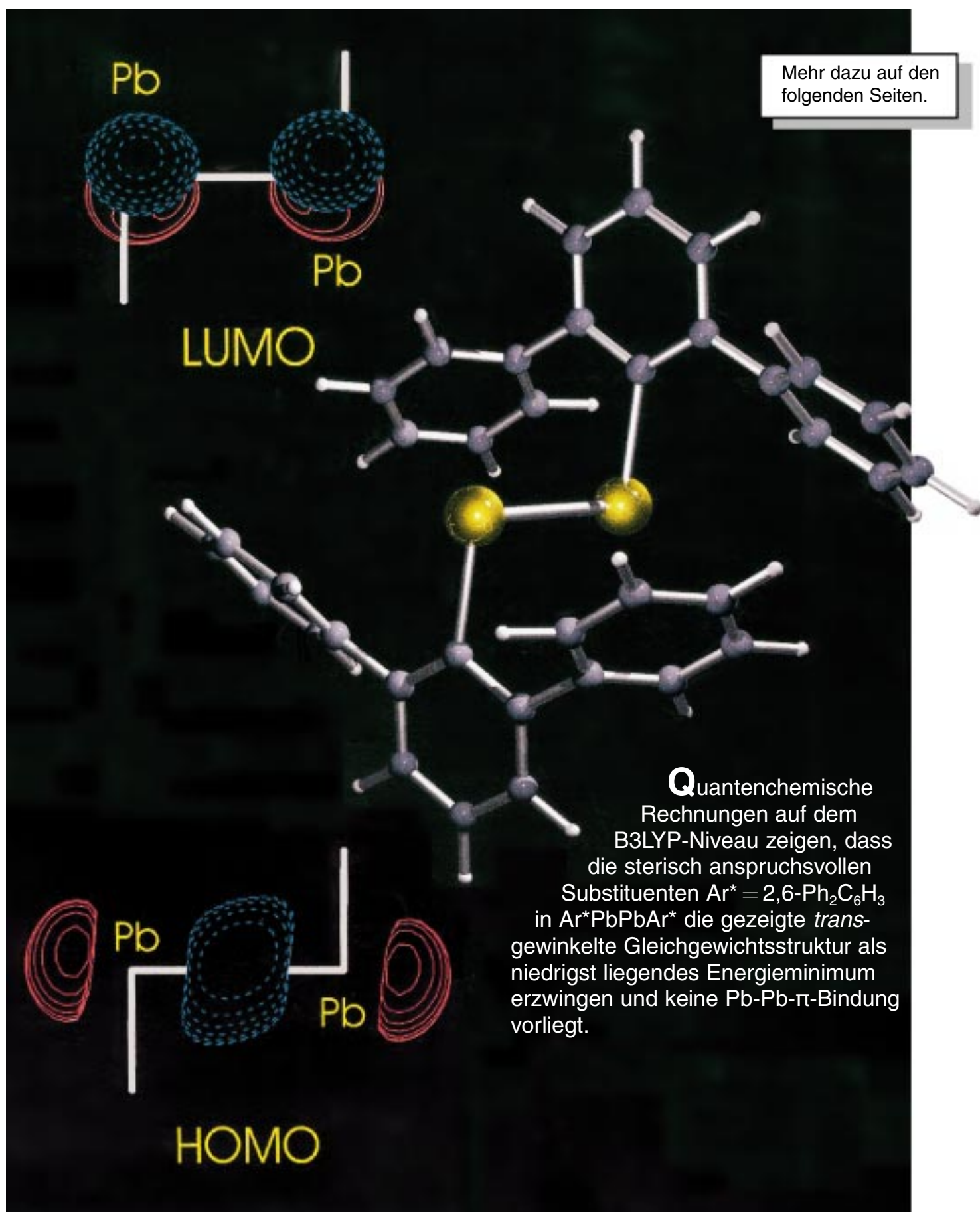


Mehr dazu auf den  
folgenden Seiten.



# Aus einem Übergangszustand wird ein Energieminimum – die Natur der chemischen Bindung in Diplumbylenen $\text{RPbPbR}$ ( $\text{R} = \text{H}, \text{Ar}$ )\*\*

Yu Chen, Michael Hartmann, Michael Diedenhofen und Gernot Frenking\*

Es hat in den letzten Jahren große Fortschritte bei der Synthese von Molekülen mit Mehrfachbindungen zwischen schweren Hauptgruppenelementen gegeben.<sup>[1]</sup> Zahlreiche Verbindungen insbesondere von Elementen der Gruppe 14 mit der Formel  $\text{R}_2\text{E}=\text{ER}_2$  ( $\text{E} = \text{Si} - \text{Pb}$ ;  $\text{R} =$  voluminöse Alkylgruppen) konnten hergestellt und ihre Geometrien durch Röntgenstrukturanalyse bestimmt werden.<sup>[2]</sup> Die Strukturen und Bindungsverhältnisse der schweratomigen Analoga  $\text{R}_2\text{E}=\text{ER}_2$  unterscheiden sich stark von denen der Olefine  $\text{R}_2\text{C}=\text{CR}_2$ . Erstere haben eine nichtplanare Geometrie und eine schwache  $\text{E}=\text{E}$ -Bindung, weshalb viele Verbindungen in Lösung dissoziieren.<sup>[3]</sup> Über die schwereren Gruppe-14-Homologen der Alkine,  $\text{REER}$ , ist wesentlich weniger bekannt. Theoretische Untersuchungen sagen vorher, dass sich die energetisch tiefstliegenden Strukturen von  $\text{Si}_2\text{H}_2$  und  $\text{Ge}_2\text{H}_2$  deutlich von der linearen Gleichgewichtsgeometrie des Acetylens unterscheiden (Abbildung 1).<sup>[4]</sup>

