben</sub> beträgt 176 (1)°. Die Nd-N-Bindungslängen sind auf bis zu 2.405 (2) Å verlängert. Die langen Nd-C<sub>carben</sub>-Bindungslängen von 2.771 (3) Å und 2.751 (3) Å liegen am oberen Ende des Bereichs wie er für σ-gebundene Methylgruppen in „at-Komplexen“ wie Nd[N<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>][[(μ-Me)AlMe<sub>2</sub>][(μ-Me)<sub>2</sub>AlMe<sub>2</sub>] (2.659 (3) Å; 2.639 (3) Å)<sup>[162]</sup>, Nd(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(GaMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (2.749 (7) Å)<sup>[163]</sup> und

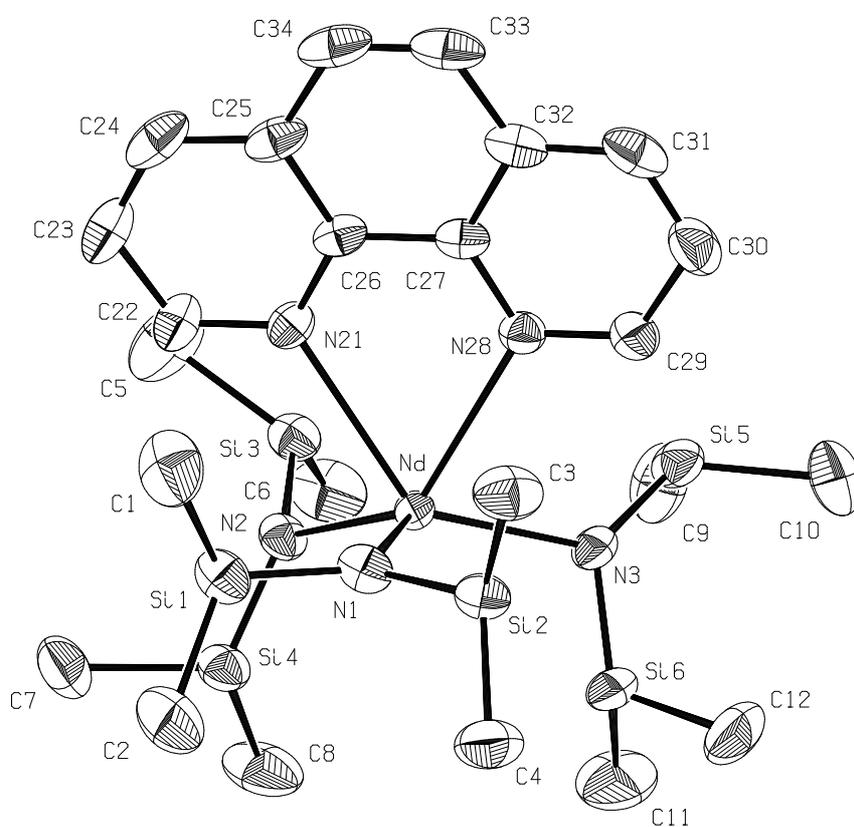
$[(C_5H_4^tBu)_2NdCH_3]_2$  (2.53 (2) Å; 2.70 (2) Å)<sup>[164]</sup> beobachtet wird. Diese lange Nd-C-Bindung läßt sich mit der extrem schwachen Akzeptoreigenschaft des heterocyclischen Carbens und der folglich verringerten  $\pi$ -Rückbindung erklären.



**Abbildung 67.** PLATON<sup>[183]</sup>-Darstellung der Festkörperstruktur von  $Nd[N(SiHMe_2)_3](carben)_2$ . Die thermischen Ellipsoide entsprechen einer 50%-igen Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Nicht SiH-Wasserstoffatome wurden wegen der besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Wie in den THF-Adduktamiden werden auch in den Carbenaddukten pro bdsa-Ligand ein kleiner und ein großer Nd-N-Si-Winkel und damit verbunden ein kurzer und ein langer Nd-Si-Abstand gefunden. Ebenso weisen alle SiH-Funktionen in Richtung Zentralmetall. Im Gegensatz zu den THF-Addukten, in denen nur ein bdsa-Ligand stark aus der  $N_3$ -Ebene herausgedreht ist ( $Nd[N(SiHMe_2)_3](THF)_2$ : 7.6°; 16.4°; 57.4°)<sup>[138]</sup>, sind im Carbenaddukt alle bdsa-Liganden deutlich aus der  $N_3$ -Ebene gedreht (28.2°; 32.5°; 41.0°). Während die beiden THF-Donoren nahezu coplanar an

das Zentralmetall koordinieren, stehen die Ebenen der beiden Carben-Fünfringe nahezu senkrecht zueinander ( $89.3^\circ$ ). Neben dem sterischen Einfluß der beiden N-gebundenen Methylgruppen könnte das Elektronendefizit des dreiwertigen Neodyms hier eine Rolle spielen. Bei einer zusätzlichen  $\pi$ -Donorwirkung des Carbenligand müßten bei einer coplanaren Anordnung beide Carbene um die gleichen d-Akzeptororbitale am Neodym konkurrieren. Diese Konkurrenzsituation ist bei dem reinen  $\sigma$ -Donor THF nicht gegeben, so daß in diesem Fall eine coplanare Koordination der Liganden möglich ist.



**Abbildung 68.** PLATON<sup>[183]</sup>-Darstellung der Festkörperstruktur von Nd[N(SiHMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>](phenantrolin)<sub>2</sub>. Die thermischen Ellipsoide entsprechen einer 50%-igen Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Nur SiH-Wasserstoffatome wurden wegen der besseren Übersichtlichkeit dargestellt.

Nd[N(SiHMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>](phenantrolin) ist das erste Beispiel eines Ln(bdsa)<sub>3</sub>-Derivats, bei dem die ansonsten axial stehenden Donoren auf Grund der Zweizähigkeit des Phenantrolins cis zueinander angeordnet sind. Betrachtet man den Chelatliganden als nur mit einer Koordinationsstelle koordinierend, nähert sich die Molekülstruktur des Nd[N(SiHMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>](phenantrolin) einem Tetraeder an und ist vergleichbar mit der Struktur des mono(THF)-Scandiumamids.

Der flache aromatische Chelatligand koordiniert über seine beiden Stickstoffatome mit einem Winkel von 62.35 (5)° und entspricht dem Winkel wie er auch in vergleichbaren Komplexen wie [Eu(DPM)<sup>\*</sup><sub>3</sub>(DMOP)] (62.2 (2)°) oder (tpy)<sup>†</sup>NdCl<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>8</sub> (62.69 (7)°) beobachtet wurde.<sup>[165,166]</sup> Die beobachteten Nd-N-Abstände liegen zwischen 2.329 (2) Å und 2.387 (2) Å im Falle der Amidliganden und 2.652 (2) Å und 2.627 (2) Å für das Phenantrolin. Ein bdsa-Ligand ist nahezu coplanar mit der N<sub>3</sub>-Ebene angeordnet (12.8 (3)°), während zwei bdsa-Liganden deutlich aus der N<sub>3</sub>-Ebene gedreht sind (65.4 (2)°; 74.3 (2)°). Die Nd-N-Si-Winkel der verdrehten bdsa-Liganden liegen zwischen 110.2 (1)° und 116.3 (1)°, die entsprechenden Winkel sind im coplanar angeordneten Liganden stark unterschiedlich (130.6 (1)°; 102.6 (1)°).

Im Überblick ergibt sich, daß in den neuartigen Donoraddukten der Bis(dimethylsilyl)amide des Neodyms in einigen zentralen Strukturparametern die unterschiedlichen sterischen und elektronischen Einflüsse der unterschiedlich koordinierten Donoraddukte deutlich werden. Der grundlegende strukturelle Aufbau entspricht erwartungsgemäß den THF-Addukten.

---

\* DPM: 2,9-Dimethyl-1,10-phenantrolin; DMOP: Dipivaloylmethanato

† tpy: 2,2':6',2''-Terpyridin

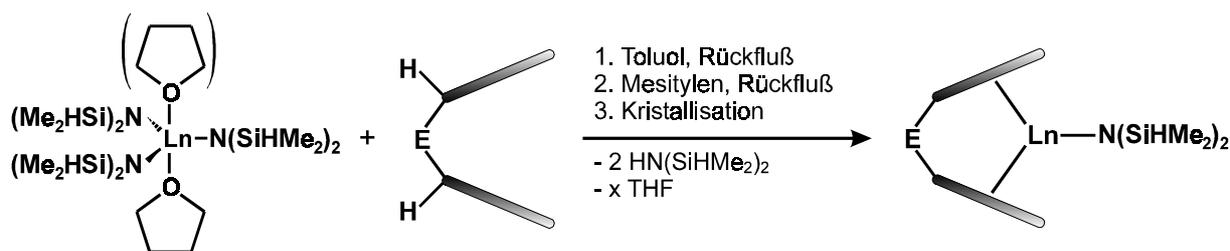
## 5.4 Strukturelle Charakterisierung der ansa-Seltenerdmetallocenamide

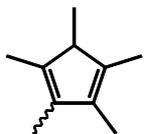
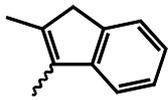
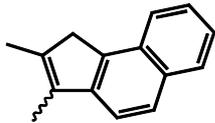
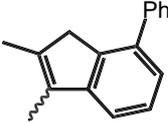
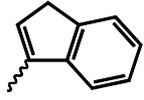
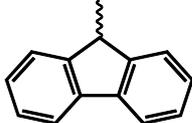
### 5.4.1 Synthese und spektroskopische Charakterisierung der ansa-Seltenerdmetallocene

Die Darstellung der ansa<sup>\*</sup>-Seltenerdmetallocene erfolgte durch *J. Eppinger*, nach dem in Abbildung 69 dargestellten Syntheschema. Ausgehend von den THF-Addukten der Seltenerdbis(dimethylsilyl)amide kann durch Refluxieren in Toluol ein Austausch der THF-Moleküle und zweier Bis(dimethylsilyl)amide gegen Bis(cyclopentadienyl)-systeme erfolgen. Sie leiten sich von Cyclopentadienyl- (Tetramethylcyclopentadienyl[Cp''']), Indenyl-(2-Methyl-1-indenyl [2-MeInd]; 2-Methyl[4,5]benzinden-1-indenyl [2-MeBenzInd]; 2-Methyl-4-Phenyl-1-indenyl [2-Me-4-PhInd]) und Fluorenylsystemen [Fluo] ab. Im Falle der Indenylsysteme kann der gebildete Komplex dabei in einer C<sub>s</sub>-symmetrischen meso- oder in einer C<sub>2</sub>-symmetrischen rac-Form auftreten. Durch anschließendes Refluxieren in Mesitylen kann die Ausbeute des rac-Derivats erhöht werden. Eine Reinigung der Racemate ist durch Kristallisation aus Toluol oder *n*-Hexan möglich.

---

\* abgeleitet aus dem Griechischen:  $\alpha\nu\sigma\alpha$  = Henkel, verhenkelt



	E	Abkürzung (Ligand)	Ln (Ausbeute)	Festkörper- struktur
	$(\text{CH}_3)_2\text{Si}$	$\text{Me}_2\text{Si}(\text{Cp}^*\text{H})_2$	Y (82 %) La (96 %)	4
	$(\text{CH}_3)_2\text{Si}$	$\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-MeIndH})_2$	rac-Sc (20 %) rac-Y (52 %) rac-La (49 %) rac-Nd (44 %) rac-Lu (32 %)	4 4 4 4
	$(\text{CH}_3)_2\text{Si}$	$\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-MeBenzIndH})_2$	rac-Y (72 %) rac-La (47 %) rac-Lu (54 %)	4 4 4
	$(\text{CH}_3)_2\text{Si}$	$\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me,4-PhIndH})_2$	Y (11 %) rac-La (13 %)	
	$(\text{CH}_3)_2\text{Si}$	$\text{Me}_2\text{C}(\text{IndH})_2$	rac-Y (14 %)	
	$(\text{CH}_3)_2\text{Si}$	$\text{Me}_2\text{Si}(\text{FluoH})_2$	Y (7 %)	

**Abbildung 69.** Über die Silylamidroute bisher dargestellte ansa-Seltenerdmetallocene und die erzielten Ausbeuten.<sup>[139]</sup>

Die extrem gute Löslichkeit der isolierten ansa-Verbindungen in Kohlenwasserstoffen erleichtert deren spektroskopische Charakterisierung. Die für den Bis(dimethylsilyl)-amidliganden wichtigsten spektroskopischen Daten sind in Tabelle 20 aufgelistet.

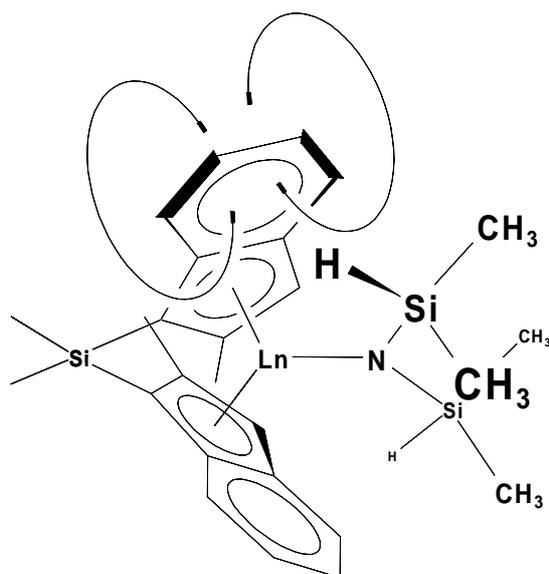
**Tabelle 20.** Charakteristische spektroskopische Daten, der über die Silylamidroute zugänglichen Seltenerdmetalloccenamide mit Bis(dimethylsilyl)amidliganden und Vergleichsverbindungen. <sup>[139]</sup>

Verbindung	IR	<sup>1</sup> H-NMR	<sup>29</sup> Si-NMR
	$\nu_{(\text{Si-H})}$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\delta_{(\text{Si-H})}$ [ppm]	$\delta_{(\text{Si})}$ ( <sup>1</sup> J <sub>(Si,H)</sub> ) [ppm (Hz)]
[Me <sub>2</sub> Si(Cp'') <sub>2</sub> ]YN(SiHMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	1789	4.00	-19.9 (147)
[Me <sub>2</sub> Si(Cp'') <sub>2</sub> ]LaN(SiHMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	1845	4.18	-17.3 (150)
[Me <sub>2</sub> Si(2-MeInd) <sub>2</sub> ]ScN(SiHMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	2012/1793	2.96	--- (155)
[Me <sub>2</sub> Si(2-MeInd) <sub>2</sub> ]YN(SiHMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	1804	2.97	--- (142)
[Me <sub>2</sub> Si(2-MeInd) <sub>2</sub> ]LaN(SiHMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	1838	3.74	--- (145)
[Me <sub>2</sub> Si(2-MeInd) <sub>2</sub> ]NdN(SiHMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	1824	---	---
[Me <sub>2</sub> Si(2-MeInd) <sub>2</sub> ]LuN(SiHMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	1759	3.29	--- (146)
[Me <sub>2</sub> Si(2-MeBenzInd) <sub>2</sub> ]YN(SiHMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	1811	2.65	-26.6 (133)
[Me <sub>2</sub> Si(2-MeBenzInd) <sub>2</sub> ]LaN(SiHMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	1838	3.30	--- (140)
[Me <sub>2</sub> Si(2-MeBenzInd) <sub>2</sub> ]LuN(SiHMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	1773	2.98	--- (142)
[Me <sub>2</sub> Si(2-Me,4-PhInd) <sub>2</sub> ]Y[N(SiHMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	2069/1830	4.31	--- (148)
[Me <sub>2</sub> Si(2-Me,4-PhInd) <sub>2</sub> ]LaN(SiHMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	1832	3.87	--- (141)
[Me <sub>2</sub> C(Ind) <sub>2</sub> ]YN(SiHMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	1821	3.56	--- (152)
[Me <sub>2</sub> Si(Fluo) <sub>2</sub> ]YN(SiHMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	---	3.21	---
Ln[N(SiHMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> (thf) <sub>x</sub> ; x = 1,2 <sup>g)</sup>	2051 - 2072, 1931 - 1970	4.94 - 5.02	-19.3 - -26.0 (162 - 171)
{ZrCl[N(SiHMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> (μ-Cl)} <sub>2</sub> <sup>[152a]</sup>	2136, 2093, 1948	5.06	---

Die IR-Spektren aller isolierten Seltenerdmetalloccenbis(dimethylsilyl)amide zeigen eine deutlichen Shift in der Si-H-Streckschwingung von über 200 cm<sup>-1</sup> zu tieferen Frequenzen im Vergleich zu den Amidvorstufen. Die Si-H-Frequenzen liegen signifikant tiefer als sie für β(Si-H)-μ-Wechselwirkungen in Komplexen früher Übergangsmetalle beobachtet wurden.<sup>[152a,167]</sup> Die Abschwächung und Verbreiterung des Si-H-Signals ist ein Anzeichen für die Wechselwirkung des Si-H-Fragments mit

dem Zentralmetall und wird häufig auf eine agostische Wechselwirkung der Si-H-Bindung zurückgeführt.<sup>[152a-c,167,168]</sup> Die vorliegenden Si-H-Frequenzen liegen signifikant tiefer als sie für  $\beta(\text{Si-H})$ - $\mu$ -Wechselwirkungen in Komplexen früher Übergangsmetalle beobachtet wurden und deuten auf eine agostische Wechselwirkung hin.

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt in allen Fällen für die Frequenzen der Si-H-Protonen der Bis(dimethylsilyl)amide eine drastische Hochfeldverschiebung im Vergleich zu den Signalen der Ausgangsverbindungen. Eine derartige Verschiebung wird auch im Falle der strukturell verwandten Zirkonocenkomplexe gefunden.<sup>[152a,c]</sup> Die Stärke der Verschiebung korreliert mit der Ausdehnung des aromatischen  $\pi$ -Systems. Strukturelle Untersuchungen (Kapitel 5.4.2) zeigen, daß sich das Si-H-Proton im abschirmenden Kegel des Ringstroms des annelierten Phenylrings befindet (Abbildung 70). Dadurch kann eine Hochfeldverschiebung von bis zu 5 ppm verursacht werden.<sup>[169]</sup> Die vergleichsweise kleinen  $^1J_{(\text{Si,H})}$ -Kopplungskonstanten von 133-155 Hz weisen auf eine signifikante Verlängerung der Bindung hin.<sup>[152a]</sup> Sie liegen deutlich unterhalb des für Silane angegebenen Bereichs (160-200 Hz)<sup>[170]</sup>, in welchen auch die Kopplungskonstanten der Eduktamide fallen (165-163 Hz). Diese Verringerung der Kopplungskonstanten könnte ihre Ursache in einer Aktivierung der Si-H-Bindung durch Koordination an das Zentralmetall haben.<sup>[168,171]</sup> Bei einer genauen Betrachtung der Si-H-Kopplungsmuster erkennt man darüber hinaus in allen ansa-Metallocenamiden eine  $^1J_{(\text{Ln,H})}$ -Kopplung, welche die Vermutung der Koordination des Si-H-Fragments an das Metallzentrum stützt.



**Abbildung 70.** Lage des (Si-H)-Wasserstoffs im abschirmenden Kegel des aromatischen Liganden. <sup>[139]</sup>

#### 5.4.2 Strukturelle Charakterisierung der ansa-Seltenerdmetallocenamide

Wie schon die Seltenerdamide, so zeichnen sich auch die ansa-Seltenerdmetallocenamide durch gute Kristallisierbarkeit aus. Es war daher möglich, für eine Reihe dieser Verbindungen röntgentaugliche Kristalle aus Lösungen in Kohlenwasserstoffen bei  $-35^{\circ}\text{C}$  zu ziehen und die grundlegenden strukturellen Eigenschaften der Seltenerdmetallocenamide zu untersuchen. Die strukturchemisch charakterisierten Verbindungen sind in Tabelle **21** aufgeführt:

**Tabelle 21.** Strukturchemisch charakterisierte ansa-Seltenerdmetalloccenamide

IUPAC-Name	Kürzel
trans-[Bis(dimethylsilyl)amido][ $\eta^5:\eta^5$ -bis(2,3,4,5-tetramethyl-1-cyclopentadienyl)-dimethylsilan]-Lanthan(III)	[Me <sub>2</sub> Si(Cp'') <sub>2</sub> ]La(bdsa); La-Cp''
rac-[Bis(dimethylsilyl)amido][ $\eta^5:\eta^5$ -bis(2-methylinden-1-yl)-dimethylsilan]-Yttrium(III)	rac-[Me <sub>2</sub> Si(2-MeInd <sub>2</sub> )]Y(bdsa); Y-Ind
rac-[Bis(dimethylsilyl)amido][ $\eta^5:\eta^5$ -bis(2-methylinden-1-yl)-dimethylsilan]-Lutetium(III)	rac-[Me <sub>2</sub> Si(2-MeInd <sub>2</sub> )]Lu(bdsa); Lu-Ind
rac-[Bis(dimethylsilyl)amido][ $\eta^5:\eta^5$ -bis(2-methyl-4,5-benzoiden-1-yl)-dimethylsilan]-Yttrium(III)	rac-[Me <sub>2</sub> Si(2-MeBenzInd <sub>2</sub> )]Y(bdsa); Y-bInd
rac-[Bis(dimethylsilyl)amido][ $\eta^5:\eta^5$ -bis(2-methyl-4,5-benzoiden-1-yl)-dimethylsilan]-Lutetium(III)	rac-[Me <sub>2</sub> Si(2-MeBenzInd <sub>2</sub> )]Lu(bdsa); Lu-bInd

Die wichtigsten Strukturparameter der ansa-Seltenerdmetallocene sind in Tabelle 22 aufgeführt. Zur besseren Beschreibung des Ligandengerüsts wurden einige Winkel zwischen ausgewählten Ebenen nach Abbildung 71 definiert und in Tabelle 23 mit repräsentativen Literaturwerten verglichen.

Im Folgenden wird zunächst die Festkörperstruktur des C<sub>2v</sub>-symmetrischen Komplexes La-Cp'' diskutiert. Dieser Komplex zeigt alle Strukturmerkmale der ansa-Metallocenamide. Im Anschluß werden die Strukturen der racemischen Bis(indenyl)komplexe Y-Ind, Lu-Ind, Y-bInd und Lu-bInd besprochen und mit der achiralen Struktur des La-Cp'' verglichen. Bei der Diskussion wurde ein besonderes Augenmerk auf den Vergleich der Verbindungen Y-Ind und Lu-Ind (gleicher Ligand; unterschiedliches Kation) und der Verbindungen Y-Ind und Y-bInd (unterschiedlicher Ligand; gleiches Kation) gelegt.

**Tabelle 22.** Ausgewählte Bindungslängen [Å], intramolekulare Kontakte [Å], Bindungs- und Torsionswinkel [°] der ansa-Seltenerdmetallocenamide.

Parameter	La-Cp''	rac-Y-Ind	rac-Lu-Ind	rac-Y-bInd	rac-Lu-bInd
<i>Parameter der Metallzentren:</i>					
<i>Radius (CN = 6) [Å]<sup>[172]</sup>/Kovalenz-Radius [Å]<sup>[173]</sup></i>					
	La <sup>3+</sup> :	Y <sup>3+</sup> :	Lu <sup>3+</sup> :	Y <sup>3+</sup> :	Lu <sup>3+</sup> :
	1.032/1.690	1.032/1.642	1.032/1.557	1.032/1.642	1.032/1.557
<i>Bindungslängen [Å]</i>					
∅ Ln1-C <sub>Cp</sub>	2.799	2.663	2.614	2.6661	2.627
min. Ln1-C <sub>Cp</sub>	2.738 (2)	2.627 (3)	2.574 (3)	2.609 (3)	2.577 (6)
max. Ln1-C <sub>Cp</sub>	2.786 (7)	2.697 (3)	2.651 (3)	2.719 (4)	2.670 (6)
Ln1-C <sub>g1</sub> <sup>a)</sup>	2.523 (1)	2.371 (2)	2.315 (2)	2.378 (2)	2.328 (2)
Ln1-C <sub>g2</sub> <sup>a)</sup>	2.526 (1)	2.371 (2)	2.315 (2)	2.372 (2)	2.327 (2)
Ln1-N1	2.449 (3)	2.237 (4)	2.159 (4)	2.274 (3)	2.173 (5)
Ln1-Si1	3.246 (1)	3.082 (1)	3.116 (1)	3.028 (2)	3.277 (2)
Ln1-Si2	3.244 (1)	3.082 (1)	3.116 (1)	3.034 (1)	3.041 (2)
Ln1-Si3	3.494 (1)	3.387 (2)	3.347 (1)	3.416 (1)	3.384 (2)
Ln1···H1 <sup>b)</sup>	2.70 (3)	2.54 (2)	2.63 (2)	2.37 (3)	3.05 (2)
Ln1···H2 <sup>b)</sup>	2.66 (4)	2.54 (2)	2.63 (2)	2.38 (3)	2.66 (2)
N1-Si1	1.661 (3)	1.666 (1)	1.676 (2)	1.660 (3)	1.656 (6)
N1-Si2	1.663 (3)	1.666 (1)	1.676 (2)	1.661 (3)	1.682 (6)
Si1-H1 <sup>b)</sup>	1.39 (3)	1.45 (2)	1.42 (5)	1.45 (3)	1.45 (2)
Si2-H2 <sup>b)</sup>	1.39 (3)	1.45 (2)	1.42 (5)	1.47 (3)	1.45 (2)
<i>Bindungswinkel [°]</i>					
C <sub>g1</sub> -Ln1-C <sub>g2</sub> <sup>a)</sup>	118.53 (2)	123.14 (2)	125.3 (2)	122.75 (1)	124.58 (2)
Si1-N1-Si2	154.9 (2)	153.3 (2)	144.0 (2)	160.1 (2)	139.3 (4)
Ln1-N1-Si1	102.6 (1)	103.4 (1)	108.0 (1)	99.5 (2)	117.1 (3)
Ln1-N1-Si2	102.5 (1)	103.4 (1)	108.0 (1)	99.7 (1)	103.4 (3)
N1-Si1-H1	102.4 (13)	99.7 (10)	98.3 (2)	97.6 (12)	103.69
N1-Si2-H2	100.7 (16)	99.7 (10)	98.3 (2)	98.0 (13)	104.6
H1-Ln1-H2	109.4 (10)	119.1 (8)	115.6 (14)	121.4 (10)	113.4

(Tabelle 22 Fortsetzung)

## Torsionswinkel [°]

Ln1-N1-Si1-H1	-0.5(12)	2.7 (11)	4.3 (2)	6.4 (14)	-11.53
Ln1-N1-Si2-H2	3.8(16)	-2.7 (11)	-4.3 (2)	2.8 (14)	-7.84

a)  $C_g$ =Ringzentrum (Center of gravity); b) Durch die spezielle Lage (zweizählige Achse), gilt für die Verbindungen die in der Raumgruppe  $C2/c$  kristallisieren, Y-Ind und Lu-Ind,  $C_g2=C_g1a$ , Si1=Si2, Si2=Si2a, Si3=Si1, H1=H2 und H2=H2a.

