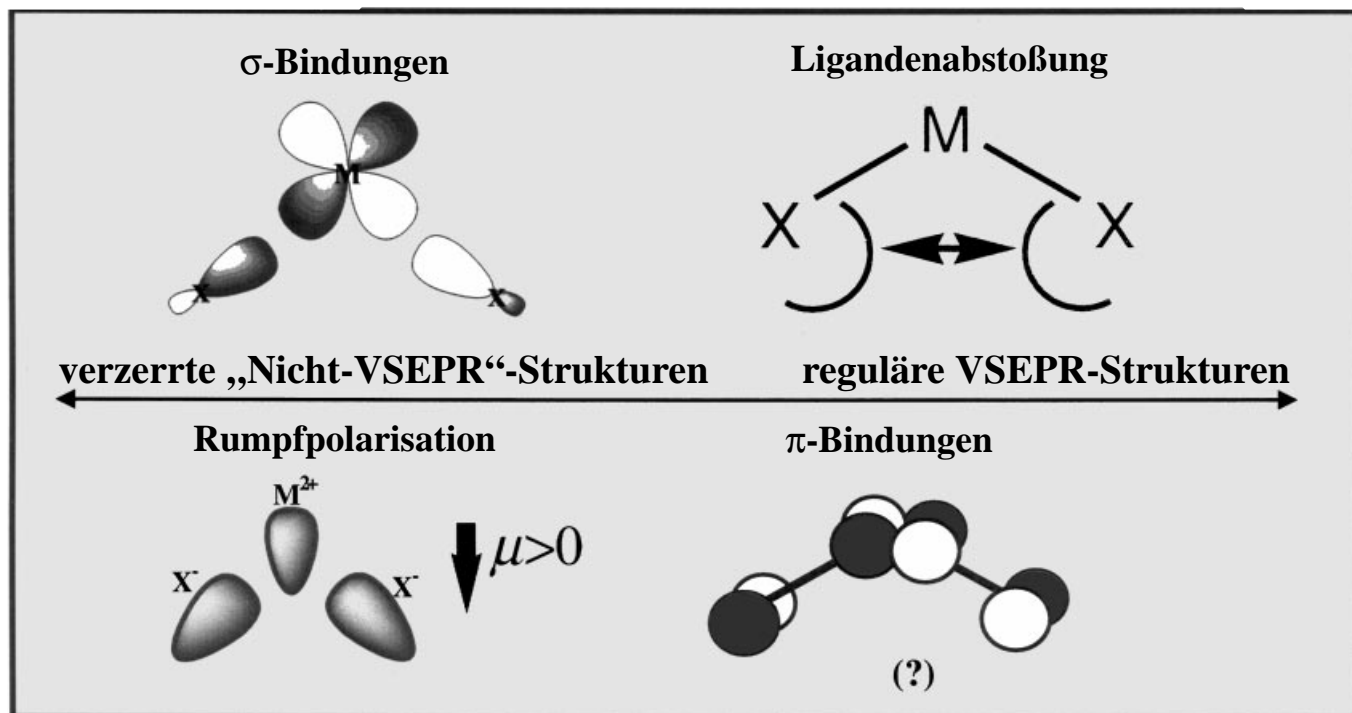
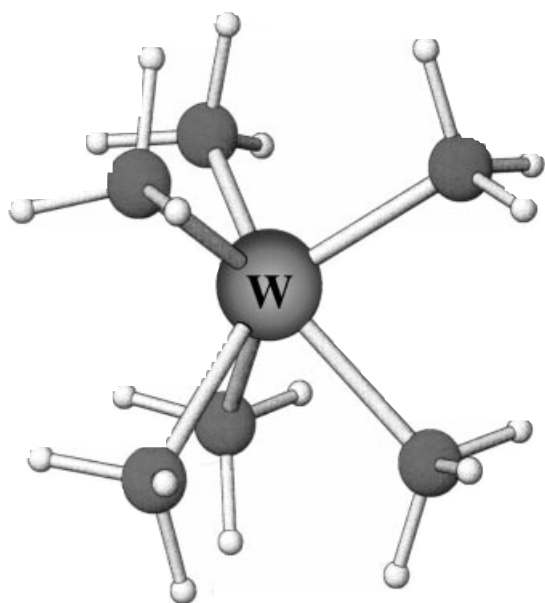


Die faszinierenden Strukturen von formal d^{10} -konfigurierten Verbindungen können im Wesentlichen auf das Zusammenspiel von vier Faktoren zurückgeführt werden:



Beispiele sind die verzerrt trigonal-prismatische Struktur von $[\text{W}(\text{CH}_3)_6]$ (siehe Bild), die gebogenen Strukturen von gasförmigen Erdalkalimetall-dihalogeniden und die Strukturen vieler weiterer Moleküle und Festkörper.



Die strukturellen Verzerrungen haben wichtige Konsequenzen für die homogene und die heterogene Katalyse, für die bioanorganische Chemie und für die Eigenschaften vieler Materialien.

Nicht-VSEPR-Strukturen und chemische Bindung in d^0 -Systemen

Martin Kaupp*

In memoriam Marco Häser (1961–1997)

Unter bestimmten Umständen können Metallkomplexe mit einer formalen d^0 -Elektronenkonfiguration Strukturen aufweisen, die nicht den traditionellen Strukturmodellen, etwa dem VSEPR-Modell oder einfachen Ionenmodellen, entsprechen. Einige Beispiele für ein solches Verhalten, z.B. die gewinkelten Strukturen einiger Erdalkalimetalldihalogenide in der Gasphase oder bestimmter früher Übergangsmetall-Chalkogenide oder -Pnictide, sind bereits seit langem bekannt. Die Zahl molekularer Beispiele für ein solches „Nicht-VSEPR“-Verhalten hat jedoch in den letzten Jahren erheblich zugenommen, besonders im Umfeld der metallorganischen Chemie. Gleichzeitig wurden verschiedene theoretische Modelle zur Erklärung der beobachteten ungewöhnlichen Strukturen teilweise kontrovers diskutiert. Zahlreiche d^0 -Systeme sind von erheblicher praktischer Bedeutung in der homogenen und der heterogenen Katalyse, in der Biokatalyse (z.B. Molybdän- und Wolframenzyme) oder in der Material-

forschung (z.B. ferroelektrische Perovskite oder Zirkoniumdioxid). Darüber hinaus macht sie ihre besondere elektronische Struktur, das Fehlen nichtbindender d -Orbitale, zu einzigartigen Ausgangspunkten einer allgemeinen Betrachtung von Struktur, chemischer Bindung und Reaktivität in Übergangsmetallsystemen überhaupt. Wir versuchen hier, einen umfassenden Überblick zu geben, sowohl über die Arten der Abweichung der Strukturen von d^0 - und verwandten Komplexen von den regulären Strukturen als auch über den theoretischen Rahmen zur Erklärung der Strukturen. Wir stellen zahlreiche quantenchemisch oder experimentell untersuchte Beispiele vor, wobei der Schwerpunkt auf homoleptischen Einkernkomplexen liegt. Anschließend werden die Faktoren detailliert beschrieben, welche diese Strukturen bestimmen. Diese sind a) Beteiligung von Metall- d -Orbitalen an σ -Bindungen, b) Polarisierung der äußeren Rumpfschale des Metalls, c) Ligandenabstoßungen und

d) π -Bindungen. Wir diskutieren, welche Einflüsse in bestimmten Situationen die jeweils dominierenden sind. In heteroleptischen Komplexen steuern die konkurrierenden σ - und π -Bindungsbeiträge der verschiedenen Liganden die Strukturen der Komplexe in komplizierter Weise. Wir geben einige Richtlinien, anhand derer diese Beziehungen besser verständlich werden sollten. Die Bent'sche Regel ist aufgrund des überwältigenden Einflusses der π -Bindungen in Systemen dieser Art nur von sehr beschränktem Nutzen. Schließlich werden theoretisch und experimentell bestimmte Strukturen einiger mehrkerniger Komplexe diskutiert, inklusive der Konsequenzen für die Eigenschaften ausgedehnter Festkörperstrukturen.

Stichwörter: Bindungstheorie • d^0 -Komplexe • Dichtefunktionalrechnungen • Übergangsmetalle • VSEPR-Modell

1. Einleitung

Die Entwicklung zunehmend leistungsfähigerer Modelle zum Verständnis chemischer Bindungen hat immer von speziellen Fällen profitiert, in denen die bekannten Modelle versagten. Ein bekanntes Beispiel ist das Versagen des

weit verbreiteten Valence-Shell-Electron-Pair-Repulsion-(VSEPR)-Modells^[1] sowie einfacher Ionenmodelle bei der Vorhersage der gewinkelten Strukturen einiger der molekularen Dihalogenide der schweren Erdalkalimetalle in der Gasphase (Ca, Sr, und Ba).^[2–10] Viele weitere Verbindungen mit einer formalen d^0 -Konfiguration des Zentralmetalls (sowie solche mit d^1 - und d^2 -Konfigurationen) wurden mittlerweile experimentell und quantenchemisch charakterisiert, deren Strukturen nicht den einfachen Strukturmodellen entsprechen. Diese interessanten „Nicht-VSEPR“- d^0 -Systeme sowie die elektronischen Faktoren, die ihre Strukturen bedingen, sind Gegenstand dieser Arbeit.

[*] Prof. Dr. M. Kaupp
Institut für Anorganische Chemie
Universität Würzburg
Am Hubland, 97074 Würzburg
Fax: (+49) 931-888-7135
E-mail: kaupp@mail.uni-wuerzburg.de

In Abbildung 1 ist der Teil des Periodensystems gezeigt, in dem Metalle mit einer formalen d^0 -Konfiguration gefunden werden können. Die Konfigurationszuordnung basiert auf dem gewohnten Oxidationsstufenformalismus, wobei die bindenden Elektronen heterolytisch zugunsten der Liganden

1																18												
1	H	2																13 14 15 16 17										He
2	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne										
3	Na	Mg	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Al	Si	P	S	Cl	Ar										
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr										
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe										
6	Cs	Ba		Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn										
7	Fr	Ra	↓	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt																			
6	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu													
7	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr													

Abbildung 1. Bereiche des Vorkommens von Verbindungen mit formaler d^0 -Konfiguration im Periodensystem (schattierte Bereiche); eine zunehmend dunklere Schattierung weist auf zunehmende Kovalenz hin.

verteilt werden.^[11] Eine beeindruckende Zahl von Metallen kann in dieser Konfiguration vorkommen, von den schwereren Elementen der 1. und 2. Hauptgruppe über die Übergangsmetalle der Gruppen 3 bis 8 bis zu den Lanthanoiden, ja sogar bis zu den späteren Actinoiden.^[12, 13] Viele Verbindungen mit formaler d^0 -Konfiguration sind von praktischer Bedeutung, z.B. als Katalysatoren, als Bestandteil wichtiger Materialien (siehe Abschnitt 5) oder in biologischen Systemen.^[14, 15] Da d^0 -Komplexe definitionsgemäß keine nichtbindenden d-Elektronen aufweisen, können sie darüber hinaus als einfachste Übergangsmetallverbindungen und damit als günstige Ausgangspunkte für ein besseres Verständnis der Übergangsmetallchemie im Allgemeinen angesehen werden. Es lohnt sich daher, die Leistungsfähigkeit einfacher Modelle bei der Beschreibung der chemischen Bindung sowie der Strukturen derartiger Systeme genauer zu betrachten.

Zur Erklärung der Nicht-VSEPR-Strukturen bestimmter d^0 -Systeme wurden sehr verschiedene Ansichten formuliert. Diese reichen von modifizierten Ionenmodellen über „erweiterte VSEPR-Modelle“ zu Molekülorbital(MO)- und Valence-Bond(VB)-Modellen, bei denen der Schwerpunkt auf kovalenten Bindungen liegt. Basierend auf den Ergebnissen sehr vieler quantenchemischer Rechnungen, die in den letzten Jahren von zahlreichen Forschungsgruppen durchgeführt wurden, wird in dieser Arbeit versucht, einen einheitlichen Ansatz zur Beschreibung der Faktoren zu liefern, welche die Strukturen von d^0 -Systemen bedingen. Zunächst werden wir uns hauptsächlich auf einkernige homoleptische Komplexe konzentrieren. In neuerer Zeit besteht zunehmendes Interesse an komplizierteren, heteroleptischen sowie mehrkehrnigen Komplexen. In den Abschnitten 4 und 5 werden wir eine vorläufige Diskussion der Faktoren geben, die in diesen Fällen neu hinzukommen. Anstatt eine vollständige Behandlung aller Komplexe anzustreben, werden wir versuchen, möglichst systematisch bezüglich dessen zu sein, was über die elektronischen Hintergründe der Strukturpräferenzen bekannt ist (hauptsächlich in Abschnitt 3).

Wir werden viele experimentelle Beispiele vorstellen (vor allem in den Abschnitten 2, 4 und 5). Der Schwerpunkt wird jedoch auf dem Zusammenhang zwischen Struktur und Bindungsverhältnissen liegen. Es ist zu betonen, dass sich das Zusammenspiel zwischen experimentellen und theoretischen Arbeiten in diesem Forschungsgebiet als besonders fruchtbar erwiesen hat. Insbesondere wurde gezeigt, dass mittlerweile Ab-initio- und Dichtefunktionaltheorie(DFT)-Methoden sich in vielen Fällen bereits in einem Stadium befinden, in dem recht detaillierte qualitative und quantitative Strukturvoraussagen möglich sind. Einige der Aspekte der ungewöhnlichen Strukturen von d^0 -Komplexen wurden bereits in anderem Zusammenhang erwähnt (siehe z.B. Lit. [10a, 16–18]). d^1 -Komplexe sowie Low-spin- d^2 -Komplexe weisen häufig sehr ähnliche Verzerrungen wie ihre d^0 -Analoge auf, obwohl die Einfach- oder Doppelbesetzung eines nichtbindenden d-Orbitals typischerweise die Verzerrungstendenz mindert. Wir konzentrieren uns auf d^0 -Kom-



Martin Kaupp, geboren 1962 in Stuttgart, studierte dort sowie in Cincinnati Chemie. Nach der Diplomarbeit, die er 1989 in Stuttgart bei Hermann Stoll in theoretischer Chemie anfertigte, promovierte er 1992 in Erlangen mit einer quantenchemischen Arbeit bei Paul von Ragué Schleyer. Nach einem Aufenthalt am Max-Planck-Institut für Festkörperforschung in Stuttgart bei Hans-Georg von Schnering (1992/1993) setzte er seine Postdoc-Arbeiten 1993/1994 bei Dennis Salahub in Montréal fort. 1997 habilitierte er sich in theoretischer Chemie in Stuttgart, und seit 1999 ist er Professor an der Universität Würzburg. Seine Forschungsinteressen erstrecken sich über einen weiten Bereich der theoretischen Chemie und der Computerchemie. Das Thema der vorliegenden Arbeit spiegelt sein generelles Interesse an Strukturen und Bindungsverhältnissen von Verbindungen des gesamten Periodensystems wider. Ein weiteres, zentrales Forschungsthema ist die Entwicklung und Anwendung von Dichtefunktionalmethoden zur Berechnung und Interpretation von NMR- und EPR-Parametern, insbesondere die Erweiterung dieser Methoden auf

Anwendungen mit schwereren Elementen. Diesbezüglich, aber auch hinsichtlich vieler anderer Bereiche der Chemie, ist er besonders am Einfluss relativistischer Effekte und an deren quantenchemischer Behandlung interessiert.

plexe, werden aber gelegentlich auch d¹- oder d²-Beispiele erwähnen.

2. Beispiele homoleptischer Komplexe mit Nicht-VSEPR-Strukturen

In diesem Abschnitt geben wir einige Beispiele experimenteller oder theoretischer Untersuchungen an Verbindungen, die von den erwarteten VSEPR-Strukturen abweichen. In den letzten fünf Jahren ist die Literatur darüber beträchtlich gewachsen. Daher werden wir nicht alle untersuchten Verbindungen beschreiben, sondern versuchen, alle wichtigen Typen einzubeziehen. Geordnet werden die Verbindungen nach steigender Koordinationszahl.

2.1. Gewinkelte zweifach koordinierte Komplexe

Ausgangspunkt sollen die wohlbekannten gasförmigen, monomeren Erdalkalimetalldihalogenide sein. In Tabelle 1 sind die im Wesentlichen auf den Ergebnissen von Ab-initio-

Tabelle 1. Bevorzugte Strukturen der monomeren Erdalkalimetalldihalogenide [MX₂].^[a]

X:	F	Cl	Br	I
M:				
Be	linear	linear	linear	linear
Mg	linear	linear	linear	linear
Ca	quasilinear	quasilinear	quasilinear	quasilinear
Sr	gewinkelt ($\Delta E_{\text{lin}} = 6.6$)	quasilinear	quasilinear	quasilinear
Ba	gewinkelt ($\Delta E_{\text{lin}} = 20.9$)	gewinkelt ($\Delta E_{\text{lin}} = 6.8$)	gewinkelt ($\Delta E_{\text{lin}} = 4.5$)	quasilinear

[a] Die Linearisierungsenergien ΔE_{lin} [kJ mol⁻¹] wurden durch Configuration-interaction-singles-doubles(CISD)-Rechnungen erhalten.^[5] Verbindungen, bei denen die berechneten Energieänderungen unterhalb von etwa 4 kJ mol⁻¹ für Winkeländerungen von mehr als 20° gegenüber der linearen Struktur liegen, wurden als quasilinear bezeichnet.

Rechnungen^[4, 5] basierenden Strukturmerkmale von linearen und gewinkelten Verbindungen dieser Art zusammengestellt (weitere Details siehe Lit. [10]; die verschiedenen experimentellen Methoden weisen alle Probleme bei der quantitativen Strukturbestimmung im Falle sehr flacher Potentialhyperflächen auf^[5, 10]). Wie erwartet sind die Dihalogenide des Berylliums sowie des Magnesiums linear. Die Halogenide der schwereren Metalle hingegen weichen zunehmend von einer streng linearen Struktur ab – umso mehr, je schwerer das Metall und je leichter das Halogen ist.^[2] So ist [BaF₂],^[8] das eine Linearisierungsenergie von ca. 20 kJ mol⁻¹ aufweist, als gewinkelt zu bezeichnen, wohingegen mehrere andere „intermediäre“ Verbindungen in Anbetracht von Energieänderungen unter ca. 4 kJ mol⁻¹ bei Winkeländerungen von mehr

als 20° besser als „quasilinear“ bezeichnet werden sollten.^[4, 5] Diese quantenchemisch erhaltenen Ergebnisse bestätigten die eher qualitativen Schlussfolgerungen aus den frühen Electric-quadrupole-deflection(EQD)-Experimenten von Klemperer et al.,^[2] welche das Interesse an den Strukturen der gasförmigen Erdalkalimetalldihalogenide ursprünglich initiiert hatten. Die quantenchemischen Rechnungen beendeten dadurch den lang anhaltenden Disput über die Strukturen dieser Moleküle. Nebenbei sei erwähnt, dass die Verwendung noch größerer Basissätze sowie eine bessere Einbeziehung der Elektronenkorrelation eine noch etwas ausgeprägtere Neigung zu gewinkelten Strukturen ergeben sollte (sowie bei einigen der Verbindungen etwas kürzere Bindungslängen).

Lanthanoide in der Oxidationsstufe +2 können als valenzisoelektronisch zu den schweren Erdalkalimetallen angesehen werden. Folgerichtig sind auch deren Dihalogenide gewinkelt oder, in Anbetracht flacher Potentialkurven für die Abwinkelung, quasilinear. Dies wurde auf vielen verschiedenen theoretischen Niveaus bestätigt^[19] (auch hier liefern unterschiedliche experimentelle Methoden teilweise widersprüchliche Ergebnisse; EQD-Experimente ergeben gewinkelte Strukturen für die Difluoride^[20]). Die Erdalkalimetalldihydride wurden quantenchemisch als einfachstes Modellsystem für Dihalogenide untersucht.^[3, 7–9] Während man [CaH₂]^[3, 7–9] als quasilinear ansehen sollte, sind die schwereren Homologen zunehmend gewinkelt. So beträgt der berechnete Bindungswinkel von [BaH₂] ca. 119°,^[3] und die Linearisierungsenergie liegt bei mehr als 25 kJ mol⁻¹. Die Verbindung ist demnach etwas stärker gewinkelt als [BaF₂]. IR-Matrixisolationsexperimenten und Dichtefunktionalrechnungen zufolge sind nahezu alle Lanthanoiddihydride gewinkelt.^[21]

Ein quantenchemischer Vergleich von [MX₂]-Komplexen^[6] (M = Ca, Sr, Ba; X = Li, BeH, CH₃, NH₂, OH, F) ergab, dass die Dimethylkomplexe [M(CH₃)₂] ebenfalls eine noch größere Neigung zur Bildung gewinkelter Strukturen aufweisen als die Difluoride, aus Gründen, die in Abschnitt 3.8 besprochen werden. Tatsächlich konnten Eaborn et al.^[22] einige unsolvatisierte [MR₂]-Komplexe (M = Ca, Eu, Yb) mit sehr sperrigen Alkylgruppen (R = C[Si(CH₃)₃]₃) herstellen und kristallographisch charakterisieren. Diese Verbindungen weisen im festen Zustand alle gewinkelte Strukturen auf. Im Fall der Erdalkalimetalldiamide [M(NH₂)₂] wurde quantenchemisch eine signifikante Abhängigkeit des Winkels von der Orientierung der Amidgruppe gefunden,^[6] ein Punkt, den wir in Abschnitt 3.8 diskutieren. [M(CN)₂]-Moleküle weisen Rechnungen zufolge komplexe Potentialhyperflächen auf, wobei bei den Metallen Strontium und Barium *side-on*-Koordinationen sowie gewinkelte Strukturen vorherrschen.^[23]

Betrachtet man die Cyclopentadienylgruppe als Liganden, der nur eine Koordinationsstelle am Metallzentrum besetzt, so können die Metallocene der Gruppe 2 sowie die Lanthanoid(II)-Metallocene [MCp₂] (Cp = η⁵-C₅H₅) ebenfalls als zweifach koordinierte [MX₂]-Komplexe angesehen werden. Die Existenz von im Festkörper gewinkelten Strukturen einiger substituierter, basenfreier Erdalkalimetall- und Lanthanoid(II)-Metallocene löste beträchtliches Interesse aus, ob schon nicht ausgeschlossen werden konnte, dass dies teilweise durch intermolekulare Wechselwirkungen bedingt wird.^[24, 25]

[*] Anmerkung: Molekulare Metallverbindungen werden hier durchweg als Koordinationsverbindungen (Komplexe) betrachtet und daher in eckigen Klammern geschrieben.

Gasphasenelektronenbeugungs(GED)-Untersuchungen ergaben ebenfalls gewinkelte Strukturen.^[26] Auf dem MP2-Niveau durchgeführten Ab-initio-Rechnungen an $[\text{MCp}_2]$ ^[27] zufolge sind die energetisch günstigsten Isomere bei den Metallen Strontium, Barium, Samarium, Europium gewinkelt. Linear sind die Strukturen hingegen bei Calcium oder Ytterbium (für weitere Rechnungen siehe Lit. [26d, 28]). In allen Fällen war das Abwinkelungspotential extrem flach, sodass diese Komplexe am besten als quasilinear angesehen werden sollten. Infolgedessen werden verlässliche Strukturbestimmungen derartiger Verbindungen durch GED-Untersuchungen wegen des „Shrinking“-Effektes schwierig.^[10]

Demgegenüber ergaben Rechnungen an den isoelektronischen, jedoch stärker kovalent gebundenen hypothetischen Kationen $[\text{MCp}_2]^+$ ($M = \text{Sc}, \text{La}$)^[29] signifikant gewinkelte Strukturen mit großen Linearisierungsbarrieren. Demnach nimmt die Tendenz zu gewinkelten Strukturen mit steigendem kovalentem Bindungsanteil zu (siehe auch Abschnitt 3.7). Gewinkelte Strukturen sind auch das Ergebnis von Rechnungen an den heteroleptischen Modellsystemen $[\text{CpM}(\text{NH})]$ ($M = \text{Y}, \text{La}$)^[30] und auch die Strukturen der Kationen $[\text{YH}_2]^+$,^[31c] $[\text{ScF}_2]^+$ ^[9f, 32] sowie $[\text{ScH}_2]^+$ ^[32, 33] sind Rechnungen zufolge signifikant gewinkelt. Kleine Winkel und große Linearisierungsenergien wurden theoretisch und teilweise experimentell für $[\text{MO}_2]$ ($M = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$) gefunden.^[34–36] Noch stärker gewinkelte Strukturen wurden für die Kationen $[\text{MO}_2]^+$ ($M = \text{Nb}, \text{Ta}$)^[37] nachgewiesen sowie für die hypothetischen Ionen $[\text{MO}_2]^{2+}$ ($M = \text{Mo}, \text{W}$) vorausgesagt.^[38] Auch für $[\text{CeO}_2]$ lieferten frühe Hartree-Fock-Slater-Rechnungen eine signifikant gewinkelte Struktur,^[7] allerdings wird die Abwinkelung bei dieser Methode wahrscheinlich überschätzt.^[39]

d^0 -Systeme mit neutralen Liganden können auch gewinkelte Strukturen mit recht flachen Abwinkelungspotentialen, jedoch relativ kleinen Bindungswinkeln aufweisen. Rechnungen zufolge gilt dies für die hypothetischen Kationen $[\text{M}(\text{L})_2]^{m+}$ ($M^{m+} = \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Ra}^{2+}, \text{Sc}^{3+}, \text{Y}^{3+}, \text{La}^{3+}$; $\text{L} = \text{HF}, \text{H}_2\text{O}, \text{NH}_3$)^[40] Selbst für die entsprechenden Kationen der Gruppe 1, $[\text{Rb}(\text{L})_2]^+$ und $[\text{Cs}(\text{L})_2]^+$, wurden Abweichungen von der Linearität berechnet, allerdings mit extrem flachen Potentialmulden.^[40b] Entsprechendes gilt auch für die Bis(diethylether)-Komplexe.^[41]

2.2. Pyramidale, dreifach koordinierte Komplexe

Die Bedeutung der abstoßenden Wechselwirkungen zwischen den Liganden nimmt mit zunehmender Koordinationszahl zu (Abschnitt 3.7). Die Bedingungen für eine Pyramidalisierung dreifach koordinierter Komplexe sind daher deutlich restriktiver als für die Abwinkelung zweifach koordinierter Verbindungen. Daher neigen Trihalogenide der Gruppe 3 sowie Lanthanoidtrihalogenide zu planaren^[13, 19, 32, 42, 43] (weitere Zitate finden sich in Lit. [10]) oder nur leicht pyramidalisierten Strukturen sowie zu sehr flachen Potentialmulden („quasiplanare“ Systeme). Leicht pyramidale Strukturen liegen im Festkörper bei einigen Tris(amido)-^[44, 45] und Tris(phenolato)-Seltenerdmetallkomplexen^[46] vor. Allerdings weisen die verfügbaren Belege (z. B. Lösungs-NMR-Spektren^[44] oder Fehlordenungen in den Festkörperstrukturen^[44–46])

auf kleine Barrieren zur planaren Struktur. Planare Strukturen werden auch für die entsprechenden isoelektronischen $[\text{MX}_3]^-$ -Ionen der Gruppe 2 erwartet.

Im Unterschied zu den Trihalogeniden wurden signifikant pyramidale Strukturen für Hydride wie $[\text{ScH}_3]$,^[32] $[\text{LaH}_3]$,^[42c] mehrere andere Lanthanoidtrihydride (unterstützt durch Matrix-IR-Daten^[21]), $[\text{TiH}_3]^+$ ^[32] und $[\text{ZrH}_3]^+$ ^[31c] sowie für die Trialkylkationen $[\text{Ti}(\text{CH}_3)_3]^+$ ^[32] und $[\text{Ta}(\text{CH}_3)_3]^{2+}$ berechnet.^[47] Experimentell ließ sich tatsächlich zeigen, dass die unsolvatisierten Trialkylkomplexe $[\text{M}(\text{CH}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2])_3]$ ($M = \text{La}, \text{Sm}$) im Festkörper eindeutig pyramidal sind.^[48] Diese größere Bevorzugung für pyramidale Strukturen wird zum großen Teil durch das Fehlen von π -Bindungen bedingt (Abschnitt 3.8).^[32] Die nach Rechnungen bevorzugten pyramidalen Strukturen von Verbindungen wie $[\text{TiCp}_2\text{R}]^+$ ($\text{R} = \text{Alkyl}$) wurden als mögliche Ursache für die Syndiotaktizität von mit verwandten Metallocenkatalysatoren erhaltenem Polypropylen^[49] diskutiert (siehe auch Lit. [50]). Dagegen ergaben Modellrechnungen für neutrale Verbindungen wie $[\text{ScCp}_2\text{R}]$ und $[\text{TiCp}_2\text{R}]$ planare Strukturen, und eine entsprechend geringere Stereospezifität wurde in Betracht gezogen.^[49] Es wurden noch weitere quantenchemisch berechnete Strukturen für pyramidale heteroleptische Komplexe der Gruppen 3 und 4 beschrieben.^[30, 51] Pyramidale Strukturen wurden auch für die hypothetischen Kationen $[\text{ML}_3]^{m+}$ ($M^{m+} = \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{La}^{3+}$; $\text{L} = \text{H}_2\text{O}, \text{NH}_3$)^[40a,b] (und $[\text{Ln}(\text{MeCN})_3]^{3+}$) berechnet.^[52] Bei den stärker kovalenten Verbindungen $[\text{CrO}_3]$, $[\text{MoO}_3]$ und $[\text{WO}_3]$ der Gruppe 6 liegen Rechnungen zufolge deutlich pyramidale Strukturen vor^[53–55] (weitere Beispiele siehe Lit. [30, 56]).

2.3. Vierfach koordinierte Komplexe

Abweichungen von konventionellen VSEPR-Strukturen sind bei vierfach koordinierten Verbindungen am wenigsten wahrscheinlich, da sowohl die Abstoßung der Liganden als auch die kovalenten Bindungen zu einer starken Bevorzugung tetraedrischer Anordnungen führt. Tatsächlich herrschen tetraedrische Strukturen bei d^0 -Komplexen vor. Hybridisierungsbetrachtungen zufolge (Abschnitt 3.5) sollten quadratisch-pyramidale (Metallzentrum an der Spitze) oder trigonal-pyramidale Strukturen (Metallzentrum an der Basis) mögliche Alternativen zum Tetraeder sein.^[31c] Allerdings führen derartige Anordnungen zu deutlich größeren Ligandenabstoßungen. DFT-Rechnungen an $[\text{NbH}_4]^+$ zufolge ist eine quadratisch-pyramidale Struktur das energetisch niedrigste Minimum.^[57] Schon beim nächsthöheren Homologen $[\text{TaH}_4]^+$ ist das Tetraeder die energetisch günstigste Struktur, wobei die quadratisch-pyramidale Struktur um ca. 30 kJ mol^{−1} energiereicher berechnet wurde.^[31c] Zwar wurde für $[\text{Ti}(\text{CH}_3)_4]$ ebenfalls eine tetraedrische Struktur berechnet, doch muss für die Verzerrung des Tetraeders deutlich weniger Energie aufgewendet werden als bei analogen Hauptgruppenverbindungen.^[58] Interessante Abweichungen vom idealen Tetraeder können bei vierfach koordinierten Verbindungen im Falle ungleicher Liganden auftreten (Abschnitt 4.1).

2.4. Quadratisch-pyramidale, fünffach koordinierte Komplexe

Vorhersagen des VSEPR-Modells zufolge sollten trigonal-bipyramidale (TBP-5)-Strukturen für fünffach koordinierte d⁰-Komplexe am stabilsten sein. Allerdings sind sogar für Hauptgruppenverbindungen quadratisch-pyramidale (SP-5)-Strukturen energetisch kaum ungünstiger (gewöhnlich nur einige kJ mol⁻¹). Folglich fluktuieren die Strukturen vieler [MX₅]-Hauptgruppenkomplexe, häufig nach der wohl bekannten Berry-Pseudorotation^[59] (für frühe Übersichten und ausgezeichnete Beschreibungen der Bindungsverhältnisse siehe Lit. [60]). Dieselbe Situation – also ein TBP-5-Minimum sowie niedrig liegende SP-5-Übergangszustände – gibt es bei d⁰-Pentahalogeniden, wie sowohl experimentell^[61] als auch quantenchemisch^[62] gezeigt wurde.^[60a]

Demgegenüber ergaben Rechnungen, dass die TBP-5-Struktur bei [TaH₅] nur ein Sattelpunkt höherer Ordnung ist, dessen Energie mehr als 80 kJ mol⁻¹ über der Energie des SP-5-Minimums liegt.^[62] Diese Bevorzugung einer SP-5-Anordnung liegt auch bei [Ta(CH₃)₅] vor,^[62–64] das experimentell hergestellt und strukturell durch GED-Untersuchungen charakterisiert wurde.^[64] Neben anderen Faktoren vermindert die im Vergleich zum Hydridliganden stärkere Ligandenabstoßung die Energiedifferenz zwischen der TBP-5- und der SP-5-Struktur (Abschnitt 3.7; MP2-Rechnungen zufolge beträgt der Energieunterschied 30 kJ mol⁻¹,^[62, 63] neueren DFT-Rechnungen zufolge ca. 53 kJ mol⁻¹^[65]). Ab-initio-Rechnungen^[66] ergaben, dass die Aktivierungsenergie der unimolekularen Methaneliminierung aus [M(CH₃)₅] (M = Nb, Ta), die zu Schrock-Carbenkomplexen führt, wesentlich dadurch erhöht wird, dass die Grundzustände SP-5-Strukturen aufweisen, während die Übergangszustände der Eliminierung eher TBP-5-artige Strukturen einnehmen. Die kürzlich beschriebene Struktur von [Ti(CH₃)₅]⁻ im Festkörper^[58] ([Li(Et₂O)₂]⁺[Ti(CH₃)₅]⁻) ist bemerkenswert, da zwei kristallographisch verschiedene Ionenpaare vorliegen. Von diesen ähnelt eines mehr einer SP-5-, das andere eher einer TBP-5-Struktur. Beim freien Anion ist die SP-5-Struktur Rechnungen zufolge nur um ca. 10 kJ mol⁻¹ energieärmer als die TBP-5-Struktur.^[58] Kristallstrukturanalytisch wurde bei einem weiteren [TaR₅]-Komplex (R = CH₂-p-C₆H₄CH₃) eine SP-5-artige Struktur gefunden.^[67] Der d¹-Komplex [Mo(CH₃)₅] sollte kürzlich gewonnenen Erkenntnissen zufolge ebenfalls die SP-5-Struktur bevorzugen. Rechnungen ergaben, dass der Energieunterschied zur TBP-5-Struktur groß ist.^[65]

Weitere interessante quantenchemische Ergebnisse liegen für einige hypothetische Hydridkomplexe vor: Mit DFT-Methoden wurde für das Anion [TiH₅]⁻ ein SP-5-Minimum berechnet, und die TBP-5-Struktur ist ca. 30 kJ mol⁻¹ energiereicher.^[68] Das eher ionische Anion [HfH₅]⁻ nimmt bevorzugt die TBP-5-Struktur ein, wahrscheinlich teilweise aufgrund der Ligandenabstoßung (Abschnitt 3.7).^[57] Dagegen soll beim Kation [WH₅]⁺ DFT-Rechnungen zufolge eine ungewöhnliche regenschirmartige C_{4v}-symmetrische Struktur die geringste Energie aufweisen (Abbildung 2). Allerdings sind mehrere andere niedrig liegende Minima (darunter die SP-5-Struktur) vorhanden, deren Energien weniger als 10 kJ mol⁻¹ höher liegen^[31c] (siehe auch Lit. [57]).

