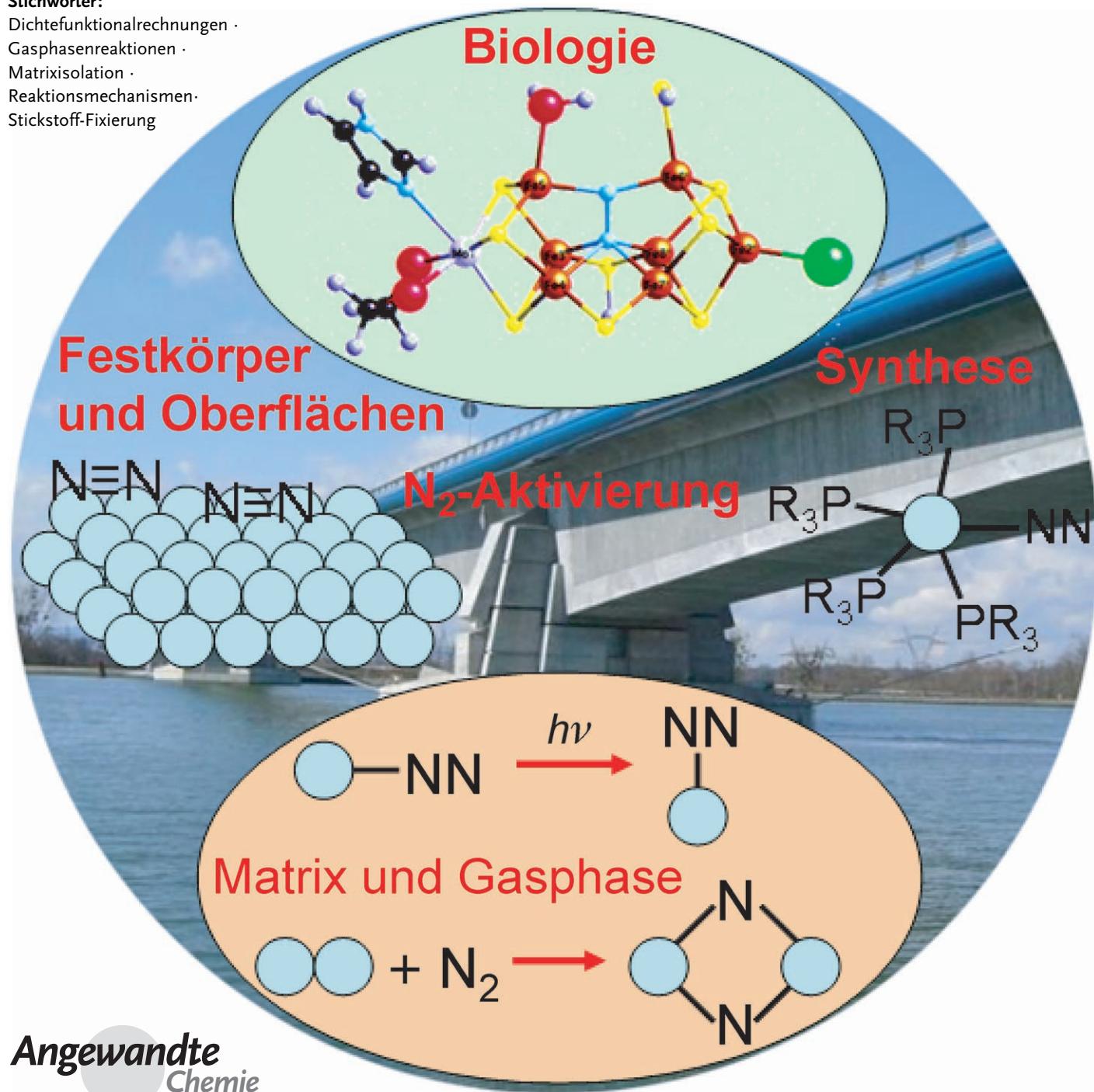


Intrinsische Stickstoff-Aktivierung an „nackten“ Metallatomen

Hans-Jörg Himmel* und Markus Reiher*

Stichwörter:

Dichtefunktionalrechnungen ·
Gasphasenreaktionen ·
Matrixisolation ·
Reaktionsmechanismen ·
Stickstoff-Fixierung



Das Interesse an Metallkomplexen, die molekularen Stickstoff binden und seine Reduktion oder Oxidation unter milden Bedingungen bewirken, ist weiterhin ungebrochen. In der Natur katalysiert das Enzym Nitrogenase diesen Prozess. Unter milden Zellbedingungen findet die Distickstoff-Fixierung an einem Metall-Schwefel-Cluster im Zentrum des MoFe-Proteins statt. Details des Mechanismus sind jedoch weithin unbekannt, obwohl gerade in den letzten Jahren wichtige Entdeckungen in diesem Gebiet gemacht wurden. Im vorliegenden Aufsatz werden neueste Resultate über Wechselwirkungen von N_2 mit Metallatomen und Metallatom-Dimeren aller Gruppen des Periodensystems diskutiert, die vor allem in Gasphasen- und Matrixisolationsexperimenten gewonnen wurden. Die Relevanz dieser intrinsischen Distickstoff-Aktivierung an ligandenfreien Metallatomen für die entsprechenden Reaktionen an Komplexen, Clustern und Oberflächen wird hervorgehoben.

Aus dem Inhalt

1. Einleitung	6413
2. Bindungsarten	6415
3. Katalytische Stickstoff-Reduktion unter milden Bedingungen	6416
4. Valenzgesättigte Distickstoff-Komplexe	6417
5. Distickstoff-Fixierung durch ligandenfreie Metallatome	6419
6. Allgemeine Diskussion und Analyse	6429
7. Fazit und Perspektiven	6433

1. Einleitung

Die Aktivierung kleiner Moleküle und insbesondere von Distickstoff bleibt eine der größten Herausforderungen für die Synthesechemie wie auch für die theoretische Chemie. Mit einem D_0 -Wert von $941.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ ist die N-N-Bindung in N_2 eine der stärksten Bindungen überhaupt (Tabelle 1). In

Tabelle 1: Einige Größen von nicht koordiniertem N_2 .

Elektronischer Grundzustand	$^1\Sigma_g^+$
Bindungslänge r_e	109.768 pm
Harmonische Frequenz $\nu(N-N)$	2358.57 cm $^{-1}$
Anharmonizitätskonstante $\omega_e x_e$	14.324 cm $^{-1}$
Valenzkraftkonstante f	2239 N m $^{-1}$
Dissoziationsenergie D_0	941.7 kJ mol $^{-1}$
Schmelzpunkt	-210°C
Siedepunkt	-195.8°C

den vergangenen Jahren wurden im Bereich der Distickstoff-Fixierung und -Aktivierung beeindruckende Fortschritte erzielt. Allerdings gelang dies eher zufällig als durch systematische Versuchsplanung. Ein tieferes theoretisches Verständnis der Distickstoff-Aktivierung erfolgte daher erst im Nachhinein und erst als die experimentellen Ergebnisse vorlagen. Seit der Entdeckung des ersten Distickstoff-Komplexes $[Ru(NH_3)_5(N_2)]^{2+}$ im Jahre 1965^[1] ist eine große Zahl an Distickstoff-Komplexen synthetisiert worden.^[2] Um detaillierte Informationen über die Bindungsverhältnisse und Aktivierungsmodi (und im Speziellen über die Bindungsunterschiede gegenüber den isoelektronischen CO-Komplexen) zu erhalten, wurden die N_2 -Komplexe verschiedener Metallatome in der Vergangenheit sehr intensiv untersucht. 1971 berichteten Turner und Burdett als Erste über Nickel-Distickstoff-Komplexe, $[Ni(N_2)_n]$ ($n=1-4$), die mithilfe der Matrixisolations-technik erhalten werden konnten.^[3] Nur wenige Jahre später lagen die Distickstoff-Komplexe von Chrom und Platin vor.^[4]

Die moderne Forschung im Bereich der Distickstoff-Aktivierung konzentriert sich auf folgende vier Gebiete (Abbildung 1).

a) Distickstoff-Fixierung und -Reduktion in biologischen Systemen: Neue hochauflöste Röntgenbeugungsdaten

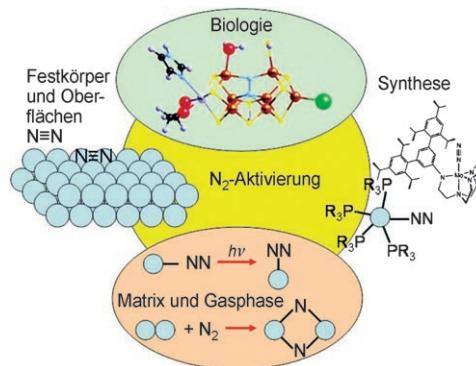


Abbildung 1. N_2 -Aktivierungsforschung durch Metalle umfasst 1) die Evaluierung des Aktivierungsmechanismus in biologischen Systemen, 2) Oberflächen- und Festkörperchemie, 3) die Synthese von Metallkomplexen sowie 4) Matrix- und Gasphasenuntersuchungen. (Das Modell des Nitrogenase-Zentrums für einen der Schritte, die zur N_2 -Reduktion führen, ist aus Lit. [16] entnommen.)

[*] Prof. Dr. H.-J. Himmel
Anorganisch-Chemisches Institut
Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg
Im Neuenheimer Feld 270, 69120 Heidelberg (Deutschland)
Fax: (+ 49) 6221-54-5707
E-Mail: hans-jorg.himmel@aci.uni-heidelberg.de
Prof. Dr. M. Reiher
Laboratorium für Physikalische Chemie
ETH Zürich, Hönggerberg Campus
Wolfgang-Pauli-Strasse 10, 8093 Zürich (Schweiz)
Fax: (+ 41) 44-63-31594
E-Mail: markus.reiher@phys.chem.ethz.ch

- für den zentralen Metallcluster des Enzyms Nitrogenase führen zur Entwicklung neuer biomimetischer Modelle für die Distickstoff-Aktivierung.
- b) Festkörper- und Oberflächenforschung: Entwicklung neuer Systeme zur katalytischen Reduktion oder Oxidation von Distickstoff an Oberflächen unter milden Bedingungen. Viele industriell wichtige Nitride werden unter N₂-Atmosphäre hergestellt.
- c) Synthese von Metall-Distickstoff-Komplexen aus Lösungen und Reduktion oder Oxidation des gebundenen N₂: Obwohl zurzeit verschiedene Systeme bekannt sind, gibt es immer noch Bedarf an Komplexen, die N₂ unter milden Bedingungen reduzieren oder oxidieren. Großes Interesse gilt auch ihrer Wirkungsweise, insbesondere, wenn diese Reaktionen katalytisch ablaufen.
- d) Matrixisolations- und Gasphasenuntersuchungen: Solche Untersuchungen geben wichtige Einblicke in die (allgemeinen und intrinsischen) Bindungsverhältnisse und Reaktionsmechanismen bei der Distickstoff-Aktivierung.