**Tabelle 23.** Strukturparameter des Ligandengerüsts der ansa-Seltenerdmetallocenamide und literaturbekannter Komplexe.

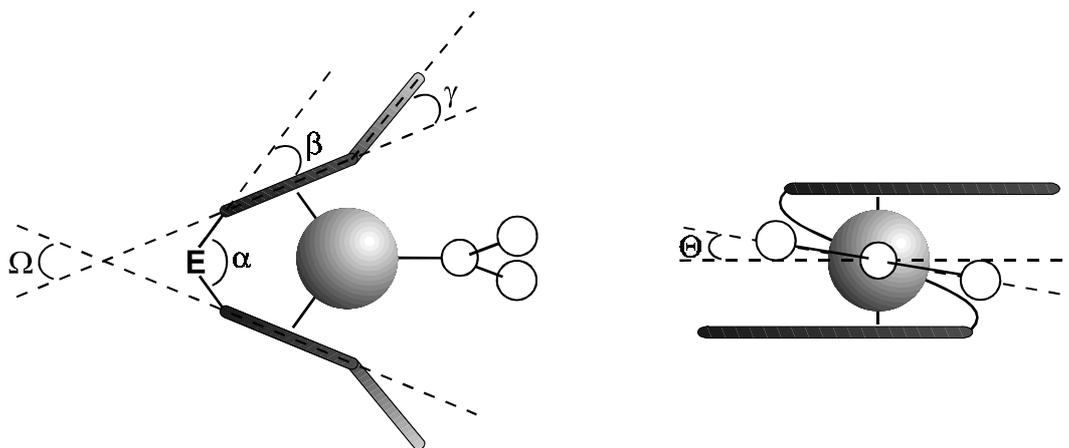
Verbindung	$\alpha$ [°] <sup>a)</sup>	$\beta$ [°] <sup>a)</sup>	$\gamma$ [°] <sup>a)</sup>	$\Omega$ [°] <sup>a)</sup>	$\Theta$ [°] <sup>a)</sup>
La-Cp''	102.8 (1)	16.6 (2)/18.1 (2)	---	68.2 (2)	2.56 (8)
<i>rac</i> -Y-Ind	100.9 (1)	19.9 (2)	1.8 (2)	61.2 (2)	5.31 (9)
<i>rac</i> -Lu-Ind	99.7 (2)	19.8 (2)	1.5 (2)	59.7 (2)	4.5 (2)
<i>rac</i> -Y-bInd	98.7 (2)	17.9 (2)/17.6 (2)	5.5 (2)/4.9 (2)	66.0 (1)	7.74 (9)
<i>rac</i> -Lu-bInd	98.1 (3)	18.5 (3)/18.6 (3)	5.3 (3)/2.3 (3)	65.6 (2)	11.0 (7)
<i>rac</i> -Y-Ind-THF <sup>b)</sup>	103.1 (2)	12.3 (2)/12.3 (2)	3.0 (2)/4.1 (1)	82.5 (1)	45.8 (3)
Me <sub>2</sub> Si(Cp <sup>Menthyl</sup> ) <sub>2</sub>	98.2	16.55/15.79	---	66.08/69.19	6.74/ 14.99
Y-N(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>[174]</sup>					
(Cp*) <sub>2</sub> YN-(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>[175]</sup>	---	15.53/14.74	---	45.22/47.19	---
[Me <sub>2</sub> Si(Cp'') <sub>2</sub> -ThH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> <sup>[176]</sup>	102.6/98.5	13.14/16.20 11.15/16.77	---	73.26/70.58	--- <sup>c)</sup>
Me <sub>2</sub> Si(2-Me-Ind) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> <sup>[177]</sup>	94.36	17.36/16.80	2.63/4.98	60.18	1.28
Me <sub>2</sub> Si(2-Me-BenzInd) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> <sup>[178]</sup>	94.78	16.97	1.72	61.56	0.84

a) Definition der Winkel siehe Abbildung 71. b) Vergleiche Kapitel 5.4.4. c) Bestimmung nicht möglich, da der aus der Literatur entnommene Datensatz keine Wasserstoffpositionen enthielt.

Diese Serie von verwandten ansa-Metallocenamiden ermöglicht eine genaue Untersuchung der verschiedenen strukturellen Anzeichen für das Auftreten einer  $\beta$ (Si-H)Ln-diagnostischen Wechselwirkung. In allen Verbindungen nähern sich beide

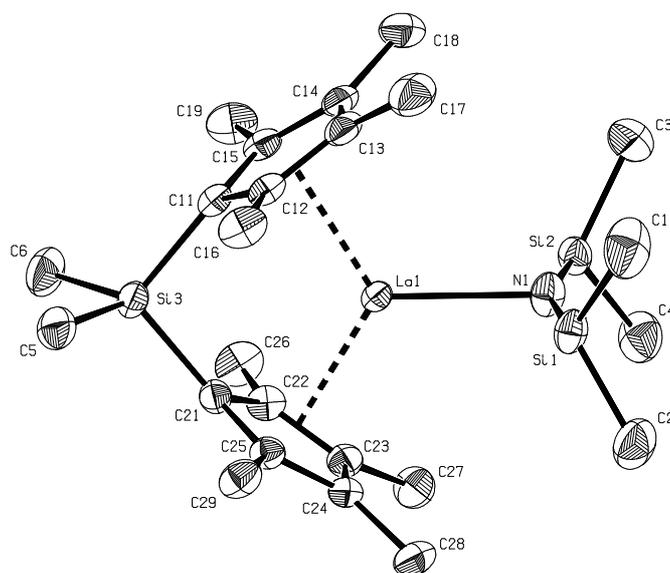
(Si-H)-Funktionalitäten des Amidfragments dem Ln(III)-Zentrum an, woraus eine drastische Aufweitung des Si-N-Si-Winkels ( $139.3 (4)^\circ$ -  $160.1 (2)^\circ$ ) und eine deutliche Kontraktion der beiden Ln-N-Si-Winkel ( $99.5 (2)^\circ$ -  $117.1 (3)^\circ$ ) resultiert. Für gewöhnlich wird sowohl mit Silylamid- als auch mit Silylalkylsubstituenten die asymmetrische Annäherung nur einer  $\text{SiMe}_x$ -Gruppe beobachtet.<sup>[174]</sup> So treten in den Eduktamiden Ln-N-Si-Winkel von  $104.4 (1)^\circ$ -  $132.6 (1)^\circ$  auf. Die Annäherung der (Si-H)-Funktionalität an das Metallzentrum wird, basierend auf theoretischen Studien,<sup>[179]</sup> einer Wechselwirkung zwischen dem elektronenarmen Ln(III)-Kation und der Elektronendichte der Si-C-Bindung zugeschrieben. Entsprechend können die hier diskutierten Wechselwirkungen als Ergebnis der Anziehung auf die (Si-H)-Elektronendichte interpretiert werden.<sup>[138]</sup> Die resultierenden kurzen Ln-Si-Abstände von  $3.028 (1) \text{ \AA}$  bis  $3.277 (1) \text{ \AA}$  liegen in der Nähe von Ln-Si-Bindungslängen,<sup>[180]</sup> woraus sich eine beträchtliche Wechselwirkung im Festkörper ableiten läßt. Diese bleibt auch in Lösung bestehen, wie die eingangs erwähnten spektroskopischen Untersuchungen zeigen. Darüber hinaus liegen die Ln-H-Abstände<sup>[181]</sup> von  $2.83 (3) \text{ \AA}$  bis  $2.70 (3) \text{ \AA}$  am oberen Ende des Bereichs für kovalente Ln-H-Bindungen. Daraus resultiert eine sterisch eingefrorene Anordnung, welche formal zwei viergliedrige Ln-N-Si-H-Ringe enthält. Diese Ringe weisen nur einen geringen Torsionswinkel ( $0.5 (12)^\circ$ - $11.53 (23)^\circ$ ) auf und liegen nahezu parallel zur Winkelhalbierenden der Cyclopentadienyl-/Indenylebene.

Auf Grund der symmetrischen Annäherung der Silylgruppen an das lewis-acide Zentrum wird der Si-N-Si-Winkel auf die höchsten bisher beobachteten Winkel von  $139.3 (4)^\circ$  bis  $160.1 (2)^\circ$  aufgeweitet. Die extreme Spannung dieses Winkels ist ein weiterer Hinweis auf die Stärke der  $\beta(\text{Si-H})$ -Ln-diagnostischen Wechselwirkung.



**Abbildung 71.** Definition der in Tabelle 22 aufgeführten Strukturparameter zur Beschreibung des Ligandengerüsts der ansa-Seltenerdmetallocenamide und analoger Komplexe.

Die Festkörperstruktur von La-Cp'' (Abbildung 72) ist exemplarisch für die hier beschriebenen ansa-Metallocenen zugrundeliegende Geometrie. Das chelatisierende Bis(cyclopentadienyl)-System ist mit einem  $C_g$ -La- $C_g$ -Winkel von  $118.52(2)^\circ$  am Metallzentrum koordiniert, woraus sich in Verbindung mit dem bdsa-Fragment eine nahezu perfekte trigonale Anordnung der Liganden ergibt. Die La-C-Bindungslängen liegen zwischen  $2.738(2) \text{ \AA}$  und  $2.786(7) \text{ \AA}$  und sind, wie bei einer  $\eta^5$ -Koordination zu erwarten in etwa gleich lang. Da die Cyclopentadienylringe gegenüber der  $Si3-C_{ipso}$ -Achse in Richtung des Zentralmetalls verkippt sind ( $\beta = 16.7(2)^\circ/18.1(2)^\circ$ ), wird der ansa-Ligand U-förmig verzerrt. Diese Verzerrung führt zu einer Zunahme des  $sp^3$ -Charakters am  $C_{ipso}$ -Atom. Der  $C_{ipso}$ -Si3- $C_{ipso}$ -Winkel ist mit  $\alpha = 102.8(1)^\circ$  nur geringfügig kontrahiert. Obwohl die Organolanthanidverbindungen mit ionischen Charakter vorliegen, scheint die trigonale Anordnung der Liganden auf Kosten der Winkeldeformation bevorzugt zu sein.<sup>[182]</sup> Die vergleichbaren Komplexe der Actiniden und des Zirkoniums weisen eher eine V-förmige Koordination des ansa-Liganden auf, wie in Tabelle 23 ersichtlich. Da die M(IV)-Kationen eine tetraedrische Struktur bevorzugen ( $C_g$ -M- $C_g = 109^\circ$ ), muß für die Koordination an dem kleinen Zr(IV)-Zentrum bei einem zu den Seltenerdkomplexen vergleichbaren Verkipfungswinkel  $\beta$  ( $16.97^\circ - 17.36^\circ$ ) der Winkel am Brückenkopfatom  $\alpha$  auf  $94.78^\circ - 94.36^\circ$  verringert werden. Der Th(IV)-Komplex weist hingegen eine schwächere Verkipfung der Cp-Ebene auf ( $\beta = 11.15^\circ - 16.77^\circ$ ).



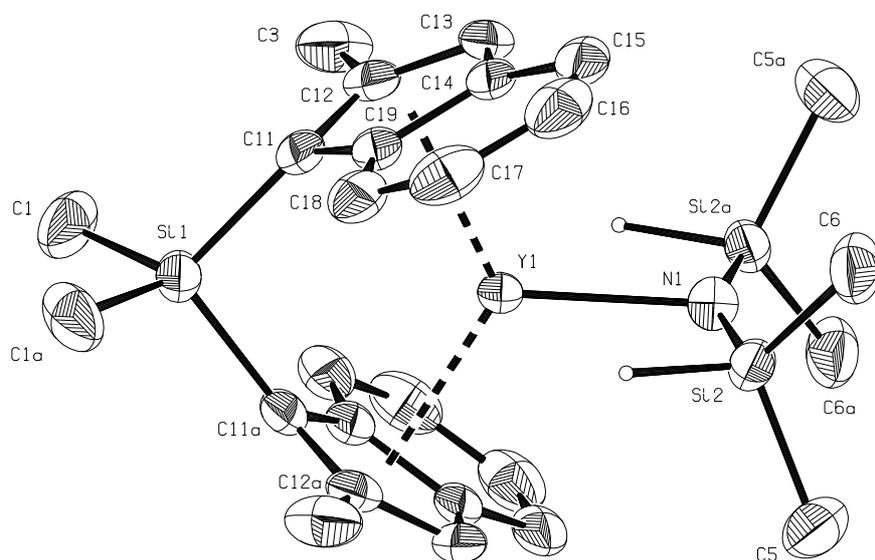
**Abbildung 72.** PLATON<sup>[183]</sup>-Darstellung der Festkörperstruktur von  $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Cp}'')_2]\text{LaN}(\text{SiHMe}_2)_2$  (La-Cp''). Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%.

Die Größe des Lanthan-Kations erfordert einen großen Bißwinkel  $\Omega$  des Liganden von  $68.2(2)^\circ$ . Größere Bißwinkel werden nur im Thoriumhydrid-Komplex  $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Cp}'')_2\text{ThH}_2]_2$  ( $\Omega = 73.26^\circ / 70.58^\circ$ )<sup>[176]</sup> auf Grund des größeren Kationenradius und im kohlenstoffverbrücktem System  $[\text{Me}_2\text{C}(\text{Ind})_2]\text{YN}(\text{SiHMe}_2)_2(\text{thf})$  ( $\Omega = 82.46^\circ$ ; siehe Kapitel 5.4.4) wegen des kleineren Radius des Brückenkopfatoms beobachtet.

Die trigonale Anordnung der Liganden, wird durch die Annäherung der beiden (SiH)-Fragmente des bdsa-Liganden an das Metallzentrum, auf die Koordinationszahl fünf erweitert. Diese schwache Koordination erfolgt in der pseudo-Spiegelebene\* des Moleküls, aufgespannt durch die Atome La, N, Si1-Si3, wobei die beiden Methylgruppen jedes SiHMe<sub>2</sub>-Fragments jeweils ober- und unterhalb dieser Ebene liegen. Dieses symmetrische Einfrieren der beiden LaN(SiHMe<sub>2</sub>)-Fragmente kann auf eine  $\beta(\text{SiH})\text{Ln}$ -diagnostische Wechselwirkung zurückgeführt werden. Deutliche Merkmale dieses Strukturtyps sind ein aufgeweiteter Si-N-Si-Winkel von  $154.88(18)^\circ$ ,

\* Das Molekül besitzt im Festkörper eine pseudo- $\text{C}_{2v}$ -Symmetrie

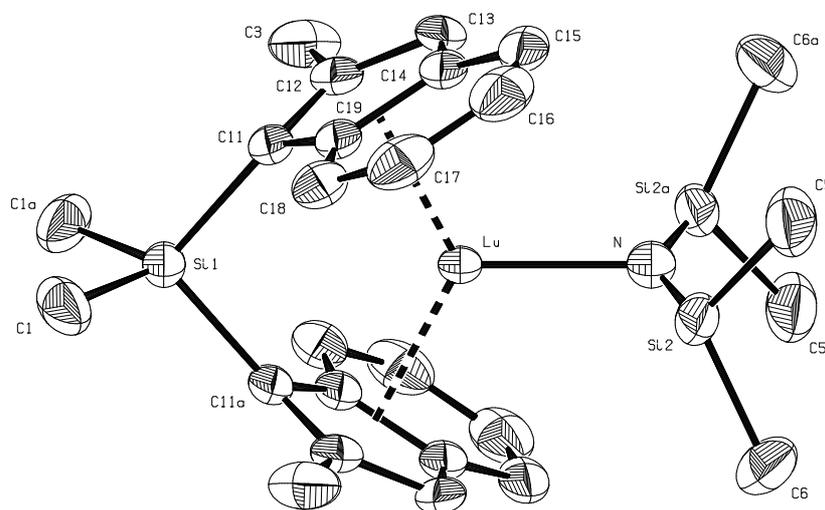
eine Kontraktion der La-N-Si-Winkel von  $102.6(1)^\circ$  und  $102.5(1)^\circ$  sowie ein kurzer La-Si-Abstand von  $3.246(1) \text{ \AA}$  bzw.  $3.244(1) \text{ \AA}$ . Gleichzeitig ist der La-N-Abstand ( $2.448(3) \text{ \AA}$ ) gegenüber dem Eduktamid ( $2.395(5) \text{ \AA} - 2.416(5) \text{ \AA}$ ) etwas verlängert.



**Abbildung 73.** PLATON<sup>[183]</sup>-Darstellung der Festkörperstruktur von  $[\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-MeInd})_2]\text{YN}(\text{SiHMe}_2)_2$  (Y-Ind). Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%.

Die Festkörperstrukturen der Bisindenyl- und Bisbenzindenyl-Komplexe Y-Ind (Abbildung 73), Lu-Ind (Abbildung 74), Y-bInd (Abbildung 75) und Lu-bInd (Abbildung 76) weisen jeweils die thermodynamisch günstigere trans-Koordination des chelatisierenden Liganden, unter Bildung  $C_2$ -symmetrischer rac-Komplexe, auf. Die Grundgeometrie des Ligandengerüsts entspricht dem  $C_{2v}$ -symmetrischen ansa-Lanthanocen  $\text{La-Cp}''$ . Die unterschiedlichen Ln(III)-Radien bestimmen die gefundenen Ln-C- und Ln-N-Bindungslängen. So sind die in Tabelle 22 aufgeführten Bindungslängen der Yttriumkomplexe Y-Ind und Y-bInd nahezu gleich und liegen zwischen denen des Lanthanocens  $\text{La-Cp}''$  und der Lutetocene Lu-Ind und Lu-bInd. Die Lu-N-Bindungslängen (Lu-Ind:  $2.159(4) \text{ \AA}$ ; Lu-bInd:  $2.173(5) \text{ \AA}$ ) weisen gegenüber dem Eduktamid ( $2.184(3) \text{ \AA} - 2.238(3) \text{ \AA}$ ) eine Verkürzung auf. Sie stellen die kürzesten bisher beobachteten Ln-N-Abstände (mit Ausnahme Scandium) dar.<sup>[162]</sup> Alle Komplexe zeigen eine nahezu ideale trigonale Anordnung des Silylamids und des ansa-Liganden. Der  $C_g\text{-Ln-C}_g$ -Winkel wird dabei erwartungsgemäß mit abnehmenden

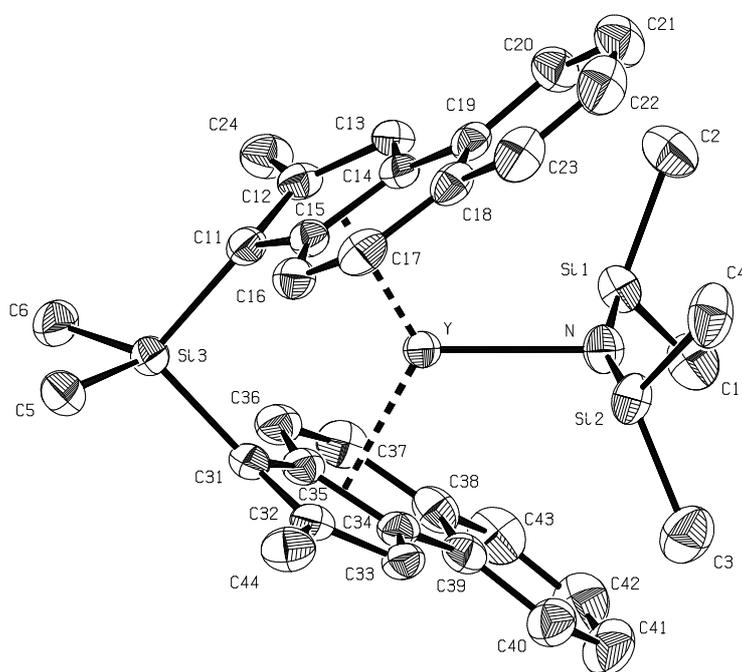
Kationenradius geringfügig größer: La (La-Cp''): 118.53 (2)°; Y (Y-Ind/I-bInd): 122.75 (1)°/ 123.14 (2)°; Lu (Y-Ind/I-bInd): 125.3 (1)°/124.58 (2)°.



**Abbildung 74.** PLATON<sup>[183]</sup>-Darstellung der Festkörperstruktur von  $[\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-MeInd})_2]\text{LuN}(\text{SiHMe}_2)_2$  (Lu-Ind). Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30%.

Im Gegensatz dazu hängen die in Tabelle 22 aufgelisteten Winkel und die Geometrie des Amidliganden außer von der Größe des Zentralmetalls auch von den sterischen Ansprüchen des koordinierenden ansa-Liganden ab. So weisen die Bis(indenyl)-Verbindungen Y-Ind und Lu-Ind Bißwinkel  $\Omega$  von 61.2 (1)° und 59.7 (2)° auf und liegen damit im Bereich von analogen Zirkonocenen.<sup>[177,178]</sup> Sie sind aber deutlich größer als im unverbrückten Y-Komplex  $(\text{Cp}^*)_2\text{YN}(\text{SiMe}_3)_2$  (45.22°/47.19°)<sup>[175]</sup>. Ein Vergleich mit dem Lanthanocen La-Cp'' ( $\Omega = 68.2$  (2)°) läßt eine Proportionalität zwischen Kationengröße und Bißwinkel  $\Omega$  vermuten. Allerdings sind die Bißwinkel der Bis([4,5]Benzoindenyl)-Komplexe Y-bInd (66.0 (1)°) und Lu-bInd (65.6 (2)°) eher mit dem Lanthanocen La-Cp'' als mit den analogen Bis(indenyl)-Verbindungen vergleichbar. Dies ist auf die geringere Verkippung  $\beta$  des [4,5]Benzindenylliganden (Y-bInd: 17.9 (2)°/17.6 (2)°; Lu-bInd: (18.5 (3)°/18.6 (3)°) zurückzuführen, welche durch die sterische Wechselwirkung zwischen Silylamidliganden und dem nach vorne gedrehten [4,5]Benzo-Substituenten zustande kommt. Diese sterische Hinderung

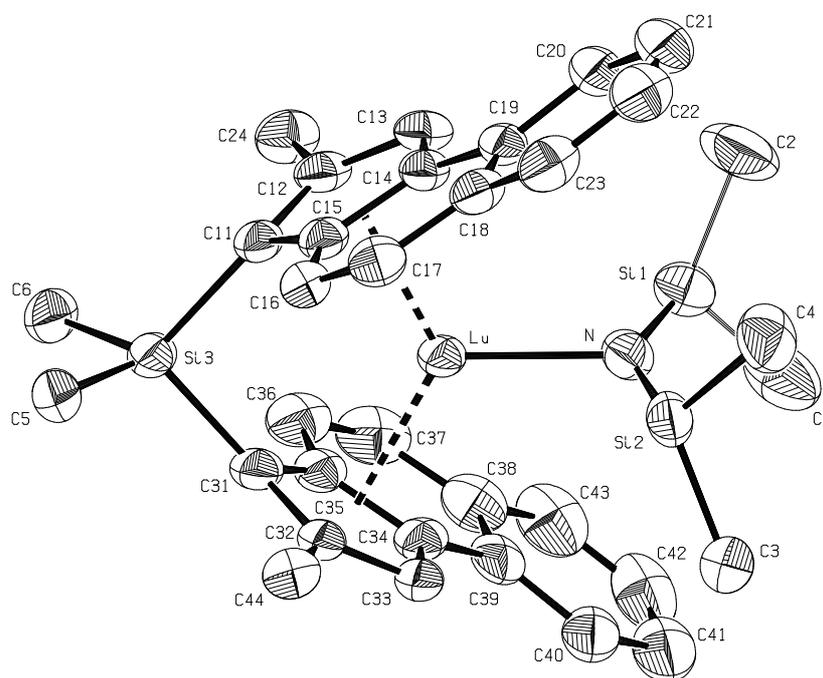
verursacht eine Biegung des aromatischen Systems  $\gamma$  (Y-bInd:  $5.5(2)^\circ/4.9(2)^\circ$ ; Lu-bInd:  $5.0(3)^\circ/2.3(3)^\circ$ ) weg von den Silylgruppen, sowie eine Verdrehung des Silylamidliganden gegen die Ebene der aromatischen Ringe  $\Theta$  (Y-bInd:  $7.7(1)^\circ$ ; Lu-bInd:  $11.0(7)^\circ$ ). Diese Effekte sind in den Benzindenylkomplexen deutlich stärker ausgeprägt, als in den Bis(indenyl)-Komplexen Y-Ind und Lu-Ind und sind deutlich größer als in den analogen Zikonocenkomen  $[\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-MeInd})_2]\text{ZrCl}_2$ <sup>[177]</sup> und  $[\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-MeBenzInd})_2]\text{ZrCl}_2$ <sup>[178]</sup> gefundenen Werte.



**Abbildung 75.** PLATON<sup>[183]</sup>-Darstellung der Festkörperstruktur von  $[\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-MeBenzInd})_2]\text{YN}(\text{SiHMe}_2)_2$  (Y-bInd). Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%.

Die erstaunlich starke Aufweitung des Si-N-Si-Winkels von Y-Ind ( $153.3(2)^\circ$ ) ist nur ein wenig kleiner als im Falle des La-Cp'' und liegt zwischen denen in Lu-Ind ( $144.0(2)^\circ$ ) und Y-bInd ( $160.1(2)^\circ$ ) beobachteten. Die Größe des Zentralmetalls scheint auf die Winkelaufweitung nur wenig Einfluß zu besitzen. Das Ausmaß der Winkelaufweitung wird im Wesentlichen durch die sterische Wechselwirkung

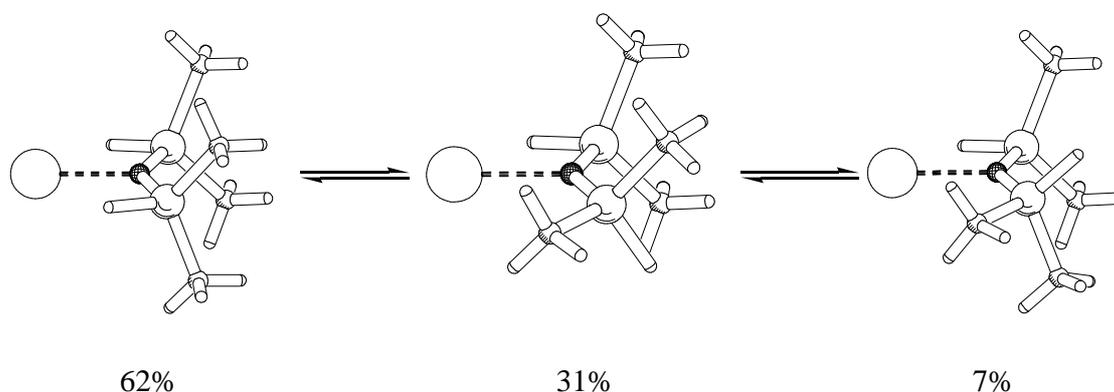
zwischen den (SiHMe<sub>2</sub>)-Gruppen und dem ansa-Ligandsystem bestimmt. Daher sind die jeweils kürzesten Abstände zwischen dem Amidfragment und den an die aromatischen Systeme gebundenen Wasserstoffe in fast allen untersuchten ansa-Seltenerdmetalloccenamiden konstant und nur wenig unterhalb der Summe der van der Waals-Radien (La-Cp'': 1.96 Å; Y-Ind: 2.16 Å; Lu-Ind: 2.24 Å; Y-bInd: 2.10 Å; Lu-bInd: 2.18 Å).



**Abbildung 76.** PLATON<sup>[183]</sup>-Darstellung der Festkörperstruktur von [Me<sub>2</sub>Si(2-MeBenzInd)<sub>2</sub>]LuN(SiHMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (Lu-bInd). Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30%.