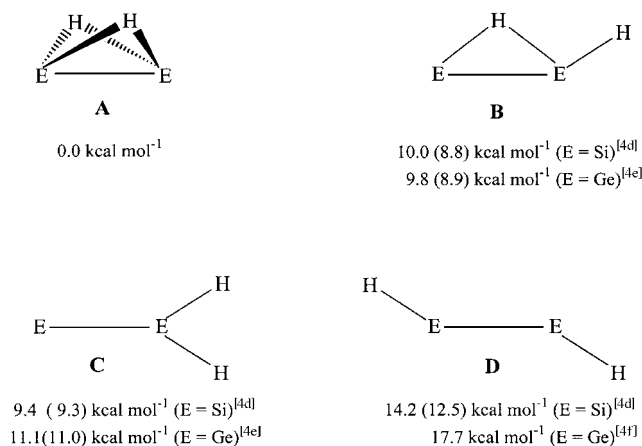


Abbildung 1. Berechnete Energieminima auf der  $\text{E}_2\text{H}_2$ -Potentialhyperfläche ( $\text{E} = \text{Si}, \text{Ge}$ ).

Die zweifach überbrückte Form **A** wird als globales Minimum auf der Potentialhyperfläche (PHF) von  $\text{Si}_2\text{H}_2$  und  $\text{Ge}_2\text{H}_2$  berechnet. Das einfach überbrückte Isomer **B**

und die Vinylidenform **C** liegen energetisch  $9 - 11 \text{ kcal mol}^{-1}$  höher als **A**. Die der Geometrie von Acetylen am nächsten liegende, *trans*-gewinkelte Form **D** ist das energetisch höchst liegende Isomer von  $\text{Si}_2\text{H}_2$  und  $\text{Ge}_2\text{H}_2$ . Die linearen Strukturen  $\text{HSi}=\text{SiH}$  und  $\text{HGe}=\text{GeH}$  sind keine Minima, sondern hoch liegende Sattelpunkte auf der PHF. Sie liegen energetisch ca.  $40 \text{ kcal mol}^{-1}$  höher als **A**.<sup>[4]</sup> Spektroskopische Untersuchungen von  $\text{Si}_2\text{H}_2$  in der Gasphase ergaben ebenfalls, dass die stabilsten Isomere die überbrückten Geometrien **A** und **B** haben.<sup>[6]</sup> Bis vor kurzem waren dies die einzigen experimentellen Untersuchungen von schweratomigen Gruppe-14-Analoga von Alkinen. Von  $\text{Pb}_2\text{H}_2$  wurde die doppelt überbrückte Form **A** theoretisch untersucht, allerdings ohne dass andere Isomere berechnet wurden.<sup>[5]</sup>

Der vor kurzem publizierte Bericht von Power und Mitarbeitern<sup>[7]</sup> über die Synthese und die Röntgenstrukturuntersuchung von  $2,6\text{-Trip}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{PbPb-}2,6\text{-Trip}_2\text{C}_6\text{H}_3$  **1Ar** ( $\text{Trip} = 2,4,6\text{-}i\text{Pr}_3\text{C}_6\text{H}_2$ ) ist ein Durchbruch in der Chemie der schweratomigen Gruppe-14-Analoga von Alkinen. Die Isolierung einer stabilen Verbindung der Formel  $\text{RPbPbR}$  ist nicht nur experimentell ein großer Erfolg. Die ungewöhnliche Geometrie von **1Ar** (Abbildung 2a) weist darauf hin, dass die

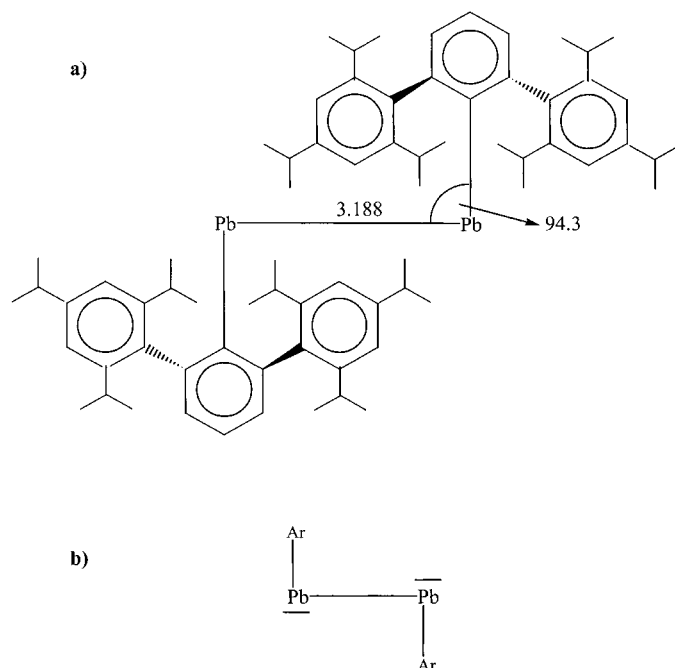


Abbildung 2. a) Strukturformel von  $2,6\text{-Trip}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{PbPb-}2,6\text{-Trip}_2\text{C}_6\text{H}_3$  **1Ar** ( $\text{Trip} = 2,4,6\text{-}i\text{Pr}_3\text{C}_6\text{H}_2$ ) mit Angabe der experimentellen Pb-Pb-Bindungslänge (in Å) und des C-Pb-Pb-Bindungswinkels (in Grad).<sup>[7]</sup> b) Vorge-schlagene Bindungssituation für **1Ar**.