Leider ist das Zusammenspiel zwischen diesen vier Gebieten nicht so gut, wie es für das gesamte Verständnis der Distickstoff-Aktivierung sein sollte. Häufig sind solche Wechselbeziehungen auf selektive Vergleiche beschränkt, beispielsweise beim Vergleich der Mechanismen von Reaktionen des Distickstoffs an Metallooberflächen und FeMoco,^[5,6] obwohl allgemeines und übertragbares Wissen sowie neue Konzepte hilfreicher wären. Eines der Ziele dieses Aufsatzes ist es deshalb, die Überlagerungen zwischen diesen Gebieten aufzuzeigen. Allen Systemen ist zum Beispiel gemeinsam, dass das Metallatom effizient Elektronen in π^* -Molekülorbitale des Distickstoff-Moleküls übertragen sollte (wenn man im qualitativen MO-Bild argumentieren will). Im Fall von Metallkomplexen in Lösung werden daher häufig Phosphane als Coliganden verwendet, da sie die Elektronendichte am Metall erhöhen. (Einige Phosphane, wie PF₃, können selbstverständlich auch als π -Acceptoren wirken.) Wichtiger ist es jedoch, dass das Metall eine niedrige formale Oxidationsstufe annimmt. Zur Aktivierung an Oberflächen werden oft Alkali- oder Erdalkalimetallatome hinzugegeben. Folglich muss, um in der Sprache der qualitativen MO-Theorie zu bleiben, ein effizientes Reagens elektronenreich sein, dadurch dass vorzugsweise mehr als ein

Valenzelektron ein energetisch hochliegendes Orbital besetzt (oder einfach erreichen kann), und ferner muss dieses Orbital die richtige Energie und Symmetrie haben, um optimal mit dem π^* -Molekülorbital von N₂ wechselwirken zu können. Tabelle 2 fasst einige wichtige Unterschiede zwischen den N₂-Komplexen ligandenfreier und ligandenträgender Metallatome zusammen.

Tabelle 2: Qualitative Beschreibung der Unterschiede zwischen den Reaktionen M + N₂ und L_nM + N₂ (L = neutraler Ligand).

M + N ₂	L _n M + N ₂
<ul style="list-style-type: none">• M hat häufig Elektronen im s-Valenzorbital (z. B. Ti 3d²4s²). Daher gibt es eine signifikante σ-Abstoßung und eine reduzierte Wahrscheinlichkeit für die π-Rückbindung. Photoaktivierung kann die Reaktivität erhöhen.	<ul style="list-style-type: none">• Elektronenkonfiguration am Metall wechselt. Die s-Orbitale sind unbesetzt, was zu einer geringeren σ-Abstoßung und größeren Wahrscheinlichkeit für die π-Rückbindung führt.
<ul style="list-style-type: none">• N₂-Aktivierung sollte mit einer größeren Zahl an Elektronen in d-Valenzorbitalen ansteigen. Allerdings nehmen die Orbitalenergien von links nach rechts im PSE ab.	<ul style="list-style-type: none">• Elektronenreiche Liganden erhöhen die Elektronendichte am Metall und daher die Wahrscheinlichkeit für die π-Rückbindung.
<ul style="list-style-type: none">• Keine Ligand-Ligand-Abstoßung.	<ul style="list-style-type: none">• Sterische Effekte und Ligand-Ligand-Wechselwirkungen könnten entscheidend sein. Ligandreakтивität ist im Allgemeinen ein wichtiges Thema.

Im Folgenden werden die Strukturen und Eigenschaften von Distickstoff-Komplexen ligandenfreier Hauptgruppen- und Übergangsmetallatome ausführlich diskutiert. Auch wenn diese auf den ersten Blick einfache Systeme zu sein scheinen, wird sich zeigen, dass sie häufig schwierig zu charakterisieren sind und dass mehrere elektronische Zustände, mit verschiedenen Strukturen, sehr ähnliche Energien aufweisen. Derartige Schwierigkeiten sind bei den Übergangsmetallkomplexen mit gesättigten Valenzen, wie sie durch Präparation in Lösung erhalten werden, weniger verbreitet. Trotzdem ist das Verständnis der Distickstoff-Aktivierung an ligandenfreien Metallatomen ein guter Ausgangspunkt auf



Hans-Jörg Himmel promovierte unter Anleitung von Prof. Dr. C. Wöll in physikalischer Chemie. Von 1998 bis 2000 schloss er sich der Gruppe von Prof. T. Downs an der Universität Oxford, Großbritannien, an (D. Phil. 2000). Anschließend begann er in der Gruppe Prof. Dr. H. Schnöckel am Anorganisch-Chemischen Institut in Karlsruhe mit den Arbeiten für seine Habilitation, die er im April 2004 abschloss. Nach einem Aufenthalt als Lecturer am Queen's College in Oxford wird er im Oktober 2006 eine W3-Professur für Anorganische Chemie an der Universität Heidelberg antreten. Für seine Beiträge zur Reaktivität kleiner ligandenfreier Metallcluster wurde er mit dem ADUC-Jahrespreis 2003 ausgezeichnet.

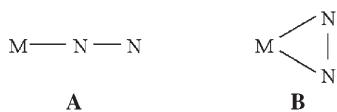


Markus Reiher ist außerordentlicher Professor für Theoretische Chemie am Laboratorium für Physikalische Chemie an der ETH Zürich. Nach seiner Promotion in theoretischer Chemie bei Prof. J. Hinze an der Universität Bielefeld (1998) habilitierte er sich im Arbeitskreis von Prof. Dr. B. A. Hess an der Universität Erlangen-Nürnberg (2002). Er war anschließend Privatdozent an der Universität Bonn, bevor er Anfang 2005 einem Ruf auf eine Professur für Physikalische Chemie an die Universität Jena folgte und schließlich nach Zürich wechselte. Er erhielt den ADUC-Jahrespreis der GDCh (2003), den Emmy-Noether-Habiliationspreis der Universität Erlangen-Nürnberg sowie ein Dozentenstipendium des Fonds der Chemischen Industrie.

der Suche nach allgemeingültigen Konzepten für größere Komplexe und Cluster mit ihren verschiedenartigen (oftmals unvereinbaren) Ligandenphasen. Wir werden sehen, dass Distickstoff-Komplexe der Hauptgruppenelemente, die im Allgemeinen sehr schwach gebunden vorliegen, sich gut für Gasphasenuntersuchungen eignen, während sich die vergleichbaren Übergangsmetallkomplexe besser im Matrixisolationsexperiment untersuchen lassen. Elektronenanzugspektroskopie ist zur Untersuchung von Übergangsmetallkomplexen in der Gasphase häufig erschwert, weil die hohe Dichte an elektronischen Zuständen eine Auflösung der Schwingungs- und Rotationsstruktur verhindert (wie beispielsweise für den Komplex $[\text{CrN}_2]^+$ in Abschnitt 5.2.4 gezeigt wird). Es sollte darauf hingewiesen werden, dass in diesem Aufsatz nicht alle Arbeiten berücksichtigt werden können, die zu diesem Forschungsbereich angefertigt wurden. Daher beschränkt sich die Diskussion auf relativ wenige, aber repräsentative Systeme.

2. Bindungsarten

Bevor wir mit der Zusammenfassung der wichtigsten Entdeckungen auf den Gebieten der in Lösung und in der Gasphase oder durch Matrixisolation hergestellten Komplexe beginnen, sind einige Erläuterungen hinsichtlich der möglichen N_2 -Bindungsarten notwendig. In Einkernkomplexen liegt N_2 im Allgemeinen end-on-koordiniert vor. Allerdings kann die Energiedifferenz zu einem angeregten Zustand mit side-on-koordiniertem N_2 gering sein (Schema 1).

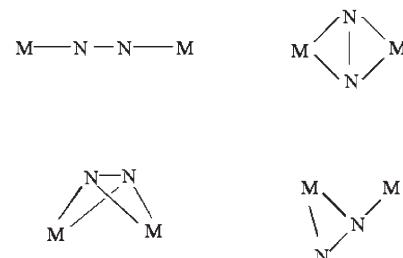


Schema 1. Mögliche Bindungsmodi in N_2 -Einkernkomplexen (Einfach-, Doppel- und Dreifachbindungen sind nicht unterschieden).

Matrixisolationsexperimente und quantenchemische Berechnungen bestätigten, dass in einigen Systemen ein photolytisch induzierter Wechsel von der End-on- in die Side-on-Koordination erfolgen kann. So lagert sich beispielsweise der end-on-koordinierte Komplex $[\text{OTiNN}]$ in der Matrix bei Photolyse mit Licht der Wellenlänge $400 < \lambda < 580$ nm in den entsprechenden side-on-koordinierten Komplex um.^[7] Weitere Beispiele werden in Abschnitt 5.2 erwähnt, der sich mit den $[\text{MN}_2]$ -Komplexen beschäftigt. Mittlerweile ist auch über den ersten *kristallographischen* Nachweis eines side-on-koordinierten Einkernkomplexen berichtet worden.^[8] Bei der Bestrahlung von $[\text{Os}(\text{NH}_3)_5(\text{N}_2)](\text{PF}_6)_2$ mit Licht der Wellenlänge $330 < \lambda < 460$ nm bei 100 K wechselt der N_2 -Ligand von der End-on- in die Side-on-Koordination, die laut Dichtefunktionaltheorie(DFT)-Berechnungen um etwa 0.8 eV weniger günstig ist.

Andere Beispiele belegen, dass der Wechsel von der End-on- zur Side-on-Koordination auch thermisch erfolgen kann. So wurde zum Beispiel ein side-on-gebundener N_2 -Komplex als Zwischenstufe bei der End-to-end-Rotation des $\eta^1\text{-N}_2$ -Komplexes $[\text{Cp}^*\text{Re}(\text{CO})_2(\text{N}_2)]$ vorgeschlagen.^[9] Der bislang

einige experimentell überprüfte Einkernkomplex, der in seinem *elektronischen Grundzustand* in der Side-on-Koordination vorliegt, ist $[\text{LiN}_2]$. Diese Spezies kann in erster Näherung als Ionenpaar mit C_{2v} -Symmetrie beschrieben werden (siehe die Diskussion in Abschnitt 6.3). In Zweikernkomplexen kann der Distickstoff entweder verbrückt μ,η^1,η^1 -koordiniert oder side-on μ,η^2,η^2 -koordiniert auftreten (planar oder nichtplanar). Des Weiteren gibt es wenige Beispiele für eine μ,η^1,η^2 -Koordination (Schema 2). Wir werden später



Schema 2. Mögliche Bindungsmodi in N_2 -Zweikernkomplexen (zwischen Einfach-, Doppel- und Dreifachbindung ist nicht unterschieden).

Modelle diskutieren, um diese Bindungsarten besser zu verstehen.

Bereits an dieser Stelle sei erwähnt, dass alle Versuche, die Bindung mithilfe einfacher Molekülorbital(MO)-Modelle (zum Beispiel durch modifizierte Dewar-Chatt-Duncanson-Modelle) zu erklären,^[10] nur zum Teil erfolgreich waren, obwohl sie sich für das Verständnis von Strukturdetails als nützlich erwiesen haben. So kann beispielsweise die Konformation der beiden terminal gebundenen N_2 -Einheiten im zweikernigen Zirconiumkomplex $\{[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Zr}(\eta^1\text{-N}_2)]_2(\mu_2,\eta^1,\eta^1\text{-N}_2)\}$ ^[11] einfach anhand der Wechselwirkung der π -Orbitale an den verbrückenden N_2 -Einheiten mit entsprechenden Orbitalen des Zirconocen-Fragments erklärt werden. Jedoch wird sich zeigen, dass in anderen Fällen das qualitative MO-Bild versagt (Abschnitt 6).