Die Deformation des Si-N-Si-Winkels führt zu kurzen Ln-H- und Ln-Si-Abständen, welche zu einem gewissen Grade die beobachteten Si-N-Si-Winkel wiedergeben. Zusätzlich werden die Abstände auch durch die Länge der Ln-N-Bindung beeinflusst. Daher verkürzen sich diese Abstände in der Reihenfolge La-Cp'' > Lu-bInd > Lu-Ind > Y-Ind > Y-bInd und kommen vor allem für das Y-bInd in den Bereich kovalenter Bindungsabstände.<sup>[180,184]</sup> Eine Ausnahme bildet Lu-bInd. Es besitzt für die

entsprechenden Abstände stark unterschiedliche Werte. Die (Si(2)HMe<sub>2</sub>)-Gruppe ist deutlich weiter vom Metallzentrum entfernt, als dies der Vergleich mit den anderen Metallocenamiden erwarten läßt. Grund hierfür ist eine Fehlordnung des Silylsubstituenten, die durch eine Rotation um die N-Si-Bindung verursacht wird. Wie in Abbildung 77 dargestellt ist die Position in Richtung des Zentralmetalls zu 62% vom H-Atom besetzt. In 31% aller Moleküle weist die Si-H-Bindung in Richtung der 2-Methylgruppe des [4,5]Benzindenylliganden und nur in 7% aller Fälle ist der Silylwasserstoff zum aromatischen System hin ausgerichtet. Aus dem Auftreten dieser Fehlordnung ist ersichtlich, daß zu einem geringen Ausmaß eine Rotation des SiHMe<sub>2</sub>-Fragments um die Si-N-Bindung in diesem Molekül möglich ist. An der Besetzungsverteilung ist zu erkennen, daß die sterische Wechselwirkung der Si-Me-Gruppe mit dem Methylfragment größer sein muß, als die Wechselwirkung mit dem aromatischen System. Die Drehbarkeit des SiHMe<sub>2</sub>-Fragments wird durch die sterische Wechselwirkung zwischen Amid- Bis ([4,5]Benzoindenyl)ligand verursacht. Wegen des sterisch stark überfrachteten Ligandensystems findet Lu<sup>3+</sup>, dem kleinsten Ln-Kation, nur eine geringe Aufweitung des Si-N-Si-Winkels auf 139.3 (4)° statt. Dadurch verursacht, ist keine ausreichende Annäherung der Si-H-Bindungen an das Metallzentrum möglich, so daß keine starke β(Si-H)Ln-diagostische Wechselwirkung ausgebildet werden kann. Durch den engeren Si-N-Si-Winkel tritt auch eine stärkere Abstoßung der beiden gestaffelt stehenden SiHMe<sub>2</sub>-Substituenten auf, wodurch eine Rotation der Gruppen begünstigt ist.

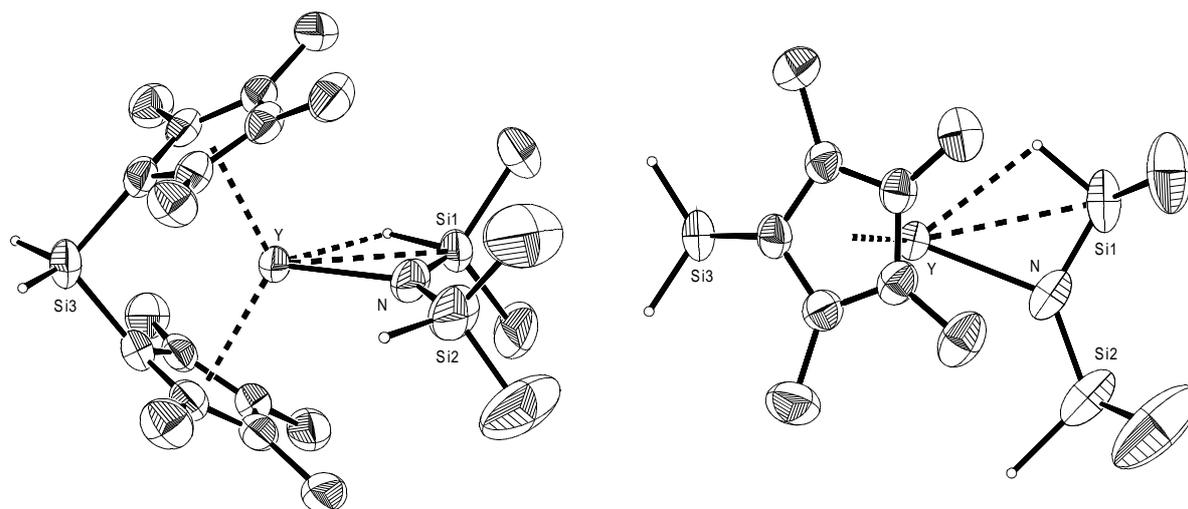


**Abbildung 77.** Auflösung der Fehlordnung einer SiHMe<sub>2</sub>-Gruppe durch Rotation um die N-Si-Bindung in Lu-bInd.

### 5.4.3 Die $\beta(\text{Si-H})\text{Ln}$ -monoagostische Wechselwirkung

Im Gegensatz zu den bisher betrachteten Strukturen, besitzt die Festkörperstruktur des  $[\text{H}_2\text{Si}(\text{Cp}'')_2]\text{YN}(\text{SiHMe}_2)_2$  ein bdsa-Fragment, welches eine monoagostische Wechselwirkung mit dem Zentralmetall aufweist (Abbildung 78). Es konnte durch DFT-Rechnungen<sup>[185]</sup> gezeigt werden, daß die Energie des monoagostischen Konformers im Falle der Modellverbindung  $[\text{H}_2\text{Si}(\text{Cp})_2]\text{LaN}(\text{SiH}_3)_2$  um 2.6 kcal/mol höher als die Energie der diagostischen Struktur ist. Dieser Wert entspricht der minimalen Energiebarriere für den Bruch der ersten  $\beta(\text{SiH})\text{-Ln}$ -agostischen Wechselwirkung. Diese geringe Energiebarriere ist im Einklang mit der in der Festkörperstruktur gefundenen monoagostischen Wechselwirkung eines bdsa-Fragments mit dem Seltenerdmetall.

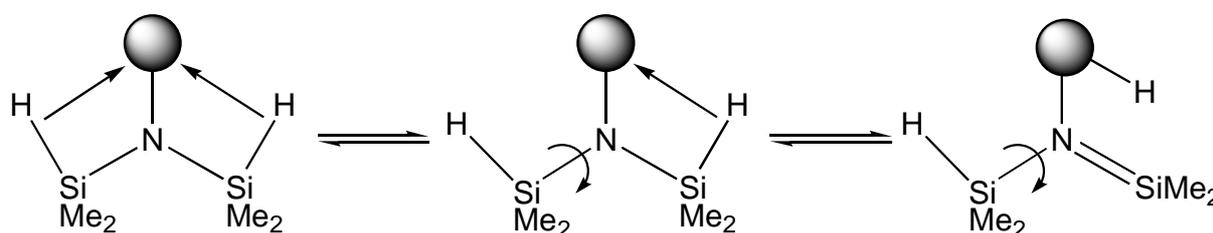
Die Koordinationsgeometrie des ansa-Liganden im  $[\text{H}_2\text{Si}(\text{Cp}'')_2]\text{YN}(\text{SiHMe}_2)_2$  ist mit der Geometrie der bisher diskutierten Seltenerdmetallocene vergleichbar. Der Abstand zwischen den Ringzentren und dem  $\text{Y}^{3+}$ -Kation (2.372 (2) Å) ist mit den Bindungslängen des Y-Ind (2.371 (2) - 2.374 (2) Å) vergleichbar. Der Winkel zwischen den ipso-Kohlenstoffatomen am verbrückenden Siliciumatom (102.9 (2)°) entspricht dem Winkel im La-Cp'' (102.8 (1)°) und ist nur geringfügig größer als die entsprechenden Winkel der bisher diskutierten Yttriumkomplexe (98.2 (2)°; 100.9 (1)°). Auch die Y-N-Bindungslänge von 2.257 (4) Å stimmt mit der Bindungslänge in den bisher untersuchten Yttrocenen (2.237 (2) Å; 2.274 (3) Å) überein (vergleiche Tabelle 22).



**Abbildung 78.** PLATON<sup>[183]</sup>-Darstellung der Festkörperstruktur von  $[\text{H}_2\text{Si}(\text{Cp}'')_2]\text{YN}(\text{SiHMe}_2)_2 [\text{Y-Cp}'']$ . Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ]: Y-C<sub>g</sub> 2.357 (2), Y-N 2.257 (4), Y-Si1 2.983 (1), Y-Si2 4.153 (3), Y-Si3 3.306 (1), N-Si1 1.668 (5), N-Si2 1.693 (5). Ausgewählte Bindungswinkel [ $^\circ$ ]: Y-N-Si1 97.8 (2), Y-N-Si2 131.6 (2), Si1-N-Si2 130.6 (2), C-Si3-C 102.9 (2).

Im Gegensatz zu den bisher diskutierten Strukturen der ansa-Seltenerdmetallocenamiden, weist die Festkörperstruktur des Y-Cp'' keine diagostische Wechselwirkung des bdsa-Fragments mit dem Zentralmetall, sondern nur eine monoagostische auf. Als Folge dieser asymmetrischen Koordination an das Zentralmetall, ergeben sich deutlich unterschiedliche Y-N-Si-Bindungswinkel von  $97.8(2)^\circ$  und  $131.6(2)^\circ$  und Y-Si-Abstände von  $2.983(1) \text{ \AA}$  und  $4.153(3) \text{ \AA}$ . Der Si-N-Si-Winkel ist, verglichen mit der Amidvorstufe ( $123.1(2)^\circ$  -  $125.5(2)^\circ$ ), nur geringfügig aufgeweitet ( $130.6(2)^\circ$ ). Die Si-N-Bindung des an das Metallzentrum koordinierenden Si-Atoms ( $1.668(5) \text{ \AA}$ ) weist gegenüber der Bindung des freien Siliciumatoms ( $1.693(5) \text{ \AA}$ ) eine leichte Verkürzung auf. Dies weist auf eine schwache  $p_\pi$ - $d_\pi$ -Rückbindung mit einem geringen Doppelbindungscharakter der Si-N-Bindung hin. Diese Koordination des (SiH)-Fragments kann als Modell für den Übergangszustand einer  $\beta(\text{Si-H})$ -Eliminierung interpretiert werden. Wie durch die Grenzstrukturen in Abbildung 79 beschrieben, können die elektronischen Verhältnisse des Amidliganden sowohl durch eine agostische Fixierung der (SiH)-Gruppe, als auch

durch die donorartige Koordination einer Si-N-Doppelbindung an eine hydridische Y-H-Spezies beschrieben werden. Letztere besitzt dabei sicherlich weniger Gewicht, könnte jedoch bei der langsamen Zersetzung der ansa-Metallocenamids in Lösung und Festkörper bestimmend sein. So können nach einer längeren Aufbewahrung der ansa-Seltenerdmetallocenamids im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum neben Signalen, die von der Zersetzung des bdsa-Liganden herrühren, auch Dubletts zwischen -1.00 ppm und -1.6 ppm ( $^1J_{\text{Y,H}} = 9\text{-}15\text{ Hz}$ ) identifiziert werden, welche auf die Bildung eines Hydridkomplexes hinweisen.

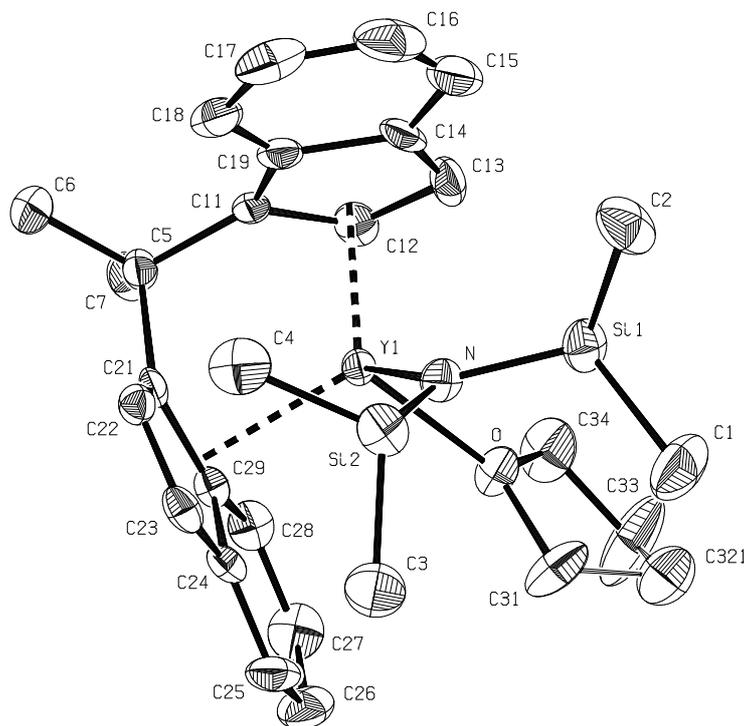


**Abbildung 79.** Gleichgewicht zwischen einer diagostischen, monoagostischen und hydridischen Grenzstruktur in Seltenerdmetallocenamiden.

#### 5.4.4 Die Festkörperstruktur von $\{rac\text{-}[\text{Me}_2\text{C}(\text{Ind})_2]\text{YN}(\text{SiHMe}_2)_2\}\text{-THF}$ (Y-Ind-THF)

In einem potentiellen Katalysezyklus mit Seltenerdmetallkatalysatoren stellt die Koordination eines Substrats in der Regel den ersten Schritt dar. Daher ist die Strukturchemie von Donor-Addukten der Seltenerdmetallocene von Interesse und es wurden von *W. A. Herrmann* et al. Additionsverbindungen der Seltenerdmetallocenamids mit unterschiedlichen Donoren untersucht. Da die Donoren allerdings nur relativ schwach an das Metallzentrum gebunden sind, ist es schwierig die Basenaddukte zu kristallisieren. So konnten nur Einkristalle des sterisch wenig anspruchsvollen  $rac\text{-}[\text{Me}_2\text{C}(\text{Ind})_2]\text{YN}(\text{SiHMe}_2)_2$  mit dem Donor THF [Y-Ind-THF] erhalten werden.

In **Abbildung 80** ist zu erkennen, wie durch die Koordination des THF-Moleküls die  $\text{C}_2$ -Symmetrie des ansa-Metallocens aufgebrochen wird.



**Abbildung 80.** PLATON<sup>[183]</sup>-Darstellung der Festkörperstruktur von  $\{rac\text{-}[\text{Me}_2\text{C}(\text{Ind})_2]\text{YN}(\text{SiHMe}_2)_2\}\text{-THF}$  [Y-Ind-THF]. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Die Wasserstoffatome sind wegen der größeren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Der Öffnungswinkel des Bis(indenyl)liganden ist mit  $82.5(1)^\circ$  der bisher größte beobachtete Öffnungswinkel eines ansa-Metallocens. Verursacht wird dies durch die kurze Kohlenstoffbrücke, dem relativ großen  $\text{Y}^{3+}$ -Kation und die Erhöhung der Koordinationszahl am Zentralmetall. Der Ligand weist eine deutlich geringere Verkippung ( $\beta = 12.3(2)^\circ$ ) der Cyclopentadienylringe gegenüber der C5- $\text{C}_{\text{ipso}}$ -Achse zum Zentralmetall auf, als dies bei den in Kapitel 5.4.2 beschriebenen Verbindungen der Fall ist. Wegen der geringeren U-förmigen Verzerrung des gesamten Liganden sind die gefundenen Y-C-Abstände stark unterschiedlich ( $2.632(2) \text{ \AA}$  -  $2.805(2) \text{ \AA}$ ) und im Durchschnitt mit  $2.698 \text{ \AA}$  etwas länger als in den bisher besprochenen Ytrocenen Y-Ind ( $2.663 \text{ \AA}$ ) und Y-bInd ( $2.661 \text{ \AA}$ ). Diese Lockerung der Y-Indenyl-Bindung

verdeutlicht zusätzlich die im Komplex herrschende Spannung, die durch die Koordinationszahlerhöhung am Zentralmetall verursacht wird.

Im Gegensatz zu den üblicherweise in THF-Addukten der Yttrocene beobachteten Bindungslängen von 2.406 (3) Å bis 2.491 (3) Å<sup>[186]</sup> ist die Y-THF-Bindungslänge mit 2.315 (2) Å deutlich verringert und eher mit der Bindungslänge des sechsfachkoordinierten at-Komplex  $\text{Cl}_2\text{Y}(\text{thf})_2(\mu^2\text{-Cl})_2\text{LiCl}_2$  (2.293 (4) Å)<sup>[187]</sup> vergleichbar. Sie verdeutlicht die hohe Lewis-Acidität der Zentralmetalle in den ansa-Bis(indenyl)-Komplexen.

**Tabelle 24.** Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] für {*rac*-[Me<sub>2</sub>C(Ind)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>YN(SiHMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>}-THF [Y-Ind-THF].

Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]	
∅Y1-C <sub>Cp</sub>	2.698	C <sub>g</sub> 1-Y1-C <sub>g</sub> 2	109.85 (10)
min Y1-C <sub>Cp</sub>	2.632 (2)	Si1-N-Si2	115.5 (1)
max Y1-C <sub>Cp</sub>	2.805 (2)	Y1-N1-Si1	115.5 (1)
Y1-C <sub>g</sub> 1 <sup>a)</sup>	2.406 (2)	Y1-N1-Si2	128.4 (1)
Y1-C <sub>g</sub> 2 <sup>a)</sup>	2.419 (2)	N1-Si1-H1	106.2 (1)
Y1-N1	2.240 (2)	N1-Si2-H2	109.5 (2)
Y1-O	2.315 (2)	H1-Y1-H2	63.4 (5)
Y1-Si1	3.3656 (8)	N1-Y1-O1	96.03 (7)
Y1-Si2	3.5718 (9)		
Y1-C <sub>5</sub> (Brücke)	3.297 (2)	Torsionswinkel [°]	
Y1-H1	3.15 (4)	Y1-N1-Si1-H1	-1.4 (10)
Y1-H2	4.77 (3)	Y1-N1-Si2-H2	-160.0 (10)
N1-Si1	1.717 (2)		
N1-Si2	1.718 (2)		

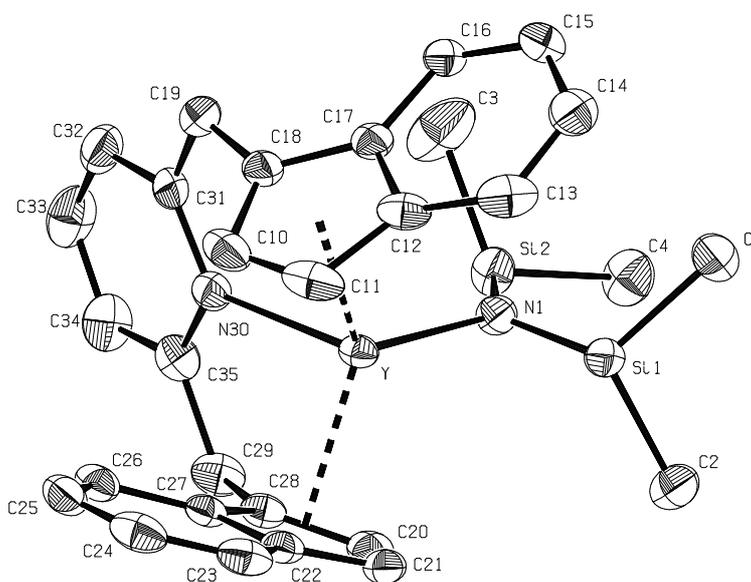
a) C<sub>g</sub> = Ringzentrum

Die durch das Yttrium, dem THF-Sauerstoff und Amidstickstoff gebildete Ebene liegt auf der Winkelhalbierenden der beiden Indenylebenen. Gegenüber dieser Ebene ist der Amidligand um  $\Theta = 45.8 (3)^\circ$  verkippt. Bei der vom THF-Donor weiter entfernt liegenden Silylgruppe, welche auf der nichtsubstituierten Seite des Bis(indenyl)-Systems liegt, ist im Gegensatz zu den  $\beta(\text{Si-H})$ -agostischen Verbindungen eine

Methylgruppe und nicht die Si-H-Bindung zum Zentralmetall gedreht. Die hohe Flexibilität des Si-N-Si-Winkels ermöglicht es, der sterischen Überfrachtung im Komplex, durch eine Kontraktion auf  $115.5(1)^\circ$  auszuweichen. Die beobachtete Y-N-Bindungslänge liegt mit  $2.240(2) \text{ \AA}$  trotz der hohen Koordinationszahl am Zentralmetall eher am unteren Rand des für Yttrocene beobachteten Bindungslängenbereich ( $2.237(2) \text{ \AA} - 2.274(3) \text{ \AA}$ ).

#### 5.4.5 Die Festkörperstruktur von $[\text{C}_5\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2\text{Ind})_2]\text{YN}(\text{SiHMe}_2)_2$ (Y-Ind-N)

Um eine Einschätzung der Auswirkung einer Donorfunktionalität auf die Komplexgeometrie zu erhalten wurde in Ergänzung zum THF-Donoraddukt (Y-Ind-THF) die Struktur des  $[\text{C}_5\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2\text{Ind})_2]\text{YN}(\text{SiHMe}_2)_2$  (Y-Ind-N), einem Yttrocen mit einer Donorfunktionalität in der ansa-Brücke des Liganden, untersucht.



**Abbildung 81.** a) PLATON<sup>[183]</sup>-Darstellung der Festkörperstruktur von  $[\text{C}_5\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2\text{Ind})_2]\text{YN}(\text{SiHMe}_2)_2$  (Y-Ind-N). Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Die Wasserstoffatome sind wegen der größeren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

**Tabelle 25.** Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] für  $[\text{C}_5\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2\text{Ind})_2]\text{YN}(\text{SiHMe}_2)_2$  (Y-Ind-N).

Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]	
$\emptyset$ Y1-C <sub>Cp</sub>	2.690	C <sub>g</sub> 1-Y1-C <sub>g</sub> 2	131.9 (1)
min Y1-C <sub>Cp</sub>	2.586 (3)	Si1-N-Si2	129.4 (1)
max Y1-C <sub>Cp</sub>	2.833 (2)	Y1-N1-Si1	99.67 (9)
Y1-C <sub>g</sub> 1 <sup>a)</sup>	2.422 (1)	Y1-N1-Si2	130.6 (1)
Y1-C <sub>g</sub> 2 <sup>a)</sup>	2.389 (2)	N1-Si1-H1	101.7 (8)
Y1-N1	2.260 (2)	N1-Si2-H2	109.7 (10)
Y1-N2	2.511 (2)	H1-Y1-H2	97.7 (7)
Y1-Si1	3.040 (1)	N1-Y1-N2	93.57 (6)
Y1-Si2	3.608 (2)		
Y1-H1	2.50 (2)	<i>Torsionswinkel [°]</i>	
Y1-H2	3.87 (3)	Y1-N1-Si1-H1	-6.1 (9)
N1-Si1	1.688 (2)	Y1-N1-Si2-H2	-46.7 (12)
N1-Si2	1.703 (2)		

a) C<sub>g</sub> = Ringzentrum

In Abbildung **81** ist zu erkennen, daß die beiden Indenylsysteme stark gegeneinander verdreht sind und somit eine Koordination des Lutidindonors in der ansa-Brücke an das Metallzentrum ermöglichen. In der C<sub>1</sub>-symmetrischen Molekülgeometrie kommt einer der Indenylliganden oberhalb der Y-N<sub>Amid</sub>-Bindung zu liegen, während das zweite Indenylsystem vergleichbar mit den C<sub>2</sub>-symmetrischen Metallocenen zu dieser Bindung rechtwinklig angeordnet ist. Verursacht durch die lange Lutidinbrücke besitzt das Metallzentrum eine verzerrte tetraedrische Umgebung, mit einem großen C<sub>g</sub>-Y-C<sub>g</sub>-Winkel (131.9 (1)°) und einem kleinen N<sub>Lutidin</sub>-Y-N<sub>Amid</sub>-Winkel (93.57 (6)°).

Die Y-C-Abstände streuen über einen relativ großen Bereich von 2.586 (2) Å bis 2.833 (2) Å und sind im Durchschnitt mit 2.690 Å geringfügig länger als in den Bis(indenyl)-Ytrocenen Y-Ind (2.663 Å) und Y-Ind-THF (2.661 Å). Es könnte sich dabei um einen beginnenden Übergang der Indenylsysteme von einer η<sup>5</sup>- in eine η<sup>3</sup>-Koordination handeln. Die Y-N<sub>Lutidin</sub>-Bindungslänge (2.511 (2) Å) liegt etwas unterhalb des Bereichs (2.537 (3) Å - 2.618 (3) Å) wie er üblicherweise für Pyridin-

Addukte von Yttrocenen beobachtet wird.<sup>[188]</sup> Es kann nicht entschieden werden, ob die beobachtete Verkürzung des Abstands auf die erhöhte Lewis-Acidität der Zentralmetalle in den ansa-Bis(indenyl)-Komplexen oder auf geometrische Restriktionen im chelatisierenden Liganden, vergleichbar mit den kurzen Abständen in dem Yttrium-Zweikerner  $[(Cp'')_2Y]_2[(\mu^2-O)C(\eta^1-py)_2]$  (2.348 (2) Å; 2.334 (2) Å)<sup>[189]</sup>, zurückzuführen ist.

Der Amidligand ist leicht gegen die  $N_{Lutidin}-Y-N_{Amid}$ -Ebene verdreht. Anders als im THF-Addukt Y-Ind-THF ist die (Si-H)-Bindung der dem Donor gegenüberliegenden Silylgruppe zum Metallzentrum und die (Si-H)-Bindung der dem Donor benachbarten Silylgruppe vom Metallzentrum weg orientiert. Der Si-N-Si-Winkel (129.4 (1) °) ist nicht aufgeweitet. Der Y-N-Si-Winkel (99.67 (9) Å; 130.6 (1) Å) ist auf der Seite des Donors deutlich kleiner und könnte durch eine schwache Wechselwirkung der (Si-H)-Bindung mit dem Zentralmetall herrühren. Die Y-N-Bindungslänge (2.260 (2) Å) liegt in dem Bereich wie er für Yttrocene beobachtet wurde (2.237 (2) Å - 2.274 (3) Å; Tabelle 25).

## 6 Experimenteller Teil

### 6.1 Tetraschwefeltetranitrid: S<sub>4</sub>N<sub>4</sub>

Um die Qualität und Vollständigkeit, vor allem bei hohen Beugungswinkeln, zu verbessern, wurden die Beugungsdaten anhand von zwei Kristallen bestimmt. Da Kristalle des S<sub>4</sub>N<sub>4</sub> bekanntermaßen zur Verzwillingung neigen,<sup>[190]</sup> wurden die Kristalle über Beugungsexperimente mit einem Flächenzähler, welche eine nicht-meroeidrische Verzwillingung schnell sichtbar machen, auf Grund der Verfeinerungsergebnisse ausgewählt. Die Verfeinerungsergebnisse des zweiten Kristalls sind im Text mit eckigen Klammern [zweiter Kristall] gekennzeichnet.

#### Datensammlung:

Durch langsames Eindampfen einer Lösung von Tetraschwefeltetranitrid in Chloroform wurden röntgentaugliche S<sub>4</sub>N<sub>4</sub>-Kristalle in Form orangeroter Prismen erhalten. Ein Kristall mit 0.35 · 0.25 · 0.20 mm [0.35 · 0.23 · 0.20 mm] wurde an Luft unter einem Stereomikroskop mit Polarisationsfilter (Wild) selektiert und mit wenig perfluoriertem Polyäther (RS3000; Hoechst AG) in der Spitze einer 1 mm Glaskapillare (Lindemann; Wandstärke: 0.01 mm) fixiert. Die Kapillare wurde mit einem Goniometerkopf (Huber) auf einem Vierkreisgoniometer (MACH3; Nonius), welches mit einem Kappa-CCD-Detektorsystem (Nonius) ausgerüstet ist, montiert. Die Probe wurde mit einer Flüssigstickstoff-Kühlung (Oxford Cryostreams) innerhalb von 2.5 h mit einem mittleren Temperaturgradienten von -2 K/min auf 100 K gekühlt. Die einleitenden Untersuchungen und die endgültige Datensammlung wurde mit MoK<sub>α</sub>-Strahlung ( $\lambda=0.71073 \text{ \AA}$ ) eines Drehanodengenerators FR591 (Nonius), monochromatisiert durch einen Graphit-Preßkristall, bei einer Leistung von 4 kW (50 kV/80 mA) durchgeführt. Die Daten wurden mit  $\omega$ -Scans ( $\Delta\omega=2^\circ$ ) bei einem Abstand von 40 mm zwischen Detektor und Probe gesammelt. Für die Daten bei niedrigen Beugungswinkeln wurden zwei Scansets mit insgesamt 243 Bildern und einer Scanzeit von 40 s pro Bild gemessen. Der Detektor wurde dazu bei einem Scanwinkel  $\Theta$  von  $17.5^\circ$  und  $15.25^\circ$  positioniert. Für die Daten bei hohen Beugungswinkeln wurden sechs Scansets (375 Bilder) bei einer Detektorposition  $\Theta$

von  $-35^\circ$  und drei Scansets (155 Bilder) bei  $45^\circ$  aufgenommen. Die Scanzeit wurde dabei abhängig von der Detektorposition auf 60 s bzw. 120 s pro Bild eingestellt.<sup>[190]</sup>

[Die Daten des zweiten Kristalls wurden in vier Scansets (548 Bilder) mit einer Detektorposition  $\Theta=0^\circ$ ,  $17^\circ$  und  $35^\circ$  gesammelt. Die Scanzeit wurde entsprechend der Detektorposition auf 20 s, 40 s und 120 s pro Bild eingestellt.]