Bindungsverhältnisse des Moleküls bezüglich der  $\text{E}-\text{E}$ -Bindung anders sind als in den Strukturen **A**–**D**. Wegen des recht langen Pb-Pb-Abstandes von **1Ar** ( $3.188 \text{ Å}$ ) und des kleinen C-Pb-Pb-Winkels ( $94.26^\circ$ ) schlugen die Autoren vor, dass die Verbindung nur eine Pb-Pb-Einfachbindung aufweist.<sup>[7]</sup> Demnach sind die  $6p(\pi)$ -Atomorbitale der Bleiatome leer, und die Pb-Pb- und Pb-C-Bindungen werden durch die verbleibenden zwei Valenz- $p(\sigma)$ -Orbitale der Bleiatome ohne signifikante Hybridisierung mit den  $6s$ -Orbitalen gebildet. In den  $6s$ -

[\*] Prof. Dr. G. Frenking, M. Sc. Y. Chen, Dr. M. Hartmann, Dr. M. Diedenhofen  
Fachbereich Chemie  
Philipps-Universität Marburg  
Hans-Meerwein-Straße, 35039 Marburg (Deutschland)  
Fax: (+49) 6421-282-5566  
E-mail: frenking@chemie.uni-marburg.de

[\*\*] Theoretische Untersuchungen von anorganischen Verbindungen. 15. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Wir danken Prof. M. Weidenbruch für hilfreiche Vorschläge. – 14. Mitteilung: Y. Chen, M. Hartmann, G. Frenking, *Eur. J. Inorg. Chem.*, im Druck.

Orbitalen der Bleiatome befindet sich jeweils ein freies Elektronenpaar. Daraus ergibt sich der Schluss, dass die Bleiatome Pb in **1Ar** in der Valenzschale jeweils nur ein Elektronensextett aufweisen (Abbildung 2b).

Der obige Vorschlag über die Bindungsverhältnisse in **1Ar** wurde in Anlehnung an die von Pauling vorgeschlagene Korrelation zwischen Bindungswinkel und Hybridisierung gemacht.<sup>[8]</sup> Kutzelnigg hat jedoch gezeigt, dass diese Korrelation für schweratomige Elemente nicht streng gültig ist.<sup>[9]</sup> Die in der Abbildung 2b skizzierte Bindungssituation entspricht auch nicht der *trans*-gewinkelten Struktur **D**, die eine zur Molekülebene orthogonale  $\pi$ -Bindung aufweist. Um die Bindungsverhältnisse in **1Ar** mit quantenchemischen Methoden zu untersuchen, führten wir Dichtefunktionaltheorie(DFT)- und Ab-initio-Rechnungen<sup>[10]</sup> an der Stammverbindung  $\text{Pb}_2\text{H}_2$  **1H** und der phenylsubstituierten Verbindung  $\text{Pb}_2\text{Ph}_2$  **1Ph** durch. Außerdem berechneten wir die Gleichgewichtsstruktur und die Bindungssituation der Modellverbindung  $\text{Ar}^*\text{PbPbAr}^*$  **1Ar**\* ( $\text{Ar}^* = 2,6\text{-Ph}_2\text{C}_6\text{H}_3$ ).

Die berechneten Strukturen von **1H** sind in Abbildung 3 gezeigt. Die zweifach überbrückte Form **1H(A)** ist das theoretisch vorhergesagte globale Minimum auf der  $\text{Pb}_2\text{H}_2$ -PHF. Die berechnete Geometrie ähnelt sehr der Struktur, die von Han et al. mit einer relativistischen Hartree-Fock-Me-

thode berechnet wurde.<sup>[5]</sup> Die einfach überbrückte Form **1H(B)** liegt energetisch  $15.6 \text{ kcal mol}^{-1}$  höher als **1H(A)**, ist aber auf dem B3LYP-Niveau kein Energieminimum.<sup>[15]</sup> Den berechneten Schwingungsfrequenzen zufolge weist **1H(B)** eine imaginäre Frequenz auf und entspricht daher einem Übergangszustand. Als weiteres Energieminimum auf der  $\text{Pb}_2\text{H}_2$ -Singulett-PHF<sup>[16]</sup> wurde lediglich das Vinylidenanalogon **1H(C)** berechnet, das  $18.1 \text{ kcal mol}^{-1}$  höher liegt als **1H(A)**.

Wir suchten mit theoretischen Methoden nach *trans*-gewinkelten Formen von  $\text{Pb}_2\text{H}_2$ . Geometrieoptimierungen mit erzwungener planarer Symmetrie ergaben zwei Strukturen: **1H(D1)** und die energetisch tiefer liegende Form **1H(D2)** (Abbildung 3). Erstere ist das Bleianalogon der Struktur **D**, die als hoch liegendes Energieminimum auf der  $\text{Si}_2\text{H}_2$ - und der  $\text{Ge}_2\text{H}_2$ -PHF gefunden wurde.<sup>[4]</sup> Der H-Pb-Pb-Bindungswinkel ( $124.5^\circ$ ) von **1H(D1)** entspricht den entsprechenden Werten, die für die Isomere **D** von  $\text{Si}_2\text{H}_2$  und  $\text{Ge}_2\text{H}_2$  berechnet wurden. Die Untersuchung der Orbitalstruktur zeigt, dass das HOMO von **1H(D1)** das besetzte Pb-Pb- $\pi$ -Orbital ist (Abbildung 4a). Die zweite *trans*-gewinkelte Form, **1H(D2)**, weist einen deutlich längeren Pb-Pb-Abstand ( $3.240 \text{ \AA}$ ) auf als