Schließlich gibt es auch einige Mehrkernkomplexe, in denen mehr als zwei Metallatome an einen N_2 -Liganden binden (Schema 3). Ein solches Beispiel ist der Titankomplex $\{[(\text{C}_{10}\text{H}_8)\text{Cp}_2\text{Ti}_2]\}(\text{C}_5\text{H}_4)\text{Cp}_3\text{Ti}_2\}(\mu_3\text{-N}_2)$, in dem der N-N-Abstand in der $\mu_3\text{-}\eta^1,\eta^1,\eta^2$ -koordinierten N_2 -Einheit 130(1) pm beträgt.^[12] In $[(\text{LAu})_6(\text{N}_2)](\text{BF}_4)_2$ (mit z. B. L = PPh₃) verbrückt ein N_2 zwei Au₃-Clustereinheiten.^[13]



Schema 3. Mögliche Bindungsarten in N_2 -Komplexen mit mehr als zwei Metallatomen (Einfach-, Doppel- und Dreifachbindungen sind nicht unterschieden).

3. Katalytische Stickstoff-Reduktion unter milden Bedingungen

Bevor wir uns nun der alle Gruppen des Periodensystems umfassenden Diskussion der Distickstoff-Fixierung durch „nackte“ Metallatome zuwenden, wird in diesem Abschnitt kurz der aktuelle Stand der *katalytischen* Distickstoff-Reduktion diskutiert. Diese Reaktion unter milden Bedingungen und mit milden Reduktionsmittel und Säuren stattfinden zu lassen, ist wohl das höchste Ziel auf dem Gebiet der Distickstoff-Fixierung. Trotz intensiver Forschung blieb der Reaktionsmechanismus der biologischen N₂-Fixierung größtenteils ungeklärt. Sie wird von dem Enzym Nitrogenase katalysiert, das aus zwei Metalloproteinkomponenten besteht: dem Fe- und dem MoFe-Protein. Kürzlich ließ eine Kristallstrukturanalyse mit der hohen Auflösung von 1.16 Å neue Einzelheiten des aktiven Zentrums im MoFe-Protein erkennen.^[14] Die neuen Daten belegen die Gegenwart eines, bislang nicht berücksichtigten, zentralen Atoms (N, O oder C) im FeMo-Cofaktor,^[15] das von sechs Fe-Atomen mit einem mittleren Fe-N-Abstand von (200±5) pm trigonal-prismatisch umgeben ist. Die Fe-Atome binden S-Atome, wobei die N-Fe-S-Bindungswinkel (102±2)^o betragen. Dadurch hat ein jedes Fe-Atom die Koordinationszahl vier (bisher wurde von der Koordinationszahl drei gesprochen). Sechs Fe-Atome sind über verbrückende Sulfide mit weiteren Metallatomen (Mo, V oder Fe) verbunden.

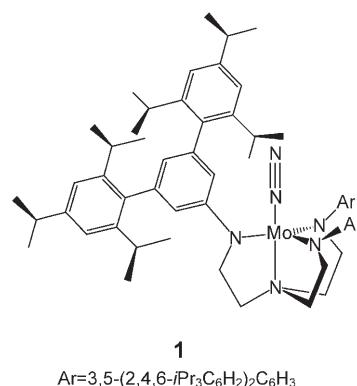
Aufgrund der Größe und Komplexität des FeMo-Cofaktors sind praktisch nur quantenchemische Berechnungen anwendbar, die auf der Dichtefunktionaltheorie (DFT) beruhen. Verschiedene Forschergruppen haben über derartige Berechnungen berichtet, jedoch bezüglich des Reaktionsmechanismus keinen Konsens erreicht.^[16] Das Dilemma liegt in der begrenzten Genauigkeit der verfügbaren DFT-Methoden. Es besteht zum Beispiel Unklarheit über die Bindungsstelle. Auch wenn in den meisten jüngeren Arbeiten davon ausgegangen wird, dass N₂ von einem oder mehreren Fe-Atomen gebunden wird, kann das Mo-Atom als mögliche Bindungsstelle nicht ausgeschlossen werden. Die nachfolgenden Reduktionsschritte sind ebenfalls immer noch Gegenstand von Diskussionen.

Außerdem beruhen alle quantenchemischen Berechnungen hinsichtlich der Struktur, des Spins und des Ladungszustands des aktiven Zentrums notwendigerweise auf Modellannahmen und Vereinfachungen. Studien zu kleinen Systemen wie Metallatom-Distickstoff-Komplexen, zu denen bereits experimentelle Arbeiten vorliegen, stellen aus diesem Grund ein wertvolles Bindeglied dar, weil die Genauigkeit der quantenchemischen Methoden getestet werden kann (siehe hierzu die Kurzzusammenfassung der Vor- und Nachteile einiger dieser Methoden im Anhang).

Trotz dieser Schwierigkeiten wurden für einige FeMoco-Modelle interessante Ergebnisse zu potenziell wichtigen elementaren Reaktionsschritten erzielt. Beispielsweise wurde in einer frühen Arbeit für den Modellcluster [(HS)(H₂S)Fe-S-Fe(SH)(SH₂)] gezeigt,^[17] dass die Energie der N₂-Bindung an diesen Cluster nicht mehr als 3.8 kJ mol⁻¹ beträgt. Diesen B3LYP/6311+G(2d,2p)-Ergebnissen nach ist das N₂-Molekül nur an eines der beiden Fe-Atome des Modellclusters

end-on koordiniert. Die Addition eines Wasserstoffatoms an das verbrückende Schwefelatom führt jedoch zum Komplex [(HS)(H₂S)Fe-SH-Fe(SH)(SH₂)] und zur Reduktion des Fe₂^{II,II}- zu einem Fe₂^{I,II}-System, wobei das N₂ jetzt an beide Fe-Atome koordiniert. Durch die Protonierung steigt die Bindungsenergie auf 133 kJ mol⁻¹. Weitere Untersuchungen ergeben, dass die nachfolgende Wasserstoff-Addition an die verbrückende N₂-Einheit exotherm verläuft.

Über den ersten synthetischen Komplex, der unter milden Bedingungen Distickstoff katalytisch reduziert und so die Funktion der Nitrogenase nachzuahmen vermag, wurde erst kürzlich berichtet: Yandulov und Schrock gelang die Synthese des Molybdän-Trisamidoamin-Komplexes **1**, der die Reduktion von Distickstoff zu Ammoniak bei Raumtemperatur und einer Atmosphäre Druck katalysiert.^[18] Hierbei verhindern die sperrigen Liganden die Bildung eines Zweikernkomplexes mit einer Mo-N-N-Mo-Einheit, der ansonsten das bevorzugte Produkt wäre und bekanntermaßen relativ stabil und unreaktiv ist. Schrock und Mitarbeiter konnten überdies zahlreiche mögliche Zwischenstufen charakterisieren.



1
Ar=3,5-(2,4,6-iPr₃C₆H₂)₂C₆H₃

Diverse Faktoren erschweren das Verständnis der Distickstoff-Reduktion am FeMoco. Zum einen liegt dies an der mangelhaften Zuverlässigkeit der verfügbaren theoretischen Methoden, zum anderen an den experimentellen Daten, die noch nicht mit ausreichender Raum- und Zeitauflösung gewonnen werden konnten. Angesichts dieser Lage ist es ratsam, zunächst die Distickstoff-Fixierung für kleinere Ein kernkomplexe mit verschiedenen Zentralatomen – aber auch für ligandenfreie Metallatome – zu verstehen. So rückte Schrocks Trisamidoamino-Molybdän-Komplex in den Fokus der theoretischen Arbeiten. Mithilfe von DFT-Methoden sind grundlegende Schritte im Reduktionsprozess am Schrock-Komplex anhand stark vereinfachter Modelle^[19] wie auch für das experimentell untersuchte System studiert worden.^[20] Interessanterweise stellte sich heraus, dass vereinfachte Modelle Energien für einige wichtige Reaktionsschritte des experimentellen Systems nicht hinreichend genau wiedergeben (vergleiche hierzu auch die Hintergrundinformationen in Lit. [20b]).

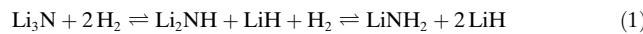
4. Valenzgesättigte Distickstoff-Komplexe

In den vergangenen vier Jahrzehnten ist eine Vielzahl neuer Übergangsmetallkomplexe synthetisiert und hinsichtlich ihrer Fähigkeit zur N₂-Aktivierung untersucht worden.^[21] Diese Komplexe können bezüglich des Distickstoff-Aktivierungsgrades eingeteilt werden.^[22] Nach dem Dewar-Chatt-Duncanson-Modell^[10] sollten die Metalle für eine gute Aktivierung eine große Zahl an Elektronen in den d-Valenzorbitalen enthalten, die für die π-Rückbindung zur Verfügung stehen. Dies würde für Komplexe später Übergangsmetalle als Distickstoff-Aktivierungssysteme sprechen. Die Energie der d-Orbitale sinkt jedoch im Allgemeinen von links nach rechts im Periodensystem. Diese Abnahme kann zu einer verminderten Wechselwirkung zwischen den Orbitalen am N₂ und am späten Übergangsmetall führen. Daher aktivieren Komplexe der mittleren Übergangsmetalle Distickstoff effizienter als diejenigen von frühen oder späten Übergangsmetallen. Im Rahmen einfacher Modellvorstellungen würde man deshalb vermuten, dass die Summe der entgegenwirkenden Effekte (Elektronendichte am Metall und Energie der d-Valenzorbitale) für diese Elemente am günstigsten ist. Hiermit in Übereinstimmung nehmen die mit DFT-Methoden berechneten Bindungsenergien für Modellkomplexe in der Reihenfolge [V(N₂)₂(PH₃)₄]⁻ > [Cr(N₂)₂(PH₃)₄] > [Mn(H)-(N₂)(PH₃)₄] > [Fe(N₂)(PH₃)₄] > [FeCl(N₂)(PH₃)₄] ab.^[23] Allerdings gibt es immer wieder Ausnahmen. Im Fall anionischer Komplexe wie *trans*-[Na(thf)][V(N₂)₂(dppe)₂] (dppe = Ph₂PCH₂CH₂PPh₂)^[24] gibt es eine signifikante Wechselwirkung zwischen der N₂-Einheit und dem Gegenion. So bilden sich im festen Zustand Polymere mit kettenförmigen linearen V—N≡N···Na-Einheiten. Überraschenderweise sind diese Komplexe labil und verlieren N₂ unter leicht vermindertem Druck. Durch Zugabe einer geeigneten Säure können etwa 25% des koordinierten N₂ in NH₄⁺ umgewandelt werden (neben kleinen Anteilen an Hydrazin).

Viele Übersichten beschäftigten sich bereits ausführlich mit valenzgesättigten Distickstoff-Komplexen.^[2,25] Deshalb wollen wir hier nur einige Beispiele diskutieren, wobei wir uns durch Betonung der Gemeinsamkeiten zwischen den vorgestellten Forschungsgebieten und dem Interesse an besonderen Metallen leiten lassen.