**Tabelle 26.** Kristall- und Meßparameter des Tetraschwefeltetranitrid.

Tetraschwefeltetranitrid	
	<i>Kristallparameter</i>
Empirische Formel	$N_4S_4$
Formelgewicht [a.m.u.]	184.32
Kristallform und -farbe	prismatisch; orange
Kristalldimensionen [mm]	0.35 · 0.25 · 0.20 [0.35 · 0.23 · 0.20]
Kristallsystem; Raumgruppe	monoklin; $P2_1/n$ (Int. Tab. Nr.: 14)
a [Å]	8.7286 (4)
b [Å]	7.0783 (4)
c [Å]	8.6377 (4)
$\beta$ [°]	93.7219 (18)
V [Å <sup>3</sup> ]	532.54 (5)
$\rho_{\text{ber.}}$ [g cm <sup>-3</sup> ]	2.299
F(000)	368
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	1.66
	<i>Meßparameter</i>
Gerät	MACH3; Kappa-CCD-Detektor (Nonius)
$\lambda$ [Å]	0.71073
Temperatur [K]	100 (0.5)
Scanzeit [s]	40, 60, 120 [20, 40, 120]
Scanbreite [°]; Scanmodus	2; $\omega$ -Scans
gemessene Reflexe	32220 [22404]
unabhängige Reflexe	6108

### Datenreduktion und Zellverfeinerung:

Die kristallographischen Parameter befinden sich in Tabelle 26. Eine anfängliche Orientierungsmatrix wurde aus zehn Bildern des ersten Scansets bestimmt und während der Integration der individuellen Scansets verfeinert.<sup>[192]</sup> Die Parameter der Einheitszelle wurde durch Verfeinerung von 30199 Reflexpositionen bestimmt. An den integrierten Intensitäten wurden zunächst im Programm SCALEPACK<sup>[192]</sup>, mit einem starken Skalierungsrestrain (0.0001), Strahlinhomogenität und Kristallzersetzung korrigiert. Während dieses Skalierungsprozesses wurden 870 Reflexe auf Grund hoher  $\chi^2$ -Werte ( $>20$ ) aus dem Datensatz entfernt. Im Anschluß daran wurde in einer lokal modifizierten Version des Programms SORTAV<sup>[193]</sup> eine Absorptionskorrektur ( $A_{\min}=0.525$ ;  $A_{\max}=0.647$  [ $A_{\min}=0.563$ ;  $A_{\max}=0.681$ ]) durchgeführt und die symmetrieäquivalenten und mehrfach gemessenen Reflexe gemittelt. Beim Mitteln wurden 2010 statistisch diskrepante Reflexe entfernt. Für die verbleibenden 32220 [22404] Reflexe wurde ein Mittelungs-R-Wert  $R_{\text{int}}(F)=3.8\%$  [2.4%] für 6887 [5488] symmetrieunabhängige Reflexe erzielt.

Die Datensätze der beiden Kristalle wurden in dem Programm SORTAV<sup>[193]</sup> durch Skalierung zusammengefaßt (Skalierungsfaktor: 1.05). Es ergaben sich 6108 symmetrieunabhängige Reflexe und eine Vollständigkeit der Meßdaten von 99.8%, bei einer Auflösung von  $2\theta < 103.2^\circ$  ( $\sin\theta/\lambda < 1.103 \text{ \AA}^{-1}$ ). Für 5348 der 6108 Reflexe gilt  $F_o > 4\sigma(F_o)$ .

### Promolekül und Multipolverfeinerung:

Mit dem kombinierten Datensatz aus beiden Kristallen wurde zunächst die Verfeinerung eines Promolekülmodells (IAM-Modell) in dem Programm SHELXL-97<sup>[194]</sup> vorgenommen. Als Startmodell wurden die von *P. Coppens* et al. veröffentlichten Lagekoordinaten verwendet.<sup>[211]</sup> Zur Beschreibung der thermischen Bewegung der Schwefel- und Stickstoffatome wurden anisotrope Auslenkungsparameter verwendet. Die Verfeinerung konvergiert mit  $R_1=0.041$ ,  $wR_2=0.075$  und  $\text{GoF}=1.156$  für 6 108 Reflexe und 73 Parameter.

Für die Verfeinerung der Multipolmodelle in dem Programmpaket XD<sup>[195]</sup> wurde für die einzelnen Atome ein lokales Koordinatensystem gewählt, welches die pseudo- $D_{2d}$ -Symmetrie des Moleküls berücksichtigt (Abbildung 82). In allen getesteten Modellen

wurde die radiale Komponente der Multipole von Schwefel und Stickstoff durch Radialfunktionen vom Slatertyp mit *single*- $\zeta$ -Werten beschrieben. Da das Molekül eine pseudo  $D_{2d}$ -Symmetrie besitzt sind alle Schwefel- und alle Stickstoffatome symmetrie-äquivalent. Modelle ohne chemische „Constrains“ weisen folglich während der Verfeinerung hohe Korrelationen in den Multipolparametern auf bei einer zugleich instabilen Verfeinerung der  $\kappa$ -Parameter. Im einzelnen wurden folgende Modelle getestet:

**Modell P:** Ein einfaches IAM-Modell (Promolekül) ohne Verfeinerung der  $\kappa$ -Parameter.

**Modell M1:** Ein Modell mit Multipolen einschließlich Oktopolen ( $l \leq 3$ ) für Schwefel und Stickstoff. Auf Grund der pseudo  $D_{2d}$ -Symmetrie wurde nur ein Multipolsatz für Schwefel und ein Multipolsatz für Stickstoff verfeinert. Da die Schwefelatome auf pseudo Spiegelebenen und die Stickstoffatome auf pseudo  $C_2$ -Achsen des Moleküls liegen, wurden zur Parameterreduzierung Symmetrierauswahlregeln für die Multipole angewendet. Zur Beschreibung der sphärischen und asphärischen Dichte wurde für jedes Element nur ein gemeinsamer  $\kappa$ -Parameter verfeinert.

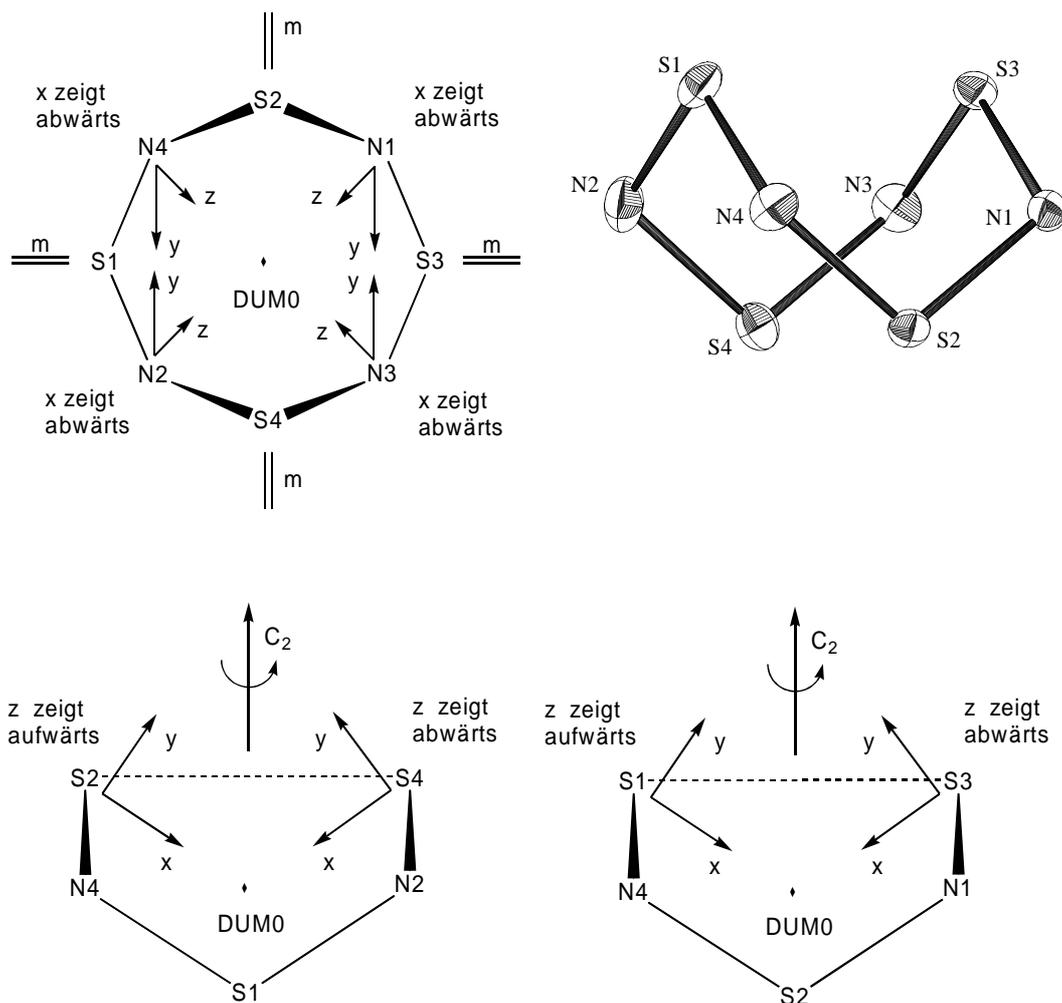
**Modell M2a:** Erweiterung von **M1**; mit Multipolsätzen bis einschließlich Hexadecapolen ( $l \leq 4$ ) für Schwefel und Stickstoff.

**Modell M2b:** Erweiterung von **M2a**; Verfeinerung eines zusätzlichen  $\kappa''$ -Parameters zur Beschreibung der radialen Ausdehnung der Multipole.

**Modell M3a:** Erweiterung von **M2b**; Hexadecapolmodell mit individuell verfeinerten Stickstoffatomen.

**Modell M3b:** Erweiterung von **M2b**; Hexadecapolmodell mit individuell verfeinerten Schwefelatomen.

Wegen der starken Korrelationen bei der Verfeinerung der Modelle **M3a** und **M3b** wurde für die Diskussion Modell **M2b**, als stabilstes flexibles Modell, verwendet.



**Abbildung 82.** An die lokale Symmetrie angepaßte Koordinatensysteme für S (unten) und N (oben) im Tetraschwefeltetranitrid: S1 [x-Achse S1→DUM0; y-Achse S1→S3]; S2 [x-Achse S2→DUM0; y-Achse S2→S4]; S3 [x-Achse S3→DUM0; y-Achse S3→S1]; S4 [x-Achse S4→DUM0; y-Achse S4→S2]; N1 [z-Achse N1→DUM0; y-Achse N1→N3]; N2 [z-Achse N2→DUM0; y-Achse N2→N4]; N3 [z-Achse N3→DUM0; y-Achse N3→N1]; N4 [z-Achse N4→DUM0; y-Achse N4→N2]; Das Bezugsatom DUM0 befindet sich im Molekülzentrum [x/a, y/b, z/c: -0.0088, 0.7434, 0.1836]. Die Koordinatensysteme der Atome N3 und N4 wurden wegen der pseudo-Spiegelebene zwischen den Atomen N1/N4 und N2/N3 linkshändig aufgestellt. Alle anderen Koordinatensysteme wurden rechtshändig aufgestellt.

**Tabelle 27.** Gütefaktoren und  $\kappa$ -Parameter der Modelle **P**, **M1**, **M2a**, **M2b**, **M3a** und **M3b**

	<b>P</b>	<b>M1</b>	<b>M2a</b>	<b>M2b</b>	<b>M3a</b>	<b>M3b</b>
Reflexe <sup>a</sup>	4 849	4 849	4 849	4 849	4 849	4 849
Parameter	73	93	103	105	144	150
$R_1$	0.027	0.025	0.025	0.025	0.025	0.024
$wR_2$	0.036	0.033	0.033	0.033	0.033	0.031
GoF	1.767	1.641	1.636	1.628	1.624	1.594
shift/esd	$0.40 \cdot 10^{-4}$	$0.13 \cdot 10^{-11}$	$0.13 \cdot 10^{-11}$	$0.13 \cdot 10^{-11}$	$0.23 \cdot 10^{-11}$	$0.20 \cdot 10^{-11}$
$P_v(S)$	$6.00^b$	5.73 (5)	5.74 (5)	5.72 (5)	5.73 (4)	5.73 (9) <sup>c</sup>
$\kappa'(S)$	$1.00^b$	0.98 (1)	0.98 (1)	0.98(1)	0.98 (1)	0.98 (1)
$\kappa''(S)$	$1.00^b$	$1.00^b$	$1.00^b$	1.25 (4)	1.23 (4)	1.46 (4)
$P_v(N)$	$5.00^b$	5.27 (5)	5.26 (5)	5.28 (5)	5.27 (7) <sup>c</sup>	5.27 (4)
$\kappa'(N)$	$1.00^b$	0.98 (1)	0.98 (1)	0.98 (1)	0.98 (1)	0.98 (1)
$\kappa''(N)$	$1.00^b$	$1.00^b$	$1.00^b$	1.45 (14)	1.22 (9)	1.69 (19)

<sup>a</sup> Für die Reflexe gilt: ( $F_o > 3\sigma(F_o)$ ); <sup>b</sup> Die Parameter wurden in diesen Modellen nicht frei verfeinert;

<sup>c</sup> Die Besetzung wurde durch Mittelung der individuellen Populationen erhalten.

## 6.2 [1,2-Bis(dimethylphosphino)ethan] [ethyltitantrichlorid]: EtTiCl<sub>3</sub>(dmpe)

Um die Qualität und Vollständigkeit der Meßdaten vor allem bei niedrigen Beugungswinkeln zu verbessern, wurden Beugungsdaten von zwei Kristallen bestimmt und gemeinsam für die Verfeinerung verwendet. Die Ergebnisse des zweiten Kristalls sind im Text mit eckigen Klammern [zweiter Kristall] gekennzeichnet.

### Datensammlung:

Durch langsames Eindampfen einer Lösung von EtTiCl<sub>3</sub>(dmpe) in Toluol wurden röntgentaugliche EtTiCl<sub>3</sub>(dmpe)-Kristalle in Form rubinroter Klinopinakoide erhalten. Ein Kristall mit 0.50 · 0.25 · 0.10 mm [0.20 · 0.10 · 0.05 mm] wurde unter Stickstoff in einer Handschuhbox (Braun) unter einem Stereomikroskop mit Polarisationsfilter (Wild) selektiert und mit wenig perfluoriertem Polyäther (RS3000; Hoechst AG) in der Spitze einer 1 mm Glaskapillare (Lindemann; Wandstärke: 0.01 mm) fixiert. Die Kapillare wurde mit einem Goniometerkopf (Huber) auf einem Vierkreisgoniometer (MACH3; Nonius), ausgerüstet mit einem Kappa-CCD-Detektorsystem (Nonius), montiert. [Der zweite Kristall wurde auf einem IPDS (STOE) vermessen.] Beide Proben wurden mit einer Flüssigstickstoff-Kühlung (Oxford Cryostreams) innerhalb von 2.5 h mit einem mittleren Temperaturgradienten von -2 K/min auf 105 K gekühlt. Die einleitenden Untersuchungen und endgültige Datensammlung wurde mit MoK<sub>α</sub>-Strahlung ( $\lambda=0.71073 \text{ \AA}$ ), monochromatisiert durch einen Graphit-Preßkristall, eines Drehanodengenerators FR591 (Nonius) bei einer Leistung von 4 kW (50 kV/80 mA) durchgeführt. Die Daten wurden mit  $\omega$ -Scans ( $\Delta\omega=1^\circ$ ) bei einem Abstand von 40 mm [75 mm] zwischen Detektor und Probe gesammelt. Für die Daten des ersten Kristalls wurde bei niedrigen Beugungswinkeln ein Scanset mit insgesamt 360 Bildern mit einer Scanzeit von 70 s pro Bild gemessen. Der Detektor wurde dazu bei einem Scanwinkel  $\Theta$  von  $17.662^\circ$  positioniert. Für die Daten bei hohen Beugungswinkeln wurden zwei Scansets (213 Bilder) bei einer Detektorposition  $\Theta$  von  $30.928^\circ$  und  $31.480^\circ$  bei einer Scanzeit von 200 s pro Bild aufgenommen.<sup>[190]</sup>

[Die Daten des zweiten Kristalls wurden in einem Scanset (360 Bilder) mit einer Detektorposition  $\Theta=0^\circ$  gesammelt. Die Scanzeit wurde auf 300 s pro Bild eingestellt.]

**Tabelle 28.** Kristall- und Meßparameter des EtTiCl<sub>3</sub>(dmpe).

EtTiCl <sub>3</sub> (dmpe)	
<i>Kristallparameter</i>	
Empirische Formel	C <sub>8</sub> H <sub>21</sub> Cl <sub>3</sub> P <sub>2</sub> Ti
Formelgewicht [a.m.u.]	333.43
Kristallform und -farbe	klinopinakoid; rubinrot
Kristalldimensionen [mm]	0.50 · 0.25 · 0.10 mm [0.20 · 0.10 · 0.05 mm]
Kristallsystem;	monoklin;
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /n (Int. Tab. Nr.: 14)
a [Å]	7.8295 (2)
b [Å]	16.1104 (2)
c [Å]	11.8216 (3)
β [°]	91.6130 (13)
V [Å <sup>3</sup> ]	1490.54 (6)
ρ <sub>ber.</sub> [g cm <sup>-3</sup> ]	1.486
F(000)	688
μ [mm <sup>-1</sup> ]	1.30
<i>Meßparameter</i>	
Gerät	MACH3; Kappa-CCD-Detektor (Nonius) [IPDS; STOE]
λ [Å]	0.71073
Temperatur [K]	105 (1)
Scanzeit [s]	70, 200 [300]
Scanbreite [°]; Scanmodus	1° [1°]; ω-Scans
gemessene Reflexe	35928 [16334]
unabhängige Reflexe	16368

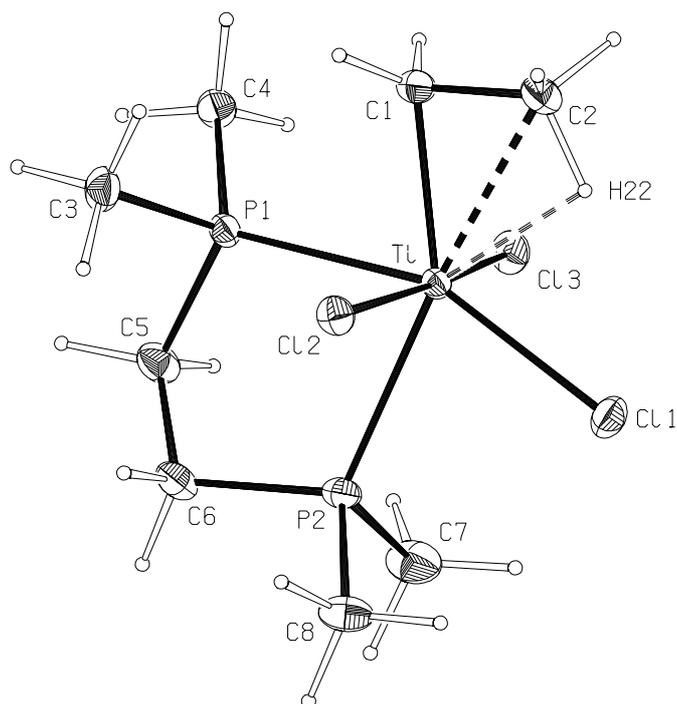
**Datenreduktion und Zellverfeinerung:**

Die kristallographischen Parameter befinden sich in Tabelle 28. Eine anfängliche Orientierungsmatrix wurde aus zehn Bildern des ersten Scansets bestimmt und während der Integration der individuellen Scansets verfeinert.<sup>[192]</sup> Die Parameter der Einheitszelle wurde durch Verfeinerung von 87498 Reflexpositionen des ersten

Kristalls bestimmt. An den integrierten Intensitäten wurden zunächst im Programm SCALEPACK<sup>[192]</sup> [DECAY]<sup>[197]</sup> mit einem starken Skalierungsrestrain (0.0001) Strahlinhomogenität und Kristallzersetzung korrigiert. Im Anschluß daran wurde in einer lokal modifizierten Version des Programms SORTAV<sup>[193]</sup> eine Absorptionskorrektur ( $A_{\min}=0.61$ ;  $A_{\max}=0.65$ ) [ $A_{\min}=0.81$ ;  $A_{\max}=0.85$ ] durchgeführt und die symmetrieäquivalenten und mehrfach gemessenen Reflexe gemittelt. Beim Mitteln wurden 4957 Reflexe aus dem Datensatz entfernt. Für die verbleibenden 22866 Reflexe wurde ein Mittelungs-R-Wert  $R_{\text{int}}(F) = 2.59\%$  erzielt. Es ergaben sich 16368 symmetrieunabhängige Reflexe und eine Vollständigkeit von 99.8% bei einer Auflösung von  $2\Theta < 102.5^\circ$  ( $\sin\Theta/\lambda < 1.097 \text{ \AA}^{-1}$ ). Für 13 242 der 16 368 Reflexe gilt  $F_o > 3\sigma(F_o)$ .

### **Promolekül und Multipolverfeinerung:**

Mit dem gemittelten Datensatz aus beiden Kristallen wurde zunächst die Verfeinerung eines Promolekülmodells (IAM-Modell) in dem Programm SHELXL-97<sup>[194]</sup> vorgenommen. Zur Beschreibung der thermischen Bewegung der Schweratome wurden anisotrope Auslenkungsparameter verwendet. Die Verfeinerung konvergierte mit  $R_1 = 0.044$ ,  $wR_2 = 0.092$  und  $\text{GoF} = 1.156$  für 13161 Reflexe und 211 Parameter.



**Abbildung 83.** An die lokale pseudo- $C_S$ -Symmetrie angepaßte Koordinatensysteme des  $\text{EtTiCl}_3(\text{dmpe})$ .<sup>[200]</sup> Ti [z-Achse  $\text{Ti} \rightarrow \text{Cl1}$ ; y-Achse  $\text{Ti} \rightarrow \text{Cl1}$ ]; Cl1 [z-Achse  $\text{Cl1} \rightarrow \text{Ti}$ ; y-Achse  $\text{Cl1} \rightarrow \text{Cl1}$ ]; Cl2 [z-Achse  $\text{Cl2} \rightarrow \text{Ti}$ ; y-Achse  $\text{Cl2} \rightarrow \text{Cl1}$ ]; Cl3 [z-Achse  $\text{Cl3} \rightarrow \text{Ti}$ ; y-Achse  $\text{Cl3} \rightarrow \text{Cl1}$ ]; P1 [z-Achse  $\text{P1} \rightarrow \text{Ti}$ ; y-Achse  $\text{P1} \rightarrow \text{P2}$ ]; P2 [z-Achse  $\text{P2} \rightarrow \text{Ti}$ ; y-Achse  $\text{P2} \rightarrow \text{P1}$ ]; C1 [z-Achse  $\text{C1} \rightarrow \text{Ti}$ ; y-Achse  $\text{C1} \rightarrow \text{C2}$ ]; C2 [z-Achse  $\text{C2} \rightarrow \text{Ti}$ ; y-Achse  $\text{C2} \rightarrow \text{C1}$ ]; C3 [z-Achse  $\text{C3} \rightarrow \text{P1}$ ; y-Achse  $\text{C3} \rightarrow \text{C4}$ ]; C4 [z-Achse  $\text{C4} \rightarrow \text{P1}$ ; y-Achse  $\text{C4} \rightarrow \text{C3}$ ]; C5 [z-Achse  $\text{C5} \rightarrow \text{Ti}$ ; y-Achse  $\text{C5} \rightarrow \text{C6}$ ]; C6 [z-Achse  $\text{C6} \rightarrow \text{Ti}$ ; y-Achse  $\text{C6} \rightarrow \text{C5}$ ]; C7 [z-Achse  $\text{C7} \rightarrow \text{P2}$ ; y-Achse  $\text{C7} \rightarrow \text{C8}$ ]; C8 [z-Achse  $\text{C8} \rightarrow \text{P2}$ ; y-Achse  $\text{C8} \rightarrow \text{C7}$ ]; C7 [z-Achse  $\text{C7} \rightarrow \text{P2}$ ; y-Achse  $\text{C7} \rightarrow \text{C8}$ ]; Hx1 [z-Achse  $\text{Hx1} \rightarrow \text{Cx}$ ; y-Achse  $\text{Hx1} \rightarrow \text{Hx2}$ ]; Hx2 [z-Achse  $\text{Hx2} \rightarrow \text{Cx}$ ; y-Achse  $\text{Hx2} \rightarrow \text{Hx1}$ ]; Hy1 [z-Achse  $\text{Hy1} \rightarrow \text{Cy}$ ; y-Achse  $\text{Hy1} \rightarrow \text{Hy3}$ ]; Hy2 [z-Achse  $\text{Hy2} \rightarrow \text{Cy}$ ; y-Achse  $\text{Hy2} \rightarrow \text{Hy3}$ ]; Hy3 [z-Achse  $\text{Hy3} \rightarrow \text{Cy}$ ; y-Achse  $\text{Hy3} \rightarrow \text{Hy1}$ ]; H21 [z-Achse  $\text{H21} \rightarrow \text{C2}$ ; y-Achse  $\text{H21} \rightarrow \text{H23}$ ]; H23 [z-Achse  $\text{H23} \rightarrow \text{C2}$ ; y-Achse  $\text{H23} \rightarrow \text{H21}$ ]; H22 [z-Achse  $\text{H22} \rightarrow \text{C2}$ ; y-Achse  $\text{H22} \rightarrow \text{Ti}$ ]; ( $x=1,5,6$ ;  $y=3,4,7,8$ ) Wegen der pseudo-Spiegelebene des Moleküls wurden die Koordinatensysteme der Atome Cl3, C4 und C8 linkshändig aufgestellt. Alle anderen Koordinatensysteme sind rechtshändig aufgestellt.