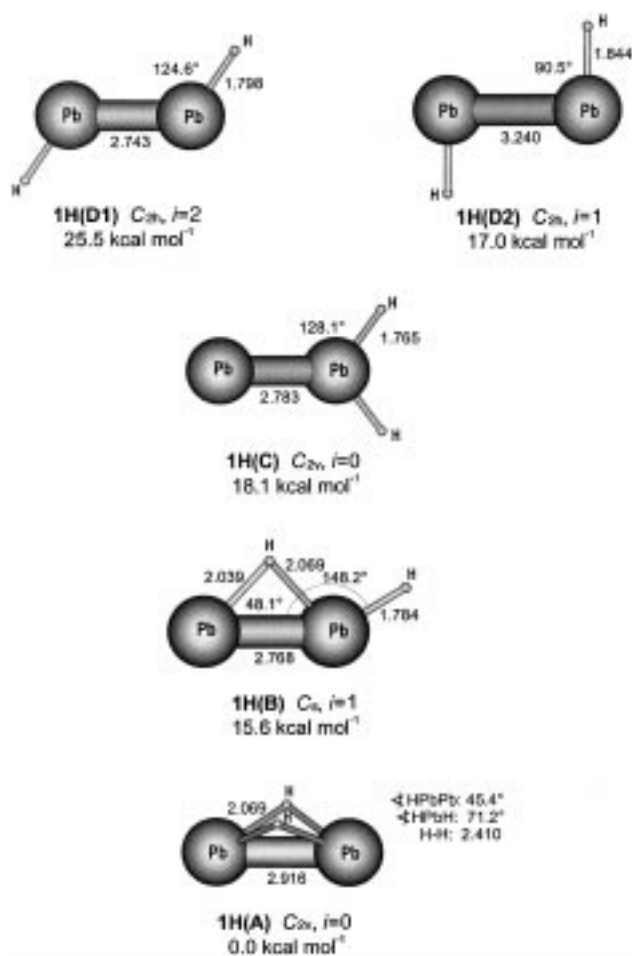


Abbildung 3. Berechnete stationäre Punkte auf der  $\text{Pb}_2\text{H}_2$ -Singulett-PHF auf dem B3LYP-Niveau mit Angabe der Zahl der imaginären Frequenzen (*i*) und der relativen Energien. Bindungslängen in Å und Bindungswinkel in Grad.

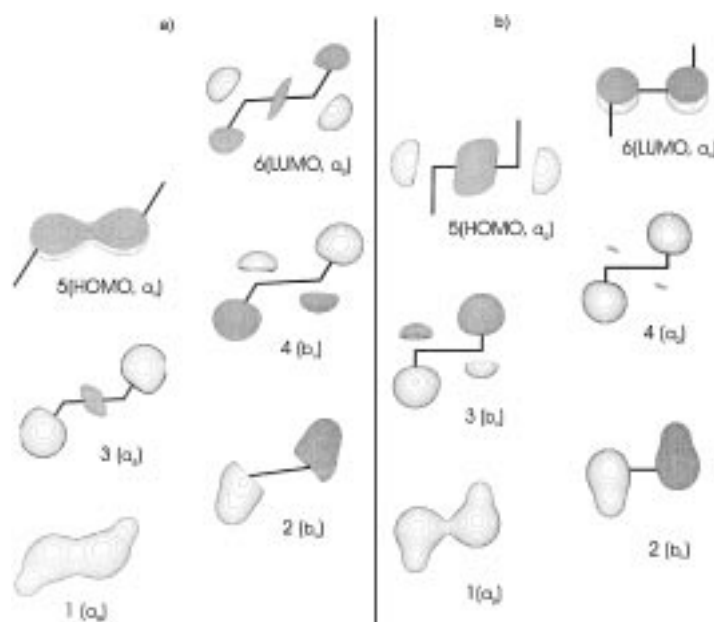


Abbildung 4. Plot-Darstellung der Valenzorbitale von **1H(D1)** (a) und **1H(D2)** (b).

**1H(D1)** ( $2.743 \text{ \AA}$ ) und einen kleineren H-Pb-Pb-Bindungswinkel ( $90.5^\circ$ ). Die Analyse der elektronischen Struktur von **1H(D2)** ergab, dass das HOMO ein  $\sigma$ -Orbital mit freiem Elektronenpaar und das LUMO das Pb-Pb- $\pi$ -Orbital ist (Abbildung 4b). HOMO und LUMO von **1H(D1)** und **1H(D2)** sind also vertauscht, und **1H(D1)** entspricht demnach dem ersten angeregten Singulett-Zustand von **1H(D2)** mit der gleichen Symmetrie ( $^1A_g$ ). Die niedrigere Energie von **1H(D2)** kann mit dem Dublett-Charakter des elektronischen Grundzustandes und der hohen Dublett  $\rightarrow$  Quartett-Anregungsenergie von PbH erklärt werden. Abbildung 5 zeigt,

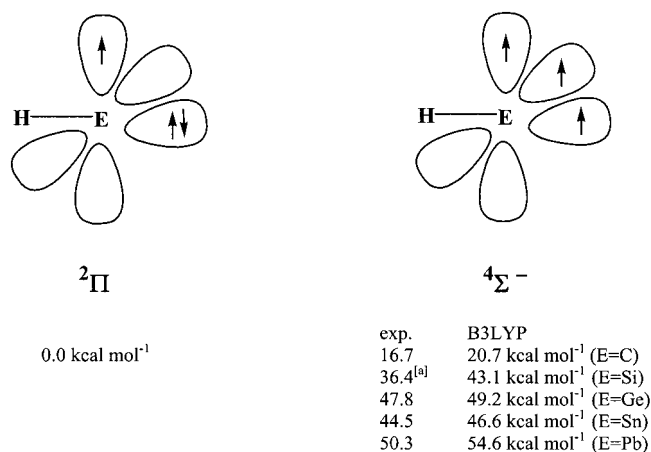


Abbildung 5. Schematische Darstellung des elektronischen  $^2\Pi$ -Grundzustands und des angeregten  $^4\Sigma^-$ -Zustands von EH (E = C–Pb) mit Angabe der berechneten  $^2\Pi \rightarrow ^4\Sigma^-$ -Anregungsenergien auf dem B3LYP-Niveau (experimentelle Werte aus Lit. [19]). [a] Der Full-CI-Wert (CI = Konfigurationswechselwirkung) von SiH wurde Lit. [20] entnommen.