Ein weiteres interessantes Ergebnis sind die theoretisch bestimmten, niedrig liegenden Übergangszustände mit C_{2v}-Symmetrie bei der Umlagerung äquivalenter SP-5-Strukturen von [TaH₅] ineinander (Abbildung 3).^[62] Diese Übergangsstrukturen können als kantenverknüpft tetraedrisch (EBT-5) klassifiziert werden.^[68] Daher wird für dieses System trotz der hohen Energie der TBP-5-Struktur ein fluktuierendes Verhalten vorhergesagt.^[62] Ein ähnliches Verhalten kann bei anderen

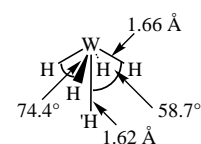


Abbildung 2. Energiegünstigste Struktur von [WH₅]⁺ nach DFT-Rechnungen.^[31c]

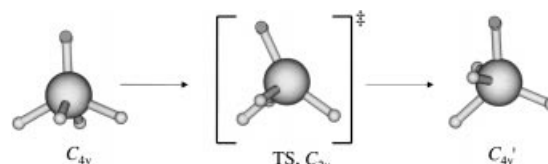


Abbildung 3. Energetisch niedrig liegender C_{2v}-symmetrischer Übergangszustand (TS) auf der Potentialhyperfläche von [TaH₅].^[62]

fünffach koordinierten d⁰-Komplexen erwartet werden (wie etwa durch Rechnungen an [TiH₅]⁻^[68] bestätigt wurde). Verwandte EBT-5-Anordnungen können bei heteroleptischen fünffach koordinierten Systemen mit σ- und π-Donorliganden sogar Minima auf der Potentialhyperfläche sein^[68, 69] (Abschnitt 4.2).

2.5. Nichtoktaedrische sechsfach koordinierte Komplexe

Die in zunehmender Zahl bekanntwerdenden nichtoktaedrischen sechsfach koordinierten d⁰-, d¹- und d²-Komplexe erhellen das Versagen traditioneller Strukturmodelle in diesem Teil des Periodensystems wahrscheinlich auf augenfälligste Weise. Das Oktaeder, das wegen der Ligandenabstoßungen eindeutig bevorzugt ist,^[70] war und ist das bei Weitem häufigste Koordinationspolyeder für die Koordinationszahl 6, sowohl bei Hauptgruppen- als auch bei Übergangsmetallverbindungen. Auch bei den meisten d⁰-[MX₆]-Komplexen ist es das vorherrschende Strukturelement (z. B. X = Halogenid,^[10, 62, 71] OR,^[72] NR₂).^[73] Es wurde jedoch schon früher darauf hingewiesen,^[71] dass wohl die Energieunterschiede zwischen oktaedrischen und trigonal-prismatischen Anordnungen für derartige d⁰-Systeme bereits wesentlich geringer sind als bei typischen Hauptgruppenverbindungen. Die Komplexe sind also gegenüber – vermutlich über D_{3h}-symmetrische Übergangszustände verlaufenden – intramolekularen Umlagerungen weniger rigide (man beachte allerdings auch Lit. [70]). Eine Kontroverse^[62, 74–76] ist darüber entstanden, ob die Struktur von [CrF₆] oktaedrisch oder trigonal-prismatisch ist. Dies lag hauptsächlich daran, dass die Berücksichtigung der Elektronenkorrelation in quantenchemischen Rechnungen bei diesem 3d-System mit kleiner HOMO-LUMO-Lücke recht schwierig ist. Auch die experimentellen Ergebnisse waren widersprüchlich. Mittlerweile deuten allerdings sowohl experimentelle^[77] als auch theoretische Ergebnisse^[62, 76] auf eine oktaedrische Struktur. Tat-

sächlich ergeben die Rechnungen^[62, 76] in diesem Fall sogar eine etwas höhere Energie für den Übergang vom Oktaeder zum trigonalen Prisma als z. B. bei $[\text{WF}_6]$.^[78] In Tabelle 2 sind die für die trigonale Verdrillung berechneten Aktivierungsbarrieren der Hexahalogenide der Metalle der Gruppe 6

Tabelle 2. Relative Energien $[\text{kJ mol}^{-1}]$ zwischen der D_{3h} - und der O_h -Struktur von Hexahalogenidkomplexen der Gruppe 6.^[a]

	Cr	Mo	W
F	61.6	27.1	42.9
Cl	56.4	62.6	78.7
Br	–[b]	61.9	74.9
I	–[b]	–[b]	66.4

[a] DFT-Rechnungen, siehe Anhang. Die O_h -Struktur wurde als Minimum charakterisiert, die D_{3h} -Struktur als Übergangszustand. [b] Es wurde auf diesem Theorieniveau keine Self-consistent-field(SCF)-Konvergenz in der O_h -Symmetrie erreicht.

aufgeführt. Das reguläre trigonale Prisma ist im Allgemeinen ein Übergangszustand dieses Prozesses (bei $[\text{CrBr}_6]$, $[\text{CrI}_6]$ und $[\text{MoI}_6]$ konvergierten die DFT-Rechnungen zur O_h -Struktur nicht). Im Falle von Molybdän und Wolfram ist die Barriere bei den schwereren Halogenen größer als bei Fluor (Abschnitt 3.8), und für ein gegebenes Halogen ist die Barriere bei Wolfram größer als bei Molybdän (Abschnitt 3.7). Diese Zahlen bestätigen offenbar, dass eine trigonale Verdrillung hier viel leichter ist als bei analogen Hauptgruppenhexahalogeniden. Bei Letzteren liegen die Barrieren typischerweise zwischen 100 und 300 kJ mol^{-1} ,^[71] sodass dissoziative Wege als alternative Mechanismen für die Ligandumordnungen wahrscheinlich werden.

Die frühesten experimentellen Beispiele für eine trigonal-prismatische Koordination früher Übergangsmetalle sind die ausgedehnten Festkörperstrukturen verschiedener d^0 -, d^1 - und d^2 -Metallchalkogenide und -pnictide (z. B. des Minerals Molybdenit MoS_2). Eine frühe Übersicht über diese Festkörperstrukturen sowie eine sehr vorausschauende Beschreibung der elektronischen Strukturen gaben Huisman et al.^[79] (siehe auch Lit. [70]). Obwohl die stöchiometrische Zusammensetzung häufig nicht direkt zu einer d^0 - d^2 -Konfiguration des Metalls führt, können die lokalen elektronischen Gegebenheiten dieser sehr wohl entsprechen. Eine stark verzerrte oktaedrische Koordination des Metalls ist sehr weit verbreitet bei binären oder ternären Oxiden der Gruppen 4–6, wie ZrO_2 , WO_3 , MoO_3 , BaTiO_3 oder KNbO_3 .^[80, 81] Diese Systeme sind relativ eindeutige Beispiele für d^0 -Systeme. In vielen Fällen wurden die Strukturverzerrungen sehr eingehend untersucht, da sie in Hinblick auf technologisch bedeutsame Materialeigenschaften von Bedeutung sind. Ausgedehnte Festkörperstrukturen dieser Art werden ausgiebiger in Abschnitt 5 diskutiert.

Die ersten molekularen d^0 -Komplexe mit trigonal-prismatischen (oder nahezu prismatischen) Strukturen waren solche mit Dithiolat- (oder Diselenolat-) Chelatliganden,^[82–85] die ursprünglich immer ein ungesättigtes organisches Rückgrat aufwiesen (Dithiolen- oder Diselenolenliganden^[86]). In diesem Fall sind die Bindungen delokalisiert, und die Zuordnung formaler Oxidationsstufen und d-Konfigurationen ist nicht

einfach (zwei extreme Formulierungen des Ligandenstatus sind in Abbildung 4 gezeigt). Eine formale Betrachtung der Liganden in dianionischer Form ist in diesem Zusammenhang nützlich,^[85] sie führt uns zu einer d^0 -Elektronenkonfiguration am Metallzentrum für Tris(dithiolen)-Systeme wie $[\text{Mo}(\text{S}_2\text{C}_2\text{H}_2)_3]$ und $[\text{Nb}(\text{S}_2\text{C}_2\text{H}_2)_3]^-$.^[87] Mittlerweile wurden recht viele nichtoktaedrische Komplexe mit gesättigten Dithiolaten^[83, 88] strukturell charakterisiert. Ihre Bindungsverhältnisse können etwas einfacher beschrieben werden. Ein Teil des anhaltenden Interesses an Dithiolat- und Dithiolenkomplexen beruht auf der Bedeutung der Dithiolenkoordination des Molybdopterincofaktors in verschiedenen Oxidasen und Reduktasen^[84, 89–91] (Abschnitt 4.4). In neuerer Zeit wurden die ersten nichtoktaedrischen sechsfach koordinierten Komplexe mit einzähnigen Thiolatliganden beschrieben.^[92]

Typischerweise kann den Strukturen von Tris(dithiolat)-, Hexathiolat- und Tris(dithiolen)-Komplexen sowie ähnlichen Komplexen mit weniger symmetrischen Liganden wenigstens annähernd C_3 -Symmetrie zugeordnet werden. In Abhängigkeit von der jeweiligen Elektronenkonfiguration, vom Ligandentyp, vom Metallzentrum sowie von Wechselwirkungen mit Gegenionen decken diese Strukturen den gesamten Bereich von oktaedrischer bis trigonal-prismatischer Koordination ab. Ob eine Struktur eher dem trigonal-prismatischen oder dem oktaedrischen („trigonal-antiprismatischen“) Grenzfall zuneigt, lässt sich häufig am einfachsten unter Verwendung des Verdrillungs- (Twist)-Winkels δ zwischen zwei geeigneten trigonalen Flächen ausdrücken (Abbildung 5).^[82–84] Bei einzähnigen Liganden sind die Winkel $\delta = 0^\circ$ und $\delta = 60^\circ$ die eindeutigen Grenzfälle für trigonal-prismatische bzw. -antiprismatische Koordination. Bei Chelatliganden muss der Wert für den Oktaeder in Abhängigkeit vom Bisswinkel des Liganden auf $\delta < 60^\circ$ verringert werden (ca. 49° bei einem typischen Bisswinkel von ca. 81°).^[93] Der Winkel zwischen *trans*-ständigen Koordinationsstellen wird in diesem Fall eher ca. 170° als 180° betragen. Bei einem regelmäßigen trigonalen Prisma beträgt dieser *trans*-Winkel typischerweise ca. 136° .

Die Strukturen von Komplexen mit ungesättigten Dithiolenliganden ähneln einem trigonalen Prisma stärker als die Strukturen von Komplexen mit gesättigten Dithiolatliganden. Dies hängt mit den π -Bindungsverhältnissen zusammen (Abschnitt 3.8). Besonders faszinierend sind Verbindungen mit dem $[\text{M}(\text{ndt})_3]^-$ -Ion ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$; $\text{ndt} = \text{Norbornan-}exo\text{-}2,3\text{-dithiolat}$).^[94] Mehrere, vor allem von der Art des Gegenions abhängige, ungewöhnliche Strukturen sind möglich, von

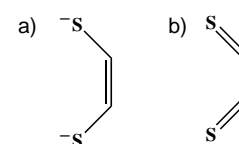


Abbildung 4. Zwei extreme Bindungssituationen bei Dithiolen-Chelatliganden: a) dianionisches Dithiolen, b) neutrales Dithioketon.

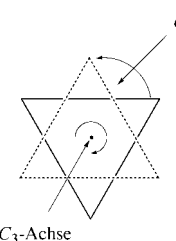


Abbildung 5. Definition des Twistwinkels δ bei Verdrillung entlang der C_3 -Achse von Tris(dithiolen)-Komplexen und ähnlichen Systemen, deren Strukturen zwischen Oktaeder und trigonalem Prisma liegen.

denen eine die drei Chelatliganden in nichtäquivalenten Koordinationsweisen enthält.^[94] Im letzteren Fall führt die Verzerrung eher zu einem zweifach überdachten Tetraeder als zu einem trigonalen Prisma. Ähnliche Verzerrungen wurden bereits früher beobachtet,^[95] und bei heteroleptischen Komplexen erlangen sie größere Bedeutung (Abschnitt 4.3).

Die meisten Diskussionen über nichtoktaedrische Strukturen bei Tris(dithiolen)-Komplexen konzentrierten sich gewöhnlich auf spezielle Ligandeneigenschaften, z.B. auf das Konzept der „Interligandbindungen“,^[86a, 96] und weniger auf eine echte Bevorzugung der prismatischen Koordination seitens des Metallzentrums (man beachte allerdings Lit. [70, 79]). Angesichts der in neuerer Zeit entdeckten nichtoktaedrischen Komplexe mit einfacheren, einzähnigen Liganden (siehe unten) ist nun klar, dass Tris(dithiolen)-Komplexe und ähnliche Verbindungen anhand der in Abschnitt 3 beschriebenen allgemeinen Regeln verstanden werden können.

Neben Komplexen mit Schwefeldonorliganden weisen auch viele andere Komplexe mit Chelatliganden Strukturen auf, die zwischen Oktaeder und Prisma liegen. Beispiele sind die Tris(dialkoxid)-Komplexe $[\text{W}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})_3]$ ($\delta \approx 37^\circ$)^[97] und $[\text{W}(\text{OCMe}_2\text{CMe}_2\text{O})_3]$ ($\delta \approx 34^\circ$)^[98] die eher auf der oktaedrischen Seite stehen. Eher prismatisch sind hingegen Tris(9,10-phenanthrenchinoxin)molybdän,^[99] Tris(buta-1,3-dien)molybdän,^[100, 101] Tris(*ortho*-xylyl)wolfram,^[102] Tris(methylvinylketon)wolfram^[103] ($\delta \approx 0^\circ$) sowie das kürzlich charakterisierte Tris(4,4',5,5'-tetramethyl-2,2'-bisphosphinin)wolfram ($\delta \approx 15^\circ$; Abbildung 6).^[104] In all diesen Fällen lässt sich die

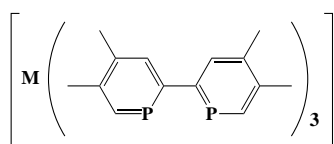


Abbildung 6. Tris(4,4',5,5'-tetramethyl-2,2'-bisphosphinin)-Komplexe der Gruppe 6.^[104]

d⁰-Konfiguration formal dadurch erhalten, dass die Chelatliganden als Dianionen angesehen werden. Im Fall des Butadienliganden würde dies zu Bindungsverhältnissen führen, die eher denen in Metallacyclopenten- als denen in Butadien- π -Komplexen entsprechen (Abbildung 7). Daher

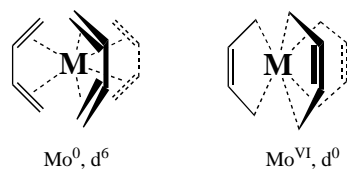


Abbildung 7. Die beiden extremen Resonanzstrukturen und formalen d-Konfigurationen von $[\text{Mo}(\text{bd})_3]$ (bd = 1,3-Butadien).

könnte man erwarten, dass die zentralen C-C-Bindungen kürzer als der terminalen sind, was für Butadienkomplexe der frühen Übergangsmetalle normal ist.^[105] Die verfügbaren experimentellen Daten^[100, 101] wiesen kurze terminale und lange zentrale Bindungen aus. Allerdings sind diese Angaben

wahrscheinlich nicht verlässlich. Neuere DFT- und MP2-Rechnungen ergaben die erwarteten kürzeren Abstände.^[106] Tris(*ortho*-xylyl)wolfram^[102] und Tris(methylvinylketon)wolfram^[103] weisen kurze zentrale Bindungen auf, was in erster Näherung eine Beschreibung als d⁰-Komplexe mit chelatisierenden Dialkyl- bzw. Enolatliganden stützt. Ähnlich zur Situation bei Dithiolenliganden (siehe oben) können die Bindungsverhältnisse allgemein entweder dadurch verstanden werden, dass man von einem neutralen Liganden ausgehend eine ausgeprägte π -Rückbindung einführt, oder man geht von einem dianionischen Liganden aus und berücksichtigt π -Delokalisierung innerhalb des Liganden (Abschnitt 3.8).^[70]

In den 1980er Jahren wurden quantenchemisch trigonal-prismatische Strukturen (verzerrt, C_{3v} -symmetrisch; regelmäßig, D_{3h} -symmetrisch) für einfache Hydride wie $[\text{TiH}_6]^{2-}$, $[\text{VH}_6]^-$ und $[\text{CrH}_6]$ vorausgesagt^[107] (für weitere, verwandte theoretische Untersuchungen siehe Lit. [31, 62, 71, 74, 108, 109]). Der erste experimentell erhaltene trigonal-prismatische Komplex mit ausschließlich einfachen einzähnigen Liganden wurde in Form der Festkörperstruktur des von $[\text{Li}(\text{tmeda})]^+$ -Gegenionen koordinierten $[\text{Zr}(\text{CH}_3)_6]^{2-}$ -Ions beschrieben (tmeda = *N,N,N',N'*-Tetramethylethylendi-amin).^[110] Diese Entdeckung löste erhebliches Interesse aus, und man beschäftigte sich intensiv mit dem neutralen, valenzisoelektronischen Analogon Hexamethylwolfram, $[\text{W}(\text{CH}_3)_6]$ – sowohl experimentell^[111–113] als auch theoretisch^[31, 62, 114, 115] (das Modellsystem $[\text{WH}_6]$ und ähnliche Systeme wurden ebenfalls theoretisch untersucht^[31, 62, 71, 74, 108, 114]). Man war stets davon ausgegangen, dass die Struktur von $[\text{W}(\text{CH}_3)_6]$, das bereits 1973 von Wilkinson und Mitarbeitern hergestellt wurde,^[116] oktaedrisch ist.^[116, 117] Eine GED-Untersuchung konnte dies schließlich eindeutig widerlegen.^[111] Ein regelmäßiges trigonales Prisma (mit D_{3h} -symmetrischem Gerüst) wurde favorisiert, eine Verzerrung des Gerüsts zu einer C_{3v} -symmetrischen Struktur konnte allerdings nicht ausgeschlossen werden. Erste Hartree-Fock(HF)-Optimierungen bestätigten die D_{3h} -symmetrische Struktur.^[62] Rechnungen unter Berücksichtigung der Elektronenkorrelation ergaben später, dass das Gerüst zu einer C_{3v} -symmetrischen Struktur verzerrt ist (leicht verdrehte Methylgruppen verringern die Gesamtsymmetrie auf C_3).^[114, 115] Allerdings handelt es sich um ein fluktuierendes System, da ein regelmäßig prismatischer, D_3 -symmetrischer Übergangszustand nur um ca. 20 kJ mol⁻¹ energiereicher ist und so ein schnelles Umklappen möglich macht.^[114, 115] Sogar noch früher hatten Rechnungen unter Verwendung des VALBOND-Kraftfelds von Landis et al.^[31] (Abschnitt 3.5) ein verzerrtes Prisma sowie fluktuierendes Verhalten vorhergesagt. Das C_{3v} -Gerüst wurde dann davon unabhängig kristallographisch bei tiefen Temperaturen nachgewiesen^[112, 113] (in Abbildung 8 ist ein Vergleich der berechneten und der experimentell bestimmten Strukturparameter gezeigt). Unter anderem erklärt das fluktuierende Verhalten von $[\text{W}(\text{CH}_3)_6]$ ^[114, 115] die recht einfachen NMR-Spektren,^[111, 116, 117] die bei Raumtemperatur erhalten werden.

Mittlerweile wurden die Strukturen vieler weiterer d⁰-d²-Hexamethylkomplexe sowohl experimentell^[113] als auch theoretisch^[115] untersucht. DFT-Rechnungen zufolge bevor-

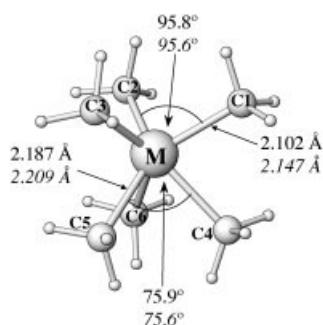


Abbildung 8. Vergleich experimenteller^[113] und berechneter Strukturparameter^[114, 115] von [W(CH₃)₆]. Berechnete Werte sind kursiv angegeben. Experimentelle Werte wurden über drei formal äquivalente Lagen sowie über die beiden, in der Elementarzelle enthaltenen Moleküle gemittelt.

zugen die mono- und dianionischen d⁰-Komplexe [M(CH₃)₆][−] (M = V, Ta) und [M(CH₃)₆]^{2−} (M = Ti, Zr, Hf) reguläre trigonal-prismatische Strukturen, wohingegen neutrale und kationische Komplexe des Typs [M(CH₃)₆] (M = Cr, Mo, W) und [M(CH₃)₆]⁺ (M = Tc, Re) unterschiedlich stark zu C_{3v}-symmetrischen Strukturen verzerrt sind (die Schweratomgerüste sind C_{3v}-symmetrisch).^[115] Rechnungen ergaben, dass [Nb(CH₃)₆][−] ein Grenzfall ist, der sich gerade eben an der Schwelle zur Verzerrung befindet^[115] (kristallographische Daten bestätigen eine leichte Verzerrung und weisen auf beträchtliche thermische Bewegungen hin^[113]). Bei [Ta(CH₃)₆][−] liegt kristallographischen Untersuchungen zufolge ein reguläres Prisma vor.^[113] Die „Zugabe“ von ein oder zwei Elektronen hebt die Verzerrung effektiv auf, sodass für d¹-[Re(CH₃)₆] und d¹-[Tc(CH₃)₆] sowie d²-[M(CH₃)₆] (M = Ru, Os) als bevorzugte Strukturen reguläre Prismen vorausgesagt wurden^[114, 115] (eine ungewöhnliche C_{2v}-symmetrische Struktur wurde theoretisch für [OsH₆] vorausgesagt^[109]). Während die erste kristallographische Strukturbestimmung für [Re(CH₃)₆] noch eine leicht verzerrte Anordnung wahrscheinlich gemacht hatte,^[112] bestätigte tatsächlich eine neuere, besser verfeinerte Strukturbestimmung das vorhergesagte reguläre Prisma.^[113] Vor kurzem berichteten Roessler und Seppelt^[118] über die Struktur von [Mo(CH₃)₆] und bestätigten die theoretisch vorhergesagte C_{3v}-symmetrische Struktur,^[115] die eine etwas größere Verzerrung aufweist als die des Wolframanalogons. Am bemerkenswertesten ist, dass in keinem Fall eine verzerrte oder reguläre oktaedrische Struktur energetisch mit prismatischen Anordnungen konkurrieren kann.

Teilweise wegen des Auftretens der β-Wasserstoffeliminierung als energetisch niedrig liegendem Zersetzungsweg sind bislang keine weiteren d⁰-[MR₆]-Komplexe mit einfachen Alkyl-Liganden bekannt. Allerdings wurden reguläre trigonal-prismatische Strukturen röntgenographisch auch bei den Arylkomplexen [TaPh₆][−] und [Ta(tolyl)₆][−] nachgewiesen.^[119] Neueren Datums sind die anionischen Acetylidkomplexe [Ta(*t*Bu₃SiC≡C)₆][−] und [M(*t*Bu₃SiC≡C)₆]^{2−} (M = Zr, Hf),^[120] die in Form der Salze K[Ta(*t*Bu₃SiC≡C)₆], [K(crypt222)]-[Ta(*t*Bu₃SiC≡C)₆] (crypt 222 = 4,7,13,16,21,24-Hexaoxa-1,10-diazabicyclo[8.8.8]hexacosan), [Li(*t*Bu₃SiC≡C)₃][Ta(*t*Bu₃SiC≡C)₃] und [[Li(*t*Bu₃SiC≡C)₃]₂M] (M = Zr, Hf) untersucht wurden. Während mit den sperrig substituierten Ace-

tylidliganden Tantalkomplexe erhalten werden, die näher am trigonal-prismatischen Grenzfall liegen (Twistwinkel δ = 18°), weisen die stärker ionischen Zirkonium- und Hafniumdianionen nahezu reguläre Oktaederstrukturen auf. DFT-Rechnungen an den einfacheren Modellkomplexen [Ta(C≡CH)₆][−] und [Zr(C≡CH)₆]^{2−} lieferten Strukturen, die mehr dem regulären Prisma entsprechen. Allerdings weist das Oktaeder beim Dianion eine geringere relative Energie auf als beim Monoanion.^[120]

2.6. Höhere Koordinationszahlen

Bei Koordinationszahlen größer 6 sollten keine großen Überraschungen auftreten. Ligand-Ligand-Abstoßungen sollten vorherrschen und damit reguläre Strukturen begünstigen. Außerdem erlauben sogar die einfachsten Strukturmodelle mehrere verschiedene Koordinationsmöglichkeiten (Abbildung 9), die sich gewöhnlich energetisch nicht stark unterscheiden. Dennoch darf gefragt werden, in welchem Ausmaß zusätzliche elektronische Einflüsse bestimmte Strukturen begünstigen.

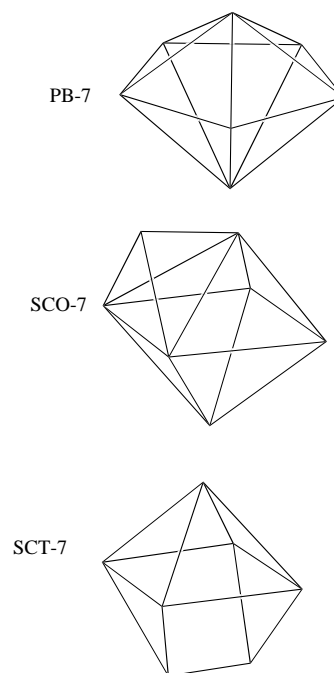


Abbildung 9. Bevorzugte Polyeder bei siebenfacher Koordination.

Die einzigen experimentellen Beispiele für siebenfach koordinierte, ausschließlich σ-gebundene d⁰-Komplexe sind die Ionen [M(CH₃)₇][−] (M = Mo, W).^[118, 121] Beide Verbindungen weisen einfach überdachte, verzerrte oktaedrische Strukturen (singly capped octahedron, SCO-7) mit C_{3v}-symmetrischem Gerüst auf, das Ab-initio-Rechnungen an [MH₇][−] (M = Mo, W) zufolge energetisch auch am günstigsten ist.^[31d, 57, 122] Die SCO-7-Anordnung ist nach dem VSEPR-Modell insofern „erlaubt“, als sie relativ geringe Ligand-Ligand-Abstoßungen aufweist. Diese sind sogar geringer als in den beiden alternativen Strukturen, dem einfach über-

dachten trigonalen Prisma (singly capped trigonal prism, SCTP-7) und der pentagonalen Bipyramide (PB-7). Allerdings sind die Strukturparameter des zugrunde liegenden verzerrten Oktaeders von $[M(CH_3)_7]^-$ in verblüffend gutem Einklang mit der Struktur eines der energetisch relativ niedrig liegenden stationären Punkte der berechneten Potentialhyperfläche der Hexamethylkomplexe.^[114, 115] Dies legt die Vermutung nahe, dass außer der Ligand-Ligand-Abstoßung auch elektronische Faktoren die SCO-7-Struktur begünstigen. Diese Strukturen stehen im Widerspruch zu denen siebenfach koordinierter Hauptgruppenverbindungen wie $[IF_7]$, die gewöhnlich die PB-7-Struktur einnehmen (wobei Verzerrungen in der Äquatorebene auftreten).^[122, 123] Unter den experimentell bekannten d⁰-Heptafluoriden nimmt $[ReF_7]$ ^[124] bevorzugt eine verzerrte PB-7-Struktur ein,^[125] während $[WF_7]^-$ und $[MoF_7]^-$ die SCO-7-Struktur bevorzugen.^[126] Die Dianionen $[NbF_7]^{2-}$ und $[TaF_7]^{2-}$ weisen die SCTP-7-Struktur auf,^[127] die Trianionen $[ZrF_7]^{3-}$ und $[HfF_7]^{3-}$ hingegen die PB-7-Struktur^[128] (offenbar sind die Wechselwirkungen mit den Gegenionen im Falle der Polyanionen recht stark).

Das bemerkenswerteste theoretische Ergebnis ist hier die starke Bevorzugung (ca. 150 kJ mol⁻¹) der SCO-7-Struktur gegenüber der PB-7-Struktur bei $[WH_7]^-$, wohingegen der Energieunterschied der beiden Strukturen bei $[WF_7]^-$ nur ca. 4 kJ mol⁻¹ und bei $[MoF_7]^-$ ca. 18 kJ mol⁻¹ beträgt.^[122] Dies ist ein weiterer Hinweis auf die Bedeutung elektronischer Faktoren. Insbesondere ist der bei der pentagonalen Bipyramide auftretende Winkel von 180° zwischen den apicalen Liganden für weitgehend σ -gebundene d⁰-Systeme ungünstig (siehe Abschnitte 3.4 und 3.5). Weiterhin könnten π -Bindungen bei diesen hohen Koordinationszahlen weniger effizient sein, da sie mit σ -Bindungen um dieselben Metallorbitale konkurrieren (Abschnitte 3.8 und 4.1).

Nichtklassische Strukturen sind für einfache Hydride am wahrscheinlichsten, und quantenchemische Rechnungen lassen sich am leichtesten an diesen Systemen durchführen. Rechnungen an $[TcH_7]$ zufolge ist eine C_{2v}-symmetrische Struktur bevorzugt, die sich am besten als verzerrte SCTP-7-Struktur beschreiben lässt.^[57] Bei $[ReH_7]$ wurde eine weitere leichte Verzerrung dieses Polyeders berechnet.^[57] MP2-Optimierungen der Kationen $[MH_7]^+$ (M = Ru, Os) konvergierten zu nichtklassischen Diwasserstoffkomplexen und können daher nicht direkt verglichen werden.^[57] Sieht man die η^5 -Cyclopentadienylgruppe als Liganden an, der nur eine Koordinationsstelle besetzt, so liegt mit $[ReCpH_6]$ ein experimentell bekanntes heteroleptisches Analogon eines d⁰- $[MH_7]$ -Systems vor (siehe auch Abschnitt 4).^[129] Bei diesem System ist eine von der PB-7-Struktur abgeleitete Anordnung bevorzugt, in der die äquatorialen Wasserstoffatome um mehr als 110° vom Cp-Liganden (der ein starker π -Donor ist, siehe Abschnitte 3.8 und 4) weggebogen sind. Rechnungen zufolge ist die SCO-7-Struktur um ca. 66 kJ mol⁻¹ energiereicher.^[130]

Ab-initio-Rechnungen an $[OsH_8]$ und $[MH_8]^-$ (M = Tc, Re) ergaben, dass irreguläre C_s-symmetrische Strukturen bevorzugt sind (Optimierungen an $[RuH_8]$, $[RhH_8]^+$ und $[IrH_8]^+$ konvergierten zu Diwasserstoffkomplexen).^[57] σ -Bindungen benachteiligen das symmetrischere, achtfach koordinierte Dodekaeder (*D*_{2d}) und das quadratische Antiprisma (Abschnitt 3.4).^[57] Eine verzerrte quadratisch-antiprismatische,

*D*_{2d}-symmetrische Struktur wurde theoretisch für $[OsF_8]$ vorausgesagt.^[131] Während eine ähnlich verzerrte Struktur beim $[TaF_8]^{2-}$ -Ion in Na₂[TaF₈] vorliegt,^[132] wurden reguläre quadratische Antiprismen für d⁰- $[WF_8]^{2-}$ und d¹- $[ReF_8]^{2-}$ nachgewiesen.^[133] Der d¹-Octaalkylkomplex $[Re(CH_3)_8]^{2-}$ weist eine nahezu reguläre quadratisch-antiprismatische Struktur auf.^[121] Rechnungen an den neunfach koordinierten Systemen $[IrH_9]$, $[MH_9]^-$ (M = Ru, Os) und $[MH_9]^{2-}$ (M = Tc, Re) ergaben dreifach überdachte trigonale Prismen mit *D*_{3h}-Symmetrie als bevorzugte Strukturen^[57] (sowie niedrig liegende C_{4v}-symmetrische Übergangszustände). Für die beiden zuletzt genannten Systeme ist dies auch experimentell bekannt.^[134]

3. Bindungsbeschreibungen und Modelle

Im vorangegangenen Abschnitt wurden quantenchemische und experimentelle Belege zusammengefasst, die zeigen, dass bemerkenswert viele homoleptische d⁰-Komplexe Strukturen aufweisen, die weder mit dem VSEPR-Modell noch mit einfachen elektrostatischen Betrachtungen in Einklang gebracht werden können. Nun werden wir die Faktoren diskutieren, die zu diesen Nicht-VSEPR-Strukturen führen, sowie diejenigen Faktoren, welche die eher regulären Strukturen begünstigen. In Abbildung 10 sind die vier wichtigsten

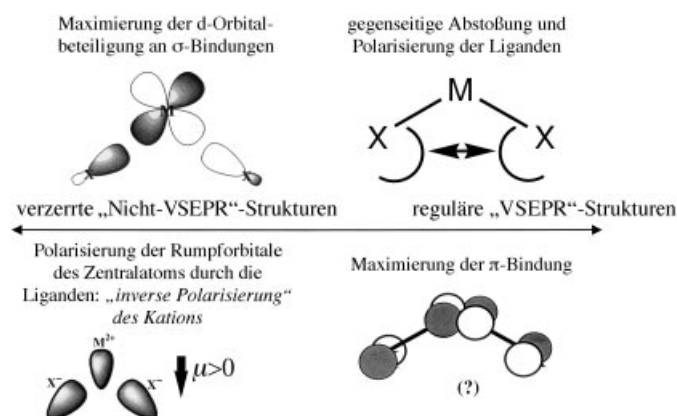


Abbildung 10. Verdeutlichung der vier wichtigen, strukturbestimmenden Faktoren für d⁰-Komplexe. Das Fragezeichen bei den π -Bindungen weist darauf hin, dass es Fälle gibt, in denen π -Bindungen sogar das Vorliegen von Nicht-VSEPR-Strukturen begünstigen (siehe Abschnitt 3.8).