Für die Verfeinerung der Multipolmodelle in dem Programmpaket XD<sup>[195]</sup> wurde für die einzelnen Atome ein lokales Koordinatensystem gewählt, welches die pseudo- $C_s$ -Symmetrie des Moleküls berücksichtigt (Abbildung **83**). In allen Modellen wurde die Beugung durch die Kernelektronen mit Hartree-Fock-Funktionen beschrieben.<sup>[196]</sup> Für das Titanatom wurde die 4s- und 3d-Besetzung (Startkonfiguration:  $4s^23d^2$ ) verfeinert. Alternative Konfigurationen ohne Verfeinerung der s-Schale ( $4s^03d^4$ ;  $4s^13d^3$ ) führten zu unsinnigen Multipolparametern und schlechten Gütefaktoren und werden im folgenden nicht weiter berücksichtigt. Da das Molekül eine pseudo  $C_s$ -Symmetrie besitzt, wurden die Atompaaire Cl2/Cl3; C3/C4 und C7/C8 mit jeweils einem Multipolsatz verfeinert. Mit Ausnahme von Modell **MH** wurden in allen Modellen die Positionen und thermischen Auslenkungsparameter der Wasserstoffatome auf einen C-H-Abstand von 1.10 Å (C2-H22:1.13 Å) fixiert. Im einzelnen wurden folgende Modelle getestet:

**Modell M1:** Für die radialen Anteile der Multipolfunktionen wurden einfache Slaterfunktionen verwendet.<sup>[196]</sup> Für alle Nichtwasserstoffatome wurde eine Verfeinerung der Multipole bis zum Hexadecapolniveau ( $l \leq 4$ ) durchgeführt und der radiale Anteil durch einen  $\kappa$ -Parameter skaliert. Im Falle der Wasserstoffatome wurde ein Monopol und ein Dipol in Richtung der z-Achse des lokalen Koordinatensystems (Richtung der C-H-Bindung) verfeinert.

**Modell M2a:** Der radiale Anteil der Multipolfunktionen des Titans wurde für geradzahliges  $l$  durch Hartree-Fock Produktfunktionen der 4s- und 3d-Funktionen, bei ungeradzahligem  $l$  durch Slaterfunktionen beschrieben. P1, P2, C7/C8 und C3/C4 wurden nur auf Oktopolniveau verfeinert, in allen anderen Fällen wurden für die Nichtwasserstoffatome Multipole bis zum Hexadecapolniveau verwendet. Die Multipole der Wasserstoffe und die Verfeinerung der  $\kappa$ -Parameter entsprechen denen des Modells **M1**.

**Modell M2b:** In Erweiterung zu **M2a** wurden für die Slaterfunktionen der Chloratome individuelle  $n_l$  verwendet ( $n_l=4,4,4,6,8$ ;  $\zeta=4.2589$  für  $l=0,1,2,3,4$ ). Für P wurden Multipole bis einschließlich Oktopole, für Ti, Cl und C bis einschließlich Hexadecapole und für H ein Monopol und ein Dipol (in C-H-Bindungsrichtung) verfeinert. Eine Verfeinerung der Phosphoratome auf Hexadecapolniveau wurde getestet, führte jedoch zu unsinnigen topologischen Parametern und wurde daher nicht

weiter verfolgt. Die Chloratome wurden, zur besseren Beschreibung der radialen Ausdehnung der Multipole, mit einem zusätzlichen  $\kappa''$ -Parameter verfeinert.

Modell **MH**: Zusätzlich zu Modell **M2b**, wurden abwechselnd die Lageparameter und thermischen Auslenkungsparameter (bei fixierten Multipolen) oder die Multipole (bei fixierten Lageparametern und thermischen Auslenkungsparametern) verfeinert.

**Tabelle 29.** Gütefaktoren und  $\kappa$ -Parameter der Modelle **M1**, **M2a**, **M2b** und **MH**

	<b>M1</b>	<b>M2a</b>	<b>M2b</b>	<b>MH</b>
Reflexe <sup>a</sup>	13242	13242	13242	13242
Parameter	211	397	439	459/438
$R_1$	0.045	0.027	0.027	0.027
$wR_2$	0.092	0.039	0.038	0.038
GoF	1.155	2.387	2.316	2.294
shift/esd	< 0.001	0.42 $10^{-11}$	0.27 $10^{-1}$	16.9
$P_v(\text{Ti})$	1.013	0.94 (5)	0.86 (8)	0.75 (8)
$\kappa'(\text{Ti})$	1.49	1.58 (4)	1.70 (6)	1.78 (6)
$P_v(\text{Cl1})$	7.62	7.59 (6)	8.18 (8)	8.17 (8)
$\kappa'(\text{Cl1})$	0.98	0.98 (1)	0.96 (1)	0.96 (1)
$\kappa''(\text{Cl1})$	1.00 <sup>b</sup>	1.00 <sup>b</sup>	0.59 (1)	0.60 (1)
$P_v(\text{Cl2/Cl3})$	7.52	7.36 (4)	7.72 (5)	7.72 (4)
$\kappa'(\text{Cl2/Cl3})$	0.98	0.98 (1)	0.96 (1)	0.96 (1)
$\kappa''(\text{Cl2/Cl3})$	1.00 <sup>b</sup>	1.00 <sup>b</sup>	0.55 (1)	0.53 (1)
$P_v(\text{P1})$	4.56	4.15 (11)	5.27 (13)	5.27 (13)
$\kappa'(\text{P1})$	0.97	0.99 (1)	0.95 (1)	0.95 (1)
$P_v(\text{P2})$	5.02	4.43 (11)	5.48 (13)	5.60 (13)
$\kappa'(\text{P2})$	0.97	0.98 (1)	0.95 (1)	0.94 (1)
$P_v(\text{C1})$	4.43	4.77 (10)	4.30 (14)	4.31 (14)
$\kappa'(\text{C1})$	0.97	0.96 (1)	0.98 (1)	0.99 (1)
$P_v(\text{C2})$	3.99	4.96 (10)	3.90 (16)	3.83 (15)
$\kappa'(\text{C2})$	1.00	0.94 (1)	0.99 (1)	1.00 (1)
$P_v(\text{C3/C4/C7C8})$	4.53 <sup>c</sup>	5.19 (5) <sup>c</sup>	4.54 (11) <sup>c</sup>	4.53 (8) <sup>c</sup>
$\kappa'(\text{C3/C4/C7C8})$	0.95	0.92 (1)	0.95 (1)	0.96 (1)
$P_v(\text{C5/C6})$	4.44 <sup>c</sup>	4.72 (7) <sup>c</sup>	4.25 (10) <sup>c</sup>	4.24 (9) <sup>c</sup>
$\kappa'(\text{C5/C6})$	0.95	0.94 (1)	0.95 (1)	0.96 (1)
$P_v(\text{H})$	0.79 <sup>c</sup>	0.64 (3) <sup>c</sup>	0.85 (5) <sup>c</sup>	0.85 (4) <sup>c</sup>
$P_v(\text{H22})$	0.82	0.79 (3)	0.98 (5)	1.00 (4)
$\kappa'(\text{H})$	1.12 <sup>b</sup>	1.20 <sup>b</sup>	1.18 (1)	1.18 <sup>b</sup>

<sup>a</sup> Für die Reflexe gilt: ( $F_o > 3\sigma(F_o)$ ); <sup>b</sup> Die Parameter wurden in diesen Modellen nicht frei verfeinert;

<sup>c</sup> Die Besetzung wurde durch Mittelung der individuellen Populationen erhalten.

## 6.3 Röntgenstrukturbestimmung der Lanthanoidkomplexe

### Kristallpräparation:

Die luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Kristalle wurden unter Stickstoff in einer Handschuhbox (Braun) unter einem Stereomikroskop mit Polarisationsfilter (Wild) selektiert und mit wenig perfluoriertem Polyäther (RS3000; Hoechst AG) in der Spitze einer 1 mm Glaskapillare (Lindemann; Wandstärke: 0.01 mm) fixiert. Die Glaskapillaren wurden noch in der Box unter Stickstoff mit Zweikomponentenkleber auf Epoxidbasis luftdicht verschlossen.

### Datensammlung:

Die Bestimmung der Gitterkonstanten, sowie die Messung der Reflexintensitäten erfolgte auf einem Vierkreis-Diffraktometer CAD4 (Nonius) oder auf einem Flächenzählersystem IPDS (STOE) bzw.  $\kappa$ -CCD (Nonius). Zur Steuerung wurde die jeweils aktuelle Systemsoftware verwendet.<sup>[190,197,198]</sup> Alle Diffraktometer sind mit einer Flüssig-Stickstoffkühlung (Nonius (CAD 4)/Oxford Cryostreams (IPDS/  $\kappa$ -CCD)) ausgestattet. Für alle Messungen wurde durch Graphit-Preßkristalle monochromatisierte Mo-K $_{\alpha}$  Strahlung mit einer mittleren Wellenlänge von  $\lambda=0.71073$  Å verwendet. Als Röntgenquelle dienten mit dem Generator FR590 betriebene Röntgenröhren oder eine Drehanode FR591 (Nonius).

Bei Messungen mit dem CAD4 wurde ausschließlich der  $\omega$ -Meßmodus verwendet. Kollimatorgröße, Generatorleistung, Scanbreite, maximale Scanzeit und Blendenöffnung wurden an Kristallgröße bzw. Reflexprofil und -intensität angepaßt. Zur Orientierungs- und Intensitätskontrolle wurden alle 100 Reflexe drei Kontrollreflexe auf ihre Lage im reziproken Raum und bezüglich ihrer Intensität überprüft. Bei zu großen Winkelabweichungen wurde eine neue Orientierungsmatrix an Hand von 25 Orientierungsreflexen bestimmt. Bei sehr anisotroper Kristallform oder großen Absorptionskoeffizienten wurde eine numerische oder eine empirische ( $\Psi$ -Scantechnik) Absorptionskorrektur durchgeführt.

Die Messungen am IPDS begannen mit vier Orientierungsaufnahmen pro Kristall, um Streukraft, Kristallqualität, Orientierung und Zellkonstanten festzustellen. Der im reziproken Raum zu erfassende Winkelbereich, der Drehwinkel pro Bild, der Abstand

zwischen Detektor und Kristall, Belichtungszeit, Kollimatorgröße und Generatorleistung wurden der jeweiligen Probe angepaßt.

Für die Messungen am  $\kappa$ -CCD wurden zunächst zehn Orientierungsaufnahmen pro Kristall vermessen, um Streukraft, Kristallqualität, Orientierung und Zellkonstanten festzustellen. Der im reziproken Raum zu erfassende Winkelbereich, der Drehwinkel pro Bild, Belichtungszeit, Kollimatorgröße und Generatorleistung wurden der jeweiligen Probe angepaßt.

### **Datenreduktion:**

Die Datenreduktion erfolgte im Falle des CAD4 mit dem Programmsystem MOLEN.<sup>[198b]</sup>

Bei den Datensätzen, die mit dem IPDS bzw. dem  $\kappa$ -CCD-Flächendetektor gemessen wurden, kam die jeweilige Systemsoftware<sup>[192,197]</sup> zum Einsatz, wobei eine Mittelung der Reflexe mit SHELX-97<sup>[194]</sup> vorgenommen wurde. Intensitäts- und Absorptionskorrekturen wurden für die Flächenzähler an Hand von systematischen Veränderungen der jeweiligen mittleren Intensität pro Bild erkannt und korrigiert. Die jeweiligen Korrekturfaktoren beziehen sich daher nicht auf einzelne Reflexe, sondern auf alle Intensitäten des jeweiligen Bildes. Veränderungen der Orientierung des Kristalls wurde beim Integrieren der Bilder durch ständiges Nachverfeinern der Orientierungsmatrix berücksichtigt. Die oft sehr kleinen Standardabweichungen bei der Bestimmung der Zellkonstanten, spiegeln lediglich die niedrige statistische Abweichung auf Grund der hohen Reflexzahlen wieder, der systematische Fehler muß als deutlich größer angenommen werden.

### **Strukturlösung, Verfeinerung und Auswertung:**

Zur Strukturlösung dienten Direkte Methoden, die Patterson-Methode, sowie isomorpher Ersatz. Die nötigen Rechnungen wurden mit dem Programmen SHELXS-97<sup>[194]</sup> oder SIR-92<sup>[199]</sup> durchgeführt. Gefundene Atomlagen wurden mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert und fehlende Atomlagen mit Hilfe der Differenz-Fourier-Technik bestimmt. Konnten auf diese Weise keine Wasserstofflagen bestimmt werden, wurden diese in optimaler Position berechnet und den Möglichkeiten entsprechend verfeinert.

Zur Auswertung und Darstellung der Daten diente das Programm PLATON.<sup>[200]</sup>

Details der Röntgenstrukturbestimmungen der einzelnen Verbindungen befinden sich im Tabellenanhang.

## 6.4 Quantenchemische Berechnungen

Alle Rechnungen wurden unter Verwendung des Programmsystems Gaussian 98<sup>[201]</sup> auf Grundlage eines Hartree-Fock-Ansatzes, der Dichtefunktionaltheorie (DFT) oder der Møller-Plesset-Störungstheorie durchgeführt. Für die DFT-Rechnungen wurde Beckes Drei-Parameter-Hybrid-Methode<sup>[202a]</sup>, in Verbindung mit dem Korrelationsfunktional von Lee, Yang und Parr<sup>[202b]</sup> (B3LYP), oder dem BPW91-Funktional mit der Gradientenkorrektur von Becke<sup>[203]</sup> für den Austausch und von Perdew-Wang<sup>[204]</sup> für die Korrelation verwendet. Die für die Rechnungen benutzten Basissätze sind in Tabelle 30 aufgeführt.

Die Analyse der Wellenfunktion bzw. die topologische Analysen der Ladungsdichte erfolgte mit den Programmsystemen Molden<sup>[205]</sup> und AIMPAC<sup>[206]</sup>

**Tabelle 30.** Verwendete Basissätze

Atom	Basissatz	Kontraktionsschema	Basisorbitale	
<i>S<sub>4</sub>N<sub>4</sub></i>				
S	6-31G	631/631	(10s10p)/(3s3p)	[207b]
	6-31G*	631/631/1	(10s10p1d)/(3s3p1d)	[208b]
	6-311G(3df)	631111/42111/111/1	(13s9p3d1f)/(6s5p3d1f)	[209b]
N	6-31G	631/31	(10s4p)/(3s2p)	[207a]
	6-31G*	631/31/1	(10s4p1d)/(3s2p1d)	[208a]
	6-311G(3df)	6311/311/111/1	(11s5p3d1f)/(4s3p3d1f)	[209a]
<i>EtTiCl<sub>3</sub>(dmpe)</i>				
Ti	Wachters+f	62111111/3312111/3111/3	(14s12p6d3f)/(8s7p4d1f)	[210]
Cl	6-311G(3df)	631111/52111/111/1	(13s10p3d1f)/(6s5p3d1f)	[209b]
P	6-311G(3df)	631111/42111/111/1	(13s9p3d1f)/(6s5p3d1f)	[209b]
C	6-311G(3df)	6311/311/111/1	(11s5p3d1f)/(4s3p3d1f)	[209a]
H	6-311G(3pd)	311/111/1	(5s3p1d)/(3s3p1d)	[209a]

## 7 Tabellenanhang

**Tabelle 31.** Multipol-Besetzungskoeffizienten P der Atome des S<sub>4</sub>N<sub>4</sub>

Atom	P <sub>v</sub>	P <sub>00</sub>	P <sub>11</sub>	P <sub>1-1</sub>	P <sub>10</sub>		
S(1)	5.72(4)	0.00	-0.07(1)	0.01(1)	0.00		
S(2)	5.72	0.00	-0.07	0.01	0.00		
S(3)	5.72	0.00	-0.07	0.01	0.00		
S(4)	5.72	0.00	-0.07	0.01	0.00		
N(1)	5.28(4)	0.00	0.00	0.00	-0.06(1)		
N(2)	5.28	0.00	0.00	0.00	-0.06		
N(3)	5.28	0.00	0.00	0.00	-0.06		
N(4)	5.28	0.00	0.00	0.00	-0.06		
Atom	P <sub>20</sub>	P <sub>21</sub>	P <sub>2-1</sub>	P <sub>22</sub>	P <sub>2-2</sub>		
S(1)	-0.04(1)	0.00	0.00	0.03(1)	-0.04(1)		
S(2)	-0.04	0.00	0.00	0.03	-0.04		
S(3)	-0.04	0.00	0.00	0.03	-0.04		
S(4)	-0.04	0.00	0.00	0.03	-0.04		
N(1)	-0.01(1)	0.00	0.00	-0.03(1)	0.01(1)		
N(2)	-0.01	0.00	0.00	-0.03	0.01		
N(3)	-0.01	0.00	0.00	-0.03	0.01		
N(4)	-0.01	0.00	0.00	-0.03	0.01		
Atom	P <sub>30</sub>	P <sub>31</sub>	P <sub>3-1</sub>	P <sub>32</sub>	P <sub>3-2</sub>	P <sub>33</sub>	P <sub>3-3</sub>
S(1)	0.00	0.17(1)	-0.15(1)	0.00	0.00	-0.05(1)	0.01(1)
S(2)	0.00	0.17	-0.15	0.00	0.00	-0.05	0.01
S(3)	0.00	0.17	-0.15	0.00	0.00	-0.05	0.01
S(4)	0.00	0.17	-0.15	0.00	0.00	-0.05	0.01
N(1)	-0.02(1)	0.00	0.00	0.00(1)	0.04	0.00	0.00
N(2)	-0.02	0.00	0.00	0.00	0.04	0.00	0.00
N(3)	-0.02	0.00	0.00	0.00	0.04	0.00	0.00
N(4)	-0.02	0.00	0.00	0.00	0.04	0.00	0.00

---

Atom	P <sub>40</sub>	P <sub>41</sub>	P <sub>4-1</sub>	P <sub>42</sub>	P <sub>4-2</sub>	P <sub>43</sub>	P <sub>4-3</sub>	P <sub>44</sub>	P <sub>4-4</sub>
S(1)	0.00(2)	0.00	0.00	0.02(2)	-0.06(2)	0.00	0.00	-0.05(2)	0.00(1)
S(2)	0.00	0.00	0.00	0.02	-0.06	0.00	0.00	-0.05	0.00
S(3)	0.00	0.00	0.00	0.02	-0.06	0.00	0.00	-0.05	0.00
S(4)	0.00	0.00	0.00	0.02	-0.06	0.00	0.00	-0.05	0.00
N(1)	-0.01(1)	0.00	0.00	0.01(1)	0.01(1)	0.00	0.00	0.00(1)	0.00(1)
N(2)	-0.01	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00
N(3)	-0.01	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00
N(4)	-0.01	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00

---

**Tabelle 32.** Multipol-Besetzungskoeffizienten P der Atome des EtTiCl<sub>3</sub>(dmpe)

Atom	P <sub>v</sub>	P <sub>00</sub>	P <sub>11</sub>	P <sub>1-1</sub>	P <sub>10</sub>
Ti	0.86(8)	0.00	0.00(1)	-0.04(1)	0.08(1)
CL(1)	8.18(8)	0.00	-0.20(4)	-0.10(4)	0.02(4)
CL(2)	7.72(5)	0.00	-0.05(3)	-0.17(3)	0.26(4)
CL(3)	7.72	0.00	-0.05	-0.17	0.26
P(1)	5.27(13)	0.00	0.20(2)	-0.08(2)	0.08(2)
P(2)	5.48(13)	0.00	0.09(2)	0.14(2)	0.17(2)
C(1)	4.30(14)	0.00	-0.01(3)	0.00(2)	0.03(2)
C(2)	3.90(16)	0.00	0.12(3)	-0.02(3)	0.03(2)
C(3)	4.48(11)	0.00	-0.04(2)	0.00(2)	0.00(1)
C(4)	4.48	0.00	-0.04	0.00	0.00
C(5)	4.36(10)	0.00	-0.03(3)	-0.09(2)	0.02(2)
C(6)	4.14(10)	0.00	0.00(3)	0.03(2)	0.03(2)
C(7)	4.61(11)	0.00	0.00(2)	0.04(2)	-0.02(2)
C(8)	4.61	0.00	0.00	0.04	-0.02
H(11)	0.86(5)	0.00	0.00	0.00	0.21(3)
H(12)	0.80(4)	0.00	0.00	0.00	0.15(3)
H(21)	0.79(5)	0.00	0.00	0.00	0.25(3)
H(22)	0.98(5)	0.00	0.00	0.00	0.12(3)
H(23)	0.84(5)	0.00	0.00	0.00	0.11(3)
H(31)	0.80(4)	0.00	0.00	0.00	0.13(2)
H(32)	0.79(4)	0.00	0.00	0.00	0.15(2)
H(33)	0.85(4)	0.00	0.00	0.00	0.11(2)
H(41)	1.00(4)	0.00	0.00	0.00	0.18(2)
H(42)	0.80(4)	0.00	0.00	0.00	0.17(3)
H(43)	0.79(4)	0.00	0.00	0.00	0.17(2)
H(51)	0.76(4)	0.00	0.00	0.00	0.06(3)
H(52)	0.95(4)	0.00	0.00	0.00	0.17(3)
H(61)	0.80(4)	0.00	0.00	0.00	0.14(3)
H(62)	0.84(4)	0.00	0.00	0.00	0.24(3)
H(71)	0.90(4)	0.00	0.00	0.00	0.17(3)
H(72)	0.78(4)	0.00	0.00	0.00	0.14(2)
H(73)	0.98(4)	0.00	0.00	0.00	0.11(3)

H(81)	0.91(4)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.12(3)	
H(82)	0.86(4)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.14(2)	
H(83)	0.82(5)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.12(3)	
Atom	P <sub>20</sub>	P <sub>21</sub>	P <sub>2-1</sub>	P <sub>22</sub>	P <sub>2-2</sub>		
TI	0.18(3)	-0.11(3)	0.14(3)	-0.05(3)	-0.52(3)		
CL(1)	-0.04(4)	-0.17(3)	-0.08(3)	-0.02(3)	0.32(3)		
CL(2)	0.27(4)	0.00(2)	-0.16(3)	0.25(3)	0.23(3)		
CL(3)	0.27	0.00	-0.16	0.25	0.23		
P(1)	0.18(2)	0.14(2)	0.00(2)	0.19(2)	-0.18(2)		
P(2)	-0.08(2)	-0.15(2)	0.01(2)	-0.03(2)	0.08(2)		
C(1)	0.00(2)	0.03(2)	0.11(2)	-0.02(2)	-0.06(2)		
C(2)	-0.02(2)	-0.11(2)	0.00(2)	-0.01(2)	0.03(2)		
C(3)	0.01(2)	0.02(1)	0.00(1)	-0.02(2)	0.00(2)		
C(4)	0.01	0.02	0.00	-0.02	0.00		
C(5)	-0.10(2)	0.07(2)	0.04(2)	0.12(3)	0.00(2)		
C(6)	-0.05(2)	0.06(2)	-0.04(2)	0.01(3)	0.01(2)		
C(7)	0.04(2)	0.08(2)	0.09(1)	0.01(2)	-0.01(2)		
C(8)	0.04	0.08	0.09	0.01	-0.01		
Atom	P <sub>30</sub>	P <sub>31</sub>	P <sub>3-1</sub>	P <sub>32</sub>	P <sub>3-2</sub>	P <sub>33</sub>	P <sub>3-3</sub>
TI	-0.03(1)	0.01(1)	-0.03(1)	0.00(1)	0.02(1)	0.01(1)	0.01(1)
CL(1)	0.44(5)	0.48(5)	0.04(4)	-0.07(5)	-0.10(5)	-0.16(4)	0.00(5)
CL(2)	0.25(5)	0.03(4)	0.32(4)	0.00(4)	0.03(4)	0.07(3)	-0.09(3)
CL(3)	0.25	0.03	0.32	0.00	0.03	0.07	-0.09
P(1)	0.19(2)	-0.06(2)	0.07(2)	0.00(2)	-0.08(2)	0.12(2)	-0.17(2)
P(2)	0.23(2)	-0.11(2)	-0.01(2)	0.03(2)	-0.02(2)	0.10(2)	-0.14(2)
C(1)	0.19(2)	0.05(2)	-0.09(2)	-0.10(2)	0.04(2)	0.03(2)	-0.18(2)
C(2)	-0.02(2)	-0.02(2)	0.03(2)	-0.26(3)	-0.03(2)	0.06(2)	-0.13(2)
C(3)	0.25(2)	0.03(1)	0.03(1)	0.01(1)	-0.01(1)	-0.05(1)	0.14(2)
C(4)	0.25	0.03	0.03	0.01	-0.01	-0.05	0.14
C(5)	-0.07(2)	0.21(2)	-0.16(2)	-0.11(2)	-0.04(2)	0.01(2)	-0.17(2)
C(6)	-0.02(2)	0.14(2)	-0.14(2)	-0.14(2)	-0.01(2)	-0.01(2)	-0.15(2)
C(7)	0.26(2)	0.07(1)	-0.02(1)	0.04(1)	-0.04(1)	-0.11(2)	0.06(2)
C(8)	0.26	0.07	-0.02	0.04	-0.04	-0.11	0.06

Atom	P <sub>40</sub>	P <sub>41</sub>	P <sub>4-1</sub>	P <sub>42</sub>	P <sub>4-2</sub>	P <sub>43</sub>	P <sub>4-3</sub>	P <sub>44</sub>	P <sub>4-4</sub>
TI	-0.04(2)	0.11(2)	0.00(2)	-0.20(2)	-0.07(2)	0.00(2)	0.23(2)	0.01(2)	0.01(2)
CL(1)	-0.19(8)	0.26(6)	0.10(7)	0.34(7)	-0.48(6)	0.13(6)	0.00(7)	0.28(7)	0.05(6)
CL(2)	0.10(7)	0.03(5)	-0.22(5)	-0.02(6)	-0.06(6)	-0.19(5)	-0.22(5)	0.01(5)	-0.25(6)
CL(3)	0.10	0.03	-0.22	-0.02	-0.06	-0.19	-0.22	0.01	-0.25
P(1)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
P(2)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
C(1)	0.02(2)	0.01(2)	-0.06(2)	0.05(2)	-0.08(2)	0.03(2)	0.05(3)	0.03(2)	-0.04(2)
C(2)	-0.06(3)	-0.03(2)	-0.06(2)	-0.01(2)	-0.04(2)	0.04(3)	-0.01(3)	0.03(2)	0.07(2)
C(3)	0.03(2)	-0.06(2)	0.01(2)	0.04(2)	0.00(2)	0.07(2)	-0.05(2)	-0.01(2)	-0.07(2)
C(4)	0.03	-0.06	0.01	0.04	0.00	0.07	-0.05	-0.01	-0.07
C(5)	0.07(3)	-0.04(2)	-0.06(2)	-0.06(3)	-0.08(3)	-0.02(3)	0.05(3)	0.07(3)	0.12(3)
C(6)	0.00(3)	0.01(2)	-0.07(2)	0.00(3)	-0.05(3)	-0.05(3)	0.04(2)	0.00(3)	0.13(3)
C(7)	0.03(2)	0.03(2)	-0.03(2)	-0.03(2)	0.05(2)	0.08(2)	0.00(2)	0.06(2)	0.00(2)
C(8)	0.03	0.03	-0.03	-0.03	0.05	0.08	0.00	0.06	0.00

**Tabelle 33.** Kristallographische Daten, Meß- und Verfeinerungsparameter der Verbindung Bis(tetrahydrofuran)tris[(dimethylsilyl)amido]lanthan(III);  $\text{La}[\text{N}(\text{SiHMe}_2)_3](\text{thf})_2$

<i>Kristallparameter</i>	
Summenformel	$\text{C}_{20} \text{H}_{58} \text{La} \text{N}_3 \text{O}_2 \text{Si}_6$
Molekulargewicht [a.m.u.]	680.12
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P21/c (Int. Tab. Nr. 14)
a, b, c [Å]	13.201(1), 16.455(1), 16.988(2)
$\alpha, \beta, \gamma$ [°]	90, 91.50(1), 90
V [Å <sup>3</sup> ]	3688.9(6)
Z	4
$\rho_{\text{ber}}$ [gcm <sup>-3</sup> ]	1.225
F(000)	1424
$\mu$ [cm <sup>-1</sup> ]	13.7
Kristalldimensionen [mm]	0.38 · 0.36 · 0.24
<i>Datensammlung</i>	
Temperatur (K)	193
Wellenlänge [Å]	0.71073 (MoK $\alpha$ )
$\Theta$ min./max. [°]	2.7, 25.6
Scanmodus	IPDS, Rotation
Meßbereich	-11: 16 ; -17: 19 ; -20: 20
Vollständigkeit	98.2%
gem., unabh. Reflexe	16624, 6595
beob. Reflexe [ $I > 2 \sigma(I)$ ]	4956
<i>Verfeinerung</i>	
Nref, Npar	6595, 323
$R_1$ [ $F_o > 4 \sigma(F_o)$ ]	0.0475
$R_1, wR_2, S$ [alle Reflexe]	0.0741, 0.1193, 1.06
Gewichtungsschema a; b	0.0546; 7.38
max. shift/esd	0.00
min. / max. Restelektronendichte [eÅ <sup>-3</sup> ]	-0.49, 1.43