4.1. Hauptgruppenelemente

Lithiummetall reagiert schon bei Raumtemperatur langsam mit Distickstoff, wobei letztlich das Nitrid Li₃N entsteht. Allerdings kann diese Reaktion kaum als N₂-Aktivierung im gewünschten Sinn verstanden werden, da sie von der außergewöhnlich starken Reduktionskraft von Li und der großen Gitterenergie des ionischen Produkts Li₃N getrieben wird. Dadurch sind die N-Atome im Produkt sehr stark gebunden und stehen nicht unmittelbar für Folgereaktionen zur Verfügung. Dass das Produkt dennoch Reaktionen eingeht, konnte erst kürzlich gezeigt werden: Li₃N kann möglicherweise bei hohen Drucken als Wasserstoffspeicher nach dem Gleichgewicht (1) genutzt werden.^[26]



In verschiedenen Reaktionen wird Li bereits zur Distickstoff-Aktivierung eingesetzt. Beispielsweise wurde gefunden, dass sich mit einer Lösung von TiX₄ (X = Cl, OiPr) in THF, die mit einem Überschuss an Me₃SiCl und Li unter trockener Luft einen Tag gerührt und anschließend mit einer 10%-igen wässrigen HCl-Lösung hydrolysiert und mit K₂CO₃-Lösung neutralisiert wurde, PhCOCl in hohen Ausbeuten zu PhCONH₂ umsetzen lässt.^[27] Die Autoren schlagen einen Komplex der Form [TiX_m[N(SiMe₃)_n]_p] als Zwischenstufe vor, die das Amid bindet, das sich nach Spaltung der N-N-Bindung durch das Li-Metall zuvor gebildet hat. Eine von sehr wenigen Spezies, in der ein Li₂-Dikation N₂ side-on koordiniert (mit einer sehr kurzen Bindungslänge von 106(1) pm), ist [Cp₂Zr(μ-PPh)₂][{(thf)₃Li)₂(μ-N₂)].^[28] Bei diesen Ergebnissen stellt sich die Frage, inwieweit ein einzelnes Li-Atom oder ein kleiner Lithiumcluster N₂ aktivieren kann.

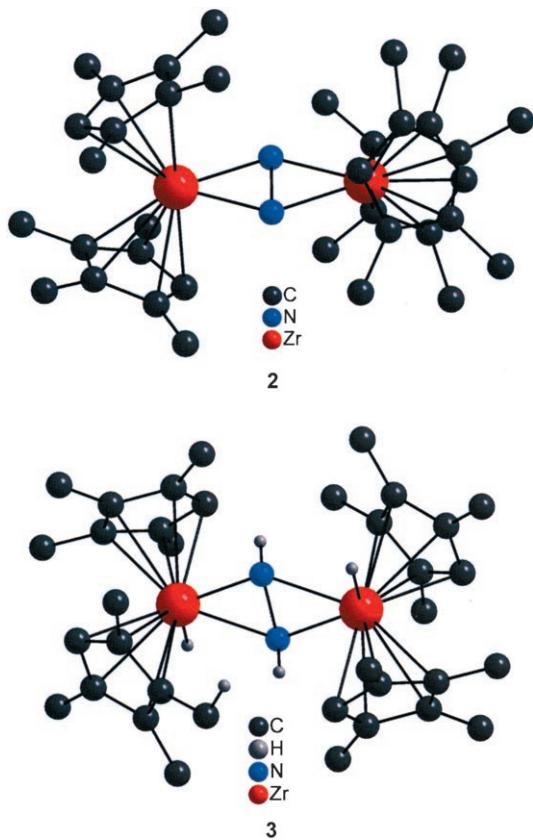
4.2. Übergangsmetalle

Kürzlich konnte eine Reihe von N₂-Komplexen von Titan-Sandwichkomplexen strukturell charakterisiert werden.^[29] In den Komplexen binden zwei N₂-Einheiten an ein Ti^{II}-Fragment [(C₅Me₄R)₂Ti] (R = CMe₃, SiMe₃, CHMe₂ oder CH₃). Die Zersetzungstemperatur dieser Komplexe steigt in der Reihe CMe₃ < SiMe₃ < CHMe₂ < CH₃. Die N-N-Streckschwingungen aller dieser Komplexe wurden bei ähnlichen Wellenlängen detektiert (R = CMe₃: 2090 und 1982 cm⁻¹, R = SiMe₃: 2098 und 2002 cm⁻¹, R = CHMe₂: 2090 und 1986 cm⁻¹).

Zweikernige Ti-Komplexe mit einer verbrückenden N₂-Einheit sind ebenfalls bekannt. So ergibt die Reduktion von [{Me₂NC(NiPr)₂}₂TiCl₂], das aus [Ti(NMe₂)₂Cl₂] und iPrNCNiPr in Diethylether hergestellt wurde, mit Mg-Pulver in THF unter einer N₂-Atmosphäre den Zweikernkomplex [{[Me₂NC(NiPr)₂}₂Ti]₂(μ₂,η¹,η¹-N₂)].^[30] Darüber hinaus gibt es Zweikernkomplexe mit zwei verbrückenden (side-on-gebundenen) N₂-Einheiten. Ein Beispiel ist das Anion des Salzes [Li(tmeda)₂][{{(Me₃Si)₂N}₂Ti]₂(μ₂,η²,η²-N₂)₂}, das in Form paramagnetischer, tiefvioletter/schwarzer Kristalle als eines der Produkte der Reaktion von *trans*-[(tmeda)₂TiCl₂] mit (Me₃Si)₂Li und N₂ erhalten wurde.^[31] Die Ti-N- und N-N-Bindungslängen betragen 223.6/229.0 bzw. 137.9(2.1) pm.

Ahnlich wie beim Fe/Ru-Paar sind Zr-Komplexe für die N₂-Aktivierung vielleicht sogar noch interessanter als Ti-Komplexe. Tatsächlich kann die N-N-Bindung in Zr-Komplexen in hohem Maße aktiviert sein. Ein Beispiel ist der zweikernige Zr-Komplex [{p₂n₂}Zr(μ-η²:η²-N₂)Zr{p₂n₂}] (p₂n₂ = PhP(CH₂SiMe₂NSiMe₂CH₂)₂PPh), der Wasserstoff bei 1–4 bar aufnimmt und zu [{p₂n₂}Zr(μ-η²-N₂H)(μ-H)Zr{p₂n₂}] reagiert.^[32] Die Bindungsverhältnisse innerhalb des planaren Zr₂N₂-Rings dieses Distickstoff-Komplexes (N-N-Abstand: 143 pm) sind genau durch Resonanz-Raman-, IR- und UV/Vis-Spektroskopie analysiert worden.^[33] Vor kurzem ist der Komplex [{(η⁵-C₅Me₄H)₂Zr}]₂(μ-η²,η²-N₂) (2) durch Reduktion von [(η⁵-C₅Me₄H)₂ZrCl₂]^[34] mit Natriumamalgam

unter einer N₂-Atmosphäre synthetisiert worden.^[35] Dieser Komplex reagiert bei 22 °C sofort mit H₂ zum Komplex $\{[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{H})_2\text{ZrH}]_2\{\mu_2,\eta^2,\eta^2\text{-N}_2\text{H}_2\}\}$ (**3**).^[35,36] Wir werden in Abschnitt 5.2.2 zeigen, dass kleine ligandenfreie Ti-Cluster die Bindung in N₂ möglicherweise effizient schwächen können. So reagiert das Dimer Ti₂ mit N₂ praktisch ohne Aktivierungsbarriere in einer exothermen Reaktion zu dem [Ti₂N₂]-Molekül, das zwei Nitrido-Brücken enthält. Diese Befunde werfen die Frage auf, ob schon der Gruppe-4-Metalle N₂ zu aktivieren vermögen.



In der Literatur wurde über verschiedene Vanadium-Distickstoff-Komplexe berichtet ($[\text{Na}(\text{thf})]\text{[V(N}_2)_2\text{(dppe)}_2]$ wurde bereits erwähnt). Auch wurde gezeigt, dass Zweikernkomplexe von V^{II} und V^{III} Distickstoff binden können. Die Beispiele umfassen vierfach koordinierte (z. B. $[\text{Na}(\text{diglyme})_2]^+ \text{[Mes}_3\text{V-N}_2\text{-VMes}_3(\mu\text{-Na})]^-$ mit V^{II} oder $[\text{Na}(\text{diglyme})_2]^+ \text{[Mes}_3\text{V-N}_2\text{-VMes}_3]^-$ mit V^{II} und V^{III}; Mes = 2,4,6-(CH₃)₃C₆H₂; diglyme = CH₃OCH₂CH₂OCH₂CH₂OCH₃) sowie sechsfach koordinierte Vanadiumkomplexe (z. B. $[[o\text{-(Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4]_2\text{V}(\text{py})_2(\mu\text{-N}_2)]$ mit V^{II}; py = Pyridin).^[37] Die Bindungssituation in diesen Komplexen ist auch mit quantenchemischen Methoden analysiert worden (unter Verwendung einfacher Hartree-Fock(HF)-Berechnungen, aber auch mithilfe der Configuration-Interaction(CI)-Methode).^[38] Der zweikernige Vanadiumkomplex $[\{\text{RN-}(CH_2CH_2NR)_2V(\mu\text{-Cl})\}_2]$ (R = SiMe₃) ist in der Lage, die N-N-Bindung komplett unter Bildung des Bisnitrido-Komplexes

$[\{\text{RN-}(CH_2CH_2NR)_2V(\mu\text{-N})\}_2]$ zu spalten.^[39] Das Ta^{IV}-Tetrahydrid $[(\text{npn})\text{Ta}]_2(\mu\text{-H})_4$ (npn = PhP(CH₂SiMe₂NPh)₂) reagiert mit N₂ unter Verlust von H₂ zum Distickstoff-Komplex $[(\text{npn})\text{Ta}(\mu\text{-H})_2(\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^2\text{-N}_2)]$.^[40] In diesem Komplex ist N₂ zugleich side-on und end-on koordiniert (vergleiche hierzu Schema 2).