Einflüsse gezeigt, die berücksichtigt werden müssen. Es wurde festgestellt, dass Rumpfpolarisation und d-Orbitalbeteiligung an σ -Bindungen die Nicht-VSEPR-Strukturen begünstigen, Ligandenabstoßungen und π -Bindungen jedoch in die entgegengesetzte Richtung wirken. Allerdings ist der Einfluss von π -Bindungen komplizierter und kann sogar verzerrte Strukturen favorisieren (Abschnitt 3.8). Rumpfpolarisation und σ -Bindungen sowie die üblicherweise zu ihrer Behandlung verwendeten Modelle werden in den Abschnitten 3.1–3.6 beschrieben. Auf Ligandenabstoßungen gehen wir in Abschnitt 3.7 und auf π -Bindungen in Abschnitt 3.8 ein.

3.1. Die „klassischen“ Modelle: Rumpfpolarisation versus d-Orbitalbeteiligung?

Wir beginnen wieder mit dem ersten Beispiel aus Abschnitt 2, den gewinkelten Strukturen einiger Erdalkalimetall-dihalogenide. Zwei sehr verschiedene Erklärungen wurden für die gewinkelten Anordnungen gegeben, die auf den ersten Blick sehr schwer miteinander in Einklang zu bringen sind: a) Schon Klemperer und Mitarbeiter^[2] erklärten die gewinkelten Strukturen im Rahmen des „Polarized-ion“-Modells (obwohl sie andere Möglichkeiten nicht ausschlossen).^[135] Demnach kann, wie in Abbildung 11 gezeigt ist, ein großes,

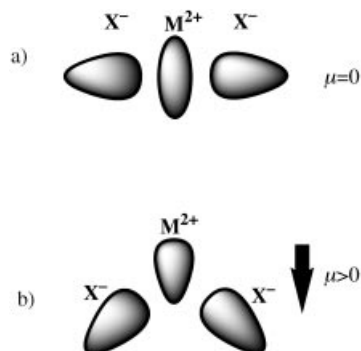


Abbildung 11. Schematische Darstellung des Polarized-ion-Modells zur Erklärung der gewinkelten Strukturen von Erdalkalimetall-dihalogeniden. a) Bei einer linearen Struktur weist das System kein Dipolmoment auf, und es wird nicht durch Wechselwirkungen zwischen dem induzierten Dipolmoment des Kations und den Ladungen und Dipolmomenten der Anionen stabilisiert. b) Bei gewinkelten Strukturen ermöglicht ein permanentes Dipolmoment stabilisierende Ladungs-Dipol- sowie Dipol-Dipol-Wechselwirkungen unter Beteiligung des induzierten Dipolmomentes des Kations.

polarisierbares Kation von den Anionen polarisiert werden. Dies wird manchmal, im Unterschied zur gewohnteren Polarisierung von Anionen durch Kationen, als „inverse Polarisierung“ bezeichnet. Nur ein System mit gewinkelter Struktur weist ein permanentes Dipolmoment und damit von null verschiedene Ladungs-Dipol- sowie Dipol-Dipol-Wechselwirkungen unter Beteiligung der Dipolpolarisierbarkeit des Kations auf. Diese Wechselwirkungen werden daher gewinkelte gegenüber linearen Anordnungen stabilisieren. Dieses Modell wurde später von Guido und Gigli^[136] auf eine quantitative Basis gestellt,^[137] und es wurde auch von anderen Gruppen getestet.^[5, 7, 8] b) Ein alternatives, kovalentes Bindungsmodell wurde detailliert von Hayes^[138] und Coulson^[139] beschrieben (eine noch frühere, sehr weitsichtige Diskussion gab Skinner^[140] vor der Entdeckung^[2] der gewinkelten Strukturen). Während die leichteren Metalle Beryllium und Magnesium nur über Valenz-*ns*- und -*np*-Orbitale für die Bildung kovalenter Bindungen verfügen, können die schwereren Metalle Calcium, Strontium und Barium auch die „inneren“ (*n* – 1)*d*-Orbitale nutzen^[141, 142] (man beachte den Unterschied zu den „äußeren“ *nd*-Orbitalen, die häufig – meistens unnötigerweise – zur qualitativen Beschreibung der „Hypervalenz“ der schwereren *p*-Block-Hauptgruppenelemente herangezogen werden^[143]). Das höchste besetzte σ -bindende Molekülorbital in diesen Molekülen weist in der

linearen $D_{\infty h}$ -symmetrischen und in der gewinkelten C_{2v} -symmetrischen Struktur σ_u - bzw. b_2 -Symmetrie auf. Während ein Valenz-*p*-Orbital am besten zur Bildung einer linearen Struktur beitragen könnte (Abbildung 12), sollte

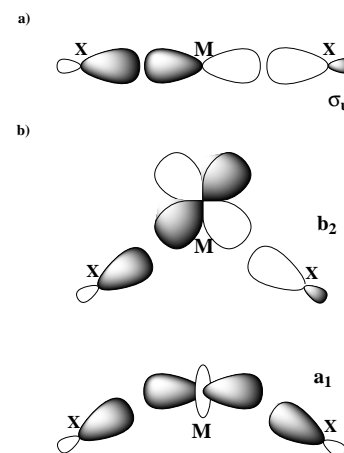


Abbildung 12. d-Orbitalbeteiligungsmodell^[138, 139] zur Erklärung linearer und gewinkelter Strukturen der Erdalkalimetall-dihalogenide. a) Die Beteiligung eines Metall-*np*-Orbitals am σ_u -HOMO begünstigt eine lineare Struktur (hauptsächlich bei den Beryllium- und Magnesiumdihalogeniden). b) Die Beteiligung eines Metall-(*n* – 1)*d*-Orbitals am b_1 -HOMO begünstigt eine gewinkelte Struktur (bei den Calcium-, Strontium- und Bariumdihalogeniden).

ein *d*-Orbital nur an einer gewinkelten Struktur beteiligt sein (optimal wäre ein Bindungswinkel von 90°). In Abhängigkeit von der Verfügbarkeit derartiger innerer *d*-Orbitale würden kovalente σ -Bindungen demnach entweder eine lineare Struktur (z. B. für die Beryllium- und Magnesiumverbindungen) oder eine gewinkelte (für die Calcium-, Strontium- und Bariumverbindungen) begünstigen. Die symmetrische σ -bindende Kombination (σ_g/a_1 -Symmetrie), die auch in Betracht gezogen werden muss, weist eine optimale Überlappung bei der linearen Struktur auf. Allerdings sollte der leichte Verlust der Überlappung bei diesem Molekülorbital vom Energiegewinn der Überlappung der antisymmetrischen Kombination bei weitem überkompensiert werden. Diese Überlegungen können direkt auf höhere Koordinationszahlen übertragen werden (siehe Erörterungen von Molekülorbital- und Valence-Bond-Modellen in Abschnitt 3.4 bzw. 3.5).

3.2. Rumpfpolarisation und d-Orbitalbeteiligung!

Lange wurden diese beiden Modelle kontrovers diskutiert. Später ergab allerdings eine sorgfältige Analyse der Ergebnisse von Ab-initio-Rechnungen an $[MX_2]$ -Komplexen, dass a) die Kationenpolarisierung und die *d*-Orbitalbeteiligung beide als gültige Beiträge zu diesem Phänomen zu betrachten sind^[3–5, 8] und b) die beiden Einflüsse nicht streng getrennt werden können.^[144] Der zuletzt genannte Punkt lässt sich am besten verstehen, wenn man Darstellungen der radialen Dichteverteilung der atomaren Valenz- und „Semi-core“-

Orbitale betrachtet, wie sie in Abbildung 13 für Barium gezeigt sind: Die Dipolpolarisierbarkeit und damit die Größenordnung jedweder „inversen Polarisierung“ eines Ba²⁺-

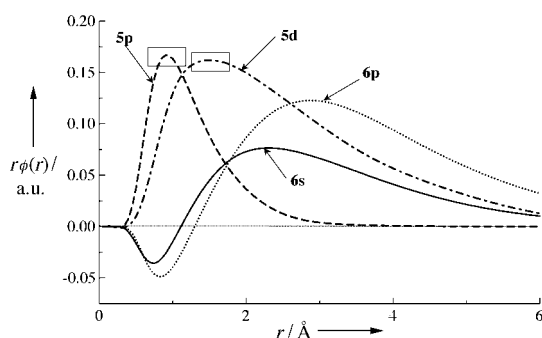


Abbildung 13. Radiale Verteilungsfunktionen atomarer Pseudovalenzorbitale des Bariums. Ergebnisse von HF-Rechnungen mit einem Small-core-ECP und einem (6s6p5p1f)-Valenzbasissatz. Die 5p- und 6s-Radialdichten sind die des ¹S-Grundzustands. Die 5d- und 6p-Radialdichten wurden für die niedrigsten angeregten ³D- bzw. ³P-Zustände berechnet. Siehe Lit. [145] hinsichtlich ähnlicher Ergebnisse beim Calciumatom. Die Kästchen verdeutlichen die Nähe der Maxima der 5p- und der 5d-Kurve.

Ions hängt größtenteils von den äußersten Semi-core-5p-Atomorbitalen ab. Bei Ba²⁺ sind die inneren (n – 1)d-Orbitale, die bei kovalenten Bindungsmodellen verwendet werden, die 5d-Orbitale. Diese haben dieselbe Hauptquantenzahl wie die äußersten Rumpforbitale, weshalb sich ihre radialen Maxima in ähnlichen Bereichen finden (Abbildung 13). Bereits früher wurde gezeigt, dass dies beim „3d-Metall“ Calcium noch stärker ausgeprägt ist.^[145] Daher ist trotz einer signifikanten Energiedifferenz zwischen diesen (n – 1)p- und den (n – 1)d-Orbitalen (z.B. liegen die berechneten HF-Orbitalenergien der 5p-Semi-core-Orbitale von [BaH₂] zwischen 23,5 und 24 eV; die Energien der Valenzorbitale liegen nahe 7,5–8 eV) eine klare geometrische Trennung von Rumpf- und Valenzbereich nicht möglich. Ähnliche Argumente gelten für alle Übergangsmetalle (sowie für die Lanthanoiden), besonders aber für die frühen. So wurde mehrfach gezeigt, dass bei Verwendung eines Pseudopotentials (effective core potential, ECP)^[146] die Semi-core-(n – 1)p-Orbitale explizit zusammen mit den Valenzorbitalen behandelt werden müssen, um genaue Ergebnisse zu erhalten.^[147] Im vorliegenden Zusammenhang heißt dies, dass ein Strukturwechsel aufgrund der Beteiligung der (n – 1)d-Orbitale an den Bindungen unausweichlich die Semi-core-(n –)p-Orbitale beeinflussen wird. Umgekehrt gilt, dass eine Polarisierung der (n – 1)p-Semi-core-Orbitale generell unter Beimischung von (n – 1)d-artigen Orbitalen in die Wellenfunktion erfolgt (die d-Basisfunktionen wurden als „virtuelle Orbitale des Rumpfes“ bezeichnet^[8, 145]). Daher versagt in diesem Teil des Periodensystems die gewohnte chemische Sicht einer reinen Valenzelektronen-Betrachtung.

Die Rumpfpolarisation und die d-Orbitalbeteiligung sind hier offenbar zwei Seiten derselben Medaille.^[8] Szentpály und Schwerdtfeger schlugen als einigendes Kriterium die „Weichheit“ von Kationen und Anionen vor, da diese sowohl von der Polarisierbarkeit als auch von den relativen Energien ver-

schiedener Valenzzustände abhängt.^[8] Leider ergab eine quantitative Analyse, dass das vorgeschlagene Kriterium nicht die Strukturen der gesamten Reihe der Erdalkalimetall-dihalogenuide beschreiben kann.^[5] Trotz der inhärenten Schwierigkeiten wurden Versuche unternommen, den Einfluss der einzelnen Faktoren – Rumpfpolarisation und d-Orbitalbeteiligung – auf die bevorzugten Strukturen der [MX₂]-Verbindungen der Erdalkalimetalle soweit wie möglich voneinander zu trennen. Die detailliertesten Untersuchungen^[3] wurden an den einfachen Dihydridmodellen (X = H) durchgeführt, bei denen komplizierende π-Bindungen fehlen. Mehrere ECP-Ansätze wurden verglichen: Verschiedene ECP-Rumpffgrößen wurden mit und ohne zusätzliche Rumpfpolarisationspotentiale (core polarization potential, CPP^[148]) sowie mit unterschiedlich großen Basissätzen verwendet. Es zeigte sich, dass z.B. die gewinkelte Struktur von [BaH₂] mit einem „Frozen-core“-Zwei-Valenzelektronen-ECP-Ansatz für das Metallzentrum (dabei werden die inneren 54 Elektronen des Bariums durch das ECP ersetzt) nicht reproduziert wird,^[3] auch dann nicht, wenn ein großer Valenzbasissatz für die Metall-d-Orbitale verwendet wird. Eine gewinkelte Struktur wird nur unter Hinzunahme eines CPPs erhalten, das die Polarisierung des Rumpfes durch die Valenzelektronen^[148] simuliert.^[3] Allerdings liefert der Zwei-Valenzelektronen-ECP-Ansatz auch unter Hinzunahme eines CPPs keine signifikant gewinkelten Strukturen, wenn die Metallbasis keine d-Funktionen mit großen Exponenten enthält (diese entsprechen echten (n – 1)d-Orbitalen, genau wie bei den Übergangsmetallen).^[3]

Dies sind Hinweise darauf, dass sowohl die Rumpfpolarisation als auch die d-Orbitalbeteiligung zusammen zu einer Bevorzugung der gewinkelten Strukturen bei diesen Systemen führen (wobei nicht vergessen werden darf, dass die beiden Faktoren nicht strikt getrennt werden können, siehe oben). Andere Untersuchungen stützen diese Ansicht:^[4, 5, 8] z.B. ein Vergleich der Kraftkonstanten für die Bindungswinkeldeformation, die nach dem Polarized-ion-Modell oder durch Ab-initio-Rechnungen erhalten wurden,^[5] oder Analysen von „Model-core-potential“-Rechnungen.^[4] Untersuchungen an [BaX₂]-Molekülen^[149] unter Verwendung von Häasers eleganter Analyse der Einzentrenentwicklung der Einteilchendichtematrix^[150] ergaben zweifelsfrei, dass die d-artigen Besetzungen am Metallzentrum teilweise als eindeutig „valenzartig“ und nicht nur als reine Rumpfpolarisationsbeiträge klassifiziert werden müssen. Dies stützt die Ansicht, dass die schweren Metalle der Gruppe 2 einen Grenzfall zwischen Hauptgruppenelementen, Lanthanoiden und Übergangsmetallen darstellen.^[3–5]

Offensichtlich wird die relative Bedeutung der Rumpfpolarisation gegenüber der d-Orbitalbeteiligung abhängen a) vom Metall, b) von der Art der Liganden und c) von der Gesamtladung des Systems. Man betrachte beispielsweise den Alkalimetallkomplex [Cs(H₂O)₂]⁺, der Rechnungen zufolge gewinkelt ist, allerdings mit einer für die Abwinkelung extrem flachen Potentialmulde.^[40b] Kovalente Bindungen sind in diesem System eindeutig sehr gering, und es scheint näher zu liegen, in diesem Fall die große Polarisierbarkeit des Cäsiumions heranzuziehen. In ähnlicher Weise können schwach gewinkelte Strukturen ionischer Komplexe mit

großen Anionen betrachtet werden, die hauptsächlich wegen der Polarisierung des Zentralions gewinkelt sind.^[151]

Geht man dagegen zu den Übergangsmetallen über, steigt die Bedeutung der kovalenten Bindung drastisch mit zunehmender Oxidationsstufe und formaler Ladung des Metallzentrums. Gleichzeitig verringert sich die Rumpfpolarisierbarkeit. Landis et al.^[31c] verglichen Rechnungen mit verschiedenen ECP-Rumpffgrößen für $[\text{WH}_6]$. Daraus ergab sich, dass die verzerrte trigonal-prismatische Struktur für diesen Komplex bevorzugt ist, sogar wenn ein ECP verwendet wird, bei dem die $(n-1)s$ - und die $(n-1)p$ -Orbitale als Teil des eingefrorenen Rumpfes behandelt werden („Large-core“-ECP). Die Autoren schlossen, dass die Rumpfpolarisation hinsichtlich der bevorzugt gebildeten Struktur nicht sehr wichtig ist, sondern ausschließlich die kovalente Bindung dominiert. Vorsichtshalber weisen wir darauf hin, dass unsere eigenen Vergleiche von „Large-core“- und „Small-core“-ECPs bei $[\text{W}(\text{CH}_3)_6]$ und ähnlichen Komplexen auf eine große Überschätzung der energetischen Präferenz für verzerrte Strukturen sowie der Strukturverzerrungen hinweisen, wenn ein ECP mit großem Rumpf verwendet wird. Dies liegt an der oben erwähnten grundsätzlichen Problematik der Rumpf-Valenz-Trennung in diesen Systemen, die Large-core-ECPs hinsichtlich quantitativer Aussagen unverlässlich macht^[147] und ebenfalls keine strikte Trennung zwischen Rumpfpolarisation und kovalenter Bindung erlaubt (siehe oben). Dennoch lässt sich überzeugend argumentieren,^[31c] dass bei der Bestimmung der Nicht-VSEPR-Strukturen in derartigen, recht kovalenten Systemen die d-Orbitalbeteiligung an den σ -Bindungen generell wichtiger ist als der Einfluss der Rumpfpolarisation.

3.3. Beispiele für ein erweitertes VSEPR-Modell?

Gillespie, Bader und Mitarbeiter haben die Laplace-Verteilung der Ladungsdichte, $\Delta\rho$,^[152] als Grundlage zur Erklärung der Nicht-VSEPR-Strukturen der Erdalkalidihalogenide^[153] sowie einiger stärker kovalenter d^0 -Systeme untersucht.^[154] Die $\Delta\rho$ -Verteilung weicht eindeutig von der Kugelform ab, z. B. beim Ba^{2+} -Ion in gewinkeltem $[\text{BaH}_2]$.^[153a] Ähnliche Ergebnisse waren zuvor mit der Elektronenlokalisierungsfunktion (ELF)^[155] erhalten worden.^[144] Auftragungen dieser Art zeigen sehr schön, dass trotz der formal vorliegenden Edelgaskonfiguration die Zentralatome in solchen d^0 -Systemen signifikant von der Kugelform abweichen.

Gillespie et al. argumentierten weiter,^[153, 154] dass die nachgewiesenen Maxima (Attraktoren) in der $-\Delta\rho$ -Verteilung eine Erklärung für die verzerrten Strukturen bieten: Die Liganden sind soweit wie möglich von den als „Rumpfladungskonzentrationen“ bezeichneten Maxima in der Nähe des Zentralatoms entfernt angeordnet. Allgemeiner hatten die Autoren zuvor bereits argumentiert, dass Maxima in $-\Delta\rho$ als Manifestation bindender und nichtbindender Elektronenpaare der Lewis-Theorie (in neuerer Zeit als Elektronenpaardomänen bezeichnet^[14e]) und damit als grundlegende Basis eines erweiterten VSEPR-Modells angesehen werden

können.^[152] Ihren Rechnungen folgend vermuteten Gillespie et al. dann,^[153, 154] dass die erhaltenen Laplace-Verteilungen die Rumpfpolarisation als Ursache für die verzerrten Strukturen erkennen lassen und somit die bereits früher formulierte Ansicht bestätigen, nach der das Versagen des VSEPR-Modells für Übergangsmetallverbindungen auf die nichtkugelförmige Gestalt des Metallrumpfes zurückzuführen ist.^[1c-e]

Leider ist diese Sichtweise eine zu starke Vereinfachung, denn sie vernachlässigt die bereits in Abschnitt 3.2 dargestellte, kompliziertere Situation, in der sowohl die Rumpfpolarisation als auch die d-Orbitalbeteiligung an kovalenten Bindungen zu diesem Problem beitragende, überdies nicht vollständig voneinander trennbare Aspekte sind. Wie in Abschnitt 3.2 ausgeführt wurde, wird die ausschließliche Fokussierung auf die Rumpfpolarisation umso weniger haltbar, je kovalenter die Bindungsverhältnisse sind. Weiterhin mussten Bader et al. erkennen,^[154c] dass Rumpfladungskonzentrationen in der $-\Delta\rho$ -Verteilung bei $[\text{TiCl}_2(\text{CH}_3)_2]$ sogar dann gefunden werden, wenn eine kugelförmige, eingefrorene Metallrumpfdichte zu einer Large-core-ECP-Valenzdichte addiert wird. Dies stellt jedwede Beziehung dieser Maxima in der $-\Delta\rho$ -Verteilung zum Rumpfpolarisationsmodell in Frage, und die wahre Bedeutung der Maxima bleibt weiterhin offen.

Eine allgemeinere Schwäche des erweiterten VSEPR-Modells ist das Fehlen von Transparenz und Voraussagekraft: Um die $\Delta\rho$ -Verteilung zu erhalten, muss eine detaillierte quantenchemische Berechnung unter Verwendung der korrekten Struktur durchgeführt werden! Dann können die errechneten Attraktoren in $-\Delta\rho$ zur A-posteriori-Bestätigung der für die Rechnung verwendeten Struktur genutzt werden. Die Nützlichkeit dieses Vorgehens ist eindeutig sehr begrenzt, und es ließen sich bislang keine einfachen Regeln aus diesen Untersuchungen ableiten, die Strukturvoraussagen ohne explizite Rechnungen ermöglichen würden. In einigen Fällen wurden für derartige Untersuchungen falsche Strukturen verwendet, was die Schlussfolgerungen ungültig macht. So wurde zur Analyse von $[\text{Cr}(\text{CH}_3)_6]$ eine reguläre trigonal-prismatische Struktur verwendet,^[153a] obgleich genauere Rechnungen eindeutig ein verzerrtes Prisma als bevorzugte Struktur ausweisen.^[115] Auch wurde ein verzerrtes Oktaeder als Struktur zur Laplace-Analyse von $[\text{ClF}_6]^-$ verwendet,^[156] obgleich genauere Rechnungen ein reguläres Oktaeder ergeben.^[157] In allgemeinerem Zusammenhang ist festzustellen, dass die Kenntnis der Ladungsdichteverteilung einer gegebenen Struktur nicht ausreicht. Es sollten auch die Faktoren bekannt sein, die zu dieser Struktur und Ladungsdichteverteilung geführt haben.^[158]

Es sei betont, dass Analysen von auf Observablen basierenden Größen wie $\Delta\rho$ oder die ELF sehr nützliche Informationen über die Bindungsverhältnisse in komplexen Systemen liefern. Obwohl das erweiterte VSEPR-Modell auf solch wichtigen Größen beruht, scheint es allerdings derzeit nicht geeignet zu sein, um Strukturen von Übergangsmetallverbindungen detailliert zu verstehen und vorauszusagen. Die ausschließliche Fokussierung auf die Rumpfpolarisation und die Ligandenabstoßung lenkt von anderen wichtigen Faktoren wie der Konkurrenz zwischen σ - und π -Bindungswechselwirkungen ab (siehe Abschnitte 3.4–3.8 und 4.1).

3.4. Molekülorbital(MO)-Beschreibungen: Orbitalwechselwirkung zweiter Ordnung und Symmetrieargumente

Die zu Nicht-VSEPR-Strukturen beitragenden kovalenten Bindungen können relativ einfach^[62, 63, 74, 107] in die Sprache der Störungsmolekülorbitaltheorie (*perturbation molecular orbital theory*, PMO-Theorie) übertragen werden.^[159] So kann die gewinkelte Struktur von [BaH₂] als Folge einer Stabilisierung des b₂-HOMOs betrachtet werden, die sich im Rahmen der PMO-Theorie beim Abwinkeln durch Mischen mit Metallorbitalen mit d_{yz}-Charakter ergibt (siehe Abbildung 12). Dies entspricht den von Hayes modifizierten Walsh-Diagrammen^[138] der Erdalkalimetalldihalogenide unter Berücksichtigung von d-Orbitalen (brauchbare Walsh-Diagramme für ionische Systeme können auch aus Ab-initio-Wellenfunktionen erhalten werden,^[5] wenn die „Internally-consistent-self-consistent-field“-Orbitale von Davidson verwendet werden^[160]). Ähnliche PMO-Betrachtungen lassen sich für andere Koordinationszahlen anstellen, z. B. für quadratisch-pyramidale fünffach koordinierte^[62, 63] sowie für verzerrt oder regulär trigonal-prismatische sechsfach koordinierte Komplexe.^[63, 74] In Abbildung 14 ist das in Lit. [62] angegebene, durch Extended-Hückel(EH)-Rechnungen erhaltene Korrelationsdiagramm für die O_h → D_{3h} → C_{3v}-Verzerrung eines d⁰-[MH₆]-Systems gezeigt. Das HOMO in der oktaedrischen Struktur ist ein t_{1u}-Orbital, an dem Metall-p-Orbitale beteiligt sind. Das LUMO ist das wohlbekannte t_{2g}-Orbital. In dieser Situation ist die Beteiligung der Metall-d-Orbitale an Metall-Ligand-σ-Bindungen sehr unbefriedigend. Die Symmetrierniedrigung auf D_{3h} ermöglicht mehr Wechselwirkungen von Metall-d-Orbitalen mit geeigneten Ligandorbitalen. Eine weitere Verringerung der Symmetrie auf C_{3v}, wie sie für [WH₆] berechnet wurde, ermöglicht schließlich die Beteiligung des Metall-d_{z²}-Orbitals an der Bindung (das qualitative Schema in Abbildung 14 überschätzt möglicherweise die Rolle der Metall-p-Orbitale). Zwei Vorbedingungen für diese Verzerrung sind a) eine kleine Energielücke zwischen den bei der Symmetrieverringung zu mischenden besetzten und unbesetzten Orbitalen und b) ein nicht zu großer Energieanstieg für energetisch tiefer liegende MOs (dies entspricht dem Aspekt der Ligandenabstoßung, Abschnitt 3.7). π-Bindungen (Abschnitt 3.8) kommen in Form einer Destabilisierung des t_{2g}-LUMOs in O_h-Symmetrie ins Spiel, was die relevante Energiedifferenz erhöht und so der Neigung zur Symmetrieverringung entgegenwirkt.

Die Grenzen des PMO-Modells sind klar: Der Beitrag der Rumpfpolarisation wird nicht berücksichtigt, da die Analyse typischerweise auf die Valenzmolekülorbitale höchster Energie beschränkt ist. Wie bereits ausgeführt wurde, wird diese Vernachlässigung umso unwichtiger, je höher der Anteil kovalenter Bindungsverhältnisse und je vorherrschender die d-Orbitalbeteiligung sind. Tatsächlich kann das EH-Modell, von dem sich die meisten PMO-Interpretationen ableiten, nur auf relativ unpolare Bindungen angewendet werden.

Die Symmetrierniedrigung durch Mischen von Orbitalen in elektronisch nichtentarteten Systemen wird manchmal als Jahn-Teller-Effekt zweiter Ordnung (*second-order Jahn-Teller effect*, SOJT-Effekt) bezeichnet.^[159] Über die theoretische Rechtfertigung der SOJT-Formulierung^[161, 162] außerhalb des Anwendungsbereichs des PMO-Modells kann gestritten werden (siehe die Diskussion in Lit. [157]). Eine sehr weit

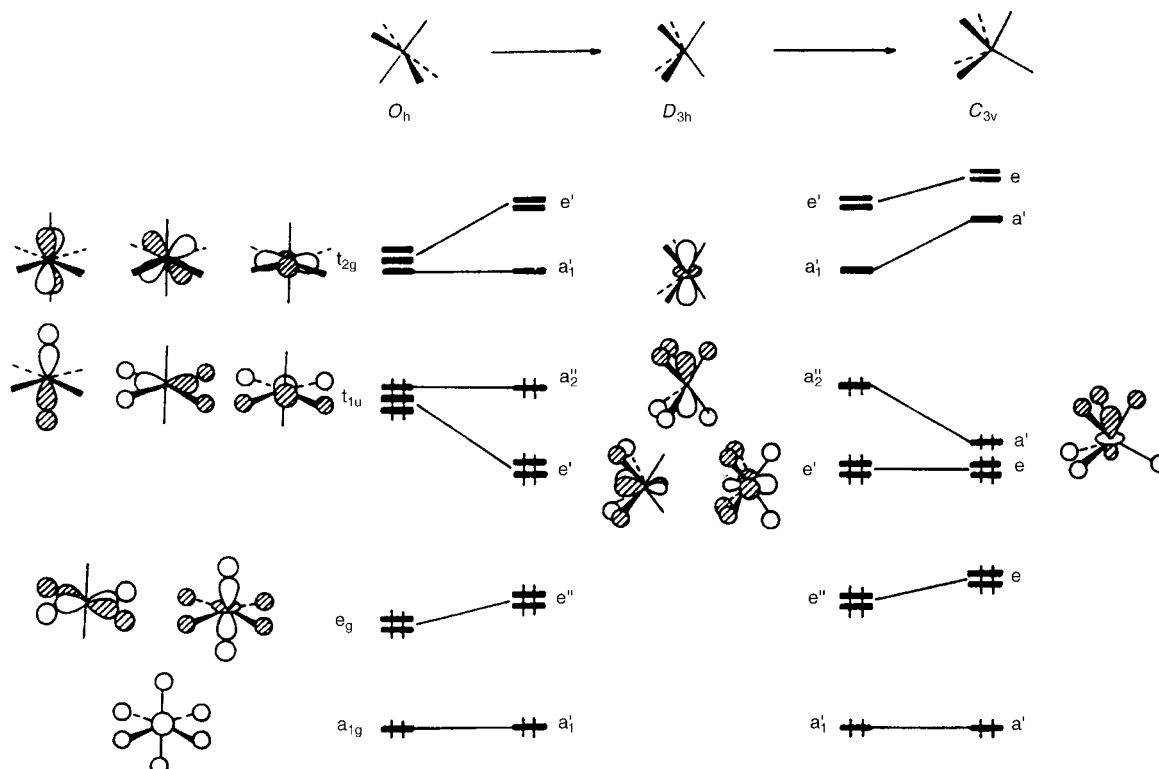


Abbildung 14. Qualitatives MO-Korrelationsdiagramm für ein rein σ-gebundenes d⁰-[MH₆]-System (mit freundlicher Genehmigung aus Lit. [62] reproduziert).

gefasste Definition des Begriffs würde z.B. auch die gewinkelten (pyramidalen) Strukturen von H_2O (und NH_3) als Folge eines SOJT-Effektes klassifizieren,^[159] obwohl die HOMO-LUMO-Lücken bei der linearen (planaren) Struktur erheblich sind. Während eine störungstheoretische Behandlung zweiter Ordnung also eindeutig eine nützliche Beschreibung der kovalenten Aspekte der Nicht-VSEPR-Strukturen liefert, haben wir Vorbehalte bezüglich einer Bezeichnung als SOJT-Effekt.

Als einfache Verallgemeinerung der angeführten Betrachtungen lässt sich festhalten, dass eine geringere Symmetrie der Koordinationsanordnung zu mehr Metall-d- und Ligandorbitalen passender Symmetrie und somit stärkeren σ -Bindungen führt. Diese Argumentation lässt sich in unterschiedlichem Gewand in vielen vorangegangenen Arbeiten finden.^[3–5, 7–9, 34, 50, 62, 70, 74, 79, 108a, 109, 138–140] Bayse und Hall^[57] sowie King^[163] haben formale Regeln aufgestellt, die auf einfache homoleptische Übergangsmetallhydride und -alkylkomplexe anwendbar sind. Ähnlich dem Valence-Bond-Konzept von Landis (Abschnitt 3.5) wird auch dabei davon ausgegangen, dass die Bindungsverhältnisse von den $(n-1)d$ - und ns -Orbitalen des Metallzentrums beherrscht werden. Die np -Orbitale des Metallzentrums haben nur sekundäre Bedeutung, jedenfalls für Systeme mit einer Valenzelektronenzahl von bis zu 12,^[57] was für die meisten hier beschriebenen d^0 -Systeme der Fall ist. Für eine gegebene Struktur werden die s - und die d -Orbitale des Metallzentrums sowie die σ -bindenden Orbitale der Liganden bezüglich der irreduziblen Darstellungen der geeigneten Punktgruppe klassifiziert. Dies liefert symmetrieerlaubte oder -verbotene Strukturen, je nachdem wie viele Metall- und Ligandorbitale zueinander passen. Weitere Kriterien wie die Ligandenabstoßung müssen berücksichtigt werden, um zwischen verschiedenen „erlaubten“ Koordinationsanordnungen unterscheiden zu können. In Tabelle 3 sind erlaubte Symmetrien für d^0 - $[\text{MH}_k]$ -Komplexe ($k=3-6$) aufgeführt.^[57] Beachtenswert ist, dass beispielsweise das reguläre Oktaeder für $[\text{MH}_6]$, die trigonale Bipyramide für $[\text{MH}_5]$ und trigonal-planare oder lineare Strukturen für $[\text{MH}_3]$ bzw. $[\text{MH}_2]$ nicht erlaubt sind. Bei diesen symmetrischeren Strukturen ergeben sich ungenügende Übereinstimmungen zwischen Metall-d-Orbitalen und Ligandorbitalen hinsichtlich σ -bindender Wechselwirkungen. Hingegen ist die T_d -Symmetrie für d^0 - $[\text{MH}_4]$ -Komplexe erlaubt.^[57]

π -Bindungen können im Rahmen des MO-Modells problemlos eingeführt werden (Abschnitt 3.8). Dies ist ein Vor-

teil gegenüber dem einfachen Valence-Bond-Modell, das in Abschnitt 3.5 beschrieben wird. Für größere Systeme müssen allerdings viele kanonische (delokalisierte) Molekülorbitale berücksichtigt werden. Dies begrenzt die Anwendbarkeit der MO-Beschreibung als Basis für „Papier-und-Bleistift“-Argumente, sodass explizite Rechnungen notwendig werden können.