**Tabelle 34.** Kristallographische Daten, Meß- und Verfeinerungsparameter der Verbindung Tetrahydrofurantris[(dimethylsilyl)amido]scandium(III);  $\text{Sc}[\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2]_3(\text{thf})$

<i>Kristallparameter</i>	
Summenformel	$\text{C}_{16} \text{H}_{50} \text{N}_3 \text{O Si}_6$
Molekulargewicht [a.m.u.]	514.06
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P21/n (Int. Tab. Nr. 14)
a, b, c [Å]	10.0679 (5), 18.4195 (10), 16.9889 (8)
$\alpha, \beta, \gamma$ [°]	90, 92.001 (5), 90
V [Å <sup>3</sup> ]	3148.6 (3)
Z	4
$\rho_{\text{ber}}$ [gcm <sup>-3</sup> ]	1.084
F(000)	1120
$\mu(\text{MoK}\alpha)$ [cm <sup>-1</sup> ]	4.7
<i>Datensammlung</i>	
Temperatur (K)	193
Wellenlänge [Å]	0.71073 (MoK $\alpha$ )
$\Theta$ min./max. [°]	2.2, 24.6
Diffraktometer	IPDS (STOE)
Meßbereich	-11:11; -21:21; -19:19
gem., unabh. Reflexe	18485, 5235
beob. Reflexe [I > 2 $\sigma$ (I)]	3259
<i>Verfeinerung</i>	
Nref, Npar	5235, 283
R <sub>1</sub> , wR <sub>2</sub> , S [alle Reflexe]	0.0358, 0.0788, 0.83
Gewichtungsschema a; b	0.0410, 0.00
max. shift/esd	0.00
min. / max. Restelektronendichte [eÅ <sup>-3</sup> ]	-0.34, 0.55

**Tabelle 35.** Kristallographische Daten, Meß- und Verfeinerungsparameter der Verbindung Nd[N(SiHMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>(carben)<sub>2</sub>

<i>Kristallparameter</i>	
Summenformel	C <sub>24</sub> H <sub>50</sub> N <sub>5</sub> Nd Si <sub>6</sub>
Molekulargewicht [a.m.u.]	721.47
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P-1 (Int. Tab. Nr.: 2)
a, b, c [Å]	11.4487 (3), 12.4737 (3), 13.2083 (3)
α, β, γ [°]	95.4115 (12), 90.5346 (11), 99.6199 (12)
V [Å <sup>3</sup> ]	1850.83 (8)
Z	2
ρ <sub>ber</sub> [gcm <sup>-3</sup> ]	1.295
F(000)	746
μ(MoKα) [mm <sup>-1</sup> ]	1.6
<i>Datensammlung</i>	
Temperatur (K)	193
Wellenlänge [Å]	0.71073 (MoK <sub>α</sub> )
Θ min./max. [°]	2.7, 26.4
Diffraktometer	CAD4 (Nonius)
Meßbereich	0:14; -15:15, -16:16
unabh. Reflexe	7568
beob. Reflexe [I > 2 σ(I)]	7384
<i>Verfeinerung</i>	
N <sub>ref</sub> , N <sub>par</sub>	7568, 525
R <sub>1</sub> , wR <sub>2</sub> , S [alle Reflexe]	0.0194, 0.0504, 1.08
Gewichtungsschema a; b	0.0405, 0.00
max. shift/esd	0.00
min. / max. Restelektronendichte [eÅ <sup>-3</sup> ]	-0.63, 0.94

**Tabelle 36.** Kristallographische Daten, Meß- und Verfeinerungsparameter der Verbindung Nd[N(SiHMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>](phenantrolin)<sub>2</sub>

<i>Kristallparameter</i>	
Summenformel	C <sub>22</sub> H <sub>58</sub> N <sub>7</sub> Nd Si <sub>6</sub>
Molekulargewicht [a.m.u.]	733.50
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P-1 (Int. Tab. Nr.: 2)
a, b, c [Å]	11.1559 (6), 11.6882 (6), 17.1805 (9)
α, β, γ [°]	78.917 (5), 86.304 (6), 62.082 (5)
V [Å <sup>3</sup> ]	1941.7 (2)
Z	2
ρ <sub>ber</sub> [gcm <sup>-3</sup> ]	1.255
F(000)	766
μ(MoKα) [cm <sup>-1</sup> ]	15.4
<i>Datensammlung</i>	
Temperatur (K)	193
Wellenlänge [Å]	0.71073 (MoK <sub>α</sub> )
Θ min./max. [°]	2.0, 25.7
Diffraktometer	IPDS (STOE)
Meßbereich	-13:13; -14:14; -20:20
gem., unabh. Reflexe	22596, 6880
<i>Verfeinerung</i>	
N <sub>ref</sub> , N <sub>par</sub>	6880, 349
max. shift/esd	0.00
min. / max. Restelektronendichte [eÅ <sup>-3</sup> ]	-0.82, 0.59

**Tabelle 37.** Kristallographische Daten, Meß- und Verfeinerungsparameter der Verbindung

*trans*-[Bis(dimethylsilyl)amido][ $\eta^5$ : $\eta^5$ -bis(2,3,4,5-tetramethyl-1-cyclopentadienyl)dimethylsilan]lanthan(III); [Me<sub>2</sub>Si(Cp'')<sub>2</sub>]La(bdsa)

<i>Kristallparameter</i>	
Summenformel	C <sub>24</sub> H <sub>44</sub> La N Si <sub>3</sub>
Molekulargewicht [a.m.u.]	569.78
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P-1 (Int. Tab. Nr. 2)
a, b, c [Å]	9.5290(10) 11.1450(10) 13.5730(10)
$\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ [°]	79.680(10) 83.260(10) 77.610(10)
V [Å <sup>3</sup> ]	1380.4(2)
Z	2
$\rho_{\text{ber}}$ [gcm <sup>-3</sup> ]	1.371
F(000)	588
$\mu$ (MoK $\alpha$ ) [cm <sup>-1</sup> ]	16.9
<i>Datensammlung</i>	
Temperatur (K)	193
Wellenlänge [Å]	0.71073 (MoK $\alpha$ )
$\Theta$ min./max. [°]	1.9, 24.7
Scanmodus	$\phi$ -scan
Diffraktometer	IPDS (STOE)
Meßbereich	-11: 11 ; -13: 13 ; -15: 15
gem., unabh. Reflexe	12166, 4365
beob. Reflexe [ $I > 2 \sigma(I)$ ]	3986
<i>Verfeinerung</i>	
Nref, Npar	4365, 396
R <sub>1</sub> , wR <sub>2</sub> , S [alle Reflexe]	0.0247, 0.0605, 1.04
Gewichtungsschema a; b	0.0441; 0.0000
max. shift/esd	-0.02, 0.00
min. / max. Restelektronendichte [eÅ <sup>-3</sup> ]	-1.01, 0.92

**Tabelle 38.** Kristallographische Daten, Meß- und Verfeinerungsparameter der Verbindung

*rac*-[Bis(dimethylsilyl)amido][ $\eta^5$ : $\eta^5$ -bis(2-methylinden-1-yl)dimethylsilan]yttrium(III); *rac*-[Me<sub>2</sub>Si(2-MeInd<sub>2</sub>)]Y(bdsa)

<i>Kristallparameter</i>	
Summenformel	C <sub>26</sub> H <sub>36</sub> N Si <sub>3</sub> Y
Molekulargewicht [a.m.u.]	535.74
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C2/c (Int. Tab. Nr. 15)
a, b, c [Å]	15.110(4), 11.731(2), 15.699(5)
$\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ [°]	90, 108.550(10), 90
V [Å <sup>3</sup> ]	2638.2(12)
Z	4
$\rho_{\text{ber}}$ [gcm <sup>-3</sup> ]	1.349
F(000)	1120
$\mu(\text{MoK}\alpha)$ [cm <sup>-1</sup> ]	23.6
<i>Datensammlung</i>	
Temperatur (K)	193
Wellenlänge [Å]	0.71073 (MoK $\alpha$ )
$\Theta$ min./max. [°]	2.2, 26.0
Diffraktometer	CAD4 (Nonius)
Meßbereich	-18: 0 ; -14: 11 ; -18: 19
gem., unabh. Reflexe	4534, 2472
beob. Reflexe [I > 2 $\sigma$ (I)]	2147
<i>Verfeinerung</i>	
Nref, Npar	2472, 214
R <sub>1</sub> , wR <sub>2</sub> , S [alle Reflexe]	0.0318, 0.0742, 1.05
Gewichtungsschema a; b	0.0447; 0.8261
max. shift/esd	0.00
min. / max. Restelektronendichte [eÅ <sup>-3</sup> ]	-0.45, 0.52

**Tabelle 39.** Kristallographische Daten, Meß- und Verfeinerungsparameter der Verbindung

*rac*-[Bis(dimethylsilyl)amido][ $\eta^5$ : $\eta^5$ -bis(2-methylinden-1-yl)dimethylsilan]lutetium(III); *rac*-[Me<sub>2</sub>Si(2-MeInd<sub>2</sub>)]Lu(bdsa)

<i>Kristallparameter</i>	
Summenformel	C <sub>26</sub> H <sub>36</sub> Lu N Si <sub>3</sub>
Molekulargewicht [a.m.u.]	621.80
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C2/c (Int. Tab. Nr. 15)
a, b, c [Å]	15.0153(4), 11.8938(5), 15.7695(5)
$\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ [°]	90, 108.145(2), 90
V [Å <sup>3</sup> ]	2676.21(16)
Z	4
$\rho_{\text{ber}}$ [gcm <sup>-3</sup> ]	1.543
F(000)	1248
$\mu(\text{MoK}_\alpha)$ [cm <sup>-1</sup> ]	38.4
<i>Datensammlung</i>	
Temperatur (K)	193
Wellenlänge [Å]	0.71073 (MoK <sub><math>\alpha</math></sub> )
$\Theta$ min./max. [°]	4.9, 25.4
Scanmodus	$\phi$ -scans, $\omega$ -scans
Diffraktometer	Kappa CCD (Nonius)
Meßbereich	-18: 17 ; -14: 14 ; -18: 18
gem., unabh. Reflexe	4071, 2203
beob. Reflexe [I > 2 $\sigma$ (I)]	2085
<i>Verfeinerung</i>	
Nref, Npar	2203, 214
R <sub>1</sub> , wR <sub>2</sub> , S [alle Reflexe]	0.0206, 0.0474, 1.09
Gewichtungsschema a; b	0.0133; 2.8792
max. shift/esd	0.00
min. / max. Restelektronendichte [eÅ <sup>-3</sup> ]	-0.79, 0.27

**Tabelle 40.** Kristallographische Daten, Meß- und Verfeinerungsparameter der Verbindung

*rac*-[Bis(dimethylsilyl)amido][ $\eta^5$ : $\eta^5$ -bis(2-methyl-4,5-benzinden-1-yl)dimethylsilan]yttrium(III); *rac*-[Me<sub>2</sub>Si(2-MeBenzInd<sub>2</sub>)]Y(bdsa)

<i>Kristallparameter</i>	
Summenformel	C <sub>75</sub> H <sub>88</sub> N <sub>2</sub> Si <sub>6</sub> Y <sub>2</sub>
Molekulargewicht [a.m.u.]	1363.86
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P-1 (Int. Tab. Nr. 2)
a, b, c [Å]	11.1193(6), 11.9449(5), 14.8399(8)
$\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ [°]	72.396(5), 75.824(6), 69.896(5)
V [Å <sup>3</sup> ]	1742.2(2)
Z	1
$\rho_{\text{ber}}$ [gcm <sup>-3</sup> ]	1.300
F(000)	714
$\mu(\text{MoK}_\alpha)$ [cm <sup>-1</sup> ]	18.0
<i>Datensammlung</i>	
Temperatur (K)	193
Wellenlänge [Å]	0.71073 (MoK <sub><math>\alpha</math></sub> )
$\Theta$ min./max. [°]	2.0, 24.7
Scanmodus	$\phi$ -scan
Diffraktometer	IPDS (STOE)
Meßbereich	-13: 13 ; -13: 13 ; -17: 17
gem., unabh. Reflexe	21813, 5536
beob. Reflexe [I > 2 $\sigma$ (I)]	4525
<i>Verfeinerung</i>	
Nref, Npar	5393, 373
R <sub>1</sub> , wR <sub>2</sub> , S [alle Reflexe]	0.0358, 0.0944, 0.97
Gewichtungsschema a; b	0.0666; 0.0000
max. shift/esd	0.00
min. / max. Restelektronendichte [eÅ <sup>-3</sup> ]	-0.45, 0.98

**Tabelle 41.** Kristallographische Daten, Meß- und Verfeinerungsparameter der Verbindung

*rac*-[Bis(dimethylsilyl)amido][ $\eta^5$ : $\eta^5$ -bis(2-methyl-4,5-benzinden-1-yl)dimethylsilan]lutetium(III); *rac*-[Me<sub>2</sub>Si(2-MeBenzInd<sub>2</sub>)]Lu(bdsa)

<i>Kristallparameter</i>	
Summenformel	C <sub>34</sub> H <sub>40</sub> Lu N Si <sub>3</sub>
Molekulargewicht [a.m.u.]	721.91
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P-1 (Int. Tab. Nr. 2)
a, b, c [Å]	11.6187(7), 12.1293(8), 13.9320(11)
$\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ [°]	78.198(8), 67.611(8), 63.935(7)
V [Å <sup>3</sup> ]	1629.1(2)
Z	2
$\rho_{\text{ber}}$ [gcm <sup>-3</sup> ]	1.472
F(000)	728
$\mu(\text{MoK}_\alpha)$ [mm <sup>-1</sup> ]	3.2
<i>Datensammlung</i>	
Temperatur (K)	273
Wellenlänge [Å]	0.71073 (MoK <sub><math>\alpha</math></sub> )
$\Theta$ min./max. [°]	3.1, 25.7
Scanmodus	$\phi$ -scans, $\omega$ -scans
Diffraktometer	Kappa CCD (Nonius)
Meßbereich	-14: 14 ; -13: 14 ; -16: 16
gem., unabh. Reflexe, R(int)	9550, 5683, 0.059
beob. Reflexe [I > 2 $\sigma$ (I)]	4486
<i>Verfeinerung</i>	
Nref, Npar	5683, 365
R <sub>1</sub> , $wR_2$ , S [alle Reflexe]	0.0332, 0.0769, 0.92
max. shift/esd	2.23, 0.01
min. / max. Restelektronendichte [eÅ <sup>-3</sup> ]	-0.51, 0.74

**Tabelle 42.** Kristallographische Daten, Meß- und Verfeinerungsparameter der Verbindung *trans*-[Bis(dimethylsilyl)amido][ $\eta^5$ : $\eta^5$ -bis(2,3,4,5-tetramethyl-1-cyclopentadienyl)dimethylsilan]yttrium(III); [Me<sub>2</sub>Si(Cp'')<sub>2</sub>]Y(bdsa)

<i>Kristallparameter</i>	
Summenformel	C <sub>22</sub> H <sub>40</sub> N Si <sub>3</sub> Y
Molekulargewicht [a.m.u.]	491.73
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	Pnma (Int. Tab. Nr. 62)
a, b, c [Å]	11.5310(3), 14.3303(3), 15.8597(4)
$\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ [°]	90, 90, 90
V [Å <sup>3</sup> ]	2620.70(11)
Z	4
$\rho_{\text{ber}}$ [gcm <sup>-3</sup> ]	1.246
F(000)	1040
$\mu(\text{MoK}\alpha)$ [mm <sup>-1</sup> ]	2.4
<i>Datensammlung</i>	
Temperatur (K)	163
Wellenlänge [Å]	0.71073 (MoK <sub><math>\alpha</math></sub> )
$\Theta$ min./max. [°]	4.5, 26.4
Scanmodus	$\phi$ -scans, $\omega$ -scans
Diffraktometer	Kappa CCD (Nonius)
Meßbereich	0: 14 ; 0: 14 ; 0: 19
gem., unabh. Reflexe, R(int)	2614, 2614, 0.000
beob. Reflexe [I > 2 $\sigma$ (I)]	1948
<i>Verfeinerung</i>	
Nref, Npar	2614, 142
R <sub>1</sub> , wR <sub>2</sub> , S [alle Reflexe]	0.0407, 0.1178, 0.98
max. shift/esd	0.00
min. / max. Restelektronendichte [eÅ <sup>-3</sup> ]	-0.56, 1.29

**Tabelle 43.** Kristallographische Daten, Meß- und Verfeinerungsparameter der Verbindung *rac*-[Bis(dimethylsilyl)amido][ $\eta^5$ : $\eta^5$ -bis-2,2-(1-indenyl)propyl]triphenyltetrahydrofuranYttrium(III); *rac*-[Me<sub>2</sub>C(Ind)<sub>2</sub>]YN(SiHMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>}-THF

<i>Kristallparameter</i>	
Summenformel	C <sub>29</sub> H <sub>40</sub> N O Si <sub>2</sub> Y
Molekulargewicht [a.m.u.]	563.72
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	Pbca (Int. Tab. Nr. 61)
a, b, c [Å]	12.4277(4), 16.4401(8), 27.6484(13)
$\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ [°]	90, 90, 90
V [Å <sup>3</sup> ]	5648.9(4)
Z	8
$\rho_{\text{ber}}$ [gcm <sup>-3</sup> ]	1.326
F(000)	2368
$\mu(\text{MoK}_\alpha)$ [cm <sup>-1</sup> ]	21.7
<i>Datensammlung</i>	
Temperatur (K)	163
Wellenlänge [Å]	0.71073 (MoK <sub><math>\alpha</math></sub> )
$\Theta$ min./max. [°]	2.2, 25.7
Scanmodus	$\phi$ -scan
Diffraktometer	IPDS (STOE)
Meßbereich	-13: 13 ; -20: 19 ; -33: 33
gem., unabh. Reflexe	65694, 5053
beob. Reflexe [I > 2 $\sigma$ (I)]	3229
<i>Verfeinerung</i>	
Nref, Npar	5053, 485
R <sub>1</sub> , wR <sub>2</sub> , S [alle Reflexe]	0.0291, 0.0452, 1.04
Gewichtungsschema a; b	0.0100; 0.00
max. shift/esd	0.00
min. / max. Restelektronendichte [eÅ <sup>-3</sup> ]	-0.28, 0.24

**Tabelle 44.** Kristallographische Daten, Meß- und Verfeinerungsparameter der Verbindung *rac*-[Bis(dimethylsilyl)amido][ $\eta^5$ : $\eta^5$ -2,6-bis(inden-1-ylmethyl)pyridin]yttrium(III); [C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>N(CH<sub>2</sub>Ind)<sub>2</sub>]YN(SiHMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>

<i>Kristallparameter</i>	
Summenformel	C <sub>29</sub> H <sub>33</sub> N <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> Y
Molekulargewicht [a.m.u.]	554.67
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P21/c (Int. Tab. Nr. 14)
a, b, c [Å]	10.3443(1), 15.3227(3), 16.8726(4)
$\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ [°]	90, 93.8970(14), 90
V [Å <sup>3</sup> ]	2668.17(9)
Z	4
$\rho_{\text{ber}}$ [gcm <sup>-3</sup> ]	1.381
F(000)	1152
$\mu(\text{MoK}\alpha)$ [cm <sup>-1</sup> ]	23.0
<i>Datensammlung</i>	
Temperatur (K)	163
Wellenlänge [Å]	0.71073 (MoK $\alpha$ )
$\Theta$ min./max. [°]	2.4, 26.4
Scanmodus	$\phi$ -scans, $\omega$ -scans
Diffraktometer	Kappa CCD (Nonius)
Meßbereich	-9: 0 ; -17: 0 ; -19: 19
unabh. Reflexe	4447
beob. Reflexe [I > 2 $\sigma$ (I)]	3973
<i>Verfeinerung</i>	
Nref, Npar	4447, 439
R <sub>1</sub> , wR <sub>2</sub> , S [alle Reflexe]	0.0268, 0.0675, 1.05
Gewichtungsschema a; b	0.0303; 1.4852
max. shift/esd	0.00
min./max. Restelektronendichte [eÅ <sup>-3</sup> ]	-0.40, 0.28

Definition der Gütefaktoren:

$$R_{\text{int}} = \sum \frac{|F_o^2 - \bar{F}_o^2|}{\sum F_o^2} \quad (44)$$

$$R_1 = \sum \frac{||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|} \quad (45)$$

$$wR_2 = \frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]^{1/2}} \quad (46)$$

$$\text{GoF} = S = \frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{(n - p)^{1/2}} \quad (47)$$

Gewichtungsschema a; b:

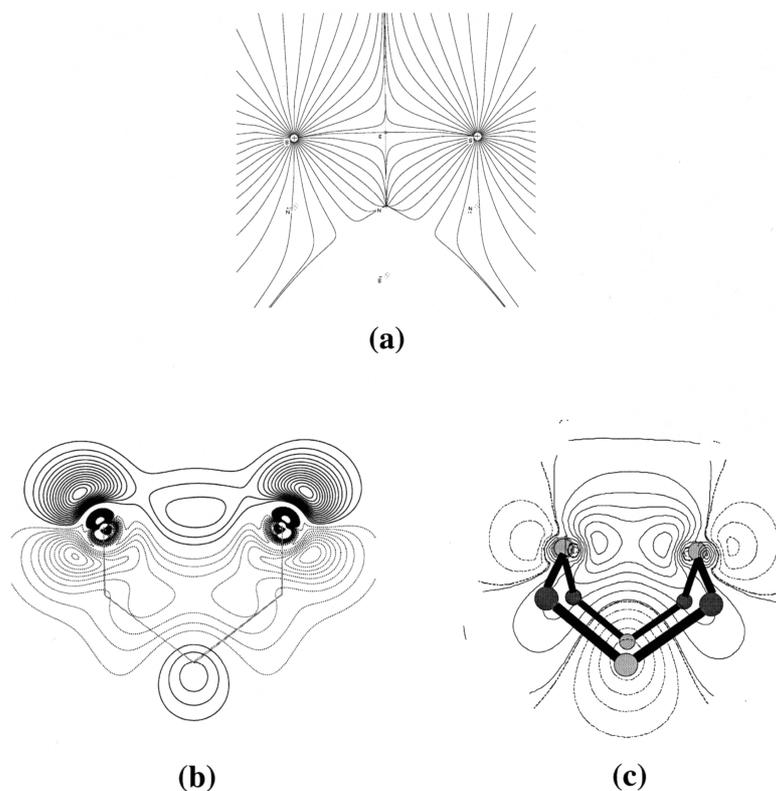
$$w = \frac{1}{\sigma(F_o^2)^2 + (aP)^2 + bP} \quad \text{mit} \quad P = \frac{F_o^2 + 2F_c^2}{3} \quad (48)$$

## 8 Zusammenfassung

In der vorliegenden Dissertation wurden topologische Studien der Ladungsdichten des Tetraschwefeltetranitrids und des dmpe-Adduktes des Ethyltitantrichlorid,  $\text{EtTiCl}_3(\text{dmpe})$ , durchgeführt. Die experimentellen Elektronendichten wurden mit dem von *N. K. Hansen* und *P. Coppens* entwickelten Multipolmodell, zur Beschreibung asphärischer atomarer Ladungsdichten, bestimmt. Die zum Vergleich berechneten theoretischen Ladungsdichten wurden mit DFT-Methoden ermittelt. Die totalen Elektronendichten wurden mit der von *R. W. F. Bader* entwickelten QTAM und durch Bildung von Deformationsdichten analysiert. In allen untersuchten Fällen wurde eine gute Übereinstimmung zwischen den experimentell ermittelten und theoretisch abgeleiteten Ladungsdichten, sowie ihrer topologischen Parameter gefunden.

Im Falle des  $\text{S}_4\text{N}_4$  konnten zehn BCP und vier RCP, die tetraederartig um einen zentralen CCP angeordnet sind, gefunden werden. Die S-N-Bindungen besitzen kovalenten Charakter mit schwachen  $d\pi-p\pi$ -Doppelbindungsanteilen. Die in der Literatur häufig diskutierte S-S-Bindung konnte, mit Hilfe der QTAM, über die Lokalisierung der BCPs, aber auch durch Elektronendichtemaxima in der Deformationsdichte, zweifelsfrei nachgewiesen werden. Die Bildung der beiden S-S-Bindungen läßt sich mit Hilfe der MO-Theorie aus einer symmetrischen und einer antisymmetrischen Kombination von vier an den Schwefelatomen lokalisierten p-Orbitalen beschreiben (Abbildung 84). Im Gegensatz zu Ergebnissen in der Literatur wurde in der Deformationsdichte im Zentrum des Käfigs kein Ladungsdichtemaximum gefunden. Dies wird durch die Existenz eines CCP, der immer ein lokales Minimum der Ladungsdichte entlang der drei Raumrichtungen darstellt, bestätigt.

Durch eine Interpretation der Energiedichteverteilung konnte gezeigt werden, daß die S-S-Bindung überwiegend aus einer „closed-shell“-Wechselwirkung besteht. Die Lage der BCPs und der Deformationsdichtemaxima legen, ebenso wie der Bindungspfad, einen gekrümmten Verlauf der S-S-Bindung nahe.

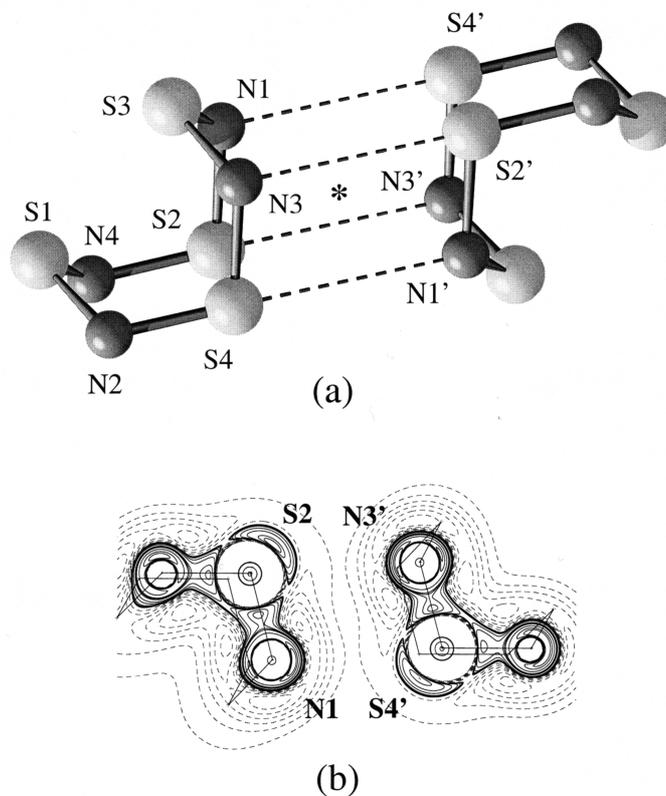


**Abbildung 84.** Beweise für die Existenz einer S-S-Bindung a) Gradientenfeld der Ladungsdichte mit gekrümmten Bindungspfad und BCP; b) Deformationsdichtemaximum entlang des Bindungspfades; c) MO-Theoretische Betrachtung der aus vier an den Schwefelatomen lokalisierten p-Orbitalen gebildeten S-S-Bindung.