dass die Dimerisierung von PbH im  $^2\Pi$ -Grundzustand unter Kopplung der ungepaarten Elektronen direkt zu **1H(D2)** führt, während der  $^4\Sigma^-$ -angeregte Zustand von PbH der Referenzzustand für das energetisch höher liegende  $\pi$ -gebundene Isomer **1H(D1)** ist. Den Rechnungen zufolge hat **1H(D1)** deswegen eine höhere Energie als **1H(D2)**, weil die Dublett  $\rightarrow$  Quartett-Anregungsenergie von PbH größer ist als der Energiegewinn durch die Pb-Pb- $\pi$ -Bindung in **1H(D1)**. Rechnungen auf dem B3LYP-Niveau ergaben, dass PbH unter den Gruppe-14-Hydriden EH die höchste  $^2\Pi \rightarrow ^4\Sigma^-$ -Anregungsenergie aufweist (Abbildung 5). Weiterhin gilt, dass die  $\pi$ -Bindungsenergie für schwerere Atome der gleichen Gruppe abnimmt.<sup>[9]</sup> Die berechneten Anregungsenergien der Hydride EH werden durch experimentelle Werte und hochgenaue Ab-initio-Rechnungen bestätigt, die ebenfalls in Abbildung 5 aufgeführt sind. Die gute Übereinstimmung zwischen Rechnung und Experiment zeigt an, dass die theoretischen Werte zuverlässig sind.

Der berechnete Pb-Pb-Abstand und der H-Pb-Pb-Winkel von **1H(D2)** stimmen mit den experimentellen Werten von **1Ar** sehr gut überein.<sup>[7]</sup> Die berechnete Spezies **1H(D2)** ist jedoch ein hoch liegender Übergangszustand und nicht ein Energieminimum auf der Pb<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-PHF. Wir gingen deshalb der Frage nach, ob die relativen Energien der Strukturen **A** und **D** für die phenylsubstituierte Verbindung Pb<sub>2</sub>Ph<sub>2</sub> **1Ph** vertauscht sind. Abbildung 6 zeigt die berechnete Geometrie von **1Ph(A)**. Die DFT-Rechnungen ergeben eine unsymmetrische Verbrückung der Bleiatome durch die Phenylsubstituenten, während die MP2-Methode eine symmetrische Struktur mit einem Pb-C-Abstand von 2.579 Å liefert. Die Pb-C-Abstände auf dem B3LYP-Niveau betragen 2.476 und 2.780 Å. Die Rechnungen sagen voraus, dass das Isomer **1Ph(A)** das globale Minimum auf der Pb<sub>2</sub>Ph<sub>2</sub>-PHF ist. Die *trans*-gewinkelten Formen **1Ph(D1)** und **1Ph(D2)** liegen energetisch 10.0 bzw. 8.0 kcal mol<sup>-1</sup> höher als **1Ph(A)**.

Die Analyse der Orbitalstruktur ergab, dass die Pb-Pb-Bindungsverhältnisse von **1Ph(D1)** und **1Ph(D2)** die gleichen sind wie in **1H(D1)** und **1H(D2)**. **1Ph(D1)** hat also eine Pb-

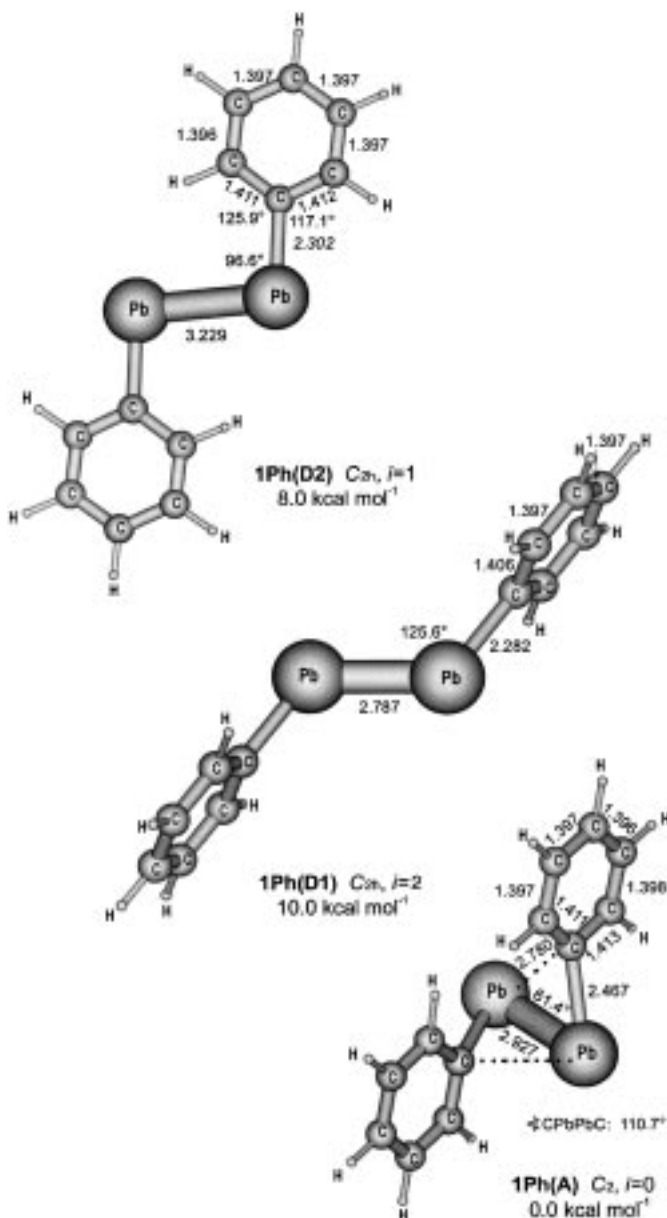


Abbildung 6. Berechnete stationäre Punkte auf der Pb<sub>2</sub>Ph<sub>2</sub>-Singulett-PHF auf dem B3LYP-Niveau mit Angabe der Zahl der imaginären Frequenzen (*i*) und der relativen Energien. Bindungslängen in Å und Bindungswinkel in Grad.