3.5. Ein einfaches Valence-Bond(VB)-Modell

Landis und Mitarbeiter^[31] haben die Nicht-VSEPR-Strukturen zahlreicher verschiedener einfacher homoleptischer Hydride und Alkylkomplexe unter Verwendung eines einfachen Valence-Bond-Konzeptes erklärt. Betrachtet man d^0 - $[\text{MR}_k]$ -Systeme ($R=\text{H}$, Alkyl), die gut durch k Zwei-Zentren-zwei-Elektronen-Bindungen beschrieben werden, und nimmt man an, dass der Bindungsbeitrag der Valenz- p -Orbitale des Metallzentrums vernachlässigbar ist, so können die Metall-Ligand-Bindungen durch Wechselwirkung von k Metall- sd^{k-1} -Hybridorbitalen mit den entsprechenden Atomorbitale (AOs) der Liganden gebildet werden. Die Bindungen mit den Liganden sind bei minimaler Überlappung zwischen den verschiedenen sd^{k-1} -Hybridorbitalen am Metallzentrum optimal (Abbildung 15). Dies führt zu bestimmten idealen Bindungswinkeln. So könnten die Bindungen in $[\text{BaH}_2]$ als aus Metall- sd -Hybridorbitalen und Wasserstoff- $1s$ -Orbitalen zusammengesetzt angesehen werden, sodass der optimale Winkel von 90° resultiert (dieses relativ ionische System könnte allerdings bereits außerhalb des Anwendungsbereichs des Modells liegen, siehe unten). Ähnlich kann man sich die Bindungen in $[\text{WH}_6]$ als aus Metall- sd^5 -Hybridorbitalen entstanden denken.^[31] Der Abbildung 15 kann eindeutig entnommen werden, dass in diesem Fall die bevorzugten Winkel zwischen den Hybridorbitalen 63° und 117° sind, was von den für ein Oktaeder benötigten Winkeln von 90° und 180° weit entfernt ist. Dies führt zu bestimmten bevorzugten Koordinationsanordnungen (vgl. hiermit die symmetrieerlaubten Strukturen innerhalb der in Abschnitt 3.4 genannten MO-Modelle). Unter diesen kann dann weiter nach anderen Kriterien – etwa der Ligandenabstoßung – unterschieden werden. In dieser Hinsicht ähneln sich das MO-Modell und der VB-Ansatz von Landis sehr. Unterschiede entstehen bei der Behandlung der Metall- p -Orbitale, wenn die Valenzelektronenzahl von 12 am Metallzentrum überschritten wird. Während Bayse und Hall^[57] in diesen Fällen eine Hinzunahme von Metall- p -Orbitalen bevorzugen, behandeln Landis et al. diese „hypervalenten“ Systeme mit Hilfe von Drei-Zentren-Bindungen.^[31c] Dies hat eine generelle Diskussion über die Bedeutung der äußeren Metall- p -Orbitale in der Übergangsmetallchemie^[17] ausgelöst, in Analogie zur wesentlich älteren Debatte^[143, 164] über die Beteiligung der äußeren d -Orbitale in der Hauptgruppenchemie. Für die gegenwärtig vorliegenden d^0 -Systeme reicht es allerdings gewöhnlich aus, sich bei der Beschreibung auf d - und s -Orbitale zu beschränken (Ausnahmen müssen allerdings für die Koordinationszahlen 7 und höher sowie für ausgeprägte π -Bindungen in Betracht gezogen werden).

Tabelle 3. „Symmetrieerlaubte“ Strukturen von d^0 - $[\text{MH}_k]$ -Komplexen.^[a]

	Strukturen
$[\text{MH}_3]$	$D_{3h}, C_{3v}, C_{2v}, C'_{2v}$
$[\text{MH}_4]$	$T_d, D_{2d}, C_{4v}, C_{3v}, C_{2v}, C'_{2v}, C''_{2v}$
$[\text{MH}_5]$	$C_{5v}, C_{4v}, C_{2v}, C'_{2v}$
$[\text{MH}_6]$	C_{5v}, C_{3v}, C'_{3v}
$[\text{MH}_7]$	$C_{5v}, C_{3v}, C'_{3v}, C_{2v}, C''_{2v}$
$[\text{MH}_8]$	$D'_{2d}, C'_{4v}, C'_{2v}, C''_{2v}, C'''_{2v}$
$[\text{MH}_9]$	$D_{3h}, D'_{3h}, C_{4v}, C_{3v}, C'_{3v}, C'_{2v}$

[a] Siehe Lit. [57]. Weitere, weniger symmetrische Strukturen sind möglich. Mit Strichen versehene Einträge weisen auf mehr als eine Struktur in einer gegebenen Punktgruppe hin, wie von Bayse und Hall beschrieben wurde.^[57]

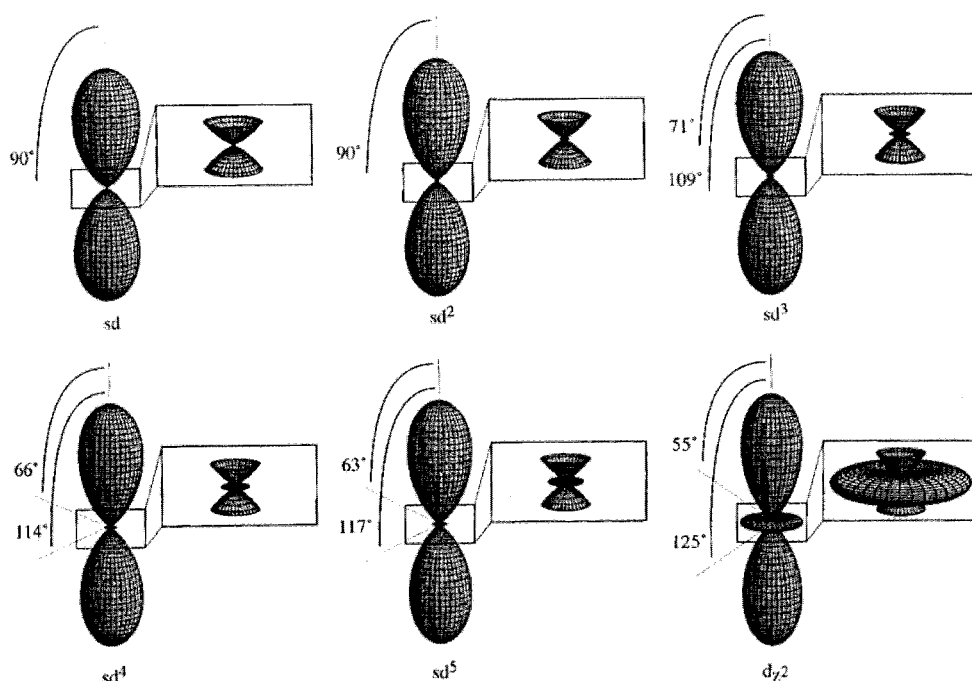


Abbildung 15. Optimale „Inter-Hybrid-Winkel“ für sd^n -Hybridorbitale (mit freundlicher Genehmigung aus Lit. [31c] reproduziert).

Die bevorzugten Bindungswinkel in einfachen Übergangsmetallalkyl- und -hydridkomplexen ließen sich mit dem einfachen VB-Modell bemerkenswert gut reproduzieren. Landis et al. haben diesen VALBOND-Ansatz im Rahmen eines Kraftfeldes gleicher Bezeichnung implementiert, um die Abhängigkeit der Energie vom Winkel um das Zentralmetall modellieren zu können.^[31] Tatsächlich hatten VALBOND-Rechnungen die verzerrte trigonal-prismatische Struktur von $[W(CH_3)_6]$ vorausgesagt,^[31a,b] bevor die Struktur unabhängig davon experimentell^[112, 113] und durch Ab-initio-Rechnungen^[114, 115] bestätigt wurde. Weiterhin kann die wenig rechenaufwändige VALBOND-Methode leicht für Moleküldynamikrechnungen verwendet werden. Die bereits erhaltenen radialen Verteilungen für $[W(CH_3)_6]$ und $[Ta(CH_3)_5]$ ^[31a] stimmen gut mit den Ergebnissen von GED-Untersuchungen überein.^[64, 111]

Offensichtlich muss das einfache VB-Modell wesentliche Einschränkungen aufweisen, von denen die meisten bereits von Landis und Mitarbeitern diskutiert wurden.^[31] Die Rumpfpolarisation ist eindeutig nicht berücksichtigt. Wie beim zuvor aufgeführten PMO-Modell wird dies umso weniger problematisch, je höher der kovalente Anteil der Bindung ist. Das Modell scheint für einfache homoleptische Hydrid- und Alkylkomplexe gut geeignet zu sein, d.h. für Systeme, bei denen eine Beschreibung mit lokalisierten σ -Bindungen ausreicht. Es kann durch Einbeziehung kovalent-ionischer Resonanz auf hypervalente Komplexe erweitert werden,^[31c] aber es wird bei stärker delokalisierten Systemen weniger nützlich sein. Bislang gibt es keine systematischen Anwendungen des Modells auf Übergangsmetallkomplexe mit π -Bindungen. Zweifellos werden VB-Beschreibungen in diesen Fällen weniger einfach sein, so wie sie auch bei Hauptgruppenelementverbindungen umständlich werden,

wenn die Bindungsverhältnisse komplexer sind. Die erhebliche Bedeutung von π -Bindungen für die bevorzugten Strukturen von d⁰-Komplexen wird in den Abschnitten 3.8 und 4.1 diskutiert.

Eine weitere implizite Annahme des einfachen VB-Ansatzes ist die Orthogonalität der verwendeten Metallhybridorbitale. Anders formuliert wird eine ähnliche radiale Ausdehnung der Metall-($n-1$)d- und ns -Orbitale angenommen, sodass nur eine gewinkelte Überlappung berücksichtigt werden muss.^[31] Nur im Falle orthogonaler Hybridorbitale ist eine eindeutige Beziehung zwischen der Hybridorbitalzusammensetzung und den Bindungswinkeln gültig. Kutzelnigg^[164, 165] hat im Detail ausgeführt, dass die Hybridorbitalorthogonalität nur dann

gilt, wenn die beteiligten AOs dieselbe Überlappung mit den Ligandorbitalen aufweisen, d.h., sie müssen eine ähnliche radiale Ausdehnung haben. So gilt die Bedingung orthogonaler Hybridorbitale beispielsweise nicht für Verbindungen der schwereren p-Block-Elemente, bei denen die Valenz-s-Orbitale deutlich stärker kontrahiert sind als die Valenz-p-Orbitale. In diesen Fällen können die populären Beziehungen zwischen der Hybridorbitalzusammensetzung und den Bindungswinkeln (z.B. $sp^3 \rightarrow 109.5^\circ$, $sp^2 \rightarrow 120^\circ$, $sp \rightarrow 180^\circ$) nicht mehr verwendet werden.^[164] Beispielsweise ist die Annahme, dass bei linearen $[HgX_2]$ -Komplexen sp -Hybridorbitale vorliegen, weit von der Realität entfernt, da die Bindungen nahezu ausschließlich aus den Metall-s-Orbitalen gebildet werden und die p-Orbital-Beteiligung sehr gering ist.^[150, 166]

Bislang gibt es keine systematischen Untersuchungen der Hybridorbitalorthogonalität bei Übergangsmetallverbindungen. Natürlichen Populationsanalysen (*natural population analyses*, NPA^[167]) zufolge stimmen die Hybridorbitalzusammensetzungen bei einfachen, recht kovalenten Hydridkomplexen häufig gut mit den Vorhersagen des einfachen VB-Modells überein.^[31c] Unserer eigenen Erfahrung nach ist die s-Orbitalbeteiligung bereits bei den etwas polarerer Bindungen in Alkylkomplexen^[69, 114, 115] häufig geringer als die, die man nach den einfachen VB-Abschätzungen erwarten würde (die Populationsanalysen bestätigen allerdings die zugrunde liegende Annahme des Modells^[31] einer kleinen Valenz-p-Orbitalbeteiligung an den Bindungen bei diesen Systemen). Je ionischer die Bindungen, desto weniger kann man davon ausgehen, dass die Hybridorbitalorthogonalität gilt. So wird beispielsweise die einfache VB-Beschreibung für klassische Koordinationskomplexe vom Werner-Typ weniger genau sein.^[31c] Landis et al. wiesen auch darauf hin, dass die ($n-1$)d- und ns -Orbitale bei 3d-Komplexen hinsichtlich ihrer

Größe schlechter zueinander passen als bei 4d- und 5d-Komplexen.^[31c]

Das einfache VB-Modell wird daher weniger breit anwendbar sein als z.B. der PMO-Ansatz. Die große Attraktivität des VB-Ansatzes liegt allerdings in seiner Einfachheit. Weiterhin scheint ein VB-Ansatz quer durch das ganze Periodensystem besonders gut als Ausgangspunkt zur Parametrisierung winkelabhängiger Terme in Kraftfeldern geeignet zu sein.^[31, 168]

3.6. Zur Isolobalanalogie zwischen Hauptgruppen- und frühen Übergangsmetallverbindungen: eine kleine Einschränkung

Das Isolobalprinzip ist sehr nützlich, um komplexe Übergangsmetallsysteme konzeptionell in kleinere Fragmente zu zerlegen.^[169] Zwei Molekülfragmente werden isolobal zueinander genannt, wenn ihre wichtigsten Grenzmolekülorbitale ähnliche Formen, Orientierungen und Energien aufweisen. Dieses Verfahren hat sich als besonders effizient erwiesen, um die typischerweise komplexeren Übergangsmetallsysteme mit den etwas besser verstandenen Hauptgruppenverbindungen in Beziehung zu setzen.^[159, 169] Die Betrachtungen der beiden vorangegangenen Abschnitte erlauben es uns, eine kleine Einschränkung zu formulieren, die man im Kopf behalten sollte, wenn man die Isolobalanalogie zum Vergleich von Hauptgruppen- und frühen Übergangsmetallverbindungen verwendet.

Betrachten wir die beiden Radikale $[\text{SiH}_3]$ und $[\text{ZrH}_3]$ (Abbildung 16) mit ihren Zentralatomen aus den Gruppen 14 bzw. 4 des Periodensystems. Beide Moleküle sind Rechnungen zufolge pyramidal, und beide weisen ein einfach besetztes, nichtbindendes Orbital ähnlicher Energie auf, das von den

drei Wasserstoffsubstituenten wegweist. Man würde diese beiden Fragmente in guter Näherung als isolobal ansehen. Wir wollen allerdings untersuchen, welche Strukturänderungen sich ergeben, wenn ein Elektron aus diesen Systemen entfernt wird oder wenn eines hinzukommt. Das p-Block-Hauptgruppenkation $[\text{SiH}_3]^+$ ist planar, da die s-Orbitalbeteiligung an den Bindungen dadurch maximiert wird, dass ein p_z -Orbital senkrecht zur Molekülebene leer bleibt (in der VB-Sprache würde man unter Vernachlässigung der Nichtorthogonalität^[164, 165] der Hybridorbitale normalerweise von einer sp^2 -Hybridisierung sprechen). Das Hinzufügen von ein oder zwei Elektronen zu diesem System führt zu einer zunehmenden Pyramidalisierung, da es für das nun besetzte nichtbindende Orbital günstig ist, mehr s-Charakter anzunehmen. Demgegenüber bevorzugt das $[\text{ZrH}_3]^+$ -Ion eine pyramidale Struktur, um die d-Orbitalbeteiligung zu maximieren (in der VB-Sprache kann man von sd^2 -Hybridorbitalen sprechen, die vom Metallzentrum für die Bindungen genutzt werden^[31]). Beim Hinzufügen von Elektronen zu diesem System nimmt die Pyramidalisierung ab, da die nichtbindenden Elektronen versuchen, maximalen d-Charakter anzunehmen. Daher ist das hypothetische $[\text{ZrH}_3]^-$ -Ion planar, wobei sich das nichtbindende Elektronenpaar in erster Näherung in einem d_{z^2} -Orbital senkrecht zur Molekülebene befindet. Auf den ersten Blick würde man die beiden neutralen $[\text{EH}_3]$ -Fragmente zweifelsohne als isolobal bezeichnen. Die Strukturen ändern sich beim Hinzufügen oder Entfernen von Elektronen jedoch genau in entgegengesetzter Weise, was an der unterschiedlichen Zusammensetzung der vorherrschenden Valenzorbitale liegt.

3.7. Die Rolle der Ligandenabstoßung

Die Abstoßung von bindenden und nichtbindenden Elektronenpaaren ist ein Kernstück des VSEPR-Modells. Die Ligandenabstoßung ist daher der offensichtlichste Faktor, der konventionelle VSEPR-Strukturen fördert und Verzerrungen erschwert. Die Abstoßung kann sowohl elektrostatischer (besonders bei stark polaren Bindungen) als auch sterischer Natur sein (hauptsächlich Pauli-Austauschabstoßung). Für gewöhnlich ist es nicht direkt möglich, das Ausmaß derartiger Abstoßungen direkt aus quantenchemischen Rechnungen quantitativ zu entnehmen, obwohl unterschiedliche Formalismen aufgestellt wurden, um beispielsweise die Pauli-Austauschabstoßung abzuschätzen.^[170] Der systematische Vergleich von Verbindungen mit verschiedenen Metallen, Liganden, Koordinationszahlen und Nettoladungen liefert einige Einblicke in die Bedeutung der Ligandenabstoßung für Strukturpräferenzen. Auch ist die Ligandenabstoßung wahrscheinlich der chemisch intuitivste aller beteiligten Faktoren. So ist beispielsweise klar, dass unter sonst gleichen Bedingungen die Ligandenabstoßung schnell mit steigender Koordinationszahl zunimmt.

Unsere als Prototypen verwendeten, zweifach koordinierten Erdalkalimetalldihalogenide liegen eher auf der elektrostatischen Seite. Die Analyse ihrer Kraftkonstanten der Bindungswinkeldeformation im Rahmen eines Polarized-

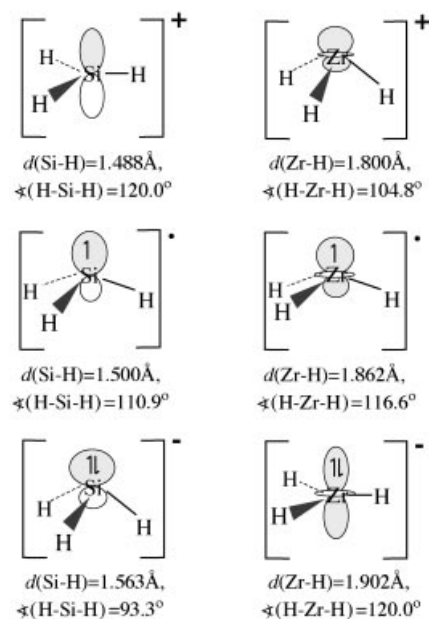


Abbildung 16. Gegensätzliches strukturelles und elektronisches Verhalten von $[\text{SiH}_3]^-$ - und $[\text{ZrH}_3]^-$ -Fragmenten beim Zufügen oder Entfernen eines Elektrons. Die Strukturparameter wurden durch DFT-Rechnungen erhalten (siehe Anhang).

ion-Modells ergab eine Abschätzung der Beiträge der Coulomb-Abstoßung und der Anionenpolarisation, welche beide die linearen Anordnungen begünstigen.^[5] So ist die Anion-Anion-Abstoßung bei den Calciumdihalogeniden aufgrund der kürzeren Anion-Anion-Abstände deutlich ausgeprägter als bei den Strontium- und Bariumverbindungen. Daher sind die Calciumdihalogenide bestenfalls quasilinear, trotz großer Triebkräfte in Richtung einer gewinkelten Struktur (durch d-Orbitalbeteiligung und Rumpfpolarisation des Metalls).^[5]

Die wichtigsten Anion-Anion-Abstoßungsterme können entfernt werden, wenn man die anionischen Halogenidliganden durch neutrale Liganden wie HF, H₂O und NH₃ ersetzt. So weisen Komplexe wie [Ba(H₂O)₂]²⁺ Rechnungen zufolge tatsächlich noch kleinere Bindungswinkel auf als [BaF₂] oder [BaH₂], obwohl die kovalenten Bindungen wesentlich schwächer sind und sehr flache Potentialmulden für die Bindungswinkeldeformation vorliegen.^[40] Daher sind dreifach koordinierte Kationen wie [Ba(H₂O)₃]²⁺ immer noch ein wenig pyramidal,^[40] während anionische Spezies wie [BaX₃][−] (X = H, F) planar sein sollten.

Auch für die stärker kovalenten d⁰-Systeme wurde gezeigt, dass eine zunehmende negative Ladung an den Liganden die Bildung von Nicht-VSEPR-Strukturen erschwert. Die Bevorzugung nichtoktaedrischer Strukturen bei 3d⁰-Hexahydriden nimmt daher in der Reihe [ScH₆]^{3−} < [TiH₆]^{2−} < [VH₆][−] < [CrH₆] < [MnH₆]⁺ zu.^[71, 108c] Ähnliche Ergebnisse wurden bei DFT-Rechnungen für Hexamethylkomplexe [M(CH₃)₆]ⁿ (n = −2, −1, 0, +1) der Gruppen 4–7 erhalten.^[115] Nur die kationischen und neutralen Komplexe bevorzugen verzerrte trigonale Prismen, wohingegen die mono- und dianionischen reguläre trigonal-prismatische Strukturen aufweisen (von den drei Monoanionen der Gruppe 5 neigt nur die 4d-Verbindung [Nb(CH₃)₆][−] zur Verzerrung). Während das Oktaeder für keinen dieser Hexamethylkomplexe in Frage kommt, wird seine Energie relativ zur Minimumstruktur am geringsten im Falle der Dianionen.^[115] Experimentellen Ergebnissen zufolge bevorzugen die Anionen [Zr(CH₃)₆]^{2−} und [Ta(CH₃)₆][−] eine reguläre trigonal-prismatische Struktur,^[110, 113, 119] [W(CH₃)₆]^[112] und [Mo(CH₃)₆]^[118] hingegen nehmen verzerrte Strukturen ein (siehe Abschnitt 2.5). Da die anionischen Systeme den höchsten ionischen Bindungsanteil und signifikante negative Ladungen an den Methylgruppen aufweisen, scheint es vernünftig, davon auszugehen, dass erhöhte elektrostatische Abstoßungen zwischen den Liganden eine Verzerrung des Prismas verhindern. Allerdings weisen die stärker ionisch gebundenen anionischen Systeme an den regulär prismatischen Strukturen auch die größten HOMO-LUMO-Lücken auf^[114, 115] (wie in Abschnitt 3.4 besprochen, ist eine kleine Energielücke wichtig für die Orbitalwechselwirkung zweiter Ordnung bei der Verzerrung).^[159]

Mit ähnlichen Argumenten wurden die bevorzugten Strukturen von Tris(dithiolen)-Komplexen erklärt: Eine bessere Übereinstimmung der Energien der Ligand- und der Metallvalenzorbitale wurde bei den meisten kovalenten Komplexen für deren größere Abweichungen vom Oktaeder verantwortlich gemacht, z. B. in der Reihe [Zr(S₂C₆H₄)₃]^{2−}, [Nb(S₂C₆H₄)₃][−], [Mo(S₂C₆H₄)₃]^[171] (siehe auch Lit. [172]). Dies zeigt, dass es schwer ist, diese Einflüsse vollständig

voneinander zu trennen. Ein weiterer Vergleich kann zwischen dem neutralen [Ta(CH₃)₅] und dem Monoanion [Ti(CH₃)₅][−] angestellt werden. Die berechnete energetische Bevorzugung der quadratisch-pyramidalen gegenüber der trigonal-bipyramidalen Struktur ist bei der Titanverbindung deutlich kleiner^[58] als bei der Tantalverbindung.^[62, 63] Die Hybridisierung des Donoratoms des Liganden beeinflusst dessen Elektronegativität. So tendieren Hexyacetylid-d⁰-Komplexe zu Strukturen, die zwischen oktaedrischer und prismatischer Koordination einzuordnen sind,^[120] wohingegen Hexaalkylkomplexe eindeutiger prismatisch sind. Dieser Unterschied kann wiederum sowohl a) einer größeren Ligandenabstoßung wegen der polareren M-C-Bindungen in Acetyliden als auch b) einer größeren Lücke zwischen besetzten und unbesetzten MOs zugeschrieben werden.

Interessanterweise ist die Bindungspolarität (und ebenso die HOMO-LUMO-Lücke) bei 5d-Komplexen größer als bei 4d-Komplexen, was an der relativistischen Ausdehnung^[173] der 5d-Orbitale liegt. Die relativistischen Effekte verringern die Metall-Ligand-Kovalenz und erhöhen so die Ligandenabstoßung.^[115] Somit weist etwa [Mo(CH₃)₆] eine stärker verzerrte trigonal-prismatische Struktur auf als das schwerere Analogon [W(CH₃)₆]^[115, 118] (auch können die oktaedrischen [MoX₆]-Komplexe leichter trigonal verzerrt werden als die homologen [WX₆]-Verbindungen; siehe Tabelle 2). Hingegen wurde für [Cr(CH₃)₆] eine weniger stark ausgeprägte Verzerrung vorausgesagt, teilweise wegen der kleineren Ligand-Ligand-Abstände und der damit einhergehenden größeren Ligandenabstoßung.^[115] In ähnlicher Weise befindet sich auch der 4d-Komplex [Nb(CH₃)₆][−] auf der Grenze zum verzerrten Prisma, wohingegen das 5d-Analogon [Ta(CH₃)₆][−] eindeutig eine regulär prismatische Struktur aufweist.^[113, 115] Einen weiteren experimentellen Beleg liefern die beiden Tris(dithiolen)-Komplexe [M(S₂C₆H₄)₃][−] (M = Nb, Ta), von denen der 4d-Niobkomplex eine Struktur aufweist, die dem trigonal-prismatischen Grenzfall deutlich näher ist als die seines 5d-Tantalhomologen.^[95, 174] Theoretische Untersuchungen an [MH₄]⁺ (M = Nb, Ta) deuten an, dass das 4d-System eine ungewöhnliche quadratisch-pyramidale Struktur bevorzugt, der 5d-Komplex hingegen das Tetraeder.^[31c, 57] Beispiele für derartige 4d/5d-Vergleiche im Bereich der Festkörperstrukturen werden in Abschnitt 5 behandelt.

d⁰-Metallocene sind weitere eindrucksvolle Beispiele, bei denen weniger negative Ladungen an den Liganden mit stärker verzerrten Strukturen einhergehen. Während die neutralen Metallocene [MCp₂] (M = Ca, Sr, Ba, Eu, Sm, Yb) Rechnungen zufolge höchstens quasilineare Strukturen aufweisen,^[27] wurden für die hypothetischen isoelektronischen Kationen [LaCp₂]⁺ und [ScCp₂]⁺ signifikant gewinkelte Strukturen berechnet.^[29] Ähnliche Vergleiche können im Wesentlichen für alle in Abschnitt 2 vorgestellten Verbindungen angestellt werden: Je kovalenter die Bindungsverhältnisse sind, umso größer sind die Abweichungen von den konventionellen VSEPR-Strukturen. In allen Fällen ist es schwierig, die Beiträge der kovalenten Bindung und die von Ligandenabstoßungen zur bevorzugten Struktur voneinander zu trennen (man beachte die außergewöhnlichen Eigenschaften von Systemen mit neutralen Liganden^[40]). Weiterhin ist es häufig auch schwierig, die Einflüsse der Ligandenabstoßung

von den durch π -Bindungen bedingten Einflüssen zu trennen (siehe Abschnitt 3.8).

Sterische Wechselwirkungen im Sinne der Pauli-Austauschabstoßung werden umso wichtiger, je kovalenter das System wird. Offensichtlich ist dann die Größe der Liganden von besonderer Bedeutung. Ein einschlägiges Beispiel sind die Erdalkalimetall- und Lanthanoid(II)-Metalloene. Während mehrere permethylierte Komplexe des Typs $[\text{MCp}_2^*]$ ($\text{M} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Yb}, \text{Ba}$; $\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5(\text{CH}_3)_5$) im Festkörper gewinkelte Strukturen aufweisen (potentielle Einflüsse durch intermolekulare Wechselwirkungen sind dabei zu beachten, siehe Abschnitt 2.1), bedingen größere Alkylsubstituenten an den Cyclopentadienylringen aufgrund des sterischen Anspruches der Liganden schließlich lineare Metallocenstrukturen.^[25]

Es wurde vorgeschlagen,^[26b] dass die Ring-Ring-Abstände in $[\text{MCp}_2^*]$ -Komplexen Werte aufweisen, bei denen anziehende van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen den Methylgruppen an verschiedenen Ringen vorliegen könnten. In der Tat scheinen die Ergebnisse von Kraftfeldrechnungen^[175] nahezulegen, dass derartige van-der-Waals-Wechselwirkungen Ursache der gewinkelten Strukturen sein könnten. Es ist unklar, wie verlässlich derartige Betrachtungen sind. So wurde die gewinkelte Struktur eines Tripeldecker-Sandwichkomplexes ohne Alkylsubstituenten am zentralen C_8H_8 -Ring als Beleg gegen eine Bedeutung von van-der-Waals-Wechselwirkungen angesehen.^[176] Selbst wenn schwache anziehende Wechselwirkungen wichtig sind, impliziert dies, dass die anderen beteiligten Faktoren (kovalente Bindung, Rumpfpolarisation, Ligandenabstoßung) so zusammenwirken, dass eine sehr flache Potentialmulde für die Bindungswinkeldeformation entsteht,^[27] was letztlich dazu führt, dass die schwachen dispersiven Kräfte entscheidend werden. Solche Argumente können sicher auf die hypothetischen Kationen $[\text{MCp}_2]^+$ ($\text{M} = \text{Sc}, \text{La}$) nicht angewendet werden, für die stark gewinkelte Strukturen vorausgesagt wurden.^[29] Hier ist zweifellos die kovalente Bindung für die Abwinkelung entscheidend.

Nebenbei sei bemerkt, dass genaue Ab-initio-Rechnungen an Komplexen mit sperrigen Liganden mit zunehmender Größe immer aufwändiger werden. Mit weiterentwickelten, neueren Methoden sollte es allerdings möglich werden, derartige sterische Beiträge zur bevorzugten Struktur bei großen Systemen vernünftig durch integrierte Quantenmechanik/Molekülmechanik(QM/MM)-Ansätze zu berechnen.^[177] Während also der elektronisch aufwändige Teil des Systems (z.B. die unmittelbare Koordinationssphäre des Metallzentrums) auf einem ausreichend hohen Ab-initio-Niveau berechnet wird, greift man für weiter entfernt vorhandene Molekülteile (z.B. Teile der sperrigen Liganden) entweder auf Kraftfeldmethoden oder auf quantenchemische Methoden geringeren Niveaus zurück. Ein interessantes Beispiel für QM/MM-Rechnungen an einigen heteroleptischen d^0 -Systemen gaben Barea et al.^[178] (siehe auch Abschnitt 4.2). Ein weiteres Beispiel für den Einfluss sterischer Abstoßung wurde mit kürzlich durchgeführten DFT-Rechnungen erhalten: Die Substitution von PH_3 durch $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ hatte hier einen signifikanten Einfluss auf die bevorzugte Koordinationsumgebung eines d^0 -cis-Diimidokomplexes.^[179]

3.8. Der Einfluss von π -Bindungen

π -Bindungen sind bei frühen, hochvalenten Übergangsmetallkomplexen wesentlich wichtiger als bei analogen (formal durch Einfachbindungen aufgebauten) Hauptgruppenverbindungen.^[180–182] Dies wird leicht verständlich, wenn man die am Zentralatom verfügbaren Orbitale betrachtet. Bei Hauptgruppenverbindungen des p-Blocks sind die äußeren d-Orbitale zu groß und liegen energetisch zu hoch, um als effiziente Acceptoren für π -Bindungen genutzt werden zu können. Fehlen reguläre p_π - p_π -Bindungen, sind es hauptsächlich negative Hyperkonjugationseffekte, die die Beimischung von etwas π -Charakter in die Bindungen ermöglichen, was teilweise auf Kosten von σ -Bindungen zu den benachbarten Substituenten geht.^[183] Dagegen resultiert der koordinativ ungesättigte Charakter von frühen, hochvalenten Übergangsmetallkomplexen aus der Verfügbarkeit niedrig liegender innerer d-Orbitale. Will man den potentiellen Einfluss von π -Bindungen auf die Struktur angemessen würdigen, darf dieser Punkt nicht vergessen werden (siehe auch Abschnitt 4).

Neben der Ligandenabstoßung werden π -Bindungen gewöhnlich als zweiter wichtiger Faktor angesehen, der einem Abweichen von VSEPR-Strukturen im Wege steht. Dies wurde bereits von Jolly und Marynick^[32] für zwei- und dreifach koordinierte Systeme (z. B. für $[\text{ScX}_2]^+$ und $[\text{ScX}_3]$) sowie von Kang et al.^[74] für $[\text{MX}_5]$ - und $[\text{MX}_6]$ -Verbindungen mit $\text{X} = \text{H}, \text{F}$ formuliert (Lit. [107] enthält eine noch frühere, verwandte Untersuchung). In beiden Fällen nehmen die Hydridspezies Nicht-VSEPR-Strukturen ein (gewinkelt zweifach koordiniert, pyramidal dreifach koordiniert, quadratisch-pyramidal fünffach koordiniert, verzerrt trigonal-prismatisch sechsfach koordiniert), wohingegen Fluoride die regulären VSEPR-Strukturen bevorzugen.^[32, 74] Während man dies dem stärkeren ionischen Charakter der Fluoride zuschreiben könnte, der zu stärkeren Anion-Anion-Abstoßungen führt (siehe Abschnitt 3.7), gibt es weitere Belege, die auf die Bedeutung von π -Bindungen weisen (siehe unten).

Es scheint, dass π -Bindungen bei den meisten homoleptischen Systemen die Bildung von VSEPR-konformen Strukturen fördern. Allerdings gibt es auch einige Fälle mit starken π -Donorliganden, bei denen π -Bindungen für verstärkte Abweichungen von VSEPR-artigen Strukturen verantwortlich gemacht wurden. Das bekannteste Beispiel ist die stark gewinkelte $[\text{MoO}_2]^{2+}$ -Einheit, die in vielen heteroleptischen „Molybdenyl“-Komplexen vorkommt. Rechnungen auf unterschiedlichen theoretischen Niveaus^[38, 184] deuteten an, dass die Bevorzugung für die cis-konfigurierte Struktur und die relativ kleinen O-Mo-O-Winkel (typischerweise um 103°), die auch im isolierten $[\text{MoO}_2]^{2+}$ -Fragment vorliegen,^[38] teilweise von effizienteren π -Bindungen bei der cisoiden-Struktur bedingt werden. Ähnliche Argumente bieten sich bei anderen Dioxo-, Trioxo- und Disulfidsystemen an, etwa bei Chromylkomplexen $[\text{CrO}_2\text{X}_2]$. Diese Befunde werden häufig auch im Zusammenhang mit einem großen trans-Effekt der starken π -Donorliganden diskutiert.^[15]

Wir stehen daher vor der anscheinend paradoxen Situation, dass man π -Bindungen für eine Vergrößerung der Bindungswinkel in Verbindungen wie $[\text{ScF}_2]^+$ (im Vergleich zu

[ScH₂]⁺^[32]), aber für eine Verkleinerung in Verbindungen wie [MoO₂]²⁺ und ähnlichen Spezies verantwortlich macht.^[38, 184] Um dies zu erklären, haben wir den Zusammenhang zwischen π -Bindungen und Bindungswinkeln detailliert durch Analysen der natürlichen lokalisierten MOs (*natural localized molecular orbitals*, NLMOs^[167]) als Funktionen der Bindungswinkel einiger einfacher Modellkomplexe untersucht.^[180] In Abbildung 17 sind diejenigen (kanonischen, delokalisierten)

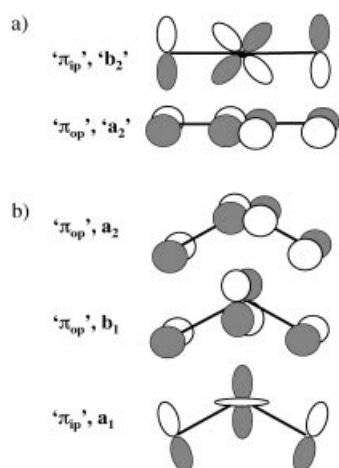


Abbildung 17. Für π -Bindungen verfügbare Metall-d-Orbitale bei d⁰-[MX₂]-Komplexen mit einem X-M-X-Winkel von 180° (a) und von < 180° (b).^[38, 180, 184] Die Notation ist die für die C_{2v}-Symmetrie gültige. ip = in-plane, op = out-of-plane.