Einige Mo- und W-Komplexe sind ebenfalls dafür bekannt, dass sie Distickstoff binden.^[41] Eine der ersten Mo-N₂-Komplexe war das *trans*-[Mo(N₂)₂(dppe)₂.^[42] Im Allgemeinen verdrängt H₂ das N₂ aus diesen Komplexen.^[43] Durch Behandlung mit anorganischen Säuren wie H₂SO₄ und HCl kann koordiniertes N₂ jedoch in NH₃ oder Hydrazin überführt werden (falls keine Ligandenreaktionen stattfinden, wie sie für zweizähnige Phosphanliganden bekannt sind). Kürzlich wurde gezeigt, dass *cis*-[W(N₂)₂(PMe₂Ph)₄] mit [RuCl($\mu\text{-H}_2$)(dppe)₂]X (X = PF₆, BF₄, OTf, BPh₄), das im Gleichgewicht mit [RuCl(dppe)₂]X und H₂ vorliegt, zu NH₃, [Ru(H)Cl(dppe)₂] und anderen Produkten reagiert.^[44] Der Trisamidoamin-Molybdän-Komplex **1** ist der erste synthetische Komplex, der N₂ unter milden Bedingungen katalytisch zu NH₃ reduziert. Dabei ist besonders bemerkenswert, dass der Mo-Einkernkomplex in der Lage ist, sowohl den π -Acceptor-Liganden N₂ als auch den σ -Donor-Liganden NH₃ zu binden. Diese Ergebnisse werfen erneut die Frage auf, ob das N₂ in der Nitrogenase nicht doch vom Mo-Atom und nicht von mehreren der sieben Fe-Atome gebunden werden könnte.^[45]

N₂ ist in Fe^{II}-Komplexen nur relativ schwach gebunden. Beispielsweise ist die Fe-N₂-Bindung in $[\text{FeCl}(\text{N}_2)_2\text{(depe)}_2]\text{BPh}_4$ (depe = 1,2-Bis(diethylphosphanyl)ethan) schon oberhalb 300 K instabil.^[46] Ebenso führt eine UV/Vis-Bestrahlung zur Abgabe von N₂. Quantenchemischen Berechnungen zufolge beträgt ΔG° für die Komplexbildung höchstens 20 kJ mol⁻¹.^[47] Interessanterweise ist die Komplexbildung eine spinverbotene Reaktion, da $[\text{FeCl}(\text{depe})_2]^+$ einen elektronischen Triplett- und $[\text{FeCl}(\text{N}_2)(\text{depe})_2]^+$ einen Singulett-Grundzustand besitzt.^[48] Diese Änderung des Spins wurde für viele Eisenkomplexe in der Theorie beobachtet, unter anderem auch für Thiolat- und Thioether-Eisen-Komplexe.^[49]

Da die Distickstoff-Anbindung für Eisenkomplexe weniger günstig als für die homologen Rutheniumkomplexe ist, wurden ein- und zweikernige Ru-N₂-Komplexe ebenfalls in die aktuelle Forschung einbezogen.^[50] Die Ru-N₂-Bindung ist gewöhnlich stärker als die Fe-N₂-Bindung, sodass N₂ oft nur von Ru- aber nicht von den Fe-Komplexen gebunden wird. Dies gilt auch für Komplexe mit einer Ligandensphäre aus Schwefeldonoren, die biologische Systeme imitieren. Die Distickstoff-Anbindung an diese Sellmann-Komplexe ist häufig der entscheidende Schritt, die meisten Komplexe können aber ebenso N₂H₂ und N₂H₄ binden. Das ist insofern wichtig, als der N₂-Ligand im biologischen Komplex wahrscheinlich durch gekoppelte 2H⁺/2e⁻-Reduktionsschritte über Diazen- und Hydrazin-Spezies zum Ammoniak reduziert wird.^[51]

Während die Bemühungen, Distickstoff an wohldefinierten Fe-Komplexen zu fixieren und zu aktivieren, vergleichsweise erfolglos blieben, ist die Adsorption von N₂ an verschiedene Fe-Oberflächen sehr intensiv studiert worden.

Kaum eine andere heterogenkatalytische Reaktion wurde so gründlich aufgeklärt wie der Haber-Bosch-Prozess. Bei diesem industriellen Herstellungsverfahren von NH₃ an alkalimetallaktivierten Fe-Katalysatoren ist die Dissoziation von Distickstoff der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Die Adsorption von N₂ an einer Fe(111)-Oberfläche ließ sich beispielsweise IR-spektroskopisch untersuchen. Eine Bande bei 1550 cm⁻¹ wurde π-gebundenen N₂-Einheiten zugeordnet, die vermutlich als Zwischenstufen bei der katalytischen Dissoziation von N₂ auftreten.^[52] Die Side-on-Anbindung von Distickstoff an Fe-Oberflächen wurde z.B. mit Multi-configuration-Complete-Active-Space-Self-Consistent-Field-(CASSCF)-Berechnungen modelliert.^[53] In einer Studie ist die Rolle der Defekte bei der N₂-Dissoziation an Fe(110)- und Fe/Ru(0001)-Oberflächen betrachtet worden.^[54] Erwartungsgemäß kam dabei heraus, dass Defekte sehr wichtig für eine erfolgreiche Dissoziation sind. Diese Befunde zeigen, dass Distickstoff an einer Fe-Oberfläche ganz offensichtlich viel stärker fixiert wird als an einem einzelnen ligandenfreien Eisenatom. Es stellt sich die Frage, durch welche Faktoren die End-on-Anbindung eines N₂ an einen Fe-Komplex gestärkt werden kann und ob sich Distickstoff vielleicht eher an zwei- oder mehrkernigen Fe-Komplexen aktivieren lässt.

Wie schon erwähnt, verbrückt Distickstoff in der Verbindung [(LAu)₆(N₂)](BF₄)₂ zwei Gold-Cluster (z.B. mit L = Ph₂iPr; Schema 3).^[13] Der N-N-Abstand in diesem Komplex liegt mit 147.5(1.4) pm in einem für N-N-Einfachbindungen typischen Bereich. (Im Hydrazin wird beispielsweise ein N-N-Abstand von 145 pm gemessen.) Der Komplex kann bei Reduktion NH₃ oder Mischungen von NH₃ und N₂H₄ freisetzen.

Dass auch Komplexe der Actinoide in diesem Zusammenhang erwähnt werden müssen, zeigt besonders eindrucksvoll der Th-Komplex $\{[(2-t\text{-Bu-4-MeC}_6\text{H}_2\text{O})_2\text{CH}_2]_2\text{Th}(\text{dme})\}(\mu\text{-Cl})\{\text{K}(\text{dme})_2\}$ (dme = Dimethoxyethan), der mit KC₁₀H₈ und N₂ zu $\{[(2-t\text{-Bu-4-MeC}_6\text{H}_2\text{O})_2\text{CH}_2]_2\text{Th}(\text{dme})\}(\text{NH}_2)_2^-$ reagiert.^[55] Das erste Beispiel eines f-Element-Komplexes, in dem ein formal neutraler N₂-Ligand end-on koordiniert, war der Uran-Einkernkomplex $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_3\text{U}(\eta^1\text{-N}_2)]$.^[56] Actinoidkomplexe sollen jedoch in diesem Aufsatz nicht im Detail diskutiert werden.

5. Distickstoff-Fixierung durch ligandenfreie Metallatome

Das Ziel der nachfolgenden Diskussion von Metallfragmenten aus den einzelnen Gruppen des PSE, die Distickstoff koordinieren und aktivieren, ist es, allgemeine Aussagen oder Konzepte hervorzuheben, die sich auf der Grundlage der verfügbaren experimentellen und theoretischen Daten aufstellen lassen. Anschließend können diese Konzepte auf komplexere Fälle, z.B. bei Vorliegen komplizierter Ligandenstrukturen, erweitert werden. Wir versuchen, die über verschiedene Distickstoff-Komplexe zusammengetragenen Informationen miteinander zu vergleichen. Obwohl viele Komplexe auch mit quantenchemischen Methoden untersucht wurden, ist ein Vergleich dieser Berechnungen aufgrund der vielfältigen Methoden und Näherungen sehr

schwierig (siehe auch die Bemerkungen im Anhang). Die einzelnen Ergebnisse können stark durch Beschränkungen und Unzulänglichkeiten der verwendeten quantenchemischen Methode beeinträchtigt sein und liegen zudem stets nur für ausgewählte Systeme, nicht aber für die gesamte Breite an Distickstoff bindenden Elementen des Periodensystems vor. Deswegen werden wir die theoretischen Studien aus der Literatur im Lichte neuer DFT-B3LYP/TZVPP-Berechnungen betrachten, die wir eigens durchgeführt haben, um den Vergleichen in diesem Aufsatz eine homogene Basis zu geben. Leider ist die Genauigkeit von B3LYP-Daten gerade für Übergangsmetallkomplexe beschränkt und der Fehler ist zudem in der Regel nicht für alle Arten von Metallatomen gleich. Dennoch scheint uns dies zurzeit der einzige Weg zu sein, für die Distickstoff-Komplexe der vierten Periode einen Datensatz aus einem Guss zu erzeugen.

Da sich die meisten mechanistischen Untersuchungen zur N₂-Aktivierung auf einfache Modellsysteme, und insbesondere die Distickstoff-Komplexe von ligandenfreien Metallatomen, beziehen, ist es wichtig, im Folgenden sowohl experimentelle als auch theoretische Untersuchungen an diesen Systemen zu diskutieren. Auf diese Weise wollen wir einen möglichst breiten und dennoch detaillierten Überblick über die Distickstoff-Aktivierung durch Elemente aus dem gesamten Periodensystem in molekularen Einzelheiten geben. In den folgenden Unterabschnitten 5.1 und 5.2 wird die Fülle an Einzelergebnissen vorgestellt, während Tabelle 2 und Tabelle 3 wichtige Ergebnisse zusammenfassen.

5.1. N₂-Komplexe ligandenfreier Hauptgruppenelementatome

5.1.1. Wasserstoff

Infolge der einfachen elektronischen Struktur des Wasserstoffatoms kann die Spezies HN₂ als Referenz für einen praktisch nicht aktivierte [MN₂]-Komplex betrachtet werden. Quantenchemischen Berechnungen zufolge ist HN₂ mit einer gewinkelten Struktur in ²A'-Symmetrie hinsichtlich der Dissoziation in H-Atome und N₂ instabil.^[57] Die HN₂-Energie (einschließlich ZPVE-Korrekturen) ist nämlich etwa 35 kJ mol⁻¹ höher als die Summe der Energien des H-Atoms und des N₂. Jedoch ist der Dissoziation eine kleine, aber signifikante Barriere entgegengestellt. Das Fehlen eines HN₂⁺-Signals in Experimenten, bei denen ein HN₂⁺-Strahl durch Elektronentransfer von Alkalimetallen neutralisiert wird, weist darauf hin, dass die Lebensdauer der Moleküle kürzer als 0.5 μs ist.^[58] Berechnungen, die mögliche eindimensionale Tunneleffekte berücksichtigen, ergaben für den niedrigsten Schwingungszustand Lebensdauern zwischen 8.8 × 10⁻¹¹ und 5.8 × 10⁻⁹ s.^[59] Im Unterschied zum neutralen HN₂ ist das Kation HN₂⁺ stabil. Das Interesse an dieser Spezies nahm durch ihren Nachweis im interstellaren Raum (anhand von Mikrowellen-Emissionslinien in einem radioastronomischen Spektrum) stark zu.^[60] Details zur Geometrie und zu den Schwingungsmoden dieses linearen Moleküls wurden experimentell mit hochauflösender IR-Laserspektroskopie erhalten.^[61] Der so bestimmte N-N-Abstand beträgt 109.3 pm, und der H-N-Abstand liegt bei 103.4 pm. In seinem elektronischen Grundzustand kann das Molekül näherungsweise als

Tabelle 3: Einige wichtige Feststellungen für neutrale Hauptgruppenelement- und Übergangsmetall-Stickstoff-Komplexe [MNN] aus Experimenten oder quantenchemischen Berechnungen.