Untersuchungen am Dimeren des  $S_4N_4$  zeigen, daß auch im Falle von extrem schwachen intermolekularen Wechselwirkungen mit Hilfe der QTAM die erforderlichen BCPs, RCPs und CCPs gefunden werden können. Eine Charakterisierung der Bindung über die topologischen Parameter der kritischen Punkte scheint im Falle dieser schwachen elektrostatischen Wechselwirkungen jedoch nicht empfehlenswert zu sein. Eine Beschreibung der Wechselwirkung gelingt aber über eine Interpretation der Laplacefunktion der Elektronendichte (Abbildung 85). Für die Stickstoffatome werden zwei bindende und zwei nichtbindende, im Falle der

---

Schwefelatome drei bindende und eine nichtbindende Ladungskonzentration gefunden. Die  $S_4N_4$ -Einheiten ordnen sich im Kristall zu dimeren Einheiten an, in denen nichtbindende lokale Ladungskonzentrationen am Stickstoff-Bereichen mit lokaler Ladungsverarmung am Schwefel gegenüberliegen, wodurch eine elektrostatische Wechselwirkung zwischen den beiden Molekülen aufgebaut wird und eine Art Schlüssel/Schloß-Prinzip bilden. Da die untersuchten Dimere Hauptbestandteil der Kristallpackung sind, konnte mit der Charakterisierung der intermolekularen Wechselwirkung zwischen den beiden  $S_4N_4$ -Einheiten eine der Hauptkräfte in der Kristallpackung des Tetraschwefeltetranitrids charakterisiert werden. Diese intermolekularen Wechselwirkungen stellen die dominierenden Kräfte für die molekulare Erkennung in Festkörpern dar. Die Charakterisierung über die Laplacefunktion stellt somit eventuell eine Basis für die interdisziplinäre Forschung auf den Gebieten des „Crystal Engineering“ und des „Cooperative Selfassembly“ dar.



**Abbildung 85.** a) Dimere Einheit in der Packung des S<sub>4</sub>N<sub>4</sub> b) Laplacian in der SS'NN'-Ebene. Es ist deutlich zu erkennen, daß Ladungskonzentrationen am Stickstoff und Ladungsverarmungen am Schwefel in einer Art Schlüssel/Schloß-Prinzip einander gegenüberstehen.

Zentrales Thema dieser Arbeit war, neben der Charakterisierung von elektrostatischen Packungseffekten, die Überprüfung der Anwendbarkeit der topologischen Analyse zur Beschreibung agostischer Wechselwirkungen. Mit dem dmpe-Addukt des Ethyltitantrichlorid wurde eine Verbindung ausgewählt, deren  $\beta$ -agostische Wechselwirkung in der Literatur bereits zweifelsfrei nachgewiesen war.

In der topologischen Analyse der experimentell bestimmten Elektronendichte können alle erforderlichen kritischen Punkte des Moleküls gefunden werden. Eine Analyse der topologischen Parameter zeigt, daß alle Bindungen im dmpe-Liganden wie zu erwarten kovalent sind. Die Ti-P-Bindungen bestehen überwiegend aus „closed-shell“-

Wechselwirkungen, haben aber auch geringe kovalente Bindungsteile, was sich vor allem in der Energiedichteverteilung bemerkbar macht.

Sowohl die Deformationsdichte als auch die Laplacefunktion der Elektronendichte, zeigt die erhöhte Flexibilität des äquatorialen Chloroliganden. Durch die, verglichen mit dem  $\text{EtTiCl}_3$ , stark aufgeweitete Ti-Cl-Bindung wird die agostische Wechselwirkung zwischen dem Titanzentrum und dem Ethylfragment ermöglicht.

Die Deformationsdichte des agostischen Ethyltitan-Fragments zeigt eine Deformation der Ladungsdichteteaks der  $\text{Ti-C}_\alpha$ -,  $\text{C}_\alpha\text{-C}_\beta$ - und  $\text{C}_\beta\text{-H}_\beta$ -Bindung, in Übereinstimmung mit der postulierten Delokalisierung der Elektronendichte. Das diffuse Maximum entlang der  $\text{Ti-C}_\alpha$ -Bindung, welches deutlich außerhalb der Verbindungsgeraden liegt, deutet einen gekrümmten Bindungspfad an. Diese, theoretisch vorhergesagte, extreme Krümmung der Bindung läßt sich auch durch den Verlauf des Bindungspfads im Gradientenfeld bestätigen und weist auf die hohe Spannung im Fragment hin, die durch die Reduzierung des  $\text{Ti-C}_\alpha\text{-C}_\beta$ -Winkels verursacht wird.

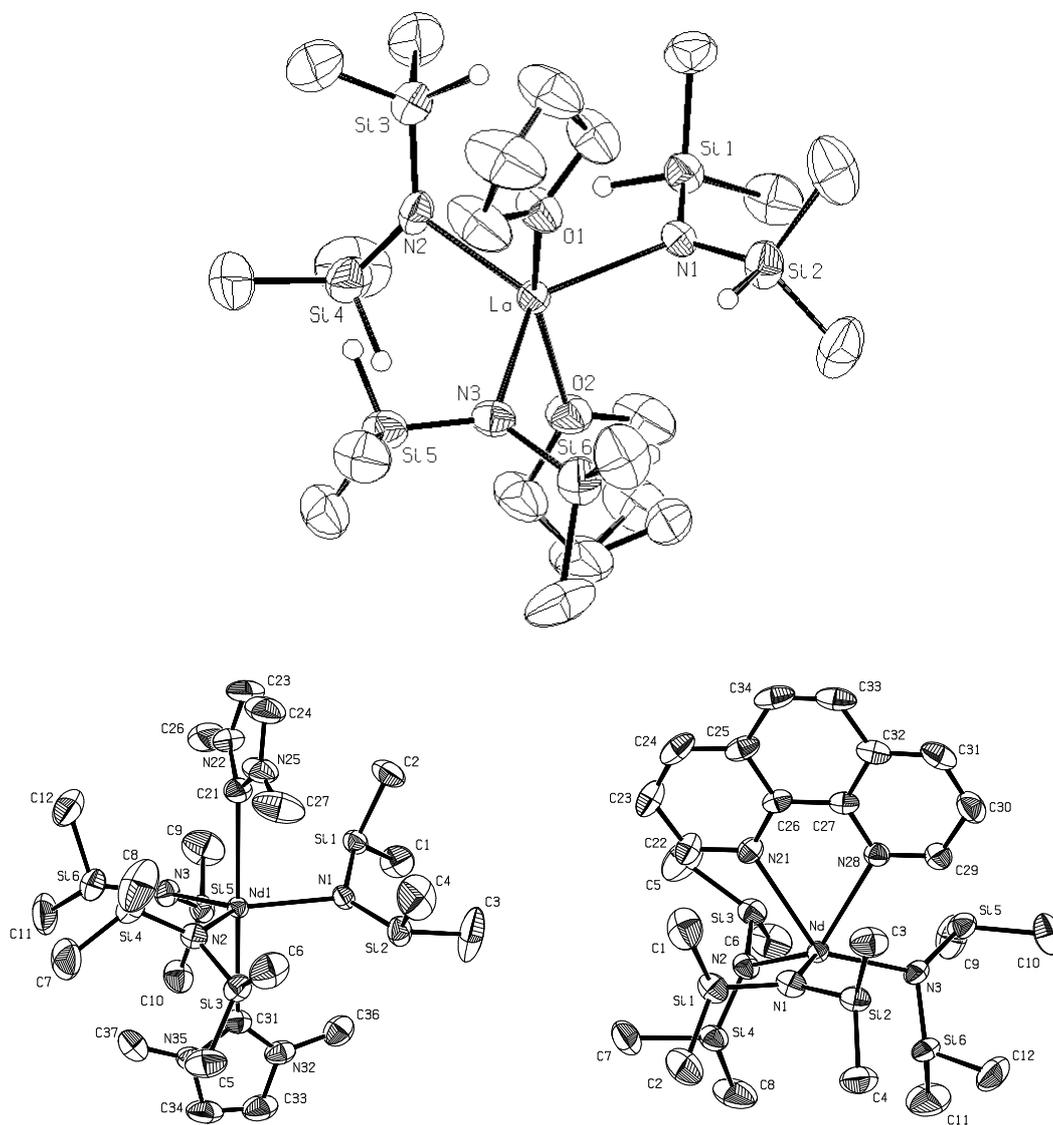
Für die agostische Ti-H-Wechselwirkung läßt sich sowohl in der experimentellen, als auch in der theoretischen Elektronendichte ein bindungskritischer Punkt mit einem stark gekrümmten Bindungspfad lokalisieren. Dieser bindungskritische Punkt liegt allerdings in unmittelbarer Nähe zu dem ringkritischen Punkt des intermolekular gebildeten Vierrings. Durch das Zusammenfallen eines bindungs- und ringkritischen Punkts und der damit verbundenen Singularität, scheint es insbesondere für schwächere agostische Wechselwirkungen fraglich, ob sich für jeden Fall einer agostischen Wechselwirkung ein M-H-bindungskritischer Punkt finden läßt.

Man kann auf Grund der Ergebnisse der Ladungsdichtestudie davon ausgehen, daß die  $\text{Ti-H}_\beta$ -Wechselwirkung nur einen kleinen Teil zur gesamten agostischen Wechselwirkung beiträgt. Diese Wechselwirkung läßt sich besser als Folge der Ti-C-Bindungsbildung, durch die Kombination eines  $d_{z^2}$ -Orbitals am Titanzentrum und einem p-Orbital am  $\text{C}_\alpha$ -Atom mit dem  $\sigma^*$ -Orbital der C-C-Bindung erklären. Wie von *W. Scherer* et al. beschrieben wurde, findet dabei zur besseren Überlappung der beiden Orbitale eine Verkippung der Orbitale am  $\text{C}_\alpha$ -Atom statt, wodurch eine Kontraktion des  $\text{Ti-C}_\alpha\text{-C}_\beta$ -Winkels verursacht wird.<sup>[90]</sup> In diesem Modell wird die agostische

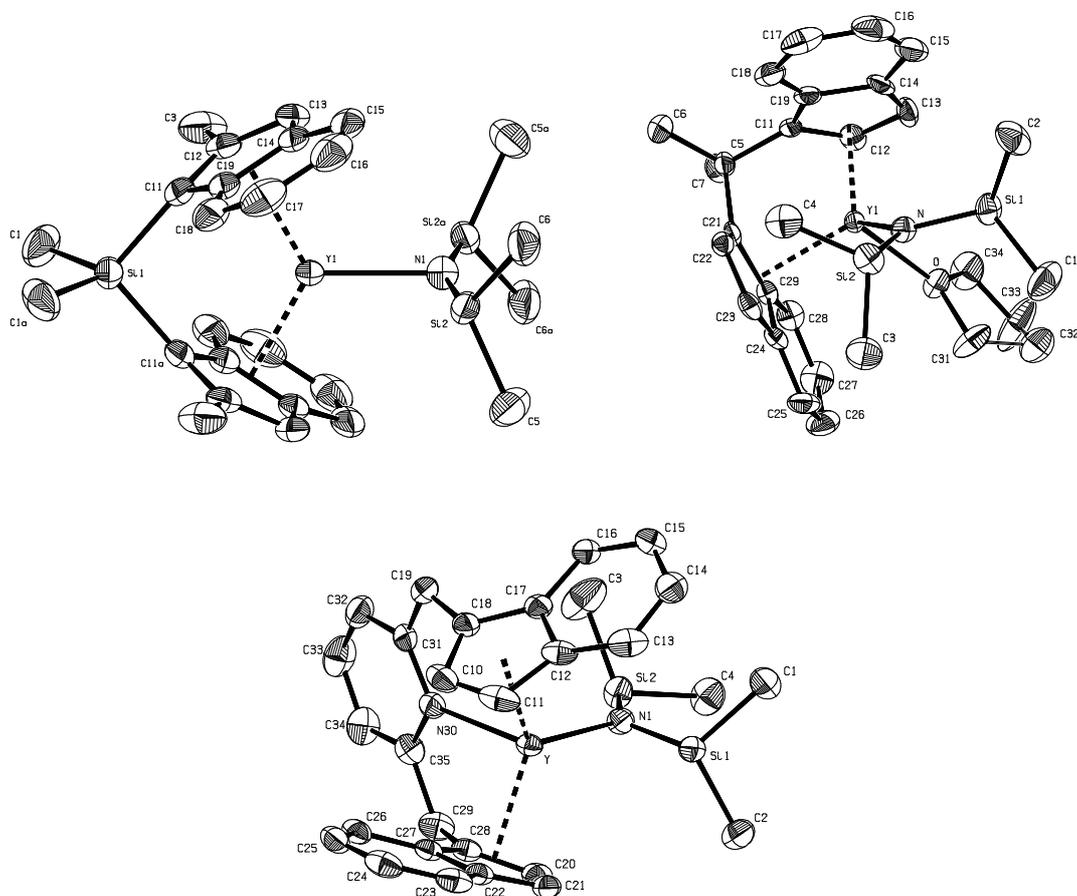
Wechselwirkung zusammen mit der  $\sigma$ -Ti-C $_{\alpha}$ -Bindung, über ein einziges gemeinsames Molekülorbital beschrieben.

Neben den Ladungsdichtestudien wurde im Rahmen dieser Dissertation mit einer systematischen, strukturellen Untersuchung von bdsa-Komplexen der Lanthanoiden, eine Grundlage, für die Charakterisierung der, vor allem in den Seltenerdmetallocenen auftretenden,  $\beta$ -SiH-agostischen Wechselwirkung gebildet.

Dazu wurde zunächst die Klasse der THF-Addukte der Seltenerdbis(dimethylsilyl)amide untersucht und mit den Molekülstrukturen der Neodymbis(dimethylsilyl)amide mit 1,3-Dimethylimidazolin-2-yliden und 1,10-Phenantrolin als Donoren verglichen. Mit den THF-Seltenerdbis(dimethylsilyl)amiden stehen synthetisch arbeitenden Chemikern für alle Seltenerdmetalle Vorstufen zur Verfügung, mit denen über die erweiterte Silylamidroute auch sterisch anspruchsvolle Komplexe, wie zum Beispiel die Klasse der ansa-Seltenerdmetallocene, dargestellt werden können (Abbildung **86**). Diese, gegenüber den btsa-Komplexen, gesteigerte Reaktivität konnte strukturell auf den verringerten sterischen Anspruch des bdsa-Liganden zurückgeführt werden.



**Abbildung 86.** Festkörperstrukturen der Seltenerdbis(dimethylsilyl)amide mit THF, 1,3-Dimethylimidazolin-2-yliden und 1,10-Phenantrolin als Donoren.



**Abbildung 87.** Festkörperstrukturen ausgewählter, über die erweiterte Silylamidroute zugänglicher ansa-Lanthanoidocenamide, sowie die unterschiedlichen Typen  $\beta(\text{SiH})\text{-Ln}$ -agostischer Wechselwirkungen, die in diesen Systemen auftreten.

Merkmal aller über die erweiterte Silylamidroute dargestellten ansa-Lanthanoidocenamide ist das Auftreten von intramolekularen  $\beta(\text{SiH})\text{-Ln}$ -agostischen Wechselwirkung, welche in den Festkörperstrukturen nachgewiesen werden konnten. Je nach Komplexotyp treten dabei unterschiedliche Koordinationsmuster auf (Abbildung 87). In den donorfreien ansa-Metalloccenamiden tritt eine diagostische Wechselwirkung beider (Si-H)-Fragmente des Silylamidliganden auf, welche die Koordinationssphäre des Lewis-aciden Zentralmetalls als interne Donoren absättigen. Dies konnte durch DFT-Rechnungen strukturell reproduziert werden. Im Falle von

Seltenerd-kationen mit kleinen Ionenradien wird diese doppelte Wechselwirkung aus sterischen Gründen, zugunsten einer monoagostischen Koordination, aufgegeben. Die diagostische Koordinationsweise steht in direkter Konkurrenz zur Addition eines Donors an das Zentralmetall. Die Koordination einer externen oder einer in der ansa-Brücke enthaltenen Lewis-Base resultiert in einer schwachen, monoagostischen Wechselwirkung.

## 9 Ausblick

Da die Strukturforschung mit Neutronen komplementär zur Strukturforschung mit Röntgenstrahlen ist, wird der sich im Bau befindliche Forschungsreaktor-München II, auch für die Charakterisierung schwacher Wechselwirkungen, die zentrales Thema dieser Dissertation sind, neue, unterstützende Experimente bieten. Speziell das auf thermische Neutronen abgestimmte Instrument RESI (**R**eciprocal **S**pace **I**nvestigat**O**r) ermöglicht durch die Kombination mit Röntgenbeugungsexperimenten, die Bestimmung genauer Elektronendichten, sogar von Verbindungen, die leichte Elemente enthalten. Mittels einer topologischen Analyse der experimentell bestimmten Elektronendichten kann dann die elektronische Struktur der untersuchten Verbindung charakterisiert werden. Es werden somit insbesondere bindungstheoretische Studien im Bereich der homogenen Katalyse und die Charakterisierung aktivierter chemischer Bindungen in Katalysatorsystemen experimentell unterstützt.

## 10 Literaturverzeichnis

- [1] C. A. Coulson, *Mem. Soc. R. Sci. Liege, Collect.* 8, **1971**, 143, 6.
- [2] P. Debeye, P. Scherrer, *Phys. Z.* **1918**, 19, 474.
- [3] a) R. Brill, *Solid State Phys.* **1967**, 20, 1. b) S. Göttlicher, W. Wölfel, *Z. Elektrochem.* **1959**, 63, 891.
- [4] P. Coppens, *Angew. Chem.* **1977**, 89, 33.
- [5] T. Koritsanszky, R. Flaig, D. Zobel, H.-G. Krane, W. Morgenroth, P. Luger, *Science* **1998**, 279, 356.
- [6] P. Macchi, D. M. Proserpio, A. Sironi, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 1447.
- [7] W. Scherer, W. Hieringer, M. Spiegler, P. Sirsch, G. S. McGrady, A. J. Downs, A. Haaland, B. Pedersen, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1998**, 2471.
- [8] J. M. Zuo, M. Kim, M. O'Keeffe, J. C. H. Spence, *Nature* **1999**, 401, 49.
- [9] J. M. Zuo, M. Kim, M. O'Keeffe, J. C. H. Spence, *Nature* **1999**, 401, 49.
- [10] W. C. Röntgen, *Sitzungsber. Würzburger Phys. Med. Ges.* **1895**, , 137.
- [11] a) A. Sommerfeld, *Ann. Phys. (Leipzig)* **1912**, 38, 473. b) P.P. Koch, *Amm. Phys. (Leipzig)* **1912**, 38, 507.
- [12] a) W. Friedrich, P. Knipping, M. von Laue, *Naturwissenschaften* **1952**, 39, 361.  
b) P. Knipping, *Naturwissenschaften* **1920**, 8, 965.
- [13] M. von Laue, *Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften*, 10, 133.
- [14] R. Anwander, W. A. Herrmann, *Chemie in unserer Zeit* **1995**, 5, 241.
- [15] a) C. Giacovazzo, H. L. Monaco, D. Viterbo, F. Scordari, G. Gilli, G. Zanotti, M. Catti, *Fundamentals of Crystallography* 1985, , 141.b)
- [16] C. A. Coulson, *Valence* **1961**, Oxford: Oxford Univ. Press.
- [17] K. Ruedenberg, *Phys. Rev.* **1962**, 34, 329.

- 
- [18] P. Coppens, T. N. Guru Row, P. Leung, E. D. Stevens, P. J. Becker, Y. W. Yang, *Acta Crystallogr.* **1979**, A 30, 63.
- [19] P. Coppens, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1992**, 43, 663.
- [20] a) J. Bentley, R. F. Stewart, *Acta Crystallogr.* 1974, A 30, 60. b) F. L. Hirshfeld, S. Rzotkiewicz, *Mol. Phys.* **1974**, 27, 1319.
- [21] D. A. Pearlman, S.-H. Kim, *J. Mol. Biol.* **1990**, 211, 171.
- [22] A. S. Brown, M. A. Spackman, *Acta Crystallogr., Sect. A* **1991**, A47, 21.
- [23] N. K. Hansen, P. Coppens, *Acta Crystallogr.* **1978**, A 34, 909.
- [24] P. Coppens, *X-ray Charge Densities and Chemical Bonding* **1997**, Oxford University Press.
- [25] G. Arfken, *Mathematical Models for Physicists* **1970**, New York/London: Academic Press 2<sup>nd</sup> ed.
- [26] P. Coppens, P. Becker, *International Tables for X-ray Crystallography*, Vol. C, Part 8.7 Dordrecht:Kluwer.
- [27] G. R. Moss, M. Souhassou, R. H. Blessing, E. Espinosa, C. Lecomte, *Acta Crystallogr., Sect. B* **1995**, B51, 650.
- [28] K. Kurki-Suonio, *Israel J. Chem.* **1977**, 16, 115.
- [29] P. W. Atkins, *Physikalische Chemie* **1990**, Verlag VCH Weinheim, Basel, Cambridge, New York, 308 ff.
- [30] P. W. Atkins, *Physikalische Chemie* **1990**, Verlag VCH Weinheim, Basel, Cambridge, New York, 357 ff.
- [31] a) E. Clementi, C. Roetti, *Atomic Data and Nuclear Data Tables* **1974**, 14, 177.  
b) E. Clementi, D. L. Raimondi, *J. Chem. Phys.* **1963**, 38, 2686.
- [32] E. Elkaim, K. Tanaka, P. Coppens, W. R. Scheidt, *Acta Crystallogr.* **1987**, B 43, 457.
- [33] R. F. Stewart, *Isr. J. Chem.* **1977**, 16, 114.
- [34] R. Boese, *Chemie in unserer Zeit* **1989**, 3, 77.
- [35] J.-M. Savariault, M. S. Lehmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 71, 2100.

- [36] a) W. H. E. Schwarz, K. Ruedenberg, L. Mensching, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 6926. b) L. Mensching, W. von Niessen, P. Valtazanos, K. Ruedenberg, W. H. E. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 6933.
- [37] P. Sirsch, *Diplomarbeit*, Technische Universität München **1999**.
- [38] Bader R. F. W., *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, Clarendon Press, Oxford Science Publikations: Oxford, **1990**.
- [39] D. Cremer, E. Kraka, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 613.
- [40] G. J. M. Velders, PhD Thesis, University of Twente, Niederlande **1992**.
- [41] K. Ruedenberg, *Rev. Mod. Phys.* **1962**, *34*, 326.
- [42] R. F. W. Bader, *J. Chem. Phys.* **1980**, *73*, 2871.
- [43] D. Cremer, E. Krake, *Croat. Chem. Acta.* , *im Druck*.
- [44] Y. A. Abramov, *Acta Crystallogr., Sect. A* **1997**, *A53*, 264.
- [45] E. Espinosa, E. Molins, C. Lecomte, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *285*, 170.
- [46] P. Sirsch, *Diplomarbeit*, Technische Universität München **1999**
- [47] a) W. Gregory, *J. Pharm.* **1835**, *21*, 312/7, 315. b) W. Gregory, *J. Pharm.* **1836**, *22*, 301/3.
- [48] O. Hassel, H. Viervoll, *Tids. Kjemi Bergvesen Met.* **1943**, *3*, 7.
- [49] a) C. S. Lu, J. Donohue, *J. Am. Chem. Soc.* **1944**, *66*, 818. b) M. J. Almond, G. A. Forsyth, D. A. Rice, A. J. Downs, T. L. Jeffries, K. Hagen, *Polyhedron* **1989**, *8*, 2631.
- [50] M. S. Gopinathan, M. A. Whitehead, *Can. J. Chem.* **1975**, *53*, 1343.
- [51] R. Gleiter, *Angew. Chem.; Int. Ed. Engl.* **1981**, 442.
- [52] a) H. Bärnighausen, T. von Volkmann, J. Jander, *Acta Crystallogr.* **1966**, *21*, 571. b) H. Folkerts, B. Neumüller, K. Dehnicke, *Z. Anorg. allg. Chem.* **1994**, *620*, 1011. c) A. Maaninen, R. S. Laitinen, T. Chivers, T. A. Pakkanen, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 3450.
- [53] M. G. B. Drew, D. H. Tepleton, A. Zalkin, *Inorg. Chem.* **1967**, *6*, 1906.

- [54] a) D. J. Clark, *J. Chem. Soc.* **1952**, 1615. b) B. D. Sharma, J. Donohue, *Acta Crystallogr.* **1963**, *16*, 891.
- [55] D. M. P. Mingos, *Nature (Lond.), Phys. Sci.* **1972**, *236*, 99.
- [56] P. Coppens, Y. W. Yang, R. H. Blessing, W. F. Cooper, F. K. Larsen, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 760.
- [57] A.C. Gallacher, A.A. Pinkerton, *Acta Crystallogr., Sect. C.: Cryst.* **1993**, *49*, 125.
- [58] T.-H. Tang, R. F. W. Bader, P. J. MacDougall, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 2047.
- [59] Gmelin, *Handbook of Inorganic Chemistry 1985-87*, 8th edn., Springer, Heidelberg, Sulfur-Nitrogen Compounds.
- [60] H. S. Rzepa, J. D. Woollins, *Polyhedron* **1990**, *9*, 107.
- [61] R. H. Findlay, M. H. Palmer, A. J. Downs, R. G. Egdell, R. Evans, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 1307.
- [62] A. S. Brown, V. H. Smith jr., *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 1837.
- [63] M. L. DeLucia, P. Coppens, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 2336.
- [64] K. Hagen, persönliche Mitteilung, **1999**.
- [65] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441.
- [66] a) A. E. Reed, F. Weinhold, R. Weiss, J. Macheleid, *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 2688. b) A. E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899. c) J. P. Foster, F. Weinhold, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7211. d) A. E. Reed, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* **1983**, *78*, 4066. e) A. E. Reed, R. B. Weinstock, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 735. f) A. E. Reed, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 1736.
- [67] W. Hieringer, persönliche Mitteilung, **1999**.
- [68] R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules - A Quantum Theory* **1990**, Oxford University Press, Oxford, UK.
- [69] K. L. McCormack, P. R. Mallinson, B. C. Webster, D. S. Yufit, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1996**, *92*, 1709.

- [70] W. Scherer, B. Pedersen, R. Herrmann, persönliche Mitteilung, **1999**.
- [71] D. Cremer, E. Kraka, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 612.
- [72] R. F. W. Bader, *J. Chem. Phys.* **1980**, *73*, 2871.
- [73] P. Macchi, D. M. Proserpio, A. Sironi, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 13429.
- [74] a) W. H. E. Schwarz, K. Ruedenberg, L. Mensching, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 6926. b) L. Mensching, W. von Niessen, P. Valtazanos, K. Ruedenberg, W. H. E. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 6933.
- [75] S. Parsons, J. Passmore, *Inorg. Chem.* **1992**, *113*, 2865.
- [76] C. P. Perrin, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2865.
- [77] R. S. Mullikan, *J. Chem. Phys.* **1962**, *36*, 3428.
- [78] R. J. Gillespie, *J. Chem. Ed.* **1998**, *75*, 923.
- [79] M. A. Spackman, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *301*, 425.
- [80] M. Brookhardt, M. L. H. Green, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *250*, 395.
- [81] M. Brookhart, M. L. H. Green, L. L. Wong, *Progr. Inorg. Chem.* **1988**, *36*, 118.
- [82] Homer, *The Iliad*, 11.425 etc., D. B. Monro and T. W. Allen, Eds., Oxford, 3<sup>rd</sup> ed., **1920**.
- [83] N. A. Bailey, J. M. Jenkins, R. Mason, B. L. Shaw, *L. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1965**, 237.
- [84] a) Z. Dawoodi, M. L. H. Green, V. S. B. Mtetwa, K. Prout, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1982**, 802. b) Z. Dawoodi, M. L. H. Green, V. S. B. Mtetwa, K. Prout, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1982**, 1410. c) Z. Dawoodi, M. L. H. Green, A. J. Schultz, J. M. Williams, T. Koetzle, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1986**, 1629.
- [85] D. M. Roe, P. M. Bailey, K. Moseley, P. M. Maitlis, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1977**, 1273.
- [86] a) S. Trofimenko, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 4754. b) S. Trofimenko, *Inorg. Chem.* **1970**, *9*, 2593.
- [87] F. A. Cotton, V. W. Day, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1974**, 415.