Metall-d-Orbitale gezeigt, die potentiell als π -Acceptoren in linearen und gewinkelten d⁰-[MX₂]-Systemen fungieren können.^[38, 184] Im Fall zylindrischer π -Donoren wie Oxo- und Halogenidliganden müssen sich vier π -artige freie Elektronenpaare zwei Metall-d-Orbitale in einer linearen Anordnung teilen (Abbildung 17a). Beim Abwinkeln überlappt die „In-plane“-Komponente des ehemaligen d_{xy}-Orbitalsatzes (d_{yz}, b₂ in C_{2v}-Symmetrie) nicht mehr mit den Ligand- π -Orbitalen, und wir werden sie im Folgenden nicht mehr berücksichtigen. Dagegen nimmt die Überlappung der „Out-of-plane“-Komponente (d_{xy}, a₂ in C_{2v}-Symmetrie, Abbildung 17b) bei Verkleinerung des Winkels nur sehr langsam ab. Daher erwarten wir zunächst eine beträchtliche Abnahme der In-plane- und eine sehr kleine Abnahme der Out-of-plane- π -Bindung. Bei kleineren Winkeln werden allerdings zwei weitere Metallorbitale für π -Bindungen zugänglich: Das d_{xz}-Orbital (mit b₁-Symmetrie) wird out-of-plane- π -bindend, während bei noch kleineren Winkeln ein durch das d_{z²}-Orbital dominiertes Hybridorbital (a₁-Symmetrie) in-plane- π -bindend wird (Abbildung 17b; man beachte, dass die In-plane- π - und die σ -Bindungsanteile bei derartigen Systemen nicht leicht voneinander getrennt werden können, da bei beiden MOs derselben Symmetrie beteiligt sind). Diese beiden Orbitale wurden als Ursache für die kleinen Winkel des [MoO₂]²⁺-Fragments in Betracht gezogen.^[38, 184]

Die π -Bindung sollte daher in nichttrivialer Weise vom Bindungswinkel abhängen und natürlich auch vom σ - und π -Bindungsvermögen der Liganden (und des Metallzentrums).

Untersuchungen des als Prototyp eines Komplexes mit schwachem π -Donor zu betrachtenden Ions [ScF₂]⁺ zufolge ist die Gesamt- π -Bindungskovalenz für die gewinkelte Gleichgewichtsstruktur geringer als bei der linearen Struktur, und deshalb könnte man annehmen, dass die π -Bindung die lineare Struktur begünstigt. Dagegen begünstigt bei [ZrO₂], einem Modell mit einem starken π -Donor, die Summe der In-plane- und Out-of-plane- π -Bindungsanteile die gewinkelte Anordnung, was in Einklang mit den bereits erwähnten Befunden bei Molybdenylsystemen ist. Den Steigungen der NLMO-Kovalenzkurven im Bereich der Gleichgewichtsstrukturen zufolge begünstigen allerdings sowohl bei [ScF₂]⁺ als auch bei [ZrO₂] die π -Bindungen kleinere Winkel.^[180] Demnach ist auch in anscheinend so einfachen Systemen der Zusammenhang zwischen π -Bindung und Bindungswinkeln mitnichten trivial, was an der Vielfältigkeit der beteiligten Metall-d- und Ligandorbitale liegt. Bei komplizierteren Systemen können Bindungen zu weiteren Liganden die Situation zusätzlich beeinflussen (siehe Abschnitt 4.1).^[180]

In einer neueren DFT-Untersuchung wurden In-plane- π -Bindungen für die gewinkelten Strukturen von Erdalkalimetallocenen verantwortlich gemacht.^[185] Während die dort beschriebenen, beträchtlich gewinkelten Strukturen ein Artefakt^[180] der bei den Rechnungen verwendeten, nicht ausbalancierten Basissätze zu sein scheinen, könnte man derartige Wechselwirkungen im Fall echter gewinkelter Metalloccenstrukturen tatsächlich in Betracht ziehen. Die Unterscheidung zwischen den In-plane- π - und den σ -Bindungsanteilen wird in diesen Fällen noch schwieriger sein als in den oben genannten Modellfällen. Ein ähnlicher Typ von π -Wechselwirkungen wurde bei stark pyramidalisierten Strukturen von Seltenerdtrihalogeniden unter Verwendung von EH-Rechnungen postuliert.^[186] Leider scheinen die berechneten Strukturen auch in diesem Fall Artefakte der verwendeten theoretischen Methode zu sein. Ähnliche Argumente wurden bei der Erklärung der pyramidalen Struktur des [MoO₃]-Moleküls angeführt.^[55]

Der eindeutigste Hinweis für eine π -Bindung kann erhalten werden, wenn verschiedene Konformationen möglich sind. HF-Rechnungen an einer Reihe einfacher [MX₂]-Moleküle (M = Ca, Sr, Ba; X = Li, BeH, BH₂, CH₃, NH₂, OH, F) ergaben,^[6] dass die Strukturen am stärksten abgewinkelt sind, wenn keine π -Bindungen vorliegen, z.B. bei den Dimethylkomplexen [M(CH₃)₂] (für ein gegebenes Metall), wohingegen die Linearisierungsenergien von X = CH₃ nach X = F abnehmen (Abbildung 18a). Weiterhin hängen die Linearisierungsenergien und Bindungswinkel der Diamidoverbindungen [M(NH₂)₂] (M = Sr, Ba) stark von der Orientierung der NH₂-Liganden ab. Wie in Abbildung 18b gezeigt, ist eine C_{2v}-symmetrische Anordnung mit den Amidwasserstoffatomen in der N-Ba-N-Ebene am stabilsten und weist den kleinsten N-Ba-N-Winkel von ca. 118° auf (und die größte Linearisierungsenergie, ca. 27 kJ mol⁻¹). Zur Rotation der beiden Amidgruppen aus der Ebene müssen ca. 16 kJ mol⁻¹ aufgewendet werden, und dabei vergrößert sich der Winkel um etwa 7°.^[6] Dies führt zu einer überraschend großen Rotationsbarriere für ein derartiges ionisches System und weist eindeutig auf π -Bindungen hin. Bei der In-plane-Konfiguration wird eine Schwächung der In-plane- π -Bindung

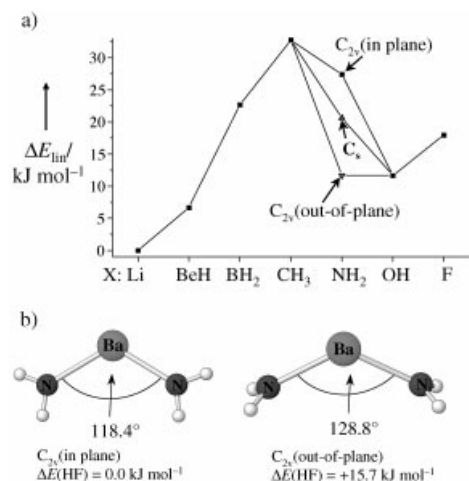


Abbildung 18. a) Linearisierungsenergien von $[\text{BaX}_2]$ -Molekülen (Ergebnisse von HF-Rechnungen aus Lit. [6]). Die unterschiedlichen Angaben bei $[\text{Ba}(\text{NH}_2)_2]$ beziehen sich auf verschiedene Konformationen (siehe (b)). b) Berechnete Strukturparameter zweier Rotamere von $[\text{Ba}(\text{NH}_2)_2]$.

beim Abwinkeln vermieden, und die Out-of-plane- π -Bindung bleibt weitgehend erhalten (siehe oben). Daher ist diese Anordnung die stabilste, und der Bindungswinkel hängt stark von der Konformation der Amidgruppen ab. Bei etwas stärkeren, zylindrischen π -Donoren wie Cyclopentadienylliganden scheint eine Abwinkelung sogar noch ungünstiger zu werden, sodass als Folge etwa die Erdalkalimetall- sowie die Lanthanoid(II)-Metallocene $[\text{MCp}_2]$ quasilinear sind.^[27]

Beim PMO-Modell aus Abschnitt 3.4 geht der Einfluss von π -Donoren an der höhersymmetrischen Struktur über eine Destabilisierung bestimmter unbesetzter Orbitale ein.^[62, 74, 107, 159] So führt im MO-Schema eines O_h -symmetrischen d^0 - $[\text{MX}_6]$ -Komplexes die Substitution eines reinen σ -Donors wie Hydrid oder Alkyl durch σ/π -Donoren wie Halogenidliganden zu einer beträchtlichen Destabilisierung des π -antibindenden t_{2g} -LUMOs (siehe Abbildung 14). Infolgedessen nimmt der Energieabstand zwischen dem t_{1u} -HOMO und dem t_{2g} -LUMO zu, und die Mischung dieser beiden MOs (in zweiter Ordnung der Störungstheorie) bei einer Verzerrung zum trigonalen Prisma wird weniger günstig.^[62, 74, 107] Deshalb sind einfache d^0 -Hexahalogenide wie $[\text{WF}_6]$ und $[\text{WCl}_6]$ oktaedrisch, wohingegen die entsprechenden Hexahydride und Hexamethylkomplexe trigonal-prismatische Strukturen bevorzugen (Abschnitt 2.5). Wiederum könnte man diese Unterschiede einfach auf den stärkeren ionischen Charakter und daher auf eine größere elektrostatische Anion-Anion-Abstoßung bei den Halogeniden zurückführen. In diesem Fall würde man allerdings erwarten, dass die Verzerrung vom Oktaeder zum trigonalen Prisma für die am ausgeprägtesten ionischen Systeme am energieaufwändigsten ist, z. B. bei Fluoridliganden. Demgegenüber weisen unsere DFT-Rechnungen^[78] (siehe Tabelle 2) darauf hin, dass die Energiebarriere für die trigonale Verdrillung bei Wolfram- und Molybdänchloriden oder -bromiden nahezu doppelt so groß ist wie bei den entsprechenden Fluoriden (unsere Ergebnisse für $[\text{WF}_6]$ stimmen gut mit früheren Ab-initio- und DFT-Rechnungen^[62, 187] überein). Die prismatische Struktur kann daher bei den Fluoridkomplexen energetisch nahezu

doppelt so gut mit der oktaedrischen konkurrieren wie bei den Chloridkomplexen, obwohl die erstgenannten viel ionischer sind (so liegen die berechneten NPA-Metallladungen für das O_h -Minimum bei +0.05, +0.25, +1.91 und +2.23 für $[\text{MoCl}_6]$, $[\text{WCl}_6]$, $[\text{MoF}_6]$ bzw. $[\text{WF}_6]$). Weiterhin zeigt eine NPA/NLMO-Analyse^[188] eindeutig, dass bei den Chloriden a) die π -Bindung in der oktaedrischen Struktur viel stärker ist und b) die Abnahme der π -Bindung bei der Verzerrung zum Prisma viel deutlicher ausgeprägt ist als bei den Fluoriden. Das π -Donorvermögen der Liganden scheint hier wichtiger zu sein als der ionische Charakter der Bindung. Dies hat die interessante Folge, dass bei schrittweise durchgeführten Alkylsubstitutionen in Mischverbindungen des Typs $[\text{W}(\text{CH}_3)_m\text{X}_{6-m}]$ der Übergang von der oktaedrischen zur prismatischen Struktur für $\text{X} = \text{F}$ bereits bei einem kleineren Wert für m stattfindet als bei $\text{X} = \text{Cl}$ (siehe Abschnitt 4.2).^[78] Diese Ergebnisse sind in Einklang mit einer neueren Untersuchung der Metall-Chalkogen-Bindungsverhältnisse in ähnlichen d^0 -Komplexen.^[181] DFT-Rechnungen an mehreren Serien homologer Komplexe $[\text{OsO}_3\text{E}]$, $[\text{MCl}_3\text{E}]$ ($\text{M} = \text{V}, \text{Ta}$) und $[\text{MCl}_4\text{E}]$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}, \text{Re}$) mit $\text{E} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ergaben, dass die Stärke der $\text{M-E-}\sigma$ -Bindungen beim Übergang von $\text{E} = \text{O}$ nach $\text{E} = \text{Te}$ abnehmen. Dagegen waren die $\text{M-E-}\pi$ -Bindungen am stärksten mit $\text{E} = \text{S}, \text{Se}$. Relativ zur σ -Bindungsstärke nahm die Bedeutung der π -Bindung sogar bis $\text{E} = \text{Te}$ zu.^[181]

Halogenidliganden sind moderate zylindrische π -Donoren, wohingegen Hydrid- und Alkyliganden σ -Donoren sind (leicht modifiziert durch agostische Wechselwirkungen bei Alkyliganden^[63, 107, 114, 115, 189]). So könnte man fragen, welche Strukturen bevorzugt gebildet werden, wenn einseitige π -Donor-Liganden vorliegen. Ein Beispiel wurde bereits bei der Beschreibung der Erdalkalimetallkomplexe $[\text{M}(\text{NH}_2)_2]$ angeführt.^[6] Einige weniger eindeutige Beispiele, die besonders für sechsfach koordinierte d^0 -Komplexe wichtig werden, sind Thiolatliganden (siehe auch Abschnitt 2.5). Während einem SR-Liganden grundsätzlich zwei freie Elektronenpaare für Bindungen zum Metall zur Verfügung stehen, bedingt die Abwinkelung der M-S-R -Einheit einen beträchtlichen s-Charakter beim in der Ebene liegenden freien Elektronenpaar am Schwefelatom (Abbildung 19). Daher kann effektiv nur das senkrecht zur M-S-R -Ebene angeordnete freie Elektronenpaar tatsächlich als π -Donor fungieren. In Abbildung 20 ist die durch DFT-Rechnungen erhaltene, optimierte Struktur des Modellkomplexes $[\text{Mo}(\text{SH})_6]$ gezeigt (siehe Lit. [92] für experimentell erhaltene homoleptische d^0 -Komplexe einzähniger Thiolate). Die Struktur ist C_3 -symmetrisch, und dem trigonalen Twistwinkel von $\delta = 26^\circ$ (siehe Abschnitt 2.5) zufolge liegt sie genau in der Mitte zwischen der oktaedrischen Struktur der Hexahalogenide ($\delta = 60^\circ$) und der trigonal-prismatischen Struktur der Hexaalkylkomplexe ($\delta \approx 0^\circ$). Wie

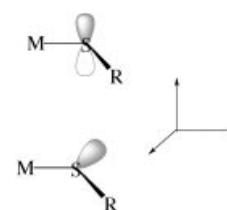


Abbildung 19. Formal nichtbindende Schwefelorbitale in einem gewinkelten Metallthiolatfragment. Nur das aus der Ebene herausragende freie Elektronenpaar (oben) ist ein geeigneter π -Donor, wohingegen das in der Ebene liegende (unten) beträchtlichen s-Charakter aufweist.

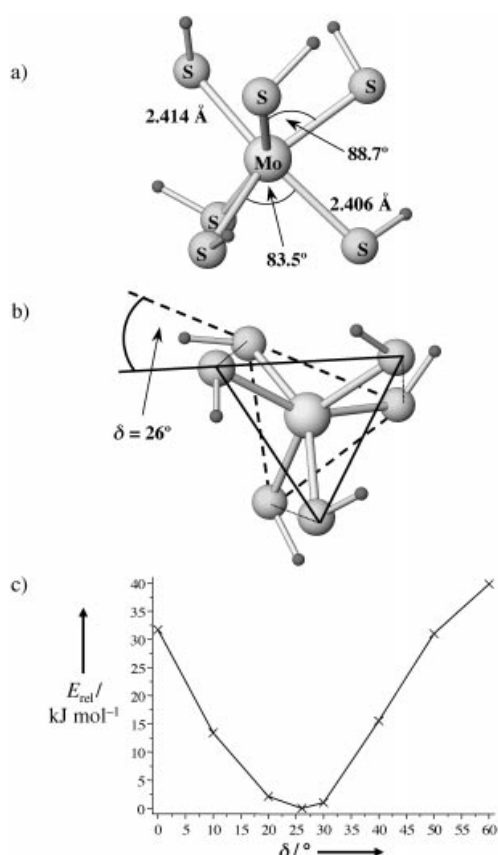


Abbildung 20. Mit DFT-Methoden optimierte Struktur des $[\text{Mo}(\text{SH})_6]$ -Modellkomplexes. a) Seitenansicht mit den wesentlichen Strukturparametern. b) Aufsicht, in welcher der Twistwinkel δ zwischen zwei Dreiecksflächen zu erkennen ist. c) Berechnetes Energieprofil für die Verdrillung um den Twistwinkel δ . Die Kurve wurde erhalten, indem der Twistwinkel schrittweise verändert wurde und alle anderen Parameter bei gegebenem Twistwinkel vollständig optimiert wurden („relaxed scan“). Die theoretischen Methoden sind im Anhang beschrieben.

das Energieprofil in Abbildung 20c zeigt, ist das System auch im Hinblick auf den Energieverlauf zwischen Oktaeder und Prisma angesiedelt. Offensichtlich ist die Substitution von Halogenid- durch Thiolatliganden eine Möglichkeit, die π -Bindung in derartigen d⁰- $[\text{MX}_6]$ -Komplexen teilweise zu unterdrücken.

Ähnliche Betrachtungen gelten für die experimentell relevanten Dithiolat-Chelatliganden. Wie in Abschnitt 2.5 ausgeführt wurde, scheinen für ein gegebenes Metall die Komplexe mit ungesättigten Dithiolenliganden näher am trigonal-prismatischen Extremfall zu liegen als ihre gesättigten Dithiolatanaloga^[82, 83] (oder Komplexe mit Monothiolaten^[92]). Neuere Modellrechnungen an den Dithiolan-komplexen $[\text{M}(\text{S}_2\text{C}_2\text{H}_2)_3]$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) lieferten Twistwinkel von $\delta \approx 0^\circ$.^[104] Es scheint vernünftig, den Unterschied zwischen den ungesättigten Dithiolen-systemen und den gesättigten Dithiolaten auf die partielle Beteiligung der freien Elektronenpaare des Schwefels an Intra-Ligand- π -Bindungen und auf daher geschwächte Metall-Ligand- π -Bindungen in den Dithiolan-komplexen zurückzuführen^[104] (dabei sind die Randbedingungen für die Twistwinkel aufgrund der Bisswinkel der zweizähligen Liganden zu bedenken; siehe Abschnitt 2.5). Eine weitere häufige Verzerrung in Dithiolan-komplexen ist

die Nichtplanarität der Liganden. Unter anderem wurde dies der in der nichtplanaren Anordnung besseren Überlappung der freien π -Elektronenpaare des Schwefels mit dem d_{z²}-Orbital des Metallzentrums in der trigonal-prismatischen Anordnung zugeschrieben.^[190]

Eine Struktur, die dem trigonalen Prisma sehr nahe kommt, wurde auch bei Tris(4,4',5,5'-tetramethyl-2,2'-bisphosphinin)-wolfram^[104] nachgewiesen (siehe Abbildung 6). Hierin liegen aufgrund der ungefähren Ligandsymmetrie tatsächlich einseitig koordinierende Phosphor- π -Donoren vor (wir gehen dabei von einem dianionischen Chelatliganden aus). Das Donorvermögen des freien π -Elektronenpaars sollte allerdings wegen der Delokalisierung innerhalb des Liganden herabgesetzt sein. Bei gesättigten Phosphanidliganden stellt sich die interessante Frage, ob das Phosphoratom pyramidal oder planar umgeben sein wird. Während der zuerst genannte Fall im Wesentlichen einem reinen σ -Donor entsprechen würde, sollte beim zuletzt genannten eine beträchtliche π -Bindung vorliegen. Derartige Systeme sind deshalb interessante Ziele für theoretische und experimentelle Untersuchungen (siehe auch Abschnitt 5).

Wie in Abschnitt 2.5 erwähnt, ist die Behandlung als d⁰-Komplex mit dianionischen Liganden ein Extrempunkt einer kontinuierlichen Abfolge von Beschreibungen der elektronischen Struktur von Dithiolan-komplexen und ähnlichen Systemen wie dem oben genannten Tris(bisphosphinin)-Komplex sowie von Tris(buta-1,3-dien)molybdän,^[100, 101] Tris(*ortho*-xylyl)wolfram^[102] und Tris(methylvinylketon)wolfram.^[103] Im Extremfall eines d⁰-Komplexes liefert die Minimierung der Ligand-Metall- π -Bindung durch Delokalisierung der relevanten freien Elektronenpaare der Liganden in das ungesättigte Gerüst des Chelatliganden eine Triebkraft in Richtung einer prismatischen Struktur. Dagegen haben sich Hoffmann et al. vor vielen Jahren dem Problem vom anderen Extremfall her genähert, indem sie von einem d⁶-System mit neutralen Liganden ausgingen.^[70] Sie zeigten, dass starke Metall-Ligand- π -Rückbindungen in Ligandorbitale geeigneter Symmetrie einen Weg fort vom allgegenwärtigen Oktaeder eröffnen. Offensichtlich wird uns eine extreme Rückbindung zum anderen Grenzfall zurückführen, zu einer regulären oder verzerrten trigonal-prismatischen Struktur mit d⁰-Metallkonfiguration und dianionischen Liganden (siehe auch Abbildung 7). Dieses Kontinuum der Bindungsbeschreibungen macht einen Teil der Faszination von Dithiolan- und ähnlichen Liganden aus.

Abschließend möchten wir über die Bedeutung der π -Bindung in verschiedenen ausgedehnten Festkörperstrukturen mit trigonal-prismatisch koordinierten Metallzentren spekulieren.^[79] Die koordinierenden Hauptgruppenelemente sind typischerweise an mehr als an ein Metallzentrum gebunden, und ihre gegenseitige Orientierung wird durch die Anordnung der Atome im Festkörper beschränkt. Daher liegt die Vermutung nahe, dass die freien Elektronenpaare der Liganden nicht vollständig zur Bildung von π -Bindungen zur Verfügung stehen. Dies könnte die zahlreichen Fälle mit trigonal-prismatischer Metallkoordination bei Chalkogeniden, Pnictiden und verwandten Verbindungen früher Übergangsmetalle erklären. Allerdings kann die π -Bindung die Verzerrungen in einigen Fällen auch verstärken (siehe oben),

was z. B. bei Verzerrungen oktaedrischer Koordinationen in den Festkörperstrukturen von Oxiden eine Rolle spielen kann (siehe Abschnitt 5).

4. Heteroleptische Systeme

Wir haben uns bis jetzt auf homoleptische Systeme konzentriert, da das primäre Ziel die allgemeine Beschreibung der Bindungssituation bei d^0 -Verbindungen war. Die meisten für praktische Anwendungen, z. B. in der Katalyse oder der bioanorganischen Chemie, relevanten Verbindungen sind dagegen heteroleptische Systeme. Nachdem wir nun die den Strukturen der einfacheren homoleptischen Systeme zugrunde liegenden Faktoren einigermaßen verstehen, wird das zukünftige Interesse sich auf heteroleptische Verbindungen konzentrieren. Wir werden in diesem Abschnitt einige Bindungsmerkmale und strukturelle Besonderheiten beschreiben, die bei der Untersuchung komplizierterer d^0 -Systeme berücksichtigt werden sollten. Wir werden uns zunächst auf einige einfache, vierfach koordinierte Moleküle konzentrieren (Abschnitt 4.1), um die Einflüsse von π -Bindung und Elektronegativität auf Bindungswinkel herauszuarbeiten. Danach werden wir uns einigen interessanten fünf- und sechsfach koordinierten Systemen zuwenden, die einen Vorgeschmack zukünftiger Entwicklungen auf diesem Gebiet liefern (Abschnitte 4.2–4.4).

4.1. Kann die Bent'sche Regel auf die Übergangsmetallchemie erweitert werden?

Untersuchen wir kurz, welche Betrachtungen beim Vorliegen unterschiedlicher Liganden ins Spiel kommen. Zwei zu beachtende Faktoren sind a) die unterschiedlichen Elektronegativitäten und b) das relative σ - und π -Bindungsvermögen der Liganden (ein dritter Faktor sind die sterischen Anforderungen). Ein geeigneter Startpunkt ist die verzerrt tetraedrische Struktur von $[\text{Ti}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_2]$. Quantenchemischen Rechnungen^[191] und GED-Experimenten^[192] zufolge sind die C-Ti-C- und die Cl-Ti-C-Winkel kleiner und der Cl-Ti-Cl-Winkel größer als der ideale Tetraederwinkel (Abbildung 21 a). Dies ist genau das Gegenteil des üblichen Verhaltens in Hauptgruppenverbindungen, z. B. bei $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_2$ (Abbildung 21 b).^[191b, 193] In dieser Verbindung ist der Winkel zwischen den weniger elektronegativen Alkyl-liganden größer als der Tetraederwinkel, und der Cl-Si-Cl-Winkel ist kleiner.

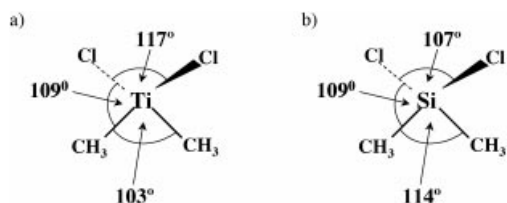


Abbildung 21. Durch GED-Untersuchungen erhaltene Bindungswinkel von a) $[\text{Ti}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_2]$ und b) $[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_2]$ (nach Lit. [191, 193]).

Die Strukturen derartiger Hauptgruppenelementverbindungen werden häufig mit der Bent'schen Regel erklärt.^[194] Diese besagt, dass die Bindungen zu den elektronegativeren Substituenten mehr p-Charakter aufweisen und daher kleinere Winkel zueinander bilden, wohingegen die Bindungen zu den weniger elektronegativen Substituenten mehr s-Charakter haben und somit größere Winkel einschließen (die Valenz-p-Orbitale des Zentralatoms liegen energetisch höher und haben eine größere radiale Ausdehnung als die Valenz-s-Orbitale).

Kann die Bent'sche Regel auf Übergangsmetallverbindungen erweitert werden? Jonas et al. merkten in Zusammenhang mit NBO-Hybridisierungsanalysen (NBO = natural bond orbital) an,^[191b] dass die Bent'sche Regel in diesem Fall umformuliert werden muss. Da die $(n-1)d$ -Orbitale energetisch niedriger lägen und eine geringere radiale Ausdehnung aufwiesen als die ns -Orbitale, tendierten die Bindungen zu den weniger elektronegativen Liganden dazu, mehr d-Charakter anzunehmen und so kleinere Winkel zu bilden. Dagegen wiesen die Bindungen zu den elektronegativeren Liganden größeren s-Charakter auf und bildeten daher größere Winkel. Diese Interpretation wurde von McGrady et al.^[192] sowie von Landis et al.^[31c] kritisiert. Insbesondere merkten Landis et al. an, dass ihre Orbitalstärkefunktionen für entsprechende sd^k -Hybridorbitale^[31] mit zunehmendem Wert für k , d. h. mit zunehmendem d-Charakter, größere Bindungswinkel bevorzugten. Demnach sollten die elektronegativeren Liganden in Einklang mit der Bent'schen Regel größere Winkel miteinander bilden! Sie argumentierten weiter, dass die inversen Bent-Strukturen, z. B. die von $[\text{Ti}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_2]$ und ähnlichen Verbindungen, stattdessen innerhalb eines VB-Ansatzes durch Hinzunahme ionischer Resonanzstrukturen erklärt werden können (dies würde dazu führen, dass die Ti-C-Bindungen einen *geringeren* d-Charakter aufweisen als die Ti-Cl-Bindungen).^[31c]

Könnten Ti-Cl- π -Bindungen die Ursache für die großen Cl-Ti-Cl-Winkel sein und damit die Widersprüche lösen? McGrady et al. wiesen diese Möglichkeit unter Hinweis auf die Tatsache zurück,^[16, 192] dass bei ähnlichen Systemen mit starken π -Donoren wie $[\text{CrO}_2\text{F}_2]$ kleine Winkel zwischen den π -Donorliganden auftreten. Allerdings kann, wie in Abschnitt 3.8 diskutiert wurde, der Zusammenhang zwischen π -Bindung und Bindungswinkeln bei d^0 -Systemen aufgrund der Beteiligung von In-plane- und Out-of-plane- π -Bindungen^[180] komplizierter sein. Beispielsweise begünstigen π -Bindungen im Falle eines schwachen π -Donors wie in $[\text{ScF}_2]^+$ eine lineare gegenüber einer gewinkelten Struktur, wohingegen mit einem starken π -Donor wie in $[\text{ZrO}_2]$ das Gegenteil der Fall ist. Für die vorliegenden heteroleptischen, pseudotetraedrischen Systeme müssen die Out-of-plane- π -Bindungen nun auch mit den σ -Bindungen zu den zusätzlichen Liganden konkurrieren (z. B. konkurrieren in $[\text{Ti}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_2]$ die Out-of-plane- π (Ti-Cl)-Bindungen mit den σ (Ti-C)-Bindungen).

Detaillierte Analysen der Zusammensetzung der NLMOs sowie „NBO-deletion“-Analysen ergaben in der Tat, dass der Gesamteinfluss der Ti-Cl- π -Bindungen in $[\text{Ti}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_2]$ einen großen Cl-Ti-Cl-Winkel begünstigt.^[180] Dagegen scheint insgesamt die Abhängigkeit des Bindungswinkels von der π -Bindung (der Summe von In-plane- und Out-of-plane-Bei-

tragen) in [CrO₂F₂] und ähnlichen Systemen mit starken π -Donoren und schwachen konkurrierenden Donorliganden gering zu sein, sodass das Gerüst der σ -Bindungen die kleinen O-M-O-Winkel diktieren kann.^[180] Führt man stärkere σ -Donoren als benachbarte Coliganden ein, z.B. im Modellsystem [CrO₂H₂], begünstigen In-plane-M-O- π -Bindungen wieder größere O-M-O-Winkel.^[180] Tatsächlich wurden die O-Re-O-Winkel in [CH₃ReO₃] experimentell zu 113° bestimmt, womit sie größer sind als der ideale Tetraederwinkel (mit C-Re-O-Winkeln von 105.6°).^[195] Offensichtlich spiegeln die bevorzugten Winkel nicht nur den spezifischen π -Donorcharakter wider, sondern auch das σ -Donorvermögen der anderen vorhandenen Liganden. Dieser Schluss sollte auch auf Komplexe mit anderen Koordinationszahlen angewendet werden können (siehe Abschnitte 4.2 und 4.3).

Es liegen noch weitere theoretische Ergebnisse zu vierfach koordinierten heteroleptischen Komplexen vor, welche typische Bindungswinkel aufweisen. So wurden DFT-Rechnungen an d⁰- und d²-Alkylidenkomplexen [M(=CH)(CH₃)₂(X)] sowie an Bis(alkyliden)-Komplexen [M(=CH₂)₂(CH₃)(X)] durchgeführt, um den Einfluss der Liganden X auf die berechneten Bindungswinkel zu klären.^[196] Carbene vom Schrock-Typ^[197] und Carbinkomplexe^[198] wurden systematisch durch MP2-Rechnungen untersucht.

Angesichts der erheblichen Bedeutung von π -Bindungen für die Strukturpräferenzen können die Verbindungen [Ti(CH₃)₂Cl₂] und [CrO₂F₂] sowie ähnliche Komplexe nicht dazu dienen, eine Entscheidung über die Gültigkeit der Bent'schen Regel in d⁰-Komplexen zu treffen. Es wäre besser, heteroleptische Systeme zu vergleichen, die keine signifikanten π -Bindungsbeiträge, aber verschiedene Liganden deutlich unterschiedlicher Elektronegativität aufweisen. Die Auswahl an geeigneten Modellsystemen ist allerdings sehr begrenzt. In Lit. [180] wurden die Titankomplexe [TiH₂(CF₃)₂], [Ti(CH₃)₂(CF₃)₂], [Ti(SiH₃)₂(CH₃)₂] und [Ti(SnH₃)₂(CH₃)₂] sowie ihre Siliciumanaloge anhand der Ergebnisse von DFT-Rechnungen verglichen. Im ersten Fall, [TiH₂(CF₃)₂], ist die Elektronegativitätsdifferenz der Liganden zu klein. Die zweite und die dritte Verbindung weisen inverse Bent-Strukturen auf, aber auch ihre Siliciumanaloge verletzen die Bent'sche Regel (wahrscheinlich wirken sich hier passende Orbitalgrößen stärker aus als die Elektronegativitätsdifferenzen^[180]). Nur das letzte System weist im Fall der Titanverbindung eine inverse und im Fall der Siliciumverbindung eine reguläre Struktur auf. Es erscheint anhand dieser Beispiele schwierig, eine Erweiterung der Bent'schen Regel auf d⁰-Systeme glaubwürdig abzuleiten. Allerdings dürfte sich die Nützlichkeit dieser Regel ohnehin als sehr begrenzt erweisen, da π -Bindungen typischerweise ausgesprochen wichtig sind (siehe Abschnitt 3.8).^[180]

4.2. Fünffach koordinierte heteroleptische Systeme

Viele der in Abschnitt 4.1 diskutierten Faktoren sollten auch auf Komplexe mit anderen Koordinationszahlen angewendet werden können. Einige Beispiele dreifach koordinierter heteroleptischer Komplexe wurden bereits in Abschnitt 2.2 erwähnt. Offensichtlich wird die Gesamtsituation

bei höheren Koordinationszahlen komplizierter, da einfach mehr Metall- und Ligandorbitale sowie potentiell wichtige geometrische Strukturen berücksichtigt werden müssen. In zwei theoretischen Arbeiten wurden unabhängig voneinander die Strukturen fünffach koordinierter heteroleptischer Komplexe der Typen [MX₂R₃]^[68] und [MXR₄]^[69] untersucht, wobei X ein σ -/ π -Donorligand und R ein reiner σ -Donorligand sind.