M	Wichtige Feststellungen	Lit.	M	Wichtige Feststellungen	Lit.
H	Berechnet wurde eine gewinkelte End-on-Struktur mit einem elektronischen $^2A'$ -Grundzustand. Instabil bezüglich des Zerfalls in N_2 und H.	[57]	Sc	Elektronischer $^4\Sigma^-$ -Grundzustand gemäß quantenchemischen Berechnungen. In Matrixexperimenten gefunden.	[95]
Li	Experimentelle Daten weisen auf eine Side-on-Struktur mit rein ionischer Bindung hin.	[63]	Ti	Elektronischer $^5\Delta$ -Grundzustand gemäß theoretischen Studien. Ein schwach gebundener Komplex wurde in Matrixexperimenten nur nach Photoaktivierung der Ti-Atome beobachtet.	[98]
Na	Laut theoretischer Vorhersage linear ($^2\Sigma^+$ -Grundzustand). Allerdings hat der side-on-gebundene Komplex eine ähnliche Energie.	[55]	V	$^6\Sigma^+$ -Grundzustand laut theoretischer Arbeiten.	[109]
Al	Experimentell bestimmte Al- N_2 -Bindungsenergie von 5.6 kJ mol $^{-1}$.	[76]	Cr	Gewinkelte Struktur mit einem elektronischen $^5A'$ -Grundzustand gemäß quantenchemischen Untersuchungen.	[109]
Ga	Ga- N_2 -Bindungsenergie von etwa 19 kJ mol $^{-1}$ aus experimentellen (Resonanz-Raman-Spektroskopie) und theoretischen Daten bestimmt.	[77]	Mn	6II -Grundzustand laut quantenchemischer Berechnungen.	[109]
In	Nullfeld-Ionisationsschwellenmessungen erhältlich, experimentell bestimmte In- N_2 Bindungsenergie von 18.2 kJ mol $^{-1}$.	[82]	Fe	Elektronischer $^3\Sigma^-$ -Grundzustand. In Matrixisolationsstudien gefunden. Der $^5\Sigma$ -Zustand wurde als energetisch etwas höher liegend vorausgesagt.	[118]
C	Experimentelle ESR-Daten legen einen elektronischen $^3\Sigma^-$ -Grundzustand nahe. Sowohl N-N- als auch C-N-Bindungen sind Doppelbindungen. CNN ist weniger stabil als NCN.	[83, 84]	Co	Elektronischer $^2\Delta$ -Grundzustand. In Matrixisolationsstudien festgestellt.	[121]
Si	Quantenchemische Strukturoptimierung ergab einen linearen end-on-gebundenen Komplex. ESR-Daten legen einen elektronischen $^3\Sigma^-$ -Grundzustand nahe.	[89–91]	Ni	Linearer end-on-gebundener Komplex mit $^1\Sigma^+$ -Grundzustand. Die Kraftkonstante $f(N-N) = 1800 \text{ N m}^{-1}$ wurde aus experimentellen Matrixisolationsdaten bestimmt.	[128]
Pd	Linearer end-on-gebundener Komplex mit $^1\Sigma^+$ -Grundzustand. Experimentelle Absorptionsspektren sprechen für die Präsenz kleiner Mengen dieses Moleküls im $^3\Sigma^+$ -Zustand in Ar-Matrizen.	[137, 138]	Pt	$^1\Sigma^+$ -Grundzustand nach quantenchemischen Berechnungen.	[138]
Cu	Gewinkelte Struktur in theoretischen Studien vorausgesagt ($^2A'$ -Grundzustand).	[142]	Hg	Gemessenes LIF-Spektrum gibt Hinweise auf zwei angedeutete elektronische Zustände. Für das matrixisierte Molekül wurde über Emissionsspektren des $[HgN_2]^*$ -Exciplexes berichtet.	[143, 144]

ein Komplex zwischen H^+ und dem $^1\Sigma_g^+$ -Grundzustand von N_2 beschrieben werden, woraus sich eine $^1\Sigma^+$ -Grundzustandspotentialfläche ergibt. In der nachfolgenden Diskussion ist diese Spezies als Referenzsystem für die Protonierung von (aktiviertem) N_2 wichtig. Die Grundschwingungen von HN_2^+ wurden bei 3234 und 2258 cm $^{-1}$ beobachtet und können als H- N_2^- und HN-N-Streckschwingungen beschrieben werden.^[62] Die Winkeldeformationsschwingung liegt theoretischen Vorhersagen nach bei 690 cm $^{-1}$.

5.1.2. Gruppe 1

Untersuchungen zur Reaktion von thermisch erzeugten, neutralen Li-Atomen mit N_2 in einer N_2 -Matrix gaben Hinweise auf die Bildung von $[LiN_2]$ und von $[Li_2N_4]$, das zwei äquivalente N_2 -Einheiten enthält.^[63] Die Daten für den 1:1-Komplex legen die Bildung eines mehr oder weniger ioni- schen Komplexes $[Li^+N_2^-]$ nahe. Auch wurde herausgefunden, dass kleine Mengen an C_2H_4 die Bildung von $[LiN_2]$ in

einer Ar-Matrix katalysieren.^[64] Die experimentellen Daten weisen auf ein an Li^+ side-on-gebundenes N_2^- hin. Quantenchemischen Berechnungen zufolge bildet Li^+ mit neutralem N_2 dagegen einen linearen Komplex.^[65] Der D_e -Wert dieses Komplexes beträgt etwa 53 kJ mol^{-1} . Anhand von Gesamtstoßquerschnittsmessungen für Li^+ -Ionen, die an N_2 gestreut wurden, konnte für die Potentialtiefe der kugelsymmetrischen Komponente von $[\text{LiN}_2]^+$ ein Wert von etwa 31 kJ mol^{-1} abgeschätzt werden.^[66]

Vor kurzem wurde die neutrale Spezies $[\text{NaN}_2]$ mithilfe des CCSD(T)-Coupled-Cluster-Modells theoretisch untersucht.^[67] Die Bindungsenergie beträgt nach diesen Berechnungen nicht mehr als 0.3 kJ mol^{-1} . Voraussichtlich nimmt der Komplex beim Energieminimum eine lineare Struktur an, obwohl ein Sattelpunkt für eine T-förmige Struktur energetisch nur um 0.09 kJ mol^{-1} höher liegt. Es gibt auch experimentelle Hinweise auf eine Wechselwirkung zwischen Na-Atomen und N_2 . Vom Kollisionspaar $[\text{NaN}_2]$ wurde nämlich die optische Anregung gemessen.^[68] Die Daten deckten Unterschiede zwischen den elektronischen Strukturen der $[\text{NaN}_2]$ - und $[\text{Na}(\text{C}_2\text{H}_2)]$ -Kollisionspaare auf. Der kationische Komplex $[\text{NaN}_2]^+$ wurde von verschiedenen Forschergruppen experimentell untersucht.^[69] Die Bindungsenthalpie eines N_2 an Na^+ wurde zu $-33.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ abgeschätzt. Die Anlagerung eines zweiten N_2 -Moleküls geht mit einer deutlich kleineren Enthalpieänderung einher (nur noch $-22.2 \text{ kJ mol}^{-1}$). In ausgezeichneter Übereinstimmung mit dem experimentell ermittelten Wert beträgt die Dissoziationsenergie von $[\text{NaN}_2]^+$ entsprechend CCSD(T)-Berechnungen 33.1 kJ mol^{-1} .^[70] Diese Ergebnisse zeigen, dass Na^+ -Kationen erwartungsgemäß viel stärker mit N_2 wechselwirken als neutrale Na-Atome, was leicht damit erklärt werden kann, dass ein positiv geladenes Metallion N_2 besser polarisieren kann als ein neutrales Metallatom. Die Bindung zwischen Na^+ und N_2 ist schwächer als die zwischen Na^+ und NH_3 , für die eine Reaktionenthalpie von $-121.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ bestimmt wurde.^[71] CCSD(T)-Energieminimierungen für den Komplex von K^+ mit N_2 führten zu einer linearen Struktur.^[72,73] Die Dissoziationsenergie D_0 (Dissoziation in K^+ und N_2) wurde zu 18.4 kJ mol^{-1} abgeschätzt. Damit sinkt innerhalb der Gruppe 1 die Wechselwirkungsenergie mit steigender Kernladung.

5.1.3. Gruppe 2

Die Wechselwirkung zwischen Mg^+ oder Ca^+ und N_2 wurde mit massenselektiver Photodissociationsenergie-Spektroskopie untersucht.^[74,75] Die Fragmentierungsenergie für $[\text{CaN}_2]^+$ in einem angeregten elektronischen Zustand ($^2\Pi_{1/2}$) wurde anhand einer LeRoy-Bernstein-Analyse der beobachteten Schwingungsprogression zu 77.6 kJ mol^{-1} abgeschätzt. Dieser angeregte Zustand entspricht dem ^2P -Zustand von Ca^+ . Die Energie, die benötigt wird, um $[\text{CaN}_2]^+$ aus seinem elektronischen $^2\Sigma^+$ -Grundzustand in den $^2\Pi_{1/2}$ -Zustand ($0 \rightarrow 0$ -Übergang) anzuregen, beträgt etwa $244.5 \text{ kJ mol}^{-1}$. Bei einer Relaxationsenergie von Ca^+ vom angeregten ^2P -Zustand in den elektronischen ^2S -Grundzustand von $301.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ erhält man mithilfe eines Born-Haber-Kreisprozesses eine Dissoziationsenergie von etwa

21 kJ mol^{-1} für $[\text{CaN}_2]^+$ in seinem elektronischen Grundzustand. Ein ähnlicher Wert wird für $[\text{KN}_2]^+$ erhalten. Berechnungen mit der MP3-Störungstheorie ergaben für Be^{2+} , Mg^{2+} und Ca^{2+} lineare N_2 -Komplexe mit Bindungsenergien von 373 , 168 bzw. 83 kJ mol^{-1} .^[73] Wie erwartet sind demnach die Metall- N_2 -Wechselwirkungen für die M^{2+} -Dikationen stärker als für M^+ -Monokationen, was leicht mit den größeren elektrostatischen Wechselwirkungen erklärt werden kann. Für die Dikationen sinkt die Wechselwirkungsenergie mit steigender Kernladung annähernd exponentiell, während für die Monokationen grob eine lineare Abnahme feststellbar ist.

5.1.4. Gruppe 13

Schwellenwert-Photoionisationsstudien am $[\text{AlN}_2]$ -Komplex in der Gasphase ergaben eine Bindungsenergie von etwa 5.6 kJ mol^{-1} für den Komplex in seinem elektronischen Grundzustand.^[76] Die Experimente bestätigen zusätzlich, dass die Wechselwirkung im $[\text{AlN}_2]^+$ -Kation stärker ist als im neutralen Komplex.