Pb- $\pi$ -Bindung, während **1Ph(D2)** an jedem Bleiatom ein freies Elektronenpaar aufweist. **1Ph(D2)** liegt allerdings nur 2.0 kcal mol<sup>-1</sup> niedriger als **1Ph(D1)**, während **1H(D2)** 8.5 kcal mol<sup>-1</sup> stabiler ist als **1H(D1)**.<sup>[17]</sup> Die phenylsubstituierten Strukturen **1Ph(D1)** und **1Ph(D2)** sind jedoch wie die Stammverbindungen **1H(D1)** und **1H(D2)** keine Minima auf der PHF. Die Rechnungen ergaben eine imaginäre Frequenz für **1Ph(D2)** und zwei imaginäre Frequenzen für **1Ph(D1)**. Die experimentell beobachtete Stabilität von **1Ar** kann also nicht mit elektronischen Effekten der Arylsubstituenten erklärt werden.

Wir berechneten schließlich die Modellverbindung **1Ar\*** mit dem sterisch anspruchsvollen Substituenten Ar\* = 2,6-Ph<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>. Geometrieoptimierungen von Strukturen, bei de-

nen die Ar\*-Gruppen wie in **1Ph(A)** in einer überbrückten Position sind, ergaben wegen der sterischen Abstoßung zwischen den großen Substituenten keine Energieminima. Die Rechnungen führten stattdessen zur *trans*-gewinkelten Form **1Ar\*(D2)** (Abbildung 7). Die Berechnung der Hesse-Matrix ergab, dass **1Ar\*(D2)** im Unterschied zu **1Ph(D2)** ein

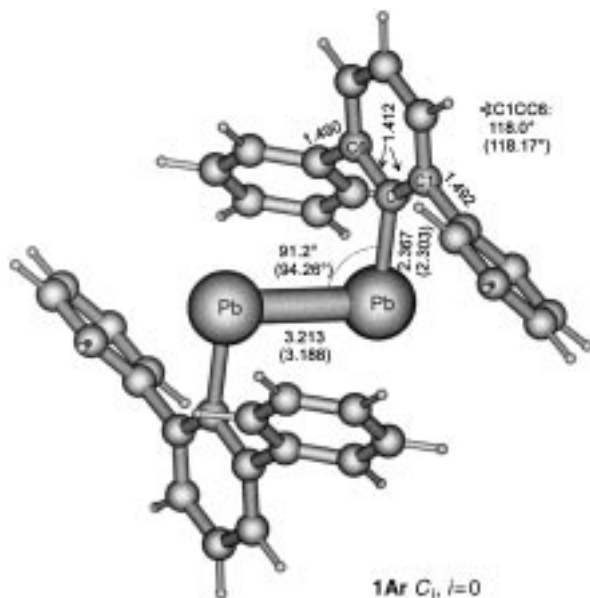


Abbildung 7. Berechnete Geometrie von **1Ar\*(D2)** auf dem B3LYP-Niveau. Bindungslängen in Å und Bindungswinkel in Grad. In Klammern sind die experimentellen Werte von **1Ar** angegeben.

Energieminimum ist. Der Orbitalanalyse zufolge liegt in **1Ar\*(D2)** keine Pb-Pb- $\pi$ -Bindung vor. Die berechnete Pb-Pb-Bindungslänge (3.213 Å) und der C-Pb-Pb-Winkel (91.2°) sind in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Werten von **1Ar** (Abbildung 2a). Sie ähneln darüber hinaus den berechneten Werten von **1H(D2)** und **1Ph(D2)**, bei denen es sich allerdings um Übergangszustände und keine Energieminima handelt. Daraus folgt, dass der sterische Effekt der großen Arylsubstituenten Ar\* nicht nur zu einer energetischen Stabilisierung der *trans*-gewinkelten Form **D2** relativ zu den isomeren Strukturen **A–C** führt, sondern auch aus **D2** ein Energieminimum macht. Die niedrigere Energie der Sechswalenzelektronen-Struktur **D2** relativ zu **D1** ist jedoch ein elektronischer Effekt, der bereits in der Stammverbindung **1H(D)** auftritt.

Die hier vorgestellten Ergebnisse zeigen, dass die leichteren Homologen von **1Ar** mit E = Si–Sn ebenfalls prinzipiell isoliert werden können. Neuere experimentelle Arbeiten ergaben, dass die Verbindung  $\text{Si}_2(2,6\text{-Mes}_2\text{C}_6\text{H}_3)_2$  (Mes = 2,4,6-Me<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>) sehr wahrscheinlich als Intermediat gebildet wird.<sup>[18]</sup> Unsere Rechnungen belegen, dass die Bindungsverhältnisse in  $\text{Si}_2(2,6\text{-Mes}_2\text{C}_6\text{H}_3)_2$  eher denen in **D1** entsprechen, weil die energetisch tiefstliegende *trans*-gewinkelte Form von  $\text{Si}_2\text{H}_2$  eine  $\pi$ -Bindung aufweist.<sup>[21]</sup> Derzeit untersuchen wir die Strukturen und die Bindungsverhältnisse von  $\text{E}_2\text{R}_2$  (E = Si–Sn; R = H, Ar).

Eingegangen am 11. Dezember 2000 [Z16249]