Eine Hauptmotivation der ersten Arbeit^[68] war die große Bedeutung von Metallocenkomplexen des Typs [MCp₂R₃] z.B. als Polymerisationskatalysatoren. Tatsächlich lässt sich der η^5 -C₅H₅-Ligand als starker zylindrischer π -Donor X ansehen (Abschnitt 2.1). Die typischen Strukturen derartiger fünffach koordinierter Komplexe, die bei Olefinpolymerisationen auch für die Übergangszustände bei stereospezifischen Kettenfortpflanzungsschritten relevant scheinen,^[199] sind in Abbildung 22 gezeigt (viele theoretische Untersuchungen haben sich mit den Orbitalen gewinkelter Metallocene beschäftigt^[50]). Ward et al. bezeichneten diese Strukturen als kantenverbrückt-tetraedrisch (edge-bridged-tetrahedral, EBT-5).^[68] Sie untersuchten viele Systeme mit ähnlichen [MX₂R₃]-Ligandanordnungen, sowohl im Rahmen quantenchemischer Rechnungen als auch durch Strukturkorrelationsanalysen. Ausgehend von einer trigonalen Bipyramide (TBP-5) gelangt man zur EBT-5-Struktur durch eine inverse Berry-Pseudorotation. Ein detaillierter Vergleich eines d⁰-[MR₅]-Systems (bei dem die EBT-5-Struktur bereits ein niedrig liegender Übergangszustand ist;^[62, 63, 68] siehe Abschnitt 2.4) mit dem [MX₂R₃]-System zeigte eindeutig, wie der π -Donorcharakter von X die EBT-5- gegenüber der SP-5-Struktur begünstigt (letztere liegt auf der regulären Berry-Koordinate). Je stärker die π -Donoren sind, umso größer fällt die Stabilisierung aus. Die Strukturkorrelationsanalysen bekannter Komplexe lieferten viele Beispiele für Strukturen in verschiedenen Stadien entlang der inversen Berry-Koordinate.^[68]

[ReO₂(CH₃)₃] ist ein eindeutiger Fall, bei dem kürzlich in der Gasphase die EBT-5-Struktur nachgewiesen wurde (Abbildung 23).^[200] Die kleinen C-Re-C-Winkel sind besonders auffällig. Interessanterweise ist der O-Re-O-Winkel größer als

der ideale, für eine reguläre trigonale Bipyramide erforderliche Wert von 120°. Dies ist eine weitere Bestätigung des Einflusses benachbarter σ -Donorliganden auf die Bindungswinkel (Abschnitt 4.1). In diesem Fall können die starken σ -Donor-Methylgruppen zur beobachteten Bevorzugung eines größeren O-Re-O-Winkels führen. Schwächere π -Donorliganden dürften nicht ausreichen, um eine nichtklassische Struktur zu erzwingen. So wurde durch Elektronenbeugung eine reguläre TBP-5-Struktur bei [Nb(CH₃)₃Cl₂] nachgewiesen, in der die Chloridliganden die beiden axialen Positionen besetzen.^[16, 201]

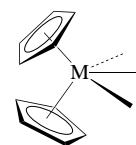


Abbildung 22. Bevorzugte EBT-5-Struktur von [MCp₂R₃]-Komplexen.^[68]

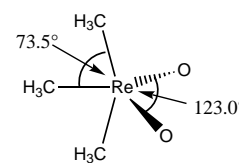


Abbildung 23. Gasphasenstruktur von [Re(CH₃)₃O₂].^[200]

Wir haben $[MXR_4]$ -Komplexe untersucht, insbesondere $[WO(CH_3)_4]$ und ähnliche d^0 - und d^1 -Systeme.^[69] Während DFT-Rechnungen ergaben, dass das Hydridmodellsystem $[WOH_4]$ stark von der regulären SP-5-Struktur abweicht (wobei der π -Donorligand sich in apicaler Position befindet), bewegen sich die Verzerrungen des Alkylkomplexes entlang einer recht flachen Potentialhyperfläche. Dennoch zeigen die Rechnungen eindeutig, dass die reguläre SP-5-Struktur (C_{4v} -Symmetrie) bei derartigen Systemen kein Minimum ist. Zwei Verzerrungsrichtungen wurden gefunden (Abbildung 24). Eine führt zu einer Koordinationsanordnung, die der EBT-5-Struktur von Ward et al.^[68] nahe kommt und C_s -Symmetrie

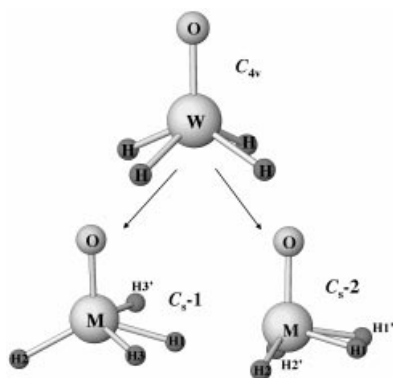


Abbildung 24. Mögliche Verzerrungen der quadratischen Pyramide bei $[MXR_4]$ -Komplexen.^[69]

aufweist (C_s -1). Der zweite Verzerrungsweg führt zu einer anderen C_s -symmetrischen Struktur (C_s -2), die im Falle starker π -Donorliganden X ^[202] oder beim d^1 -Modellkomplex $[ReOH_4]$ sogar zur energieärmsten Struktur werden kann.^[69] Während die EBT-5-artige Anordnung drei nichtäquivalente Ligandensätze R liefert, werden bei der alternativen Verzerrungsrichtung zwei erhalten.^[69] Beide Verzerrungsarten tragen zur Verminderung der in der C_{4v} -symmetrischen Struktur vorliegenden antibindenden Wechselwirkungen bei, die aus der Konkurrenz von $M-X-\pi$ - und $M-R-\sigma$ -Bindungen resultieren. Und bei beiden Richtungen scheinen sich sehr ähnliche Stabilisierungsenergien zu ergeben.^[69]

Die über $[MX_3R_2]$ -Systeme vorliegenden Daten weisen darauf hin, dass der dritte π -Donor uns zurück in den Bereich der TBP-5-Struktur bringt. Allerdings gibt es je nach Art der σ - und π -Donoren beträchtliche Unterschiede. So befinden sich die drei π -Donor-Amidliganden in der Festkörperstruktur von $[(CH_3)_2N]_3Zr(SiPh_2tBu)_2$ in äquatorialen Positionen.^[203] Dagegen sind zwei der drei π -Donor-Chloridliganden in der Gasphasenstruktur von $[Nb(CH_3)_2Cl_3]$ offenbar in axialen Positionen, wobei die *cis*-Cl-Nb-Cl-Winkel etwa 96.5° betragen.^[16]

4.3. Sechsfach koordinierte heteroleptische Systeme

Verzerrungen des regulären Oktaeders in sechsfach koordinierten heteroleptischen d^0 -Komplexen haben sehr dazu beigetragen, die Aufmerksamkeit der Theoretiker auf mögliche Abweichungen von den üblichen Strukturen zu lenken.

So haben die stark verzerrten oktaedrischen Strukturen von $[TiRCl_3(dmpe)]$ ($R = CH_3, C_2H_5$; $dmpe = (CH_3)_2P(CH_2)_2P(CH_3)_2$) einige der ersten theoretischen Untersuchungen an nichtoktaedrischen d^0 -Komplexen initiiert.^[74, 107] Mittlerweile wurden viele weitere Komplexe untersucht, sowohl experimentell als auch theoretisch, wobei verschiedene Arten von Abweichungen vom regulären Oktaeder deutlich wurden. Allgemein ist es schwieriger, Komplexe mit Chelatliganden zu beschreiben, da der bevorzugte Bisswinkel des Liganden die Struktur des Systems stark beeinflussen kann, indem er entweder gegen die oder mit den elektronischen Präferenzen des Zentrallmetalls arbeitet (siehe Abschnitt 2.5).

Die konzeptionell einfachsten Verzerrungen sind vermutlich diejenigen unsymmetrischer Chelatliganden, die im Wesentlichen entlang der Verdrillung zu trigonalen Strukturen verlaufen, wie in Abschnitt 2.5 besprochen wurde. Für diese Fälle gibt es zu viele Beispiele, um sie hier im Einzelnen zu beschreiben.^[84, 103, 204] Wahrscheinlich bestimmt der Mittelwert der σ - und π -Donorfähigkeiten der beiden nichtäquivalenten Seiten des Chelatliganden sowie der Mittelwert des unterschiedlichen ionischen Charakters der gebildeten Bindungen den Twistwinkel. Interessantere Verzerrungen sind jene, bei denen formal äquivalente Chelatliganden auf nicht-äquivalente Weise koordinieren (Abschnitt 2.5).^[94, 95] Ein interessantes, verzerrt trigonal-prismatisches System (C_{3v} -Symmetrie) mit einem dreizähligen und drei einzähligen Liganden ist $[(tbn)Ta(CH_3)_3]$ (tbn = Tribenzylidenmethan).^[47]

In Abschnitt 3.8 wurde ausgeführt, welchen Einfluss die Substitution eines zylindrischen π -Donors wie eines Halogenliganden durch einen im Wesentlichen einseitigen π -Donor wie einen Thiolatliganden hat. Dies führt zu Strukturen, die intermediär zwischen Oktaeder und trigonalem Prisma liegen, typischerweise entlang der trigonalen Verdrillung (siehe auch Abschnitt 2.5). Bei einer neueren DFT-Untersuchung wurde ein anderer Weg in dasselbe „Niemandsland“ untersucht.^[78] Ausgehend von $[WCl_6]$ oder $[WF_6]$ wurden die Halogenatome sukzessiv durch Methylgruppen ersetzt, wodurch die Serie heteroleptischer Komplexe $[WX_{6-n}(CH_3)_n]$ ($n = 1-5$) erhalten wurde. Die Frage war, wie sich die Strukturen von der bevorzugten Oktaedergeometrie bei $[WX_6]$ zum verzerrten trigonalen Prisma bei $[W(CH_3)_6]$ entwickeln. Wie in Abschnitt 3.8 erwähnt, ist das trigonale Prisma Rechnungen zufolge ein Übergangszustand bei der trigonalen Verdrillung der Hexahalogenide, der ca. 80 bzw. ca. 43 kJ mol^{-1} energiereicher ist als die O_h -symmetrischen Strukturen von $[WCl_6]$ und $[WF_6]$ (die geringere Differenz beim Fluorid rührt von weniger starken π -Bindungen her). Bereits nach der ersten Substitution von Halogen durch Methylgruppen, d. h. bei $[WX_5CH_3]$, ist dieser Energieunterschied nahezu verschwunden. Bei $X = Cl$ ist ein verzerrtes Oktaeder zwar noch ein Minimum, aber nur noch ca. 20 kJ mol^{-1} stabiler als ein trigonal-prismatischer Übergangszustand. Dagegen zeigen die Rechnungen für $X = F$ bereits eine geringe Bevorzugung (um ca. 2 kJ mol^{-1}) für das Prisma. Sogar die C_s -symmetrische oktaedrische Struktur (Abbildung 25, $X = Cl$) ist charakteristisch verzerrt. Diese Art der Verzerrung scheint auch für verwandte heteroleptische Systeme typisch zu sein (siehe unten). Es gibt experimentelle

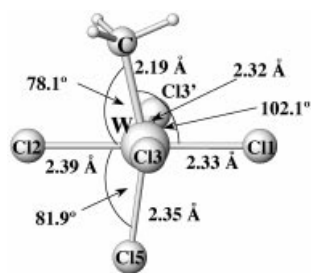


Abbildung 25. Verzerrt oktaedrische Struktur von [WCl₅CH₃].^[78]

Belege für die Existenz beider [WX₅CH₃]-Komplexe,^[113, 205] wenngleich Strukturbestimmungen noch fehlen. Die Möglichkeit, verschiedene Isomere zu erhalten, steigt bei mehrfacher Methylsubstitution. Zwei Minima nahezu gleicher Energie wurden für [WCl₄(CH₃)₂] berechnet: ein verzerrtes *trans*-Oktaeder mit C_{2v}-Symmetrie (analog zur Struktur in Abbildung 25) und eine C₂-symmetrische Struktur zwischen dem trigonalen Prisma und dem *cis*-Oktaeder. Vermutlich handelt es sich bei all diesen Komplexen um stark fluktuierende Strukturen. Schon bei drei Methylgruppen scheint es eine klarere Bevorzugung für das trigonale Prisma zu geben, wobei verschiedene Isomere ähnlicher Energie vorliegen.^[78] Diese Bevorzugung wird durch Substitution der verbliebenen Halogenatome durch Methylgruppen weiter verstärkt, wobei entlang des Weges keine besonders überraschenden Strukturen auftreten.^[206] Diese theoretischen Untersuchungen markieren einige der möglichen intermediären Strukturen bei heteroleptischen Systemen. In Abhängigkeit von der tatsächlich vorliegenden Kombination von σ-Donor- und ein- oder zweiseitig koordinierenden π-Donorliganden dürfen wir eine beträchtliche Vielfalt an Koordinationsanordnungen erwarten. Kürzlich gelangen Seppelt et al.^[207] die ersten Festkörperstrukturbestimmungen der vier heteroleptischen Systeme [MoOCH₃(CH₃)₃], [WCl(CH₃)₃], [Mo(OCH₃)₂(CH₃)₄] und [MoCl(OCH₃)₂(CH₃)₃]. Während die ersten drei Komplexe dem trigonal-prismatischen Grenzfall nahe kommen, scheint der zuletzt genannte eine verzerrt oktaedrische Anordnung zu bevorzugen, die stark einem für [WCl₃(CH₃)₃] errechneten, energiearmen Übergangszustand^[78] ähnelt.

Die verschiedenen, in Abbildung 25 gezeigten Verzerrungen wurden experimentell bereits früher an einer Serie von d⁰-Komplexen der Zusammensetzung [M(OAr)₂(H)₂LX] (M = Nb, Ta; L = P(CH₃)₂Ph, X = Cl, OAr) nachgewiesen,^[208] und sie waren Gegenstand zweier unabhängig voneinander durchgeführter theoretischer Untersuchungen an vereinfachten Modellsystemen^[209, 210] (siehe auch Lit. [107]). Bei diesen Komplexen sind die beiden *trans*-Hydridliganden charakteristisch zum Phosphanliganden L geneigt, fort vom π-Donor X (Abbildung 26). Mit *trans*-H-M-H-Winkeln von 125–135° ist die Verzerrung stärker ausgeprägt als die, die für die *trans*-Alkylgruppen im bereits erwähnten [WCl₄(CH₃)₂] berechnet wurde (ca. 144°).^[78] Die Substitution der Hydrid durch Chloridliganden hebt die Abwinkelung nicht vollständig auf, verringert sie aber auf ein wesentlich weniger spektakuläres Maß (*trans*-Cl-M-Cl ca. 165°). Anhand der Rechnungen ließ sich eindeutig das Wechselspiel zwischen ei-

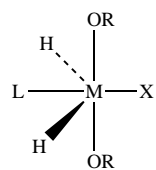


Abbildung 26. Verzerrt oktaedrische Struktur der heteroleptischen Komplexe [M(OR)₂(H)₂LX] (M = Nb, Ta; L = P(CH₃)₂Ph, X = Cl, OAr).^[208–210] In den experimentellen Untersuchungen war R eine Arylgruppe, bei den Rechnungen hingegen ein Wasserstoffatom.

ner Maximierung der π-Bindungen zum Liganden X und der Optimierung der σ-Überlappung zwischen den Hydridorbitalen und geeignet hybridisierten Metall-d-Orbitalen identifizieren.^[209, 210] Die Substitution von X durch einen reinen σ-Donorliganden hebt die Verzerrung nicht auf, verringert aber die energetische Bevorzugung der Abwinkelung in Richtung L. In einigen Fällen wiesen die Rechnungen auf die potentielle Existenz eines zweiten Isomers hin, bei dem die Hydridliganden in Richtung des Liganden X verschoben sind.^[210] Die zuletzt genannten Isomere wurden zu den energetisch niedrigsten, wenn X durch einen π-Acceptor ersetzt wurde.^[18]

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen bestätigen die Bevorzugung für Winkel zwischen *cis*- und *trans*-σ-Donorliganden, die kleiner sind als 90° bzw. 180° (siehe auch Abschnitte 3.4 und 3.5). Gleichzeitig ermöglichen die Verzerrungen es den konkurrierenden π-Donorliganden, ihre Bindungen zum Metallzentrum zu verstärken. Diese Überlegungen sind in Einklang mit allgemeineren Betrachtungen über den durch Strukturverzerrungen bedingten Abbau von Konflikten zwischen verschiedenen π-Donorliganden (oder zwischen σ- und π-Donorliganden), welche um einen gegebenen Satz an Metall-d-Orbitalen konkurrieren.^[211] Das prototypische Beispiel für diese Art der Konkurrenz sind die bereits beschriebenen, verzerrt oktaedrischen Dioxomolybdänkomplexe, in denen die beiden starken Oxo-π-Donorliganden eine *cisoid*e Anordnung bevorzugen (Abschnitt 3.8) und die beiden schwächsten Coliganden *trans* zu den Oxoliganden angeordnet sind und charakteristisch kleine Winkel einschließen^[211a, 212] (siehe auch Lit. [179] hinsichtlich einer theoretischen Untersuchung eines *cis*-Diimidokomplexes).

Entweder nahezu trigonal-prismatische oder charakteristisch verzerrte oktaedrische Strukturen treten bei [MX₂(Me₄taen)]-Komplexen (Me₄taen = 5,7,12,14-Tetramethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradeca-4,6,11,13-tetraen-Dianion; M = Zr, Hf) auf.^[213] Der Hohlraum des vierzähligen makrocyclischen Liganden Me₄taen ist zu klein, um das Metallzentrum vollständig zu umschließen. Die zusätzlichen Liganden X befinden sich in einer *cis*-Anordnung auf einer Seite des Makrocyclus. Die Diederwinkel sind dem trigonal-prismatischen Extremfall für X = Cl, CH₂Ph nahe, wobei die Liganden X jeweils zwischen die beiden weiter auseinander liegenden Stickstoffatome des Makrocyclus weisen. Dagegen sind die Liganden X in Komplexen mit den vermutlich stärkeren π-Donoren^[213] X = N(CH₃)₂ und OtBu nahezu ekliptisch zu zwei der makrocyclischen Stickstoffatome angeordnet, sodass eine oktaedrische Struktur entsteht, die in Richtung eines zweifach überdachten Tetraeders verzerrt ist.

Ein interessantes Beispiel eines d²-Komplexes mit fünf σ-Donoren und einem π-/σ-Donor ist [CpOsH₅].^[214] Rechnungen zufolge liegt ein stark verzerrtes Pseudooktaeder vor, in dem die äquatorialen Wasserstoffatome stark vom apicalen Cp-Liganden weggebogen sind (um ca. 115°), um ihre σ-Bindungen zum Metallzentrum zu verstärken.^[215] Vermutlich fluktuiert das System sogar bei niedrigen Temperaturen über energetisch niedrig liegende trigonal-prismatische Übergangszustände.^[215]

Eine ganz andere Klasse heteroleptischer d^0 -Systeme kann von den stärker ionischen Komplexen der schwereren Erdalkalimetalle ($M = \text{Ca}$, Sr und Ba) oder der Lanthanoide abgeleitet werden. Beispielsweise ließ sich kristallographisch bei einer Serie von $[\text{M}(\text{N-carbazolyl})_2(\text{L})_n]$ -Komplexen ein eindeutiger Übergang von einer *trans*-Anordnung der formal anionischen Carbazolyl-Liganden in $[\text{Ca}(\text{N-carbazolyl})_2(\text{pyridin})_4]$ über eine gewinkelte *transoide* Anordnung in $[\text{Sr}(\text{N-carbazolyl})_2(\text{NH}_3)(\text{dme})_2]$ bis zu einer *cis*-Anordnung in $[\text{Ba}(\text{N-carbazolyl})_2(\text{dme})_3]$ nachweisen^[216] ($\text{dme} = 1,2$ -Dimethoxyethan). Basierend auf den zunehmend gewinkelten Gasphasenstrukturen der Erdalkalimetalldihalogenide mit zunehmender Ordnungszahl des Metalls (Abschnitt 2.1) wurde vermutet, dass dieselben Einflüsse (schwach kovalente σ -Bindungen unter Beteiligung von Metall-d-Orbitalen und Rumpfpolarisation; Abschnitte 3.1 und 3.2) auch in Gegenwart zusätzlicher, schwach gebundener neutraler Coliganden bestehen.^[216] Diese Überlegung wurde durch Ab-initio-Rechnungen an den Modellkomplexen $[\text{M}(\text{NH}_3)_2(\text{HF})_4]$ ($M = \text{Ca}$, Ba) gestützt. Der Calciumkomplex bevorzugt eine nahezu reguläre oktaedrische Struktur mit *trans*- NH_2 -Liganden, der Bariumkomplex eine verzerrte *cis*-Anordnung. Hier betragen sogar bei der weniger stabilen *trans*-Struktur die N-Ba-N-Winkel den Rechnungen zufolge nur ca. 146° (die beteiligten Energiedifferenzen liegen im Bereich von nur ca. 10 kJ mol^{-1}).^[216] Es scheint, dass die elektronische Bevorzugung einer gewinkelten Anordnung der beiden anionischen Liganden über die Präferenzen der zusätzlichen neutralen Liganden dominiert (vorausgesetzt, letztere sind nicht zu sperrig). Dies ist in Einklang mit einer Unterscheidung zwischen regulär kovalenten und dativen Bindungen.^[217] Einige weitere experimentelle Beispiele bestätigten diese Überlegungen.^[216] Kürzlich wurden die sechsfach koordinierten Bis(thiolat)- und Bis(selenat)-Komplexe $[\text{M}(\text{thf})_4\text{EMes}_2^*]$ ($M = \text{Ca}$, Sr , Ba ; $E = \text{S}$, Se ; $\text{Mes}^* = 2,4,6$ - $t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2$) strukturell charakterisiert.^[218] Während die anionischen Thiolat- und Selenolatliganden in den Ca-, Sr- und Ba-Komplexen alle *transoid* angeordnet sind, nehmen die X-M-X-Winkel beim Übergang von Ca nach Ba sowie beim Übergang von den Selenolat- zu den Thiolatkomplexen ab, was mit den oben angeführten Argumenten in Einklang ist.

4.4. Einkernige Molybdän- und Wolframenzyme

Wir haben bereits mehrere Beispiele angeführt, bei denen die Nicht-VSEPR-Strukturen bestimmter d^0 -Komplexe für praktische Anwendungen von Bedeutung sein könnten, z. B. für die Stereospezifität von Olefinpolymerisationen (Abschnitt 2.2) oder im Zusammenhang mit α -Eliminierungen von Alkylverbindungen unter Bildung von Carbenkomplexen (Abschnitt 2.4). Ein weiterer Fall, bei dem die Bevorzugung nichtklassischer Strukturen durch d^0 -Systeme von potentiell Interesse sind, ist das faszinierende Gebiet der Molybdän- und Wolframenzyme. Wir werden hier nicht auf die mehrkernigen Molybdän-haltigen Nitrogenasen eingehen, sondern uns auf die einkernigen aktiven Zentren der anderen großen Klasse von Molybdänenzymen und den diesen nahe verwand-

ten Wolframenzymen konzentrieren.^[89, 90] In diesen Enzymen, die manchmal als Oxomolybdän- (Oxowolfram-) -Enzyme oder Oxotransferasen bezeichnet werden, ist das einzelne Metallzentrum von einem einzigartigen Bioliganden koordiniert, der Pterin-Cofaktor genannt wird. Bemerkenswerterweise besteht hier eine Koordination vom Dithiolen-Typ. Dies ist einer der Gründe für die zahlreichen Forschungsarbeiten an Dithiolenkomplexen (siehe Abschnitt 2.5). Im oxidierten Zustand liegen in den aktiven Zentren der Enzyme Mo^{VI} bzw. W^{VI} , d. h. d^0 -Zentren, vor.

Hille^[89] hat die bekannten Molybdänenzyme auf Grundlage der bekannten Strukturmerkmale ihrer aktiven Zentren grob in drei Familien unterteilt. Im M^{VI} -Oxidationszustand weist sowohl die Xanthin-Oxidasen- als auch die Sulfit-Oxidasen-Familie einen chelatisierenden Dithiolenliganden (Pterinliganden), zwei terminale Oxoliganden (oder Sulfidliganden) sowie einen oder zwei zusätzliche Liganden auf. Die bestimmten Strukturen können als verzerrt oktaedrisch bezeichnet werden, z. T. wegen der spezifischen Anforderungen der starken π -Donor-Oxo- und/oder Sulfidliganden. Diese aktiven Zentren passen gut in die bereits beschriebene Kategorie von d^0 -Dioxokomplexen (Abschnitt 4.3). Eine beträchtliche Zahl von Modellkomplexen wurde strukturell charakterisiert^[211, 212] oder theoretisch untersucht.^[211, 219]

Dagegen werden die Molybdänzentren in den Enzymen der Dimethylsulfoxid(DMSO)-Reduktase-Familie^[89] von zwei Pterinliganden koordiniert, und zwar üblicherweise in der zweifach chelatisierenden Dithiolen-Form (Abbildung 27). Die weiteren Liganden X und Y können ein Oxo-, Sulfid- oder Selenidligand (oder potentiell protonierte Formen wie Hydroxy- oder Aqualiganden) und ein monoanionischer Ligand aus der Proteinumgebung, z. B. Serinat, Cysteinat oder Selenocysteinat, sein. Wegen des begrenzten π -Donorvermögens der Dithiolenliganden (siehe Abschnitt 3.8) sind Nicht-VSEPR-Strukturen für diese zuletzt genannte Familie von Molybdänenzymen sowie für verwandte Wolframenzyme am wahrscheinlichsten. Tatsächlich wurden nach neueren Protein-Kristallstrukturbestimmungen einige der aktiven Zentren als verzerrt trigonal-prismatisch beschrieben.^[89, 90] Besonders die folgenden Fälle wurden diskutiert: 1) die Struktur der Formiat-Dehydrogenase von *Escherichia coli*, bei der die beiden zusätzlichen Coliganden am Molybdän(vi)-Zentrum vermutlich entweder Hydroxy- und Selenocysteinat- oder Nitrit- und Selenocysteinatgruppen sind (Nitrit wird als Inhibitor angesehen und ähnelt dem Substrat Formiat);^[220] 2) die Struktur der DMSO-Reduktase aus *Rhodobacter sphaeroides*, in der die beiden an das Mo^{VI} -Zentrum koordinierenden Coliganden ein Oxo- und ein Serinatligand sein sollen;^[221] 3) die Struktur des aktiven Wolfram(vi)-Zentrums in der Aldehyd-Ferredoxin-Oxidoreduktase aus *Pyrococcus furiosus*,^[222] dessen Struktur der des aktiven Molybdänzentrums in DMSO-Reduktase von *Rhodobacter sphaeroides* (siehe oben) sehr ähnlich sein soll.

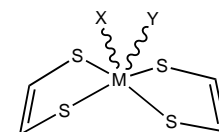


Abbildung 27. Allgemeines Koordinationsmuster des aktiven Mo^{VI} -Zentrums in Molybdänenzymen der DMSO-Reduktase-Familie.^[89]

Leider ist die Auflösung bei keiner dieser kristallographischen Untersuchungen hinreichend hoch, um eindeutig zwischen nahezu oktaedrischer oder nahezu trigonal-prismatischer Koordination am Metallzentrum unterscheiden zu können. Auch die zusätzlichen spektroskopischen Daten ermöglichen eine derartige Zuordnung nicht. Strukturanalysen synthetischer Modellkomplexe mit geeigneten Ligandkombinationen könnten die erforderlichen Einblicke liefern. Bislang liegen allerdings für Systeme mit einem d⁰-Zentrum, zwei Dithiolenliganden und zwei geeigneten Coliganden nur sehr wenige Daten vor.^[223–226] Die kristallographisch untersuchten [M(dt)₂XY]-Modellkomplexe (dt = Dithiolen-artiger Ligand; X, Y = einzähnige Coliganden) wiesen entweder zwei Oxoliganden,^[223, 224] oder einen Oxoliganden und einen „monoanionischen“ Liganden wie Alkoxid, Siloxid oder Chlorid auf.^[225, 226] In allen Fällen können die Strukturen am besten als verzerrt oktaedrisch angesehen werden.

Ausgehend von den überwiegend trigonal-prismatischen Strukturen von Tris(dithiolen)-Komplexen (Abschnitt 2.5) sowie vom Einfluss der π -Bindung auf die Strukturen (Abschnitt 3.8) können wir über mögliche Strukturen von [M(dt)₂XY]-Komplexen spekulieren. Insbesondere erwarten wir, dass die Strukturen von Komplexen, in denen X und Y eher schwache π -Donoren sind (keine Oxo- oder Sulfidoliganden), dem trigonal-prismatischen Extrem am Nächsten kommen werden. So könnte die Kombination eines monoanionischen Coliganden X (z.B. Serinat, Cysteinat, Seleno-Cysteinat) mit einem monoanionischen (z.B. Hydroxid, Nitrit) oder einem neutralen (z.B. H₂O) Coliganden Y eine geeignete elektronische Situation für die Bevorzugung einer prismatischen Struktur ergeben.^[227] Lokal dürften natürlich Wasserstoffbrückenbindungen im Protein das π - und σ -Donorvermögen der Liganden weiter modifizieren. Derzeit erscheint die Frage offen, in welchem Ausmaß die bevorzugten Strukturen der aktiven Zentren derartiger Molybdän- und Wolframkomplexe die Reaktivität derartiger Systeme beeinflussen können. Da die vollständig reduzierten d²-Komplexe (Mo^{IV}, W^{IV}) der Enzyme wahrscheinlich von der quadratischen Pyramide (SP-5) abgeleitete Strukturen aufweisen, ist es nicht unwahrscheinlich, dass der Transfer von Oxogruppen oder ähnliche Reaktionen verändert werden, wenn man für den oxidierten Zustand von verzerrt trigonal-prismatischen zu oktaedrischen Strukturen übergeht.

5. Mehrkernige d⁰-Komplexe: auf dem Weg zum Festkörper

Wie in Abschnitt 2.5 beschrieben wurde, wurden einige der ersten Nicht-VSEPR-Strukturen von d⁰- bis d²-Systemen in ausgedehnten Festkörperstrukturen mit trigonal-prismatisch umgebenen Metallzentren gefunden.^[79] Wir können erwarten, dass die in den Abschnitten 2–4 aufgeführten Faktoren auch für andere Festkörperstrukturen relevant sind. Unter sonst gleichen Bedingungen erhöht eine zunehmende Koordinationszahl die Ligandenabstoßung, sodass die Präferenz für nichtklassische Strukturen tendenziell abnimmt. Im Fall von MoS₂ und ähnlichen Verbindungen hilft die große Kovalenz der Metall-Ligand- σ -Bindungen offensichtlich, die prismati-

sche Koordination zu stabilisieren, sogar im ausgedehnten Festkörper (siehe Abschnitt 3.7).^[79] Es gibt allerdings Hinweise darauf, dass sogar relativ kleine kovalente Bindungsbeiträge ausreichen könnten, um die Strukturpräferenzen zu beeinflussen. Mehrkernige Komplexe können hierbei als Intermediate zwischen Molekül und Festkörper bei der Aggregation angesehen werden. Daher sind sie ein geeigneter Ausgangspunkt für unsere Diskussion.

Erwähnt werden sollten einige zwei- und dreikernige Thiolatokomplexe des Titans und des Zirkoniums, die eher auf der kovalenten Seite liegen und in denen die Metallzentren entweder eine verzerrte oder eine reguläre trigonal-prismatische Koordination aufweisen.^[92b,c] Wie in Abschnitt 3.8 diskutiert, könnte der Einfluss von π -Bindungen im Vergleich zu einkernigen Analoga geringer sein, da eingeschränkte Bindungswinkel es den π -artigen freien Elektronenpaaren des Schwefels nicht ermöglichen, in vollem Umfang zur Bindung beizutragen. Ein ähnlicher heteroleptischer Komplex ist das Trimer [(Me₂N)₃Zr(μ -H)(μ -NMe₂)₂]₂Zr, in dem das zentrale Metallatom trigonal-prismatisch umgeben ist, die äußeren Metallzentren hingegen trigonal-antiprismatisch.^[228]

Die Mono-, Di- und Trimere von TiO₂ wurden durch DFT-^[36] und HF-Rechnungen^[229] untersucht. Die elektrostatisch günstigste, planare, zweifach verbrückte, D_{2h}-symmetrische Struktur (Abbildung 28a) ist kein Minimum auf der Potentialhyperfläche des Dimers, und die Struktur wird zu einer C_{2h}-symmetrischen Struktur mit trigonal-pyramidaler Metallkoordination verzerrt (Abbildung 28b). Allerdings ist eine dreifach verbrückte Struktur mit C_{3v}-Symmetrie noch energieärmer (Abbildung 28c). Ähnliche Strukturen wurden für das Trimer [Ti₃O₆]^[36, 229] sowie für dessen Zirkonium-analogen^[230] berechnet. In den verschiedenen TiO₂-Modifikationen im Festkörper sind die Titanzentren oktaedrisch koordiniert, allerdings mit Ab-

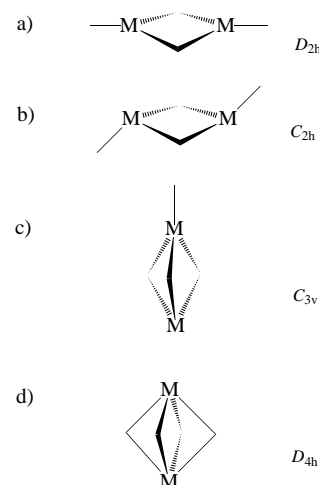


Abbildung 28. Bevorzugte Strukturen von d⁰-[M₂X₄]-Systemen.^[252]

weichungen vom idealen Polyeder (am auffälligsten sind die Verzerrungen in der Brookit-Struktur^[80]). Auch das 4d-Homologe ZrO₂ ist polymorph. Außer in der kubischen Hochtemperaturform sind die Metallzentren ausgesprochen irregulär koordiniert. In der monoklinen Niedertemperaturmodifikation (etwa im Mineral Baddeleyit; dieselbe Struktur nimmt auch HfO₂ ein) sind die Metallzentren irregulär durch sieben Sauerstoff-Nachbarn koordiniert.^[80, 81, 231, 232] Ionische Modelle haben sich nicht als sehr erfolgreich zur Beschreibung der Phasenübergänge von ZrO₂ erwiesen.^[233] Dies wurde als Beleg für die Bedeutung der Kovalenz der Zr-O-Bindung bei der Beschreibung der niedersymmetrischen Strukturen angesehen.^[234] Die Phasenübergänge von ZrO₂ sind von enormer technologischer Bedeutung, da sie intrin-

sich mit den mechanischen Eigenschaften von ZrO_2 verknüpfen sind, einem der meistgenutzten Keramikmaterialien.^[235] Zahlreiche Arbeiten beschäftigten sich mit den verschiedenen Faktoren, welche die Stabilitäten der verschiedenen Phasen beeinflussen, z. B. mit der Stabilisierung der kubischen Struktur durch Verunreinigungen. Eine Übersicht über dieses Gebiet würde den Rahmen dieser Arbeit sprengen.