Für Ga ist die Wechselwirkung mit N_2 mithilfe der Matrixisolationstechnik in unserer Arbeitsgruppe untersucht worden.^[77] Abbildung 2 zeigt das Raman-Spektrum einer Ga-

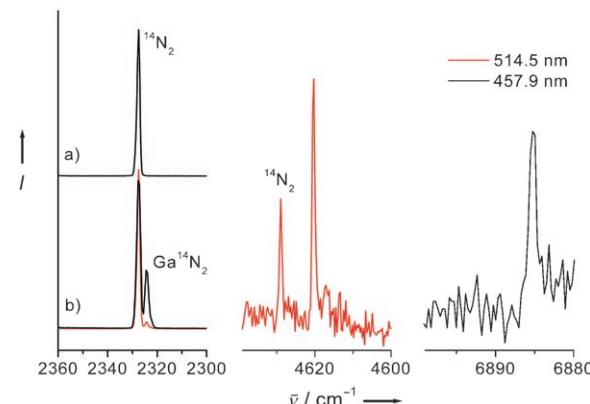


Abbildung 2. Raman-Spektren von a) einer reinen N_2 -Matrix und b) Ga-Dampf, in einer N_2 -Matrix isoliert. Die Raman-Spektren wurden mit verschiedenen Laser-Energien (456 und 514 nm) aufgenommen.

haltigen N_2 -Matrix. Zum Vergleich ist daneben das Spektrum einer reinen N_2 -Matrix abgebildet. Die intensivste Streuung in beiden Spektren kann der $\nu(\text{N}-\text{N})$ -Mode von ungestörtem N_2 zugeordnet werden. Das Spektrum der Ga-haltigen Matrix zeigt jedoch ein zusätzliches, leicht rotverschobenes Signal, das von einem schwach gebundenen $[\text{GaN}_2]$ -Komplex herührt. Raman-Spektren für verschiedene Laser-Energien belegen einen starken Resonanzeffekt. Anhand des Intensitätsprofils kann für die Anregungsenergie in denjenigen elektronisch angeregten Zustand, der den Resonanzeffekt bewirkt, ein Wert von 410 nm abgeschätzt werden. Dieser Wert stimmt gut mit der Wellenlänge einer breiten Absorptionsbande im UV/Vis-Spektrum überein. Abbildung 2 zeigt drei Ausschnitte aus dem für $[\text{GaN}_2]$ gemessenen Raman-Spektrum mit Signalen, die von Obertönen der N-N-Schwingungsfundamentalen herrühren. Die Wellenzahlen

dieser Obertöne lassen eine Abschätzung der Bindungsenergie zu. Die Ga-N₂-Dissoziationsenergie kann hierzu in zwei Anteile unterteilt werden (Abbildung 3): Bei der Fragmentierung wird die Ga-N₂-Bindung gespalten, und es entstehen getrennte Ga- und N₂-Fragmente. Anschließend folgt die elektronische und strukturelle Relaxation dieser Fragmente. Die experimentellen Daten geben Auskunft über die Änderung der N-N-Bindungsenergie bei der Komplexierung. Diese Energieänderung ist ein guter Schätzwert für die Relaxationsenergie (hierbei sollte der elektronische Anteil minimal sein). Die Analyse ergibt einen Wert von etwa 14.5 kJ mol⁻¹. CCSD(T)-Berechnungen anderer Gruppen lieferten eine Dissoziationsenergie von etwa 4.6 kJ mol⁻¹.^[78] Mit diesen Werten ergibt sich eine Fragmentierungsenergie (oder Bindungsenergie) von etwa 19 kJ mol⁻¹. Im Fall des [GaN₂]⁺-Komplexes wird also der Großteil der Bindungsenergie für eine leichte N-N-Bindungsaufweitung benötigt. Folglich zeigen unsere Ergebnisse, dass die Relaxationsenergie viel größer als die Dissoziationsenergie sein kann. Der Relaxationsanteil an der Bindungsenergie darf also nicht vernachlässigt werden.

Der Komplex wurde in der Gasphase mithilfe von laser-induzierter Fluoreszenzspektroskopie untersucht. Die Fragmentierungsenergie (die zu einem elektronisch angeregten Ga-Zustand führt) eines der detektierten angeregten Zustände dieses Komplexes konnte zu 15.2 kJ mol⁻¹ abgeschätzt werden.^[79] Wie erwartet wechselwirken Ga-Atome viel schwächer mit N₂ als mit NH₃.^[80,81] Dies ist angesichts der Unterschiede der Dipolmomente und Polarisierbarkeiten von N₂ und NH₃ verständlich. Die R2PI-Methode wurde für die experimentelle Untersuchung des [InN₂]⁺- und [InN₂]-Komplexes verwendet.^[82] Die Ergebnisse zeigen, dass die Bindung in [InN₂]⁺ erwartungsgemäß viel stärker ist als in [InN₂]. Die (feldfreie) Ionisationsschwelle von [InN₂] beträgt dabei 43 372 cm⁻¹ (etwa 518.7 kJ mol⁻¹). In R2PI-Experimenten mit Farbstofflasern wurden zwei elektronische Übergänge nahe 33 400 und 35 600 cm⁻¹ gemessen, die jeweils Schwingungsprogressionen zeigen. Die harmonischen Wellenzahlen der entsprechenden Schwingungsfundamentalen beider elektronisch angeregter Zustände wurden zu 76.7 und 87.7 cm⁻¹ bestimmt. Unter der Annahme, dass diese Progressionen den v(In-N₂)-Schwingungen zugeordnet werden können, erhält man aus einer Birge-Sponer-Extrapolation 11.9 und

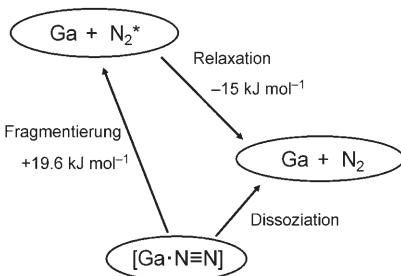


Abbildung 3. Die Beziehung zwischen der Dissoziationsenergie und der Fragmentierungs- und Relaxationsenergie für [GaN₂].

9.9 kJ mol⁻¹ für die Fragmentierungsenergien dieser beiden elektronisch angeregten Zustände. Die Spektren gaben auch Hinweise auf heiße Banden, die Informationen über die Fragmentierungsenergie im Grundzustand des [InN₂]⁺-Komplexes liefern. Auf der Grundlage aller experimentellen Daten konnten die harmonische Wellenzahl der v(In-N₂)-Fundamentalen und die Fragmentierungsenergie (intrinsische Bindungsenergie) im Grundzustand zu 100.2 cm⁻¹ bzw. 18.2 kJ mol⁻¹ abgeschätzt werden. Demnach sind die Wechselwirkungen zwischen In und N₂ mit denen zwischen Ga und N₂ vergleichbar. Im Fall von [InN₂]⁺ erhält man mit 57.6 kJ mol⁻¹ eine viel höhere Fragmentierungsenergie.^[82]

5.1.5. Gruppe 14

CNN kann durch Photolyse von NCN₃ in Fluorkohlenwasserstoff-Matrizen hergestellt werden. ESR-Daten^[83] weisen auf ein lineares Molekül mit elektronischem $^3\Sigma^-$ -Grundzustand hin. Messungen der laserinduzierten Fluoreszenz ($^3\Pi \rightarrow ^3\Sigma^-$) zufolge liegen die symmetrische und die antisymmetrische C-N-Schwingungsmode bei 1235 bzw. 1419 cm⁻¹ und die Biegeschwingung bei 396 cm⁻¹.^[84] Man erhält daraus 860 N m⁻¹ für die N-N- wie für die C-N-Valenzkraftkonstante und 30 N m⁻¹ für die C-N-N-Winkeldeformationskraftkonstante. Diese Werte sprechen für das Vorliegen einer C-N- und N-N-Doppelbindung (entgegen eines früheren Berichts^[85]). CASSCF-Berechnungen unter Berücksichtigung aller Valenzelektronen im aktiven Raum ergaben N-N- und C-N-Abstände von 121.3 bzw. 124.1 pm.^[86a] Kürzlich wurde zur Unterstützung der Auswertung experimenteller Daten die Rotations-Schwingungs-Energieniveastruktur von CNN in seinem elektronischen $^3\Sigma^-$ -Grundzustand berechnet.^[87] CNN ist instabil gegenüber NCN; diese Spezies ist ebenfalls linear.^[86] Elektronisch angeregte Singulett-Zustände von CNN ($^1\Delta$ und $^1\Sigma^+$) sind relativ zum $^3\Sigma^-$ -Grundzustand bei Anregungsenergien von (81.7 ± 1.4) und (127.9 ± 1.4) kJ mol⁻¹ nachgewiesen worden.^[88]

ESR-, IR- und UV/Vis-spektroskopischen Studien^[89,90] sowie quantenchemischen Berechnungen^[91] zufolge ist SiNN wie CNN ein lineares Molekül mit einem elektronischen $^3\Sigma^-$ -Grundzustand. Die berechnete Dissoziationsenergie beträgt etwa 68 kJ mol⁻¹. Der energetisch niedrigste elektronische Singulett-Zustand hat eine um 66 kJ mol⁻¹ höhere Energie als der Triplet-Zustand. Ein side-on-gebundener Komplex im elektronischen 1A_1 -Grundzustand hat nach einer B3LYP-Abschätzung eine etwa 56 kJ mol⁻¹ höhere Energie. In den Matrixexperimenten wird diese Spezies bei der Photolyse des end-on-gebundenen Komplexes oder des Bis(distickstoff)-Komplexes Si(NN)₂ gebildet.^[90] Si(NN)₂ weist einen elektronischen 1A_1 -Grundzustand mit C_{2v} -Symmetrie auf, in dem der Valenzzustand des Si demjenigen eines elektronisch angeregten Si-Atoms entspricht. Mit 167.7° ist der Si-N-N-Bindungswinkel deutlich kleiner als 180°; ähnliches wurde auch für Dicarbonylkomplexe anderer Hauptgruppenelemente, beispielsweise für [Ga(CO)₂], berichtet.^[92] Diese Winkel mögen die optimale Überlappung zwischen dem leeren np-Valenzorbital am Metall, das mit der zweizähligen Molekülachse und den n,π-Orbitalen der CO-Liganden zusammenfällt, widerspiegeln. Die π-Bindung, die von der Orbital-

überlappung senkrecht zur Molekülebene herröhrt, ist nicht stark ausgeprägt. Alternative Erklärungen für Carbonyle, die in diesem Zusammenhang diskutiert werden, sind:^[93] 1) Abstoßung zwischen dem σ -Orbital am CO und dem s-Valenzorbital am Metallzentrum; 2) eine weitreichende Anziehung zwischen den beiden C-Atomen; und 3) Coulomb-Abstoßung zwischen den O-Atomen, die eine kleine aber signifikante negative Ladung tragen und durch einen kleinen C-M-C-Winkel nahe beieinander liegen. Die Isotopendaten für matrixisoliertes Si(NN)₂ weisen auf eine matrixinduzierte Verzerrung der C_{2v} -Symmetrie hin. Die Messungen erbrachten auch Hinweise auf Spezies der allgemeinen Formel Si₂N₂. Lineares Si=NN=Si mit einem $^1\Sigma_g^+$ -Grundzustand stellt die Energieminimumstruktur dar. Photolyse bei $\lambda = 254$ nm bewirkt die Isomerisierung in lineares Si=N-Si≡N ($^1\Sigma^+$ -Zustand) und in den viergliedrigen Ring Si(μ -N)₂Si (1A_1 -Zustand). Für diese beiden Verbindungen ergeben sich aus B3LYP-Berechnungen im Vergleich zum $^1\Sigma_g^+$ -Grundzustand um 109 bzw. 84 kJ mol⁻¹ höher liegende Energieminima. NNSiSiNN (C_{2h} -Symmetrie, 1A_g -Grundzustand) wurde in den Matrixexperimenten ebenfalls nachgewiesen. Photolyse mit $280 \leq \lambda \leq 420$ nm führt zum Verlust von Distickstoff und zur Bildung von Si=N-N=Si.