- [88] a) F. A. Cotton, T. LaCour, A. G. Stanislawski, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 754. b) F. A. Cotton, A. G. Stanislawski, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 5074.
- [89] a) R. K. Brown, J. M. Williams, A. J. Schultz, G. D. Stucky, S. D. Ittel, R. L. Harlow, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 981. b) R. K. Brown, J. M. Williams, A. J. Schultz, G. D. Stucky, S. D. Ittel, *ibid.*, **1978**, *190*, 7409. c) S. D. Ittel, F. A. Van-Catledge, J. P. Jesson, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 6905.
- [90] A. Haaland, W. Scherer, K. Ruud, G. S. McGrady, A. J. Downs, O. Swang, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 3762.
- [91] F. A. Cotton, M. Jeremic, A. Shaver, *Inorg. Chim. Acta* **1972**, *6*, 543.
- [92] G. M. Dawkins, M. Green, A. G. Orpen, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1982**, 41.
- [93] a) W. Lamanna, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 989. b) M. Brookhart, W. Lamanna, M. B. Humphrey, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 2117. c) P. Bladon, G. A. M. Monro, P. L. Pauson, C. A. L. Mahaffy, *J. Organometall. Chem.* **1981**, *221*, C79. d) A. J. Schultz, R. G. Teller, M. A. Beno, J. M. Williams, M. Brookhart, W. Lamanna, M. B. Humohrey, *Science* **1983**.
- [94] a) R. B. Calvert, J. R. Shapley, *J. Am Chem. Soc* **1978**, *100*, 7726. b) R. B. Calvert, J. R. Shapley, *J. Am Chem. Soc* **1977**, *99*, 5225. c) R. B. Calvert, J. R. Shapley, A. J. Schultz, J. M. Williams, S. L. Snib, *J. Am Chem. Soc* **1978**, *100*, 6240.
- [95] M. E. Thompson, S. M. Baxter, A. Bulls, B. J. Burger, M. C. Nolan, B. D. Santanto, W. P. Shafer, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 203.
- [96] A. Berry, Z. Dawoodi, A. E. Derome, J. M. Dickenson, A. J. Downs, J. C. Green, M. L. H. Green, P. M. Hare, M. P. Payne, D. W. H. Rankin, H. E. Robertson, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1986**, 520.
- [97] Z. B. R. H. Crabtree, *Chem. Rev.* **1985**, 245.
- [98] A.D. Caunt, in C. Kemball (Ed.), *Catalysis (Specialist Periodical Reports), Vol. 1*, The Chemical Society, London, **1977**, 277.
- [99] K. J. Ivin, J. J. Rooney, C. D. Stewart, M. L. H. Green, R. Mahtab, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1978**, 604.

- [100] J. Soto, M. Steigerwald, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 4479.
- [101] P. Briant, J. Green, A. Haaland, H. Möllendahl, K. Rypdal, J. Tremmel, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 3434.
- [102] S. J. LaPlaca, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 778.
- [103] S. Trofimenko, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *89*, 7076.
- [104] M. Tachikawa, E. L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 4542.
- [105] A. J. Schultz, J. M. Williams, R. R. Schrock, G. Rupprecht, J. D. Fellmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 1593.
- [106] A. J. Schultz, R. K. Brown, J. M. Williams, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 169.
- [107] M. L. H. Green, A. K. Hughes, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1991**, 1231.
- [108] D. C. McKean, G. P. McQuillan, I. Torto, A. R. Morrison, *J. Mol. Struct.* **1986**, *141*, 457.
- [109] D. C. McKean, G.P. McQuillan, I. Torto, N. C. Bednell, A. J. Downs, J. M. Dickenson, *J. Mol. Struct.* **1991**, *247*, 73.
- [110] O. Eisenstein, Y. Jean, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 1177.
- [111] a) R. L. Williamson, M. B. Hall, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4428. b) P. Knappe, N. Rösch, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *359*, C5. c) R. Krömer, W. Thiel, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *189*, 105.
- [112] M. Y. Antipin, S. I. Troyanov, Y. T. Struchkov, L. S. Bresler, *Organomet. Chem. USSR* **1988**, *1*, 60.
- [113] W. Scherer, persönliche Mitteilung, **1999**.
- [114] P. L. A. Popelier, G. Logothetis, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *555*, 101.
- [115] M. Brookhart, M. L. H. Green, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *250*, 395.

- [116] a) Z. Dawoodi, M. L. H. Green, V. S. B. Mtetwa, K. Prout, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 802. b) Z. Dawoodi, M. L. H. Green, V. S. B. Mtetwa, K. Prout, A. J. Schultz, J. M. Williams, T. F. Koetzle, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1986**, , 1629. c) W. Scherer, T. Priermeier, A. Haaland, H. V. Volden, G. S. McGready, A. J. Downs, R. Boese, D. Bläser, *Organometallics* **1998**, *17*, 4406. d) F. A. Cotton, M. A. Petrukhina, *Inorg. Chem. Commun.* **1998**, *1*, 195.
- [117] G. S. McGready, A. J. Downs, A. Haaland, W. Scherer, D. C. McKean, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1997**, 1547.
- [118] M. L. H. Green, N. J. Hazel, P. D. Grebenik, V. S. B. Mtetwa, K. Prout, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 356.
- [119] S. S. Wreford, M. B. Fischer, J. L. Lee, E. J. James, S. C. Nyburg, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 458.
- [120] F. H. Allan, S. Bellard, M. D. Brice, B. A. Cartwright, A. Doubleday, H. Higgs, T. Hummelink, B. G. Hummelink-Peters, O. Kennard, W. D. S. Motherwell, J. R. Rogers, D. G. Watson, *Acta Crystallogr., Sect. B* **1979**, *35*, 2331.
- [121] W. Scherer, T. Priermeier, A. Haaland, H. V. Volden, G. S. McGready, A. J. Dowbs, R. Boese, D. Bläser, *Organometallics* **1998**, *17*, 4406.
- [122] W. Scherer, W. Hieringer, M. Spiegler, P. Sirsch, G. S. Mc Grady, A. J. Downs, A. Haaland, B. Pedersen, *Chem. Comm.* **1998**, *22*, 2471.
- [123] A. J. Freeman, R. E. Watson, *Phys. Rev.* **1962**, *127*, 2058.
- [124] J.-C. G. Bünzli, C. R. Choppin (Hrsg.), *Lanthanide Probes in Life, Chemical and Earth Sciences, Theory and Practice* **1989**, , Elsevier Science, Amsterdam.
- [125] R. D. Peacock, *Struct. Bonding* **1975**, *22*, 83.
- [126] T. Moeller, in „*Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry. Sc, Y, La-Lu Rare Earth Elements*“, 8<sup>th</sup> ed., D1, Springer, Berlin **1980**, Kapitel 1.
- [127] A. J. Freeman, R. E. Watson, *Phys. Rev.* **1962**, *127*, 2058.

- [128] a) A. J. Arduengo III, M. Tamm, S. J. McLain, J. C. Calabrese, F. Davidson, W. J. Marshall, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7927. b) H. Schumann, M. Glanz, J. Winterfeld, H. Hemling, N. Kuhn, T. Kratz, *Angew. Chemie* **1994**, *106*, 1829. c) G. Artus, *Dissertation*, Technische Universität München, **1996**.
- [129] a) E. Murad, D. L. Hildenbrand, *J. Chem. Phys.* **1980**, *73*, 4005. b) M. B. Liu, P. G. Wahlbeck, *High Temp. Sci.* **1974**, *6*, 179. c) G. K. Samsonov, „*The Oxide Handbook*“, 2<sup>nd</sup> ed., IFI/Plenum Press, New York **1982**, 86.
- [130] H. Schumann, J. A. Meese-Marktscheffel, L. Esser, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 865.
- [131] a) T. J. Marks, R. D. Ernst, *Scandium, Yttrium and the Lanthanides and Actinides in Comprehensive Organometallic Chemistry* (Eds. G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel), Pergamon Press, New York **1982**, 173. b) F. T. Edelman *Scandium, Yttrium and the Lanthanides and Actinides Excluding their Zero Oxidation State Complexes in Comprehensive Organometallic Chemistry* (Eds. G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel), Elsevier Science, New York **1995**, 12.
- [132] R. D. Shannon, *Acta Cryst.* **1976**, *32A*, 751.
- [133] M. Seth, M. Dolg, P. Fulde, P. Schwertfeger, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6597.
- [134] a) K. N. Raymond, C. W. Eigenbroth Jr., *Acc. Chem. Res.* **1980**, *13*, 6597. b) K. N. Raymond in *Organometallics of the f-Elements*, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht **1979**, 249.
- [135] W. J. Evans, S. E. Forster, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *433*, 79.
- [136] R. Anwander, *Dissertation*, Technische Universität München, **1992**.
- [137] L. Pauling, *Die Natur der Chemischen Bindung*, Verlag Chemie, Weinheim **1964**, Kap. 13.
- [138] W. Scherer, *Dissertation*, Technische Universität München, **1994**.
- [139] J. Eppinger, *Dissertation*, Technische Universität München, **1999**.

- [140] a) K. Bagnell, L. Xing-Fu, *J. Chem. Soc., Dalton. Trans.* **1982**, 1365. b) K. Bagnell, *Inorg. Chim. Acta* **1984**, *94*, 3. c) E. B. Lobovsky, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *277*, 53. d) L. Xing-Fu, R. D. Fischer, *Inorg. Chim. Acta* **1984**, *94*, 50. e) R. D. Fischer, L. Xing-Fu, *J. Less-Common Met.* **1985**, *112*, 303.
- [141] C. A. Tolman, *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 313.
- [142] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441.
- [143] a) M. Booiji, N. H. Kiers, H. J. Heeres, J. H. Teuben, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *264*, 79. b) S. D. Stults, R. A. Andersen, A. Zalkin, *Organometallics* **1990**, *9*, 115. c) S. D. Stults, R. A. Andersen, A. Zalkin, *Organometallics* **1990**, *9*, 1623.
- [144] a) G. M. Diamond, S. Rodewald, R. F. Jordan, *Organometallics* **1995**, *14*, 5. b) G. M. Diamond, R. F. Jordan, J. L. Petersen, *Organometallics* **1996**, *15*, 4030. c) J. N. Christopher, G. M. Diamond, R. F. Jordan, J. L. Petersen, *Organometallics* **1996**, *15*, 4038. d) G. M. Diamond, R. F. Jordan, J. L. Petersen, *Organometallics* **1996**, *15*, 4045. e) G. M. Diamond, R. F. Jordan, J. L. Petersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 8024. f) A. Vogel, T. Priermeier, W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *527*, 297.
- [145] M. Westerhausen, M. Hartmann, A. Pfitzner, W. Schwartz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 837.
- [146] W. A. Herrmann, R. Anwander, F. C. Munck, W. Scherer, V. Dufaud, N. Huber, G. R. J. Artus, *Z. Naturforsch.* **1994**, *49b*, 1789.
- [147] F. C. Munck, *Diplomarbeit*, Technische Universität München, **1994**.
- [148] O. Runte, T. Priermeier, R. Anwander, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1996**, 1385.
- [149] R. Feynman, *The Measuring of it All*, Addison-Wesley Reading, Massachusetts, **1988**, 27; Aus der Vorlesungsreihe „A Scientist Looks at Society“: R. Feynman, *The Unscientific Age*, University of Washington, Meany Hall, **23. April 1963**.
- [150] M. Westerhausen, M. Hartmann, A. Pfitzner, W. Schwartz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 837.

- [151] O. Runte, T. Priermeier, R. Anwander, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1996**, 1385.
- [152] a) W. A. Herrmann, N. W. Huber, J. Behm, *Chem. Ber.* **1992**, 125, 1405. b) W. A. Herrmann, R. Anwander, F. C. Munck, W. Scherer, V. Dufaud, N. W. Huber, G. R. J. Artus, *Z. Naturforsch. Teil B* **1994**, 49, 1789. c) L. J. Procopio, P. J. Carroll, D. H. Berry, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 49, 1789. d) O. Runte, T. Priermeier, R. Anwander, *Chem. Comm.* **1996**, 1385. e) W. A. Herrmann, F. C. Munck, G. R. J. Artus, O. Runte, R. Anwander, *Organometallics* **1997**, 16, 682.
- [153] a) D. M. Barnhart, D. L. Clark, J. C. Gordon, J. C. Huffman, R. L. Vincent, J. G. Watkin, B. D. Zwick, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 3487. b) R. J. Butcher, D. L. Clark, S. K. Grumbine, R. L. Vincent-Hollis, B. L. Scott, J. G. Watkin, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 5468. c) D. L. Clark, J. C. Gordon, J. G. Watkin, J. C. Huffman, B. D. Zwick, *Polyhedron* **1996**, 15, 2279.
- [154] a) D. C. Bradley, J. S. Ghotra, F. A. Hart, M. B. Hursthouse, P. R. Raithby, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 1166. b) H. C. Aspinall, S. R. Moore, A. K. Smith, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**, 153. c) H. Schumann, J. Winterfeld, L. Esser, G. Kociok-Köhn, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1212.
- [155] P. G. Eller, D. C. Bradley, M. B. Hursthouse, D. W. Meek, *Coord. Chem. Rev.* **1977**, 24, 1.
- [156] H. Schumann, J. Winterfeld, E. C. E. Rosenthal, H. Hemling, L. Esser, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 621, 122.
- [157] H. Schulz, H. Reddmann, H.-D. Amberger, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 461, 69.
- [158] J. L. Atwood, K. D. Smith, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 921.
- [159] a) J. S. Ghotra, M. B. Hursthouse, A. J. Welch, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, , 669. b) P. J. Shapiro, W. D. Cotter, W. P. Schäfer, J. A. Labinger, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 4623. c) Y. Mu, W. E. Piers, D. C. MacQuarrie, M. J. Zaworotko, V. G. Young jun., *Organometallics* **1996**, 15, 2720.
- [160] R. Anwander, *Top. Curr. Chem.* **1996**, 179, 33.
- [161] G. Artus, *Dissertation*, Technische Universität München, **1996**.

- [162] W. J. Evans, R. Anwander, J. W. Ziller, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 5927.
- [163] W. J. Evans, R. Anwander, R. J. Doedens, J. W. Ziller, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1725.
- [164] Q. Shen, Y. Cheng, Y. Lin, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *419*, 293..
- [165] R. C. Holz, L. C. Thompson, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 5251.
- [166] C. J. Kepert, L. Weimin, B. W. Skelton A. H. White, *Aust. J. Chem.* **1994**, *47*, 365.
- [167] W. S. Rees, O. Just, H. Schumann, R. Weimann, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 481.
- [168] X. J. Lou, G. J. Kubas, C. J. Burns, J. C. Bryan, C. J. Unkefer, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 1159.
- [169] lit\*joec62, Allgemeine Bücher zur NMR
- [170] E. Lukevics, O. Pudowa, R. Sturkovich, „*Molecular Structure of Organosilicon Compounds*“, Ellis-Horwood, Chichester/England **1989**.
- [171] a) T. Sakakura, H. J. Lautenschlager, M. Tanaka, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, , 40. b) G. A. Molander, M. Julius, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 6347. c) G. A. Molander, P. J. Nichols, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 4415. d) P. F. Fu, L. Brard, Y. Li, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7157.
- [172] J. S. DePue, D. B. Collum, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 5518.
- [173] A.S. Galiano-Roth, D. B. Collum, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 6772.
- [174] D. Stern, M Sabat, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 9558.
- [175] K. H. Den Haan, J. L. De Boer, J. H. Teuben A. L. Speck, B. Kojic-Prodic, G. R. Hays, R. Huis, *Organometallics* **1986**, *5*, 1726.
- [176] C. M. Fendrick, L. D. Scherz, V. W. Day, T. J. Marks, *Organometallics* **1988**, *7*, 1828.
- [177] W. Spaleck, M. Antberger, J. Rohrmann, A. Winter, B. Bachmann, P. Kiprof, J. Behm, W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1373.
- [178] U. Stehling, J. Diebold, R. Kirsten, W. Roll, H. H. Brintzinger, S. Jüngling, R. Mühlhaupt, F. Langhauser, *Organometallics* **1994**, *13*, 963.

- [179] a) K. Tatsumi, A. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 3195. b) B.E. Bursten, A. Fang, *Inorg. Chim. Acta* **1985**, *110*, 153.
- [180] a) N.S. Radu, T. D. Tilley, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* 1992, *114*, 8293. b) N. S. Radu, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5863. c) W. J. Evans, T. J. Boyle, W. J. Ziller, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *462*, 141.
- [181] E. Lukevics, O. Pudowa, R. Sturkovich, „*Molecular Structure of Organosilicon Compounds*“, Ellis-Horwood, Chichester/England **1989**.
- [182] a) R. Rulhuns, A. J. Lough, I. Mannus, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1929. b) M. Herberhold, U. Steffel, W. Milius, B. Wrackmeyer, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1927. c) H. Stoeckli-Evans, A. G. Osborne, R. H. Whiteley, *Helv. Chim. Acta* **1976**, *59*, 2402.
- [183] A. L. Spek, *Acta Crystallogr.* **1990**, *A46*, C34.
- [184] a) W. J. Evans, J. H. Meadows, A. L. Wayada, W. E. Hunter, J. L. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *106*, 2008. b) B. Lobovskii, G. L. Soloveichik, A. B. Erofeev, B. M. Bulickev, V. K. Bel'skii, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *235*, 151. c) H. Schumann, W. Genthe, E. Hahn, M. B. Hossain, D. van der Helm, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *299*, 67. d) V. K. Bel'skii, A. N. Sobolev, B. M. Bulychev, T. K. Alikhanova, A. Kurbonbekov, U. Mirsaidov, *Koord. Khim.* **1990**, *16*, 1963.
- [185] W. Hieringer, *Dissertation*, Technische Universität München, in Vorbereitung.
- [186] a) H. Schuhmann, J. Sun, A. Dietrich, *Monatsh. Chem.* **1990**, *121*, 747. b) W. J. Evans, J. W. Grate, K. R. Levan, I. Bloom, T. T. Peterson, R. J. Doedens, J. Zhang, J. L. Atwood, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 3614. c) R. D. Rogers, J. L. Atwood, A. Emad, D. J. Sikora, M. D. Rausch, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *216*, 383. d) W. J. Evans, J. H. Meadows, A. L. Wayada, W. E. Hunter, J. L. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *106*, 2008. e) W. J. Evans, D. K. Drummond, T. P. Hanusa, R. J. Doedens, *Organometallics* **1987**, *6*, 2279.
- [187] C. Mingqing, G. Guang, Z. Shanming, H. Zuen, Q. Wenjie, W. Wenling, *J. Inorg. Chem.* **1986**, *702*, 102.

- [188] a) S. P. Summers, K. A. Abboud, W. S. Brey, B. Bechtel, R. C. Palenik, F. J. Palenik, *Polyhedron* **1996**, *15*, 3101. b) R. E. Marsh, *Acta Cryst. Sect. B* **1997**, *53*, 317. c) L. Weisheng, Z. Ying, T. Minyu, *J. Coord. Chem.* **1991**, *24*, 107. d) M. D. Grillone, F. Benetollo, G. Bombieri, *Polyhedron* **1991**, *10*, 2117.
- [189] B. J. Deelman, W. M. Stevels, J. H. Teuben, M. T. Lakin, A. L. Spek, *Organometallics* **1994**, *11*, 3881.
- [190] a) E. Artini, *R. Instit. Lombardo Sci. Lettre Rendic.* **1904**, *37*, 864. b) E. Artini, *Z. Krist.* **1907**, *42*, 68. c) M. J. Buerger, *Am. Mineralogist* **1936**, *21*, 575.
- [191] *Collect*; EinProgramm zur Sammlung von Beugungsdaten; NONIUS B.V.; 1998.
- [192] Z. Otwinowski, W. Minor, *Processing of X-ray Diffraction Data Collected in Oscillation Mode, Methods in Enzymology, Band 276: Macromolecular Crystallography, Teil A*, 307, 1997, C. W. Carter, Jr & R. M. Sweet, Eds., Academic Press.
- [193] a) R. H. Blessing, *Cryst. Rev.* **1987**, *1*, 3. b) M. Tafipolski, Technische Universität München, 1998.
- [194] G. M. Sheldrick, *SHELX 97, Ein Programm zur Verfeinerung von Kristallstrukturen*, Universität Göttingen, Deutschland, 1997.
- [195] T. Koritsanszky, S. T. Howard, Z. Su, P. R. Mallinson, T. Richter, N. K. Hansen, *XD, Ein Computerprogramm zur Verfeinerung und Analyse von Elektronendichten aus Beugungsdaten*, Freie Universität Berlin, Deutschland, 1997.
- [196] a) E. Clementi, C. Roetti, *Atomic Data and Nuclear Data Tables* **1974**, *14*, 177. b) E. Clementi, D. L. Raimondi, *J. Chem. Phys.* **1963**, *38*, 2686.
- [197] *IPDS Systemsoftware*, STOE, Darmstadt 1994-1998.
- [198] a) *CAD4-Steuersoftware*, Nonius, Delft 1988. b) *CAD4-Express*, Nonius, Delft 1992.
- [199] A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, M. C. Burla, G. Polidori, M. Camalli, *SIR-92*, Universität Bari, 1992.

- [200] A. L. Spek, *Acta Crystallogr.* **1990**, A46, C34.
- [201] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrewski, J. A. Montgomery, R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzales, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, *Gaussian 98*, Revision A.3, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998.
- [202] a) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648. b) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B.* **1988**, 37, 785.
- [203] a) A. D. Becke, *Phys. Rev.* **1988**, A38, 3098. b) A. D. Becke, *ACS Symp. Ser.* **1989**, 394, 165. c) A. D. Becke, *Int. J. Quantum. Chem.* **1989**, Symposium No. 23, 599.
- [204] J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev.* **1992**, B45, 13244.
- [205] G. Schaftenaar, J. H. Noordik, *J. Comput.-Aided Mol. Design* **2000**, 14, 123.
- [206] R. F. W. Bader, *Acc. Chem. Res.* **1985**, 18, 9.
- [207] a) W. J. Hehre, R. Ditchfield, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1972**, 56, 2257. b) M. M. Francl, W. J. Pietro, W. J. Hehre, J. S. Binkley, M. S. Gordon, D. J. DeFrees, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1982**, 77, 3654.
- [208] a) P. C. Hariharan, J. A. Pople, *Theoret. Chimica Acta* **1973**, 28, 213. b) M. M. Francl, W. J. Pietro, W. J. Hehre, J. S. Binkley, M. S. Gordon, D. J. DeFrees, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1982**, 77, 3654.
- [209] a) R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1980**, 72, 650. b) J.-P. Blaudeau, M. P. McGrath, L. A. Curtiss, L. Radom, *J. Chem. Phys.* **1997**, 107, 5016.

- 
- [210] a) A. J. H. Wachters, *J. Chem. Phys.* **1970**, *52*, 1033. b) C. W. Bauschlicher, Jr. S. R. Langhoff, L. A. Barnes, *J. Chem. Phys.* **1989**, *91*, 2399.
- [211] M. L. DeLucia, P. Coppens, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 2336.

## Publikationsliste:

- [1] H. W. Görlitzer, M. Spiegler, R. Anwander, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 24, 4287.
- [2] R. Anwander, H. W. Görlitzer, G. Gerstberger, C. Palm, O. Runte, M. Spiegler, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 20, 3611.
- [3] F. A. Rampf, M. Spiegler, W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 582, 204.
- [4] W. Scherer, W. Hieringer, M. Spiegler, P. Sirsch, G. S. McGrady, A. J. Downs, A. Haaland, B. Pedersen, *Chem. Commun.* **1998**, 22, 2471.
- [5] C. Hahn, M. Spiegler, E. Herdtweck, R. Taube, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 3, 435.
- [6] W. A. Herrmann, M. Spiegler, J. Fridgen, G. M. Lobmaier, *New J. Chem.* **1999**, 23, 5.
- [7] T. Weskamp, W. C. Schattenmann, M. Spiegler, W. A. Herrmann, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, 38, 262.
- [8] W. A. Herrmann, M. Spiegler, J. Schwarz, M. G. Gardiner, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 575, 80.
- [9] G. M. Gardiner, W. A. Herrmann, C.-P. Reisinger, J. Schwarz, M. Spiegler, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 572, 239.
- [10] T. Weskamp, W. C. Schattenmann, M. Spiegler, W. A. Herrmann, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1998**, 37, 2490.
- [11] C. Hahn, M. Spiegler, E. Herdtweck, R. Taube, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 10, 1425.
- [12] M. Spiegler, H. W. Görlitzer, R. Anwander, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 7, 1009.
- [13] P. Härter, K. Latzel, M. Spiegler, E. Herdtweck, *Polyhedron* **1998**, 17, 1141.
- [14] W. A. Herrmann, C.-P. Reisinger, M. Spiegler, *J. Organomet. Chem.* **1998**, 557, 93.
- [15] R. Anwander, O. Runte, J. Eppinger, G. Gerstberger, E. Herdtweck, M. Spiegler, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 5, 847.

- [16] W. A. Herrmann, L. J. Goossen, M. Spiegler, *Organometallics* **1998**, *17*, 2162.
- [17] H. Glas, M. Spiegler, W. R. Thiel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, *2*, 275.
- [18] M. Spiegler, C. L. Thurner, M. Barz, W. R. Thiel, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1998**, *C54*, 227.
- [19] W. A. Herrmann, L. J. Goossen, M. Spiegler, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *547*, 357.
- [20] C. L. Thurner, M. Barz, M. Spiegler, W. R. Thiel, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *541*, 39.
- [21] F. Fabrizi de Biani, F. Jäckle, M. Spiegler, M. Wagner, P. Zanello, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 2103.
- [22] W. A. Herrmann, G. Gerstberger, M. Spiegler, *Organometallics* **1997**, *16*, 2209.
- [23] B. Grossmann, J. Heinze, E. Herdtweck, F. H. Köhler, H. Nöth, H. Schwenk, M. Spiegler, W. Wachter, B. Weber, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 387.
- [24] W. A. Herrmann, J. Eppinger, M. Spiegler, O. Runte, R. Anwander, *Organometallics* **1997**, *16*, 1813.
- [25] E. Herdtweck, F. Jäckle, G. Opromolla, M. Spiegler, M. Wagner, P. Zanello, *Organometallics* **1996**, *15*, 5524.

## Lebenslauf

### Michael Spiegler

Daxenäckerweg 16  
85748 Garching  
Tel: 089/3201958  
michael.spiegler@ch.tum.de

### Persönliche Angaben

Familienstand: verheiratet seit 1996  
Staatsangehörigkeit: deutsch  
Geburtstag: 07. Januar 1969  
Geburtsort: Lank-Latum (Kreis: Meerbusch)

### Schulbildung

09/1975 - 07/1979  
08/1979 - 06/1988  
07/1988 - 09/1989

Grundschule Großkarolinenfeld  
Finsterwalder Gymnasium Rosenheim  
Abschluß: Abitur (Note: 1,9)

### Wehrdienst

1./PzGrenBtl. 561 (München)

### Studium

11/1989 - 04/1996  
seit 04/1996

Technische Universität München  
Diplomarbeit am Institut für Anorganische Chemie

Promotion im Arbeitskreis von Prof. Dr. Drs. W. A. Herrmann  
mit dem Thema: Die Charakterisierung schwacher  
Wechselwirkungen über die Topologie der Elektronendichte und  
die Strukturchemie der Bis(dimethyl)silylamide und ansa-  
Metallozene der Seltenen Erden