- [1] a) *Adv. Organomet. Chem.* **1996**, 39 (Hrsg.: F. G. A. Stone, R. West); b) P. Jutzi, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 3953; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 3797.
- [2] R. Okazaki, R. West, *Adv. Organomet. Chem.* **1996**, 39, 232; b) P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, S. J. Miles, A. J. Thorne, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 480; c) K. M. Baines, W. G. Stibbs, *Adv. Organomet. Chem.* **1996**, 39, 275; d) D. E. Goldberg, D. H. Harris, M. F. Lappert, K. M. Thomas, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1976**, 261; e) M. Stürmann, M. Weidenbruch, K. W. Klinkhammer, F. Lissner, H. Marsmann, *Organometallics* **1998**, 17, 4425; f) M. Weidenbruch, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 373.
- [3] P. P. Power, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 2939.
- [4] a) R. S. Grev, *Adv. Organomet. Chem.* **1991**, 33, 125; b) B. T. Colegrove, H. F. Schaefer, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 1557; c) R. Stegmann, G. Frenking, *Organometallics* **1995**, 14, 5308; d) K. Kobayashi, S. Nagase, *Organometallics* **1997**, 16, 1489; e) Z. Palágyi, H. F. Schaefer, E. Kapuy, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 6901; f) A. J. Boone, D. H. Magers, J. Leszczynski, *Int. J. Quantum Chem.* **1998**, 70, 925.
- [5] Y.-K. Han, C. Bae, Y. S. Lee, S. Y. Lee, *J. Comput. Chem.* **1998**, 19, 1526.
- [6] a) M. Cordonnier, M. Bogey, C. Demuynck, J.-L. Destombes, *J. Chem. Phys.* **1992**, 97, 7984; b) M. Bogey, H. Bolvin, C. Demuynck, J.-L. Destombes, *Phys. Rev. Lett.* **1991**, 66, 413.
- [7] L. Pu, B. Twamley, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 3524.
- [8] L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, 3. Aufl., Cornell University Press, Ithaca, **1960**, S. 256.
- [9] W. Kutzelnigg, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 262; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 272.
- [10] Die Geometrien wurden auf dem B3LYP-Niveau<sup>[11]</sup> mit einem quasirelativistischen Pseudopotential<sup>[12]</sup> und einem (31/31/1)-Valenzbasisatz für Pb sowie 6-31G(d)-Basissätzen für C und H (6-31G(d,p) bei  $\text{Pb}_2\text{H}_2$ ) berechnet. Die Schwingungsspektren der optimierten Geometrien haben wir mit analytischen zweiten Ableitungen berechnet. Die Moleküle  $\text{Pb}_2\text{H}_2$  und  $\text{Pb}_2\text{Ph}_2$  wurden auch auf dem MP2-Niveau berechnet.<sup>[13]</sup> Da die MP2- und die B3LYP-Ergebnisse in den meisten Fällen sehr ähnlich waren, geben wir nur Letztere an; die MP2-Werte werden nur bei größeren Abweichungen von den B3LYP-Ergebnissen diskutiert. Alle Rechnungen wurden mit dem Programmpaket Gaussian 98<sup>[14]</sup> durchgeführt.
- [11] a) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648; b) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, 3, 785.
- [12] A. Bergner, M. Dolg, W. Küchle, H. Stoll, H. Preuß, *Mol. Phys.* **1993**, 80, 1431.
- [13] a) C. Möller, M. S. Plesset, *Phys. Rev.* **1934**, 46, 618; b) J. S. Binkley, J. A. Pople, *Int. J. Quantum Chem.* **1975**, 9, 229.
- [14] Gaussian 98 (Revision A.1), M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, **1998**.
- [15] Auf dem MP2-Niveau ist **1H(B)** ein Energieminimum, das 15.9 kcal mol<sup>-1</sup> höher liegt als **1H(A)**.
- [16] Rechnungen für  $\text{Pb}_2\text{H}_2$  im elektronischen Triplett-Zustand ergaben Strukturen die energetisch höher liegen als **1H(A)**.
- [17] Die geringere Energiedifferenz zwischen **1Ph(D1)** und **1Ph(D2)** wird wahrscheinlich durch die Abstoßung zwischen den  $\pi$ -Elektronen der Phenylsubstituenten und den Pb-Pb- $\pi$ -Elektronen (in **1Ph(D1)**) bzw. den freien Elektronenpaaren der Bleiatome (in **1Ph(D2)**) verursacht. Da die Phenylringe in **1Ph(D1)** um 90° aus der Molekülebene herausgedreht sind, besteht keine konjugative Wechselwirkung zwischen den  $\pi$ -Elektronen der Phenylsubstituenten und der Pb-Pb- $\pi$ -Bindung. Die planare Form **1Ph(D1)** ist ein Sattelpunkt noch höherer Ordnung ( $i=3$ ), der um 4.3 kcal mol<sup>-1</sup> höher liegt als die in

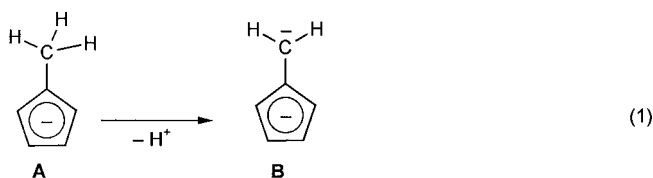
Abbildung 6 gezeigte Struktur. Die Phenylringe von **1Ph(D2)** liegen in der Molekülebene. Die berechnete Struktur, bei der die Phenylringe von **1Ph(D2)** um 90° gedreht sind, liegt 8.2 kcal mol<sup>-1</sup> höher als die planare Form.

- [18] R. Pietschnig, R. West, D. R. Powell, *Organometallics* **2000**, *19*, 2724.  
 [19] K. P. Huber, G. Herzberg, *Constants of Diatomic Molecules*, Van Nostrand Reinhold, New York, **1979**.  
 [20] M. Lewerenz, P. J. Bruna, S. D. Peyerimhoff, R. J. Buenker, *Mol. Phys.* **1983**, *49*, 1.  
 [21] Anmerkung bei der Korrektur (25. April 2001): Nach Einreichen dieser Arbeit erschien eine wichtige theoretische Arbeit über Si-Si-Dreifachbindungen: K. Kobayashi, N. Takagi, S. Nagase, *Organometallics* **2001**, *20*, 234.