Das kovalenter aufgebaute MoO_3 und insbesondere WO_3 weisen ebenfalls eine reichhaltige Strukturchemie auf, wiederum in vielen Fällen mit ausgesprochen unsymmetrischer Koordination der Metallzentren.^[80, 81, 232, 236] Auch hier haben die Strukturverzerrungen eine große Bedeutung bei praktischen Anwendungen (z. B. wird WO_3 in elektrochromen Bauteilen verwendet,^[237] und MoO_3 ist ein bedeutender Oxidationskatalysator^[238]). In den meisten Fällen kann die Koordination des Metallzentrums als verzerrt oktaedrisch beschrieben werden. In mehreren WO_3 -Phasen sowie im metastabilen $\beta\text{-MoO}_3$ ^[236] ist das Metallzentrum in Richtung einer Fläche des Sauerstoffoktaeders verschoben. Eine EH-Untersuchung^[239] sowie HF- und DFT-Untersuchungen^[55, 240] haben sich mit der Instabilität der hochsymmetrischen ReO_3 -Struktur für WO_3 und MoO_3 beschäftigt. Die Präferenz für weniger symmetrisch koordinierte Metallzentren ließ sich bei all diesen d^0 -Systemen auf kovalente M-O-Wechselwirkungen zurückführen. Während die EH-Untersuchungen von Wheeler et al. die π -Wechselwirkungen in den Vordergrund stellten,^[240] werden neueren HF-Rechnungen zufolge auch die Metall-Sauerstoff- σ -Bindungen in den weniger symmetrischen Strukturen verstärkt.^[240a] Beide Feststellungen stimmen mit den Diskussionen in Abschnitt 3 überein. Die Abweichungen vom regulären Oktaeder sind beim 4d-System MoO_3 ausgeprägter^[236] als beim 5d-System WO_3 , vermutlich wegen der relativistischen Ausdehnung der 5d-Orbitale und des daraus resultierenden stärkeren ionischen Charakters der Bindungen sowie der größeren Bandlücke in der Wolframverbindung (Abschnitt 3.7). Das Hinzufügen eines Elektrons unter Bildung einer formalen d^1 -Konfiguration am Metallzentrum stabilisiert die klassischen kubischen Strukturen vom ReO_3 - und NaWO_3 -Typ, bei denen die Metallzentren regulär oktaedrisch umgeben sind. Dies wurde auf antibindende M-O-Bindungswechselwirkungen aus dem Leitungsband zurückgeführt.^[239, 240b]

In enger Beziehung zur verzerrten Struktur von WO_3 stehen die Strukturen der ferroelektrischen d^0 -Perovskite.^[241] Der Prototyp ist BaTiO_3 , der aufgrund seines ferroelektrischen Übergangs nahe Raumtemperatur eines der wirtschaftlich bedeutendsten Keramikmaterialien ist. Bei Normaldruck geht BaTiO_3 drei Phasenübergänge ein.^[242] Bemerkenswerterweise ist in der thermodynamisch stabilsten, rhomboedrischen Niedertemperaturphase das Titanzentrum in Richtung einer der Flächen des verzerrten Sauerstoffoktaeders verschoben (die anderen ferroelektrischen Übergänge werden durch Bewegungen in Richtung einer Ecke oder einer Kante bedingt). Bei diesem und ähnlichen Fällen vergrößert sich die berechnete Bandlücke der kubischen Struktur beim Verzerren.^[243] Hinsichtlich des Ursprungs der Verzerrungen zu niedrigerer Symmetrie gelten dieselben Betrachtungen wie für WO_3 und MoO_3 . Wheeler et al.^[239] haben diese Verzer-

rungen als repräsentativ für eine allgemeinere Betrachtung von Jahn-Teller-Verzerrungen zweiter Ordnung klassifiziert. Neuere DFT-Untersuchungen betonten ebenfalls die stärkere kovalente M-O-Bindung in den verzerrten Strukturen^[243] (leider werden die Verzerrungen in den meisten Chemielehrbüchern immer noch als Folge des zu kleinen Ionenradius des „ Ti^{4+} -Ions“ dargestellt, welches aufgrund seiner geringen Größe die Oktaederlücken nicht ausreichend ausfüllt).

Von den weiteren ferroelektrischen Perovskiten soll KNbO_3 nicht unerwähnt bleiben, das beim Abkühlen die gleiche Serie ferroelektrischer Phasenübergänge durchläuft und in den Niedertemperaturphasen die gleiche verzerrte Metallkoordination aufweist wie BaTiO_3 ,^[244] da es ebenso wie Letzteres bestrebt ist, die M-O-Kovalenz zu erhöhen. Interessanterweise liegt das schwerere 5d-Homologe KTaO_3 in der hochsymmetrischen, kubischen Perovskitform vor und ist auch bei sehr niedrigen Temperaturen nicht verzerrt.^[245] Allerdings weist eine weiche Phononmode^[246] darauf hin, dass KTaO_3 gerade an der Grenze zu einer Symmetrierniedrigung liegt (es wurde als „beginnendes Ferroelektrikum“ bezeichnet). Die dielektrischen Eigenschaften unbegrenzter fester Lösungen aus KNbO_3 und KTaO_3 (eine pseudobinäre, als „KTN“ bezeichnete Legierung) lassen sich einfach durch Anpassung der Konzentration einstellen.^[247] Ferroelektrisches Verhalten liegt bereits bei Niobanteilen über 1 % vor. Wir können diese Unterschiede zwischen den 5d- und den 4d-Systemen wiederum den etwas ionischeren Bindungen der 5d-Verbindungen zuschreiben (die durch die relativistische Expansion der 5d-Orbitale bedingt werden) sowie den damit verwandten größeren Bandlücken (3.79 eV in KTaO_3 ^[248] gegenüber 3.3 eV in KNbO_3 ^[249]). Beides macht eine Jahn-Teller-Verzerrung zweiter Ordnung für das 5d-System ungünstiger (siehe Abschnitte 3.7 bzw. 3.4). Ähnliche Unterschiede bestehen zwischen LiNbO_3 und LiTaO_3 . Zwar weisen beide Verbindungen einen ferroelektrischen Phasenübergang auf, doch ist die Übergangstemperatur bei LiTaO_3 (950 K) niedriger als bei LiNbO_3 (1480 K), was wiederum in Einklang mit einer flacheren Potentialmulde bei der Tantalverbindung ist.^[250] Ferroelektrisch verzerrte Strukturen wurden auch im System CsTaQ_3 ($Q = \text{S, Se, Te}$) gefunden.^[251] Die Zahl der theoretischen und experimentellen Arbeiten auf diesem Gebiet ferroelektrischer Verzerrungen in Perovskiten und ähnlichen Materialien ist zu immens, um hier im Detail gewürdigt werden zu können.

In vielen weiteren d^0 -Oxiden ist die Metallkoordination zu niedrigerer Symmetrie verzerrt. Beispiele sind die komplexe Strukturchemie der Verbindungen Nb_2O_5 und Ta_2O_5 (wieder mit merklichen Unterschieden zwischen dem 4d- und dem 5d-System^[80]), der Sesquioxide der Gruppe 3 (z. B. Sc_2O_3 , Y_2O_3 , La_2O_3), vieler Iso- und Heteropolyanionen von Nb, Ta, Mo und W sowie die Strukturvielfalt der Vanadate. Auch die unterschiedlichen Festkörperstrukturen des 4d-Oxids Tc_2O_7 und des 5d-Oxids Re_2O_7 sollten in diesem Zusammenhang erwähnt werden. Eine detaillierte Diskussion der ausgedehnten Literatur über diese Verbindungen würde allerdings den Rahmen dieser Arbeit sprengen.^[80]

Im vorliegenden Beitrag haben wir uns hauptsächlich auf die lokale Bindungsumgebung des d^0 -Metallzentrums konzentriert und daher langreichweitige Coulomb-Wechselwir-

kungen nicht im Detail berücksichtigt. Weiterhin sind die Strukturverzerrungen der Metallkoordinationssphären intrinsisch an die der benachbarten Elementarzellen gekoppelt (dies berührt auch die Frage nach Phasenübergängen erster oder zweiter Ordnung). Die Strukturen werden zweifellos durch Packungseffekte beeinflusst und demnach durch die relativen Größen der verschiedenen Atome. Nichtsdestoweniger ist klar, dass die in den Abschnitten 2–4 diskutierten Aspekte kovalenter Bindungen einen starken Einfluss auf die Strukturpräferenzen und demnach auf die Materialeigenschaften dieser Verbindungen haben. Die Diskussion der Strukturchemie der d⁰-Oxide würde sicherlich von einer stärkeren Berücksichtigung der kovalenten Bindung profitieren.

Ähnliche Strukturen wie für [Ti₂O₄] (siehe oben) wurden bereits früher für ionischere dimere Verbindungen der schwereren Erdalkalimetalle gefunden. HF-Rechnungen an Dihydriddimeren zufolge ist die dreifach verbrückte C_{3v}-symmetrische Struktur (Abbildung 28c) bei [Sr₂H₄] und insbesondere auch bei [Ba₂H₄] die energieärmste. Die energetisch nächsthöhere Struktur ist die zweifach verbrückte C_{2h}-symmetrische Anordnung (Abbildung 28b) mit pyramidal umgebenen Metallzentren.^[252] Sogar eine vierfach verbrückte, D_{4h}-symmetrische Struktur ohne terminale Liganden (Abbildung 28d) kann Rechnungen zufolge bei den Komplexen der schwereren Metalle mit der Grundzustandsstruktur zunehmend konkurrieren. Die reguläre D_{2h}-symmetrische Struktur (Abbildung 28a) ist bei [Ca₂H₄] leicht und bei den Be- und Mg-Systemen stark bevorzugt, bei [Sr₂H₄] und [Ba₂H₄] ist sie hingegen kein Minimum. Ähnliche Ergebnisse wurden bei neueren DFT-Rechnungen an den Difluorid- und Dichloriddimeren erhalten,^[253] wobei eine zunehmende Bevorzugung für die dreifach verbrückte Struktur bei den schwereren Metallen und den leichteren Halogenen festgestellt wurde. Dies ist genau derselbe Trend, der bei der Abwinkelung der Monomere vorliegt (Abschnitt 2.1).

Experimentell belegt werden derartige Strukturpräferenzen durch oligomere Diamide, Diphosphanide und Dialkoxide der schwereren Erdalkalimetalle: Die Dimere sterisch anspruchsvoller Diamide [{M[N(SiMe₃)₂]}₂] nehmen die zweifach verbrückte Struktur ein, wobei das Metallzentrum in der Reihe Ca < Sr < Ba zunehmend pyramidal umgeben ist (C_{2h}-symmetrisches Schweratomgerüst).^[254] Dagegen weisen die entsprechenden Phosphanide [{M[P(SiMe₃)₂]}₂] eine äußerst schwache P-M- π -Bindung auf, was an der bevorzugten pyramidalen Umgebung der Phosphoratome liegt. Tatsächlich bevorzugen die untersuchten Verbindungen im Kristall dreifach verbrückte Anordnungen (Abbildung 28c), allerdings mit zusätzlichen Solvensmolekülen an der freien Koordinationsstelle des Metallzentrums.^[255] Weitere Beispiele für derartige dreifach verbrückte Dimere sowie für verwandte, größere Aggregate finden sich bei einigen Alkoxiden der schwereren Erdalkalimetalle.^[256]

Könnten die Nicht-VSEPR-Strukturpräferenzen der Erdalkalimetalldihalogenide auch im ausgedehnten Festkörper bestehen? In diesem Zusammenhang sind die kovalenten σ -Donor-Hydridliganden vermutlich die besten Kandidaten für ungewöhnliche Koordinationen. Tatsächlich weisen die Festkörperstrukturen der schweren Erdalkalimetall- und Lanthanoid(II)-dihydride bemerkenswert unsymmetrische Metallkoordinationen auf, die typischerweise als sehr irreguläre 6+3- oder 7+2-Koordinationen in einer verzerrten PbCl₂-Struktur beschrieben werden können.^[80, 81] Es scheint keinen guten, allein auf ionischen Bindungskräften beruhenden Grund zu geben, mit dem diese ungewöhnlichen Strukturen erklärt werden könnten. Die unsymmetrische Metallkoordination in vielen Bleidihalogeniden oder verwandten Verbindungen, die in der PbCl₂-Struktur kristallisieren, kann über die stereochemische Aktivität des freien Elektronenpaares am Metallzentrum erklärt werden. Es ist wahrscheinlich, dass die irregulären Strukturen der schweren Dihydride der Gruppe 2 im Festkörper mit der d-Orbitalbeteiligung an σ -Bindungen und der Rumpfpolarisation zusammenhängen. Dies sind dieselben Faktoren, die dafür sorgen, dass die monomeren und die dimeren Moleküle nicht den üblichen Strukturregeln folgen.

Die Dihydride sind nicht die einzigen Verbindungen, die im Festkörper irreguläre Strukturen aufweisen. Während ionische Bindungskräfte die regulären Strukturen der Erdalkalimetall- und Lanthanoid(II)-difluoride zu beherrschen scheinen, bevorzugen die anderen Bariumdihalogenide sowie EuCl₂ und SmCl₂ ebenso wie die Hydride PbCl₂-Strukturvarianten mit sehr unsymmetrisch koordinierten Metallzentren.^[80, 81] Wells bemerkte hierzu: „The alkaline earth halides are surprisingly complex from a structural viewpoint, the twelve compounds exhibiting at least six different structures.“^[80] Strukturell komplexe Verhältnisse liegen auch bei den bekannten Trihalogeniden der Gruppe 3 und bei den Lanthanoid(III)-trihalogeniden vor. Beispielsweise bevorzugen LaCl₃ und LaBr₃ sowie viele 4f-Trichloride und -Trihydroxide den UCl₃-Strukturtyp, der mit der PbCl₂-Struktur in Beziehung steht. Sogar die Fluoride neigen zu irregulären Koordinationen. Bemerkenswert ist, dass beispielsweise der stark irreguläre YF₃-Strukturtyp auch von den Hauptgruppenfluoriden TlF₃ und β -BiF₃ eingenommen wird,^[80] deren unsymmetrische Metallkoordination den stereochemisch aktiven freien Elektronenpaaren zugeschrieben werden kann.

6. Schlussbemerkungen

Die Zahl der in den Abschnitten 2, 4 und 5 aufgeführten d⁰- und verwandten Verbindungen mit Nicht-VSEPR-Strukturen belegt, dass wir es hierbei nicht mit einer Kuriosität oder einem exotischen Phänomen zu tun haben. In vielen Fällen ist die Verzerrung zu niedrigeren Symmetrien mit wichtigen Prozessen verknüpft, z. B. in der homogenen und der heterogenen Katalyse (Olefinpolymerisation, Oxidationen an Oxidoberflächen), in der bioanorganischen Chemie (Molybdänenzyme) sowie in den Materialwissenschaften (ferroelektrische Oxide). In zukünftigen Arbeiten werden wir viele weitere Beispiele kennenlernen, insbesondere heteroleptische Komplexe mit zahlreichen Bezügen zu wichtigen Prozessen, z. B. in der Katalyse, der bioanorganischen Chemie oder der Materialforschung. Wir müssen auch akzeptieren, dass sogar diejenigen Komplexe, die die klassischen Strukturvorstellungen erfüllen, nichtsdestoweniger Potentialhyperflächen aufweisen, die sich von denen verwandter Hauptgruppenverbindungen stark unterscheiden. Daher ist es unabding-

lich, für diese Systeme verbesserte Bindungsmodelle zu entwickeln. Diese sollten den Synthetiker, den Katalysatordesigner oder den Materialforscher in die Lage versetzen, Strukturen, Reaktivitäten und Eigenschaften hochvalenter früher Übergangsmetallkomplexe mit hoher Genauigkeit vorherzusagen.

Während die Bindungsverhältnisse in homoleptischen, σ -gebundenen Komplexen durch relativ einfache MO- und VB-Modelle unter Berücksichtigung von Ligandenabstoßungen gut beschrieben zu sein scheinen (Abschnitte 3.1–3.7), bedarf der Einfluss von π -Bindungen auf die Strukturen (besonders auf die Bindungswinkel und die Konformationen) weiterer Analyse, bevor wir alle Feinheiten verstehen (Abschnitt 3.8). Dies gilt insbesondere für heteroleptische Komplexe, bei denen das Ergebnis der Konkurrenz zwischen σ - und σ/π -bindenden Liganden um die Metall-d-Orbitale aufgrund der Vielzahl möglicher Lösungen und aufgrund häufig recht kleiner Energiedifferenzen zwischen verschiedenen Strukturen nach wie vor schwer vorherzusagen ist (Abschnitt 4). Ist die Strukturchemie erst einmal auf eine sichere theoretische Basis gestellt, wird unser Verständnis der Reaktivitäten und Stereoselektivitäten ebenfalls davon profitieren, z. B. im Fall der in Abschnitt 4.4 beschriebenen Molybdänenzyme. Ein weiteres Gebiet, das mehr Aufmerksamkeit verdient, auch von quantenchemischer Seite, ist das der in Abschnitt 5 beschriebenen mehrkernigen Komplexe und ausgedehnten Festkörperstrukturen. Es scheint möglich, dass viele Festkörperstrukturen, bei denen eindeutige Interpretationen bislang nicht möglich sind, unter Verwendung der in Abschnitt 3 diskutierten Konzepte verständlich werden.

Es sollte betont werden, dass quantenchemische Rechnungen eine besonders wichtige Rolle bei der Entwicklung der in Abschnitt 3 (und in Abschnitt 4.1) aufgeführten Konzepte spielten. Weiterhin ist die quantitative Genauigkeit von Strukturvoraussagen moderner Ab-initio- und DFT-Rechnungen in vielen Fällen mittlerweile ähnlich gut wie die der experimentellen Methoden. Künftig werden wir jedoch noch bessere Werkzeuge benötigen, besonders auch um geeignete, verbesserte qualitative chemische Modelle aus derartigen quantitativen Rechnungen abzuleiten.

7. Anhang: Details zu den DFT-Rechnungen

Alle speziell für diese Arbeit durchgeführten Molekülberechnungen wurden mit dem Gaussian94-Programmpaket^[257] auf demselben Theorieniveau durchgeführt, das auch in Lit. [69, 114, 115] verwendet wurde. D. h., es wurde das gradientenkorrigierte BP86-Funktional^[258] mit quasirelativistischen Metall-ECPs^[147a, 259] sowie mit ECPs für die Hauptgruppenelemente F, Cl und S^[260] benutzt. Für die Übergangsmetalle und die p-Block-Hauptgruppenelemente wurden Valenzbasissätze (8s7p6d)/[6s5p3d]^[147a, 259] bzw. (4s4p1d)/[2s2p1d]^[260, 261] verwendet, für Wasserstoff der Basissatz (4s)/[2s]^[262] der für direkt an das Metallzentrum gebundene Wasserstoffatome um eine p-Funktion ($\alpha = 1.0$) erweitert wurde. NPA- und NBO-Analysen^[167] wurden mit den in das Gaussian94-Programmpaket integrierten Unterprogrammen durchgeführt.^[257]

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Ich danke vielen Kollegen für zahlreiche anregende Diskussionen, insbesondere Craig A. Bayse, Michael Bühl, Odile Eisenstein, Gernot Frenking, Arne Haaland, Marco Häser, Magdolna Hargittai, Werner Kutzelnigg, Clark R. Landis, Pekka Pyykkö, Paul von R. Schleyer, Hans-Georg von Schnering, Konrad Seppelt, Hermann Stoll und Thomas R. Ward (in alphabetischer Reihenfolge).

Eingegangen am 19. Februar 2001 [A 454]
Übersetzt von Dr. Markus Hölscher, Aachen

- [1] Siehe z. B.: a) N. V. Sidgwick, H. E. Powell, *Proc. R. Soc. A* **1940**, 175, 153; b) R. J. Gillespie, R. S. Nyholm, *Q. Rev. Chem. Soc.* **1957**, 11, 239; c) R. J. Gillespie, *Molecular Geometry*, van Nostrand Reinhold, London, **1972**; d) R. J. Gillespie, I. Hargittai, *The VSEPR Model of Molecular Geometry*, Allyn and Bacon, Boston, **1991**; e) R. J. Gillespie, E. A. Robinson, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 539; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 495.
- [2] a) L. Wharton, R. A. Berg, W. Klemperer, *J. Chem. Phys.* **1963**, 39, 2023; b) A. Büchler, J. L. Stauffer, W. Klemperer, *J. Chem. Phys.* **1964**, 40, 3471; c) A. Büchler, J. L. Stauffer, W. Klemperer, L. Wharton, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 4544.
- [3] M. Kaupp, P. von R. Schleyer, H. Stoll, H. Preuss, *J. Chem. Phys.* **1991**, 94, 1360.
- [4] L. Seijo, Z. Barandiaran, S. Huzinaga, *J. Chem. Phys.* **1991**, 94, 762.
- [5] M. Kaupp, P. von R. Schleyer, H. Stoll, H. Preuss, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 6012.
- [6] M. Kaupp, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 491.
- [7] R. L. DeKock, M. A. Peterson, L. K. Timmer, E. J. Baerends, P. Vernooijs, *Polyhedron* **1990**, 9, 1919.
- [8] L. von Szentpály, P. Schwerdtfeger, *Chem. Phys. Lett.* **1990**, 170, 555.
- [9] Weitere theoretische Untersuchungen an monomeren Erdalkalimetall-dihalogeniden: a) V. G. Solomonik, V. M. Ozerova, V. V. Shiznev, T. B. Pogrebnya, *Russ. J. Phys. Chem.* **1985**, 59, 217; b) J. L. Gole, A. K. Q. Siu, E. F. Hayes, *J. Chem. Phys.* **1973**, 58, 857; c) D. R. Yarkony, W. J. Hunt, H. F. Schaefer III, *Mol. Phys.* **1973**, 58, 941; d) N. M. Klimenko, D. G. Musaev, O. P. Charkin, *Russ. J. Inorg. Chem.* **1984**, 29, 639; e) U. Salzner, P. von R. Schleyer, *Chem. Phys. Lett.* **1990**, 172, 461; f) D. M. Hassett, C. J. Marsden, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 667; g) J. M. Dyke, T. G. Wright, *Chem. Phys. Lett.* **1990**, 169, 138.
- [10] Neuere Übersicht über Gasphasenstrukturen von Metallhalogeniden: a) M. Hargittai, *Chem. Rev.* **2000**, 1000, 2233. Siehe auch: b) M. Hargittai, *Coord. Chem. Rev.* **1988**, 91, 35.
- [11] Offensichtlich sind diese formalen Oxidationsstufen und d-Konfigurationen hinsichtlich der aktuellen Ladungsverteilung eher für ionische Spezies repräsentativ (z. B. für Komplexe der Gruppen 1–3 und der Lanthanoide) als für die kovalenteren Übergangsmetallspezies (z. B. die der Gruppen 7 und 8).
- [12] Sowohl zweiwertige als auch dreiwertige Lanthanoidmetallkationen können als d⁰-konfiguriert angesehen werden. Bei diesen Metallen sowie bei den späteren Actinoiden wird die Beteiligung von f-Orbitalen an Metall-Ligand-Bindungen als gering betrachtet, sodass die Bindungsverhältnisse denen der entsprechenden Systeme der Gruppen 2 und 3 nahe kommen.
- [13] Es wurde die interessante Frage aufgeworfen, ob Abstoßungen zwischen Liganden und dem einzelnen 4f-Elektron in [CeF₃] und [CeCl₃] den Pyramidalisierungswinkel beeinflussen: G. Lanza, I. L. Fragalà, *J. Phys. Chem. A* **1998**, 102, 7990.
- [14] Es handelt sich um zu viele Beispiele, um diese hier zitieren zu können. Es kann aber jedes Lehrbuch über anorganische, bioanorganische, metallorganische Chemie oder homogene und heterogene Katalyse herangezogen werden.
- [15] Siehe auch: W. A. Nugent, J. M. Mayer, *Metal–Ligand Multiple Bonds*, Wiley, New York, **1988**, zit. Lit.
- [16] G. S. McGrady, A. J. Downs, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 197, 95.

- [17] G. Frenking, N. Fröhlich, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 717.
- [18] F. Maseras, A. Lledos, E. Clot, O. Eisenstein, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 601.
- [19] M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, *Theor. Chim. Acta* **1989**, *75*, 173; M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, *THEOCHEM* **1991**, *235*, 67; A. Lesar, G. Muri, M. Hodošček, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 1170.
- [20] E. W. Kaiser, W. E. Falconer, W. Klempner, *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 5392.
- [21] S. P. Wilson, L. Andrews, *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 1640.
- [22] C. Eaborn, P. B. Hitchcock, K. Izod, J. D. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 12071; C. Eaborn, P. B. Hitchcock, K. Izod, Z.-R. Lu, J. D. Smith, *Organometallics* **1996**, *15*, 4783; C. Eaborn, S. A. Hawkes, P. B. Hitchcock, J. D. Smith, *Chem. Commun.* **1997**, 1961.
- [23] J. Kapp, P. von R. Schleyer, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 2247.
- [24] Siehe z.B.: R. A. Williams, T. P. Hanusa, J. C. Huffman, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 1045; R. A. Williams, T. P. Hanusa, J. C. Huffman, *Organometallics* **1990**, *9*, 1128; W. J. Evans, L. A. Hughes, T. P. Hanusa, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 4270; J. Evans, L. A. Hughes, T. P. Hanusa, R. J. Doedens, *Organometallics* **1986**, *5*, 1285; R. A. Williams, K. F. Tesh, T. P. Hanusa, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4843.
- [25] Übersichten: T. P. Hanusa, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 1023; T. P. Hanusa, *Polyhedron* **1990**, *9*, 1345.
- [26] Siehe z.B.: a) R. A. Andersen, J. M. Boncella, C. J. Burns, R. Blom, A. Haaland, H. V. Volden, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *312*, C49; b) R. A. Andersen, R. Blom, J. M. Boncella, C. J. Burns, H. V. Volden, *Acta Chem. Scand. A* **1987**, *41*, 24; c) R. A. Andersen, R. Blom, C. J. Burns, H. V. Volden, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 768; d) R. Blom, K. Faegri, H. V. Volden, *Organometallics* **1990**, *9*, 373.
- [27] M. Kaupp, P. von R. Schleyer, H. Stoll, M. Dolg, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8202.
- [28] Siehe z.B.: a) J. V. Ortiz, R. Hoffman, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 2095; b) J. C. Green, D. Hohl, N. Rösch, *Organometallics* **1987**, *6*, 712; c) V. Milman, M.-H. Lee, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 6093; d) T. K. Hollis, J. K. Burdett, B. Bosnich, *Organometallics* **1993**, *12*, 3385.
- [29] M. Kaupp, O. P. Charkin, P. von R. Schleyer, *Organometallics* **1992**, *11*, 2767. Siehe auch: H. H. Brintzinger, L. S. Bartell, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 1105.
- [30] T. R. Cundari, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7879.
- [31] a) C. R. Landis, T. Cleveland, T. K. Firman, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 1859; b) C. R. Landis, T. Cleveland, T. K. Firman, *Science* **1996**, *272*, 179; c) C. R. Landis, T. K. Firman, D. M. Root, T. Cleveland, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1842; d) C. R. Landis, T. Cleveland, T. K. Firman, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 2641.
- [32] C. A. Jolly, D. S. Marynick, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 2893.
- [33] A. E. Alvarado-Swaigood, J. F. Harrison, *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 5198.
- [34] G. V. Chertihin, L. Andrews, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 6356. Die gewinkelten Strukturen wurden experimentell durch Matrixisolationen-IR-Spektroskopie bestätigt. Siehe auch: N. S. McIntyre, K. R. Thompson, W. Weltner, Jr., *J. Phys. Chem.* **1971**, *75*, 3243; M. V. Ramana, D. H. Phillips, *J. Chem. Phys.* **1988**, *88*, 2637.
- [35] P. E. M. Siegbahn, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 9096.
- [36] T. Albaret, F. Finocchi, C. Noguera, *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 2238; R. Bergström, S. Lunell, L. A. Eriksson, *Int. J. Quant. Chem.* **1996**, *59*, 427.
- [37] M. Zhou, L. Andrews, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 8251. Die gewinkelten Strukturen wurden experimentell durch Matrixisolationen-IR-Spektroskopie bestätigt. Siehe auch: G. P. Kushto, L. Andrews, *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 4836.
- [38] P. Pyykkö, T. Tamm, *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 8107.
- [39] Es scheint allgemein so zu sein, dass die meisten bislang durchgeführten Post-Hartree-Fock-Rechnungen die Verzerrungen etwas unterschätzen, was an der Verwendung unzureichend großer Basisätze liegt. Hingegen dürften viele DFT-Strukturen zu stark verzerrte Strukturen ergeben, zumindest im Falle der lokalen Dichtennäherung.
- [40] a) C. W. Bauschlicher, Jr., M. Sodupe, H. Partridge, *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 4453; b) M. Kaupp, P. von R. Schleyer, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 7316; c) E. D. Glendening, D. Feller, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 4790; d) Y.-K. Han, H. Y. Jeong, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 18004.
- [41] S. E. Hill, E. D. Glendening, D. Feller, *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 6125.
- [42] Siehe auch: a) L. Joubert, G. Picard, J.-J. Legendre, *Inorg. Chem.* **1998**, *31*, 1984; b) T. R. Cundari, S. O. Sommerer, L. A. Strohecker, L. Tippet, *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 7058; c) S. D. Bella, G. Lanza, I. L. Fragalá, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *214*, 598; d) G. Lanza, I. L. Fragalá, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *255*, 341; e) A. Kovács, R. J. M. Konings, A. S. Booi, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *268*, 207.
- [43] A. Haaland, K.-G. Martinsen, D. J. Shorokhov, G. V. Girichev, A. I. Sokolov, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 2787.
- [44] J. S. Ghotra, M. B. Hursthouse, A. J. Welch, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1973**, 669.
- [45] Siehe z.B.: M. Westerhausen, M. Hartmann, A. Pfitzner, W. Schwarz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 837; D. H. Harris, M. F. Lappert, *J. Organomet. Chem. Libr.* **1976**, *2*, 13; P. G. Eller, D. C. Bradley, M. B. Hursthouse, D. W. Meek, *Coord. Chem. Rev.* **1977**, *24*, 1; T. Fjeldberg, R. A. Andersen, *J. Mol. Struct.* **1985**, *129*, 93; R. A. Andersen, D. H. Templeton, A. Zalkin, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 2317.
- [46] G. B. Deacon, T. Feng, C. M. Forsyth, A. Gitlits, D. C. R. Hockless, Q. Shen, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 961.
- [47] G. Rodriguez, J. P. Graham, W. D. Cotter, C. K. Sperry, G. C. Bazan, B. E. Bursten, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 12512.
- [48] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, R. G. Smith, R. A. Bartlett, P. P. Power, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 1007.
- [49] E. P. Bierwagen, J. E. Bercaw, W. A. Goddard III, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1481. Die Rechnungen beinhalteten auch kleinere Komplexe mit R = H, CH₃ und SiH₃, in denen Cp durch Cl ersetzt war.
- [50] C. A. Jolly, D. S. Marynick, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 7968; L. A. Castonguay, A. K. Rappé, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5832; H. Kawamura-Kuribayashi, N. Koga, K. Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2359; H. Fujimoto, T. Yamasaki, N. Koga, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 6157; X. Yang, C. L. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3623. Siehe auch: J. W. Lauher, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 1729; K. Tatsumi, A. Nakamura, P. Hofmann, P. Stauffert, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 4440.
- [51] T. Kudo, M. S. Gordon, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 6967.
- [52] M. Baaden, F. Berny, C. Madic, G. Wipff, *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 7659.
- [53] A. C. Tsipis, C. A. Tsipis, *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 859; S. Veliak, K. Xiang, R. Pandey, J. M. Recio, J. Newsam, *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 1126.
- [54] L. A. Andrews, *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 2798.
- [55] A. Papakondylis, P. Sautet, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 10681.
- [56] M. Siodmak, G. Frenking, A. Korkin, *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 1186.
- [57] C. A. Bayse, M. B. Hall, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1348.
- [58] S. Kleinhenz, K. Seppelt, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 3573.
- [59] R. S. Berry, *J. Chem. Phys.* **1960**, *32*, 933.
- [60] a) A. R. Rossi, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 365; b) R. Hoffmann, J. M. Howell, E. L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 3047.
- [61] Siehe z.B.: K. Hagen, M. M. Gilbert, L. Hedberg, K. Hedberg, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 2690; K. Faegri, Jr., A. Haaland, K.-G. Martinsen, T. G. Strand, H. V. Volden, O. Swang, C. Anderson, C. Persson, S. Bogdanovic, W. A. Herrmann, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 1013; S. K. Gove, O. Gropen, K. Faegri, Jr., A. Haaland, K.-G. Martinsen, T. G. Strand, H. V. Volden, O. Swang, *J. Mol. Struct.* **1999**, *485–486*, 115.
- [62] S. K. Kang, H. Tang, T. A. Albright, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1971.
- [63] T. A. Albright, H. Tang, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1532; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1462.
- [64] C. Pulham, A. Haaland, A. Hammel, K. Rypdal, H. P. Verne, H. V. Volden, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1534; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1464.
- [65] B. Roessler, S. Kleinhenz, K. Seppelt, *Chem. Commun.* **2000**, 1039.
- [66] Y.-D. Wu, K. W. K. Chan, Z. Xue, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9259.
- [67] C. J. Piersol, R. D. Profilet, P. Fanwick, I. P. Rothwell, *Polyhedron* **1993**, *12*, 1779.
- [68] T. R. Ward, H.-B. Bürgi, F. Gillardoni, J. Weber, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11974.