## Ein neuartiger Zugang zu Fulvenkomplexen des Titans – diastereoselektive Komplexierung von Pentafulvenen an Cyclopentadienyltitan-Fragmente\*\*

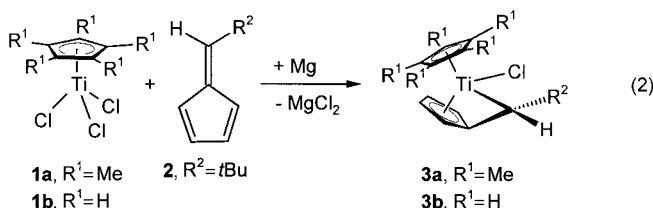
Rüdiger Beckhaus,\* Arne Lützen, Detlev Haase, Wolfgang Saak, Jörg Stroot, Sigurd Becke und Jürgen Heinrichs

Metalloccenverbindungen bestimmen weite Bereiche der metallorganischen Chemie.<sup>[1]</sup> Insbesondere die gewinkelten Dicyclopentadienyllderivate der Metalle der Titangruppe haben große Bedeutung für die Gewinnung von Katalysatoren für die Olefinpolymerisation erlangt.<sup>[2]</sup> Schon früh wurde festgestellt, dass alkylsubstituierte Liganden wie C<sub>5</sub>Me<sub>x</sub>H<sub>5-x</sub> (x = 1–5) bei thermischer Belastung spontanen C-H-Aktivierungen unter Bildung von Fulvenkomplexen unterliegen.<sup>[3]</sup> In jüngster Zeit erlangten diese so genannten „Tuck-in“-Komplexe sowohl hinsichtlich ihrer Koordinationschemie<sup>[3d, 4, 5]</sup> als auch ihrer katalytischen Eigenschaften großes Interesse.<sup>[6]</sup> Formal entspricht die Umwandlung **A** → **B** [Gl. (1)] der



Deprotonierung eines Cyclopentadienylrestes unter Bildung eines Fulvendianions.<sup>[7]</sup>

Nachfolgend berichten wir erstmalig über die direkte Komplexierung von Fulvenen an Titan(II)-Fragmente.<sup>[8]</sup> Setzt man die Cyclopentadienyltitantrihalogenide [Cp\*TiCl<sub>3</sub>] **1a** (Cp\* = C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>) und [CpTiCl<sub>3</sub>] **1b** (Cp = C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>) mit Magnesium in THF als Lösungsmittel und 6-*tert*-Butylfulven **2** im Molverhältnis (1:1:1) um, so tritt bereits nach einer Stunde ein Farbwechsel von Rot (**1a**) bzw. Gelb (**1b**) nach intensiv Grün auf [Gl. (2)]. Nach dem Abtrennen vom gebildeten



Magnesiumchlorid und Kristallisation aus *n*-Pentan lassen sich die hoch diastereoselektiv (*de* > 98 %) gebildeten Komplexe **3a** und **3b** in Form dunkelgrüner, nadelförmiger Kristalle isolieren.

Die Strukturen von **3a** und **3b** wurden durch Röntgenstrukturuntersuchungen belegt.<sup>[9]</sup> In Abbildung 1 ist beispielgebend die Struktur von **3a** wiedergegeben.<sup>[10]</sup> Für **3b** wurden ähnliche strukturelle Verhältnisse gefunden, weshalb beide Verbindungen gemeinsam diskutiert werden.

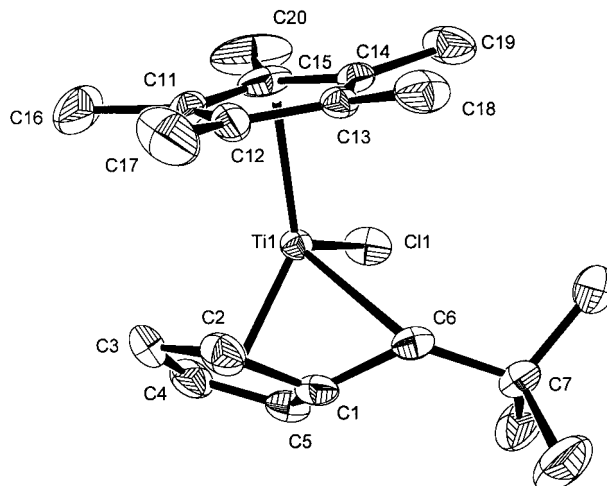


Abbildung 1. Struktur von **3a** im Kristall (50 % Wahrscheinlichkeit, ohne H-Atome) Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°] (Werte für **3b** in Klammern): Ti–C1 2.151(2) (2.155(2)), Ti–C6 2.355(2) (2.367(2)), Ti–C2 2.279(2) (2.286(2)), Ti–C5 2.293(2) (2.291(2)), Ti–C3 2.446(3) (2.443(2)), Ti–C4 2.452(2) (2.446(2)), Ti–C1 2.355(1) (2.354(1)), Ti–Ct2 1.993(2) (1.991(2)), Ti–Ct1 2.062(2) (2.045(2)), C1–C6 1.432(3) (1.434(3)), C1–C2 1.431(4) (1.443(3)), C1–C5 1.440(3) (1.440(3)), C2–C3 1.401(4) (1.395(3)), C4–C5 1.394(4) (1.400(3)), C3–C4 1.395(4) (1.405(3)), Ct1–Ti–Ct2 136.8 (138.3) (Ct1 = Schwerpunkt C11–C15, Ct2 = Schwerpunkt C1–C5).

[\*] Prof. Dr. R. Beckhaus, Dr. A. Lützen, D. Haase, W. Saak, J. Stroot  
 Fachbereich Chemie  
 Universität Oldenburg  
 Postfach 2503, 26111 Oldenburg (Deutschland)  
 Fax: (+49) 441-798-3581  
 E-mail: ruediger.beckhaus@uni-oldenburg.de

Dr. S. Becke  
 Bayer AG  
 ZSB Zentrale Forschung  
 Materialforschung  
 Gebäude Q18, 51368 Leverkusen (Deutschland)

Dr. J. Heinrichs  
 Condea Chemie GmbH  
 Römerstraße 733, 47443 Moers (Deutschland)

[\*\*] Fulvenkomplexe elektronenarmer Übergangsmetalle, 1. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Bayer AG, Leverkusen (J.H.), vom Bundesministerium für Bildung und Forschung (J.S., 03C0276G/4), vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Karl-Ziegler-Stiftung der GDCh gefördert.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.