- [69] M. Kaupp, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 2059.
- [70] Siehe z.B.: R. Hoffmann, J. M. Howell, A. R. Rossi, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 2484, zit. Lit.
- [71] A. Zyubin, D. G. Musaev, O. P. Charkin, *Russ. J. Inorg. Chem.* **1992**, *37*, 1214, zit. Lit.
- [72] A. Haaland, K. Rypdal, H. V. Volden, E. Jacob, J. Weidlein, *Acta Chem. Scand.* **1989**, *43*, 911.
- [73] K. Hagen, C. J. Holwill, D. A. Rice, J. D. Runnacles, *Acta Chem. Scand.* **1988**, *42*, 578.
- [74] S. K. Kang, T. A. Albright, O. Eisenstein, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 1611.
- [75] C. J. Marsden, P. P. Wolyne, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 1682.
- [76] a) K. Pierloot, B. O. Roos, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 5353; b) A. Neuhaus, G. Frenking, C. Huber, J. Gauss, *Inorg. Chem.* **1992**, *115*, 1971; c) C. J. Marsden, D. Moncrieff, G. E. Quelch, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 2038; d) L. G. Vanquickenborne, A. E. Vinckier, K. Pierloot, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 1305.
- [77] E. G. Hope, W. Levason, J. S. Ogden, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 4873.
- [78] M. Kaupp, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3219; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3034.
- [79] B. Huisman, R. de Jonge, C. Haas, F. Jellinek, *J. Solid State Chem.* **1971**, *3*, 56. Für eine frühe Diskussion über trigonal-prismatische Hybridorbitale siehe: R. Hultgren, *Phys. Rev.* **1932**, *40*, 891.
- [80] A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 5. Aufl., Clarendon, Oxford, **1984**, zit. Lit.
- [81] *Chemistry of the Elements* (Hrsg.: N. N. Greenwood, A. Earnshaw), Pergamon, New York, **1985**, zit. Lit.
- [82] Übersichten über frühe Arbeiten zu Tris(dithiolen)-Komplexen: a) R. Eisenberg, *Prog. Inorg. Chem.* **1970**, *12*, 295; b) R. A. D. Wentworth, *Coord. Chem. Rev.* **1972**, *9*, 171.
- [83] Neuere Übersichten: a) J. L. Martin, J. Takats, *Can. J. Chem.* **1989**, *67*, 1914; b) T. B. Karpishin, T. D. P. Stack, K. N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 182.
- [84] Siehe auch: A. Cervilla, J. A. Ramirez, E. Llopis, P. Palanca, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 2085, zit. Lit.
- [85] Siehe z.B.: D. Argyropoulos, E. Lyris, C. A. Mitsopoulou, D. Katakis, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 615, zit. Lit.
- [86] Siehe z.B.: a) C. G. Pierpont, R. Eisenberg, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 2285; b) M. A. Ansari, C. H. Mahler, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 2669.
- [87] Eine solche Betrachtung versagt hingegen bei Komplexen wie $[V(S_2C_2Ph_2)_3]$ (J. H. Waters, R. Williams, H. B. Gray, G. N. Schrauzer, H. W. Finck, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 4198), bei denen eine derartige Zuordnung für das Vanadiumzentrum einen unrealistischen Oxidationszustand von +vi liefert.
- [88] Siehe z.B.: K. Tatsumi, Y. Sekiguchi, A. Nakamura, R. E. Cramer, J. R. Rupp, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 95; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 86; J. R. Dorfmann, C. P. Pao, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 453.
- [89] Bezüglich der hierbei relevanten Molybdänenzyme siehe z.B.: R. Hille, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2757, zit. Lit.
- [90] Für Wolframenzyme siehe z.B.: M. K. Johnson, D. C. Rees, W. W. Adams, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2817, zit. Lit.
- [91] Siehe auch: M. J. Romão, R. Huber, *Struct. Bonding* **1998**, *90*, 69; E. I. Stiefel, *Science* **1996**, *272*, 1599; K. V. Rajagopalan, J. L. Johnson, *J. Biol. Chem.* **1992**, *267*, 10199; C. Kisker, H. Shindelin, D. C. Rees, *Annu. Rev. Biochem.* **1997**, *66*, 233.
- [92] a) J. C. Friese, A. Krol, C. Puke, K. Kirschbaum, D. M. Giolando, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 1496; b) W. Stüer, K. Kirschbaum, D. M. Giolando, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2028; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1981; c) S.-M. Koo, R. Bergero, A. Salifoglou, D. Coucouvanis, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 4844; siehe auch: H. Kawaguchi, K. Tatsumi, R. E. Cramer, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 4391.
- [93] D. L. Kepert, *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 1561.
- [94] K. Tatsumi, I. Matsubara, Y. Inoue, A. Nakamura, K. Miki, N. Kasai, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 7766.
- [95] J. L. Martin, J. Takats, *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 1358.
- [96] Siehe z.B.: R. Eisenberg, E. I. Stiefel, R. C. Rosenberg, H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 2874; R. Eisenberg, H. B. Gray, *Inorg. Chem.* **1967**, *6*, 1844; A. Avdeef, J. P. Fackler, Jr., *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 2002.
- [97] V. J. Scherle, F. A. Schröder, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1974**, *30*, 2772.
- [98] M. H. Chisholm, I. P. Parkin, W. E. Streib, O. Eisenstein, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 812.
- [99] C. G. Pierpont, R. M. Buchanan, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 4912.
- [100] P. S. Skell, M. J. McGlinchey, *Angew. Chem.* **1975**, *87*, 215; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, *14*, 195.
- [101] Siehe auch: J. C. Green, M. R. Kelly, P. D. Grebenik, C. E. Briant, N. A. McEvoy, D. M. P. Mingos, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *228*, 239.
- [102] M. F. Lappert, C. L. Ralston, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1981**, 485.
- [103] R. E. Moriarty, R. D. Ernst, R. Bau, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1972**, 1242.
- [104] P. Rosa, L. Ricard, P. Le Floch, F. Mathey, G. Sini, O. Eisenstein, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 3154.
- [105] G. Erker, K. Engel, C. Krüger, A.-P. Chiang, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 3311. Siehe auch: F. G. Cloke, A. McCamley, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1470. Siehe auch: C. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallic Chemistry*, 2. Aufl., VCH, Weinheim, **1992**.
- [106] T. Kopf, M. Kaupp, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [107] A. Demolliens, Y. Jean, O. Eisenstein, *Organometallics* **1986**, *5*, 1457.
- [108] a) M. Shen, H. F. Schaefer III, H. Partridge, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 508; b) V. Jonas, G. Frenking, J. Gauss, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *194*, 109; c) D. G. Musaev, O. P. Charkin, *Sov. J. Coord. Chem.* **1989**, *15*, 102; d) P. E. M. Siegbahn, M. R. A. Blomberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4191; e) R. H. Hertwig, W. Koch, B. F. Yates, *J. Comput. Chem.* **1998**, *19*, 1604.
- [109] C. A. Bayse, M. B. Hall, *Inorg. Chim. Acta* **1997**, 259, 179.
- [110] P. M. Morse, G. S. Girolami, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4114.
- [111] A. Haaland, A. Hammel, K. Rypdal, H. V. Volden, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4547.
- [112] V. Pfennig, K. Seppelt, *Science* **1996**, *271*, 626.
- [113] S. Kleinhenz, V. Pfennig, K. Seppelt, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 1687.
- [114] M. Kaupp, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3018.
- [115] M. Kaupp, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 1678.
- [116] A. J. Shortland, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1973**, 872.
- [117] a) A. L. Galver, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1976**, 2235; b) K. Mertis, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1976**, 1488; c) J. C. Green, D. R. Lloyd, L. Galyer, K. Mertis, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1978**, 1403.
- [118] B. Roessler, K. Seppelt, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1326; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1259.
- [119] S. Kleinhenz, M. Schubert, K. Seppelt, *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 903.
- [120] T. P. Vaid, A. S. Veige, E. B. Lobkovsky, W. V. Glassey, P. T. Wolczanski, L. M. Liable-Sands, A. L. Rheingold, T. R. Cundari, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 10067.
- [121] V. Pfennig, N. Robertson, K. Seppelt, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1410; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1350.
- [122] Z. Lin, I. Bytheway, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 594, zit. Lit.
- [123] Siehe z.B.: K. O. Christe, E. C. Curtiss, D. A. Dixon, H. P. A. Mercier, J. C. P. Sanders, G. J. Schrobilgen, W. W. Wilson, *ACS Symp. Ser.* **1994**, 555, 66.
- [124] a) E. J. Jacob, L. S. Bartell, *J. Chem. Phys.* **1970**, *53*, 2235; b) T. Vogt, A. N. Fitch, J. K. Cockcroft, *Science* **1994**, *263*, 1265.
- [125] Die beobachtete Biegebewegung der axialen Liganden scheint hier wesentlich ausgeprägter zu sein als bei $[IF_7]$. Dies wurde dem Einfluss von d-Orbitalen zugeschrieben.^[124a]
- [126] S. Giese, K. Seppelt, *Angew. Chemie* **1994**, *106*, 473; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 461. Eine SCTP-7-Koordination liegt im heteroleptischen Addukt $[WF_6(2\text{-fluorpyridin})]$ vor: L. Amaudet, R. Bougon, B. Buu, M. Lance, M. Nierlich, J. Vignaer, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 1142.
- [127] J. Granzin, H. Saalfeld, *Z. Kristallogr.* **1988**, *183*, 71.
- [128] C. C. Toradi, L. H. Brixner, G. Blasse, *J. Solid State Chem.* **1987**, *67*, 21; G. M. Brown, L. A. Walker, *Acta Crystallogr.* **1966**, *20*, 220.
- [129] W. A. Herrmann, J. Okuda, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 1109; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 1092; W. A. Herrmann, H. G. Theiler, E. Herdtwerk, P. Kiprof, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *367*, 291; W. A. Herrmann, H. G. Theiler, P. Kiprof, J. Tremmel, R. Blom, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *395*, 69.
- [130] Z. Lin, M. B. Hall, *Organometallics* **1993**, *12*, 4046.
- [131] A. Veldkamp, G. Frenking, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1325.

- [132] J. L. Hoard, W. J. Martin, M. E. Smith, J. F. Whitney, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, 76, 3820.
- [133] S. Adam, A. Ellern, K. Seppelt, *Chem. Eur. J.* **1996**, 2, 398.
- [134] K. Knox, A. P. Ginsberg, *Inorg. Chem.* **1964**, 3, 555; C. Abrahams, A. P. Ginsberg, K. Knox, *Inorg. Chem.* **1964**, 3, 558; A. P. Ginsberg, *Inorg. Chem.* **1964**, 3, 567.
- [135] Siehe auch: A. Büchler, W. Klemperer, A. G. Emslie, *J. Chem. Phys.* **1962**, 36, 2499; I. Eliezer, *Theor. Chim. Acta* **1970**, 18, 77; I. Eliezer, A. Reger, *Theor. Chim. Acta* **1972**, 26, 283, zit. Lit.
- [136] M. Guido, G. Gigli, *J. Chem. Phys.* **1976**, 65, 1397; G. Gigli *J. Chem. Phys.* **1990**, 93, 5224.
- [137] E. S. Rittner, *J. Chem. Phys.* **1951**, 19, 1030.
- [138] E. F. Hayes, *J. Phys. Chem.* **1966**, 70, 3740.
- [139] C. A. Coulson, *Nature* **1969**, 221, 1106. Siehe auch: C. A. Coulson, *Isr. J. Chem.* **1973**, 11, 683.
- [140] H. A. Skinner, *Trans. Faraday Soc.* **1955**, 51, 1036.
- [141] Während diese ($n-1$)d-Orbitale in den freien Atomen nicht besetzt sind, lässt sich leicht zeigen, dass sie durch eine zunehmend positive Ladung am Metallzentrum stärker als die *ns*- und *np*-Orbitale stabilisiert werden.^[138, 139]
- [142] Dirac-Fock-Einzentren-Rechnungen an den Dihydriden der Gruppe 2 (unter Annahme einer linearen Struktur) lieferten frühe theoretische Belege für die Bedeutung der Metall- $(n-1)$ d-Orbitale an der Bindung: P. Pykkö, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* **1979**, 75, 1265.
- [143] Siehe z.B.: A. E. Reed, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 1434, zit. Lit.
- [144] M. Kaupp, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg, **1992**.
- [145] G. Jeung, J.-P. Daudey, J.-P. Malrieu, *Chem. Phys. Lett.* **1983**, 98, 433.
- [146] Bei einem ECP-Ansatz wird der Einfluss der inneren Elektronen auf die Valenzelektronen durch ein effektives Potential simuliert, das gewöhnlich in atomaren Rechnungen justiert und dann auf Molekülanwendungen übertragen wird. Die ECP-Näherung ist vermutlich die effizienteste Lösung, um den Rechenaufwand bei Rechnungen an Verbindungen mit schweren Atomen zu verringern. Auch ermöglichen ECPs die relativ einfache Berücksichtigung der wesentlichen relativistischen Einflüsse. Übersichten: a) P. Pykkö, H. Stoll in *Specialist Periodical Reports, Chemical Modelling, Applications and Theory, Vol. 1* (Hrsg.: A. Hinchliffe), Royal Society of Chemistry, Cambridge, **2000**, S. 239–305; b) M. Krauss, W. J. Stevens, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1984**, 35, 357; c) L. Szasz, *Pseudopotential Theory of Atoms and Molecules*, Wiley, New York, **1985**; d) G. Frenking, I. Antes, M. Böhme, S. Dapprich, A. W. Ehlers, V. Jonas, A. Neuhaus, M. Otto, R. Stegmann, A. Veldkamp, S. F. Vyboishchikov, *Rev. Comput. Chem.* **1996**, 8, 63; e) M. Dolg, H. Stoll in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, Vol. 22* (Hrsg.: K. A. Gscheidner, Jr., L. Eyring), Elsevier, **1995**, S. 607. Siehe auch Lit. [147].
- [147] Siehe z.B.: a) M. Dolg, U. Wedig, H. Stoll, H. Preuss, *J. Chem. Phys.* **1987**, 86, 866; b) P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, 82, 299; c) P. A. Christiansen, Y. S. Lee, K. S. Pitzer, *Chem. Phys. Lett.* **1982**, 85, 434; d) L. A. LaJohn, P. A. Christiansen, R. B. Ross, T. Atashroo, W. C. Ermler, *J. Chem. Phys.* **1987**, 87, 2812; e) M. Pelissier, *J. Chem. Phys.* **1981**, 75, 775.
- [148] Siehe z.B.: W. Müller, J. Flesch, W. Meyer, *J. Chem. Phys.* **1984**, 80, 3297; P. Fuentealba, H. Preuss, H. Stoll, L. von Szentpály, *Chem. Phys. Lett.* **1982**, 8, 418; P. Fuentealba, L. von Szentpály, H. Preuss, H. Stoll, *J. Phys. B* **1985**, 73, 1287.
- [149] M. Häser, unveröffentlichte Ergebnisse, persönliche Mitteilung, **1997**. Leider wurden diese Untersuchungen durch den verfrühten Tod Marco Häasers unterbrochen.
- [150] M. Häser, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 7311.
- [151] MP2-Optimierungen am kationischen System $[\text{Li}]^+$ ergeben eine gewinkelte Minimumsstruktur mit einem Li-I-Li-Winkel von ca. 136° , aber mit einer Linearisierungsenergie von nur $2-3 \text{ kJ mol}^{-1}$ (M. Kaupp, noch unveröffentlichte Ergebnisse). Große Valenzbasissätze (6s7p3d1f zusammen mit einem ECP für Iod) müssen für das zentrale Anion verwendet werden, um die für die Abwinkelung verantwortliche Polarisierung des Iodanions durch die beiden Lithiumkationen zu beschreiben.
- [152] R. W. F. Bader, *Atoms in Molecules. A Quantum Theory*, Oxford University Press, Oxford, **1990**.
- [153] a) I. Bytheway, R. J. Gillespie, T.-H. Tang, R. W. F. Bader, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 2407; b) I. Bytheway, P. L. A. Popelier, R. J. Gillespie, *Can. J. Chem.* **1996**, 74, 1059.
- [154] a) R. J. Gillespie, I. Bytheway, T.-H. Tang, R. W. F. Bader, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 3945; b) R. W. F. Bader, S. Johnson, T.-H. Tang, P. L. A. Popelier, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 15398; c) R. W. F. Bader, R. J. Gillespie, F. Martín, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, 290, 488.
- [155] Siehe z.B.: A. D. Becke, K. E. Edgecombe, *J. Chem. Phys.* **1990**, 92, 5397; A. Savin, A. D. Becke, J. Flad, R. Nesper, H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 421; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 409.
- [156] P. J. McDougall, *Inorg. Chem.* **1986**, 23, 4400.
- [157] M. Kaupp, C. van Wüllen, R. Franke, F. Schmitz, W. Kutzelnigg, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 11 939.
- [158] Diese Punkte sollten im weiteren Zusammenhang mit der langwährenden Debatte darüber gesehen werden, ob die potentielle oder die kinetische Energie die Natur der chemischen Bindung bestimmt (siehe z.B.: W. Kutzelnigg in *Theoretical Models of Bonding, Vol. 2* (Hrsg.: B. Maksić), Springer, Berlin, **1990**, S. 1–43, zit. Lit.).
- [159] Siehe z.B.: T. A. Albright, J. K. Burdett, M. Whangbo, *Orbital Interactions in Chemistry*, Wiley, New York, **1985**.
- [160] E. R. Davidson, *J. Chem. Phys.* **1972**, 57, 1999; E. Z. Stenkamp, E. R. Davidson, *Theor. Chim. Acta* **1973**, 30, 283.
- [161] Siehe z.B.: L. S. Bartell, *J. Chem. Educ.* **1968**, 45, 754; U. Öpik, M. H. L. Price, *Proc. R. Soc. A* **1957**, 238, 425; H. C. Longuet-Higgins, *Proc. R. Soc. A* **1956**, 235, 537; R. W. F. Bader, *Mol. Phys.* **1960**, 3, 137.
- [162] Übersichten: R. Englman, *The Jahn-Teller-Effect in Molecules and Crystals*, Wiley, London, **1972**; I. B. Bersuker, *The Jahn-Teller-Effect and Vibronic Interactions in Modern Chemistry (Modern Inorganic Chemistry)*, Plenum, New York, **1984**.
- [163] R. B. King, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 3057.
- [164] W. Kutzelnigg, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 262; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 272.
- [165] W. Kutzelnigg, *THEOCHEM* **1988**, 169, 403.
- [166] Siehe z.B.: a) R. L. DeKock, E. J. Baerends, P. M. Boerrigter, R. Hengelmolen, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 3387, 6119; b) M. Kaupp, H. G. von Schnering, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 2555.
- [167] a) A. E. Reed, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* **1985**, 83, 1736; b) A. E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 899.
- [168] D. M. Root, C. R. Landis, T. Cleveland, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 4201; T. Cleveland, C. R. Landis, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 6020.
- [169] R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1982**, 94, 725; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, 21, 711.
- [170] Siehe z.B.: K. Morokuma, *J. Chem. Phys.* **1971**, 55, 1236; K. Morokuma, *Acc. Chem. Res.* **1977**, 10, 294; T. Ziegler, A. Rauk, *Theor. Chim. Acta* **1977**, 46, 1; P. S. Bagus, K. Hermann, C. W. Bauschlicher, *J. Chem. Phys.* **1984**, 80, 4378.
- [171] M. J. Bennett, M. Cowie, J. L. Martin, J. Takats, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 7504.
- [172] J. H. Welch, R. D. Bereman, P. Singh, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 73.
- [173] Siehe z.B.: P. Pykkö, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 563.
- [174] J. L. Martin, J. Takats, *Inorg. Chem.* **1975**, 14, 73.
- [175] T. K. Hollis, J. K. Burdett, B. Bosnich, *Organometallics* **1993**, 12, 3385.
- [176] W. J. Evans, M. A. Johnston, M. A. Greci, J. W. Ziller, *Organometallics* **1999**, 18, 1460.
- [177] Siehe z.B.: F. Maseras, K. Morokuma, *J. Comput. Chem.* **1995**, 9, 1170; T. Matsubara, F. Maseras, N. Koga, K. Morokuma, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 2573; M. Svensson, S. Humbel, R. D. J. Froese, T. Matsubara, S. Sieber, K. Morokuma, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 19357.
- [178] G. Barea, A. Lledos, F. Maseras, Y. Jean, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 3321.
- [179] D. del Rio, F. Montilla, A. Pastor, A. Galindo, A. Monge, E. Gutiérrez-Puebla, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 2433.
- [180] M. Kaupp, *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 3632.
- [181] O. González, V. Branchadell, K. Monteyne, T. Ziegler, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 1744.
- [182] J. A. Dobado, J. J. Molina, R. Ugglä, M. R. Sundberg, *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 2831.
- [183] Siehe z.B.: A. E. Reed, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 7362; A. E. Reed, P. von R. Schleyer, *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 3969.

- [184] Siehe z. B.: W. P. Griffith, T. D. Wickins, *J. Chem. Soc. A* **1968**, 400; K. Tatsumi, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 2656; D. M. P. Mingos, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *179*, C29.
- [185] A. J. Bridgeman, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 2887.
- [186] C. E. Myers, L. J. Norman II, L. M. Loew, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 1581.
- [187] N. Tanpipat, J. Baker, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 19818.
- [188] Natürliche lokalisierte Molekülorbitale (NLMOs) wurden hinsichtlich ihrer natürlichen Atomorbitalbeiträge analysiert.^[167b]
- [189] Die Frage, ob agostische Wechselwirkungen zwischen Alkylgruppen (die auch als π -artige Wechselwirkungen angesehen werden könnten) die Bildung weniger symmetrischer Strukturen fördern oder erschweren, scheint im Moment offen zu sein.^[107, 114, 115]
- [190] S. Campbell, S. Harris, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 3285.
- [191] a) V. Jonas, G. Frenking, M. T. Reetz, *J. Comput. Chem.* **1992**, *13*, 919; b) V. Jonas, C. Boehme, G. Frenking, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 2097.
- [192] G. S. McGrady, A. J. Downs, D. C. McKean, A. Haaland, W. Scherer, H.-P. Verne, H. V. Volden, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 4713.
- [193] M. Nakata, H. Takeo, C. Matsumura, *J. Mol. Spectrosc.* **1980**, *82*, 117.
- [194] H. A. Bent, *Chem. Rev.* **1961**, *61*, 275.
- [195] W. A. Herrmann, P. Kiprof, K. Rypdal, J. Tremmel, R. Blom, R. Alberto, J. Behm, R. W. Albach, H. Bock, S. Solouki, J. Mink, D. Lichtenberger, N. E. Gruhn, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 6527.
- [196] S.-H. Choi, Z. Lin, Z. Xue, *Organometallics* **1999**, *18*, 5488.
- [197] S. F. Vyboishchikov, G. Frenking, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 1428.
- [198] S. F. Vyboishchikov, G. Frenking, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 1439.
- [199] Siehe z. B.: H. Krauledat, H. H. Brintzinger, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1459; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1412; M. H. Prosenc, C. Janiak, H. H. Brintzinger, *Organometallics* **1992**, *11*, 4036.
- [200] A. Haaland, W. Scherer, H. V. Volden, H. P. Verne, O. Gropen, G. S. McGrady, A. J. Downs, G. Dierker, W. A. Herrmann, P. W. Roesky, M. R. Geisberger, *Organometallics* **2000**, *19*, 22.
- [201] DFT-Rechnungen ergaben diese Struktur auch für $[\text{Ta}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}_2]$: A. J. Downs, J. C. Green, G. S. McGrady, N. Munkman, R. P. G. Parkin, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 21.
- [202] M. Kaupp, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [203] Z. Wu, J. B. Diminnie, Z. Xue, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4300.
- [204] Weitere Beispiele: J. R. Dilworth, J. Hyde, P. Lyford, P. Vella, K. Venkatasubramanian, J. A. Zubieta, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 268; K. Yamanouchi, J. H. Enemark, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 2911; D. Argyropoulos, C.-A. Mitsopoulou, D. Katakis, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 5549.
- [205] C. Santini-Scampucci, J. G. Riess, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1976**, 195. Siehe auch: W. Grahlert, K.-H. Thiele, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1971**, *383*, 144.
- [206] M. Kaupp, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [207] B. Roessler, V. Pfennig, K. Seppelt, unveröffentlichte Ergebnisse (K. Seppelt, persönliche Mitteilung).
- [208] B. C. Perkin, J. R. Clark, V. M. Visciglio, P. E. Fanwick, I. P. Rothwell, *Organometallics* **1995**, *14*, 3002.
- [209] J. R. Clark, A. L. Pulvirenti, P. E. Fanwick, M. Sigalas, O. Eisenstein, I. P. Rothwell, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 3623.
- [210] C. A. Bayse, M. B. Hall, *Organometallics* **1998**, *17*, 4861.
- [211] Siehe z. B.: a) D. C. Brower, J. L. Templeton, D. M. P. Mingos, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5203. Siehe auch: b) J. K. Burdett, T. A. Albright, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 2112.
- [212] Siehe z. B.: C. G. Pierpont, H. H. Downs, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 2970; R. J. Butcher, B. R. Penfold, E. Sinn, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1979**, 668.
- [213] D. G. Black, R. F. Jordan, R. D. Rogers, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 103; R. Uhrhammer, D. G. Black, T. G. Gardner, J. D. Olsen, R. F. Jordan, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8493; D. G. Black, D. C. Swenson, R. F. Jordan, *Organometallics* **1995**, *14*, 3539. Siehe auch: L. Giannini, E. Solari, S. De Angelis, T. R. Ward, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5801.
- [214] C. L. Gross, S. R. Wilson, G. S. Girolami, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10294.
- [215] C. A. Bayse, M. Couty, M. B. Hall, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 8916.
- [216] G. Mösges, F. Hampel, M. Kaupp, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10880.
- [217] A. Haaland, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1017; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 992.
- [218] K. Ruhlandt-Senge, U. Englisch, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 4063.
- [219] Siehe z. B.: M. R. Bray, R. J. Deeth, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 5720.
- [220] J. C. Boyington, V. N. Gladyshev, S. V. Khangulov, T. C. Stadtman, P. D. Sun, *Science* **1997**, *275*, 1305.
- [221] H.-K. Li, C. Temple, K. V. Rajagopalan, H. Schindelin, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7673. Siehe auch: H. Schindelin, C. Kisker, J. Hilton, K. V. Rajagopalan, D. C. Rees, *Science* **1996**, *272*, 1615.
- [222] M. K. Chan, S. Mukund, A. Kletzin, M. W. W. Adams, D. C. Rees, *Science* **1995**, *267*, 1463.
- [223] N. Ueyama, H. Oku, M. Kondo, T. Okamura, N. Yoshinaga, A. Nakamura, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 643, zit. Lit.; siehe auch: N. Ueyama, H. Oku, A. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7310.
- [224] S. K. Das, D. Biswas, R. Maiti, S. Sarkar, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 1387; S. K. Das, P. K. Chaudhury, D. Biswas, S. Sarkar, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9061.
- [225] C. Lorber, J. P. Donahue, C. A. Goddard, E. Nordlander, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8102; J. P. Donahue, C. Lorber, E. Nordlander, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 3259; B. S. Lim, K.-M. Sung, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7410.
- [226] K. B. Musgrave, J. P. Donahue, C. Lorber, R. H. Holm, B. Hedman, K. O. Hodgson, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10297.
- [227] Vorläufige DFT-Rechnungen an $[\text{Mo}(\text{dt})_2\text{XY}]$ -Modellverbindungen bestätigen diese Betrachtungen (T. Kopf, M. Kaupp, noch unveröffentlichte Ergebnisse).
- [228] X. Liu, Z. Wu, Z. Peng, Y.-D. Wu, Z. Xue, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5350.
- [229] A. Hagfeldt, R. Bergström, H. O. G. Siegbahn, S. Lunell, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 12725.
- [230] M. Foltin, G. J. Stueber, E. R. Bernstein, *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 8971.
- [231] C. J. Howard, R. J. Hill, B. E. Reichert, *Acta Crystallogr. B* **1988**, *44*, 116; G. Teufern, *Acta Crystallogr.* **1962**, *15*, 1187.
- [232] R. W. G. Wyckoff, *Crystal Structures*, 2. Aufl., Interscience, New York, **1965**.
- [233] Siehe z. B.: M. Wilson, U. Schönberger, M. W. Finnis, *Phys. Rev. B* **1996**, *54*, 9147, zit. Lit.
- [234] Siehe z. B.: R. Orlando, C. Pisani, C. Roetti, E. Stefanovich, *Phys. Rev. B* **1992**, *45*, 592; E. V. Stefanovich, A. L. Shluger, C. R. A. Catlow, *Phys. Rev. B* **1994**, *49*, 11560; R. H. French, S. J. Glass, F. S. Ohuchi, Y.-N. Xu, W. Y. Ching, *Phys. Rev. B* **1994**, *49*, 5133.
- [235] Siehe etwa: E. Ryshkewitch, D. W. Richerson, *Oxide Ceramics. Physical Chemistry and Technology*, General Ceramics, Haskell, NJ, **1985**.
- [236] Die stabilste MoO_3 -Struktur ($\alpha\text{-MoO}_3$) unterscheidet sich von der „verzerrten ReO_3 -Struktur“ von WO_3 dadurch, dass sie eine Schichtstruktur ist, in der die Koordination des Metallzentrums so stark verzerrt ist, dass ein Oktaeder kaum noch erkennbar ist. Individuelle Molybdenyleinheiten ($[\text{MoO}_4]^{2-}$) sind in dieser Struktur über weitere schwächere Mo-O-Wechselwirkungen verknüpft. Allerdings entspricht eine metastabile Molybdäntrioxidstruktur ($\beta\text{-MoO}_3$) der stabilsten WO_3 -Struktur (E. M. McCarron III, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 336; J. B. Parise, E. M. McCarron, R. von Dreele, J. A. Goldstone, *J. Solid State Commun.* **1991**, *93*, 193). Die gleiche Struktur wird in festen Lösungen der Molybdän- und Wolframoxide stabilisiert (L. Ganapathi, A. Ramanan, J. Gopalakrishnan, C. N. R. Rao, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 62).
- [237] Siehe z. B.: C. G. Granquist, *Handbook of Inorganic Electrochromic Materials*, Elsevier, Amsterdam, **1995**; P. M. S. Monk, R. J. Mortimer, D. R. Rosseinsky, *Electrochromism. Fundamentals and Applications*, VCH, Weinheim, **1995**.
- [238] Siehe z. B.: J. C. Volta, J. L. Portefaix, *J. Appl. Catal.* **1985**, *1*, 261, zit. Lit.
- [239] R. A. Wheeler, M.-H. Whangbo, T. Hughbanks, R. Hoffmann, J. K. Burdett, T. A. Albright, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2222.
- [240] a) F. Corá, A. Patel, N. M. Harrison, R. Dovesi, C. R. A. Catlow, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 12174; b) F. Corá, M. G. Stachiotti, C. R. A. Catlow, C. O. Rodriguez, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 3945; c) F. Corá, A. Patel, N. M. Harrison, C. Roetti, C. R. A. Catlow, *J. Mater. Chem.* **1997**, *7*, 959.

- [241] Siehe z.B.: M. E. Lines, A. M. Glass, *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials*, Clarendon, Oxford, **1977**; F. Jona, G. Shirane, *Ferroelectric Crystals*, Pergamon, New York, **1962**.
- [242] Siehe z.B.: K.-H. Weyrich, R. Siems, *Z. Phys. B* **1985**, 61, 63; K.-H. Weyrich, *Ferroelectrics* **1988**, 79, 65.
- [243] Siehe z.B.: R. E. Cohen, H. Krakauer, *Phys. Rev. B* **1990**, 42, 6416; R. E. Cohen, *Nature* **1992**, 358, 136.
- [244] A. W. Hewat, *J. Phys. C* **1973**, 6, 2559.
- [245] S. H. Wemple, *Phys. Rev.* **1965**, 137, A1575.
- [246] C. H. Perry, T. F. McNelly, *Phys. Rev.* **1967**, 154, 456; P. A. Fleury, J. M. Worlock, *Phys. Rev.* **1968**, 174, 613; C. H. Perry, R. Currat, H. Buhay, R. M. Migoni, W. G. Stirling, J. D. Axe, *Phys. Rev. B* **1989**, 39, 8666.
- [247] Y. Yacobi, A. Agranat, I. Ohana, *Solid State Commun.* **1983**, 45, 757; U. T. Hochli, H. E. Weibel, L. A. Boatner, *J. Phys. C* **1979**, 12, L562; W. Kleemann, S. Kutz, F. J. Shafer, D. Rytz, *Phys. Rev. B* **1988**, 37, 5856.
- [248] E. Wiesendanger, *Ferroelectrics* **1974**, 6, 263.
- [249] „Ferroelectrics and Related Substances, Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology; Oxides“: *Landolt-Börnstein*, Vol. VIII/16a (Hrsg.: K.-H. Hellwege), Springer, Berlin, **1981**.
- [250] Siehe z.B.: I. Inbar, R. E. Cohen, *Phys. Rev. B* **1995**, 53, 1193, zit. Lit.
- [251] M. A. Pell, G. V. M. Vajenine, J. A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 5186.
- [252] M. Kaupp, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 11 202.
- [253] J. B. Levy, M. Hargittai, *J. Phys. Chem. A* **2000**, 104, 1950.
- [254] M. Westerhausen, W. Schwarz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, 609, 39; M. Westerhausen, W. Schwarz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, 604, 127; M. Westerhausen, W. Schwarz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, 606, 177; B. A. Vaartstra, J. C. Huffman, W. E. Streib, K. G. Caulton, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 121.
- [255] a) M. Westerhausen, R. Löw, W. Schwarz, *J. Organomet. Chem.* **1996**, 513, 213; b) M. Westerhausen, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 479, 141; M. Westerhausen, M. Hartmann, W. Schwarz, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 2421.
- [256] Siehe z.B.: K. G. Caulton, M. H. Chisholm, S. R. Drake, W. E. Streib, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 1492; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 1483; K. G. Caulton, M. H. Chisholm, S. R. Drake, K. Folting, J. C. Huffman, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 816; J. A. Darr, S. R. Drake, M. B. Hursthouse, K. M. A. Malik, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 5704.
- [257] Gaussian94 (Revisions B2, G.2), M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, **1995**.
- [258] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, 38, 3098; J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, 33, 8822.
- [259] D. Andrae, U. Häußermann, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, *Theor. Chim. Acta* **1990**, 77, 123.
- [260] A. Bergner, M. Dolg, W. Küchle, H. Stoll, H. Preuss, *Mol. Phys.* **1993**, 80, 1431.
- [261] Die d-Polarisationsfunktionen stammen aus *Gaussian Basis Sets for Molecular Calculations* (Hrsg.: S. Huzinaga), Elsevier, New York, **1984**.
- [262] T. H. Dunning, H. Hay in *Methods of Electronic Structure Theory; Modern Theoretical Chemistry*, Vol. 3 (Hrsg.: H. F. Schaefer III), Plenum, New York, **1977**.