Die Reaktion von N₂ mit durch Laserablation erzeugten Ge-Atomen in einer festen N₂-Matrix ergibt das lineare GeNNGe ($D_{\infty h}$ -Symmetrie, $^1\Sigma_g$ -Grundzustand).^[94] Leider liegen zu dieser interessanten Verbindung bislang nur IR-, aber noch keine Raman-Spektren vor. Deswegen konnte nur eine der Schwingungsmoden detektiert werden. Die Autoren vermuten, dass sich diese Spezies direkt aus Ge₂ und N₂ bildet.

5.2. N₂-Komplexe „nackter“ Übergangsmetallatome

5.2.1. Gruppe 3

Der end-on-gebundene [ScNN]-Komplex wurde zum ersten Mal in Matrixisolationsexperimenten nachgewiesen, bei denen durch Laserablation verdampftes Sc zusammen mit N₂ in einer Ar-Matrix isoliert wurde.^[95] DFT-Berechnungen (BP86) zufolge weist dieser lineare Komplex einen elektronischen $^4\Sigma^-$ -Grundzustand auf. Die theoretischen Daten zeigen auch, dass ein side-on-gebundener Komplex [Sc(N₂)] mit C_{2v} -Symmetrie und einem 4B_1 -Grundzustand energetisch nur geringfügig höher liegt (um 11 kJ mol⁻¹). Unsere Berechnungen stimmen mit diesen Ergebnissen gut überein. (Es ergibt sich sogar eine etwas kleinere Energiedifferenz.) Die IR-Spektren der Matrizen zeigen in der Tat die Bildung dieses Moleküls, das in einer N₂-Matrix zusätzliche N₂-Moleküle im End-on-Modus koordiniert. Auf der Grundlage der gemessenen Isotopenverschiebungen und durch Vergleich mit den DFT-Ergebnissen wurde eine zusätzliche Absorption dem D_{2d} -symmetrischen [Sc(N₂)₂] mit zwei side-on-koordinierten N₂-Einheiten zugeordnet, das einen 4B_1 -Grundzustand einnimmt. Entsprechend der BP86-Berechnungen hat diese Spezies eine um 24 kJ mol⁻¹ höhere Energie als end-on-koordiniertes [Sc(NN)₂] ($^4\Sigma_g^-$ -Grundzustand). Die Entstehung dieser side-on-gebundenen Komplexe ist nur durch die Bildung hoch angeregter Metallatome während des Laserabla-

tionsprozesses möglich. Es sollte aber erwähnt werden, dass DFT-Berechnungen für diese Art von Molekülen mit Vorsicht betrachtet werden müssen. Beispielsweise wird sich für [Ti₂N₂] zeigen, dass einige DFT-Modelle den falschen elektronischen Grundzustand vorhersagen. Der Vollständigkeit halber sei angemerkt, dass auch N₂-Komplexe der Oxide ScO und ScO⁺ in Matrixisolationsexperimenten untersucht wurden.^[96]

5.2.2. Gruppe 4

Vermutlich aufgrund der signifikanten σ -Abstoßung reagieren Ti-Atome in ihrem elektronischen Grundzustand nicht mit N₂. Ti-Atome haben einen $[3d^24s^2(^3F)]$ -Grundzustand und (metastabile) angeregte $[3d^34s^1(^5F)]$ -Zustände mit einer um 77.2 kJ mol⁻¹ höheren Energie. Für CO-Komplexe von Ti wurde gezeigt, dass aufgrund der geringeren σ -Abstoßung und der besseren π -Rückbindungsmöglichkeit die $[3d^34s^1]$ -Konfiguration reaktiver ist.^[97] In der Tat bilden Ti-Atome nach photolytischer Aktivierung einen schwach gebundenen N₂-Komplex.^[98] Ersten DFT(BP86)-Berechnungen nach weist der end-on-koordinierte Komplex einen $^5\Delta$ -Grundzustand auf. Side-on-gebundene Komplexe mit 3A_2 - und 5B_1 -Zuständen haben um 14 und 65 kJ mol⁻¹ höhere Energien. Experimente mit durch Laserablation erzeugten Ti-Atomen weisen auch auf eine cyclische [Ti(N₂)]-Spezies hin, die vermutlich einen 1A_1 -Zustand annimmt. Die berechnete Energie ist um 66 kJ mol⁻¹ höher als diejenige des linearen [TiNN]-Komplexes. Schließlich zeigt das Spektrum die Bildung einer [NTiN]-Spezies, in der die N-Atome nicht direkt miteinander wechselwirken. DFT(BP86)-Berechnungen fanden einen 3B_2 -Zustand für diese Spezies. Dieses Molekül, das im Vergleich zum linearen [TiNN]-Komplex um 236 kJ mol⁻¹ destabilisiert ist, bildet sich nur, wenn hoch angeregte Ti-Atome und/oder N-Atome vorhanden sind, wie sie durch die Laserablation entstehen. In unserem Labor haben wir die Reaktivität von Ti-Atomen und Ti₂-Dimeren bezüglich N₂ verglichen. Zuvor gelang uns durch die Kombination experimenteller Ergebnisse und quantenchemischer Berechnungen die genaue Charakterisierung des Ti₂-Dimers.^[99,100] Resonanz-Raman-Spektren zeigten eine Serie von Obertönen der Valenzschwingungsfundamentalen des Dimers (Abbildung 4), anhand derer die Dissoziationsenergie zu etwa 120 kJ mol⁻¹ abgeschätzt werden konnte.^[101] Quantenchemische Multireferenz-CI-Berechnungen sprechen allerdings für einen etwas höheren Wert (etwa 150 kJ mol⁻¹).^[100] Die Berechnungen sagen auch einen $^3\Delta_g$ -Grundzustand voraus. Informationen über die elektronisch angeregten Zustände wurden schließlich aus der Absorptionsspektroskopie erhalten. Vier elektronisch angeregte Zustände – $1^3\Pi_u$, $1^3\Phi_u$, $2^3\Pi_u$ und $2^3\Phi_u$ – konnten so charakterisiert werden. Die Anregungsenergien sind nicht größer als 0.41, 0.43, 0.73 bzw. 0.94 eV. Anregungen in mehrere Schwingungszustände dieser elektronischen Zustände konnten beobachtet werden (Abbildung 5); so sind nicht nur die harmonischen Frequenzen und Kraftkonstanten zugänglich, sondern mithilfe einer Franck-Condon-Analyse auch die Bindungslängen relativ zu denjenigen im elektronischen Grundzustand (unseren Berechnungen zufolge 195.4 pm). Die Experimente zeigen Aufweitungen der Ti-Ti-

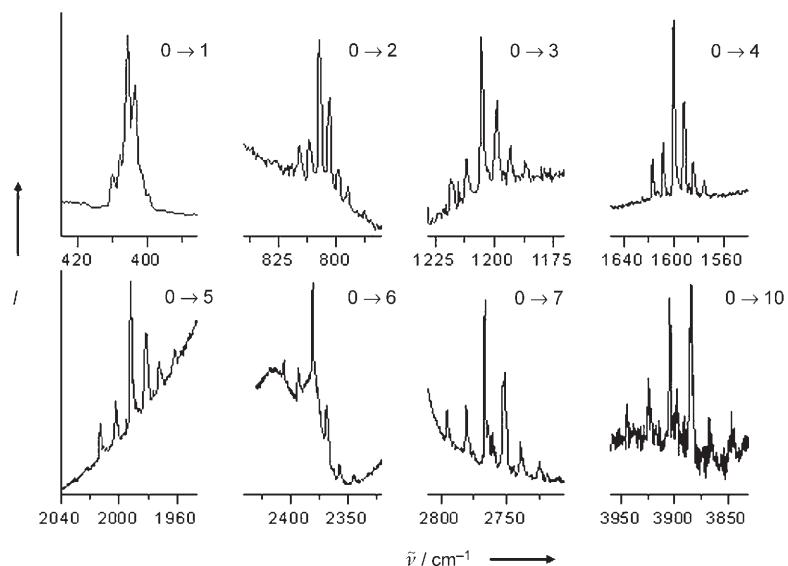


Abbildung 4. Das Resonanz-Raman-Spektrum von Ti_2 (in einer Ar-Matrix isoliert) zeigt die $\nu(\text{Ti-Ti})$ -Fundamentale und eine Reihe von Obertönen.

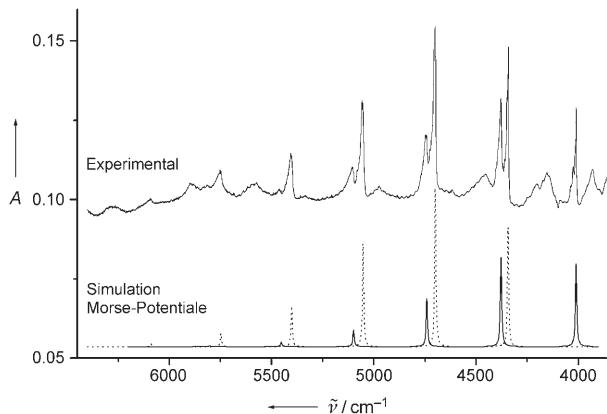


Abbildung 5. Absorptionsspektrum einer mit Ti_2 dotierten Ne-Matrix in der Region $8000\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$. Die Banden entstehen durch Anregung in verschiedene Vibrationszustände der elektronischen $^1\text{^3}\Pi_u$ - und $^1\text{^3}\Phi_u$ -Zustände.

Bindung von (9 ± 2) , (10 ± 2) , (13 ± 2) und (13 ± 4) pm für die $^1\text{^3}\Pi_u$ -, $^1\text{^3}\Phi_u$ -, $^2\text{^3}\Pi_u$ - bzw. $^2\text{^3}\Phi_u$ -Zustände.^[100]

Bevor wir die Ergebnisse der Matrixreaktion zwischen Ti_2 und N_2 diskutieren, fassen wir die Resultate für die bekannte, stark exotherme Reaktion von festem Ti-Metall mit N_2 zusammen. Die Standardbildungsenthalpie von festem TiN beträgt -675 kJ mol^{-1} . Allerdings findet die Reaktion aufgrund einer hohen Aktivierungsbarriere erst bei sehr hohen Temperaturen statt. Im Verlauf dieser Reaktion bleibt das hcp-Gitter von Ti bei niedrigem N_2 -Angebot noch erhalten, und die N-Atome werden im Gitter „gelöst“. Die starke N-N-Dreifachbindung ist demnach vollständig gespalten. Bei höheren Stickstoffkonzentrationen bildet das TiN letztlich eine gestörte NaCl-Struktur. TiN ist ein für industrielle Prozesse interessantes Material, das für Hartbeschichtungen und, wegen seiner langsamen Diffusion und hohen Leitfähigkeit,

als Diffusionsbarriereschicht in Siliciumhalbleitern verwendet wird.^[102] Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass ein einzelnes Ti-Atom im elektronischen Grundzustand nicht und festes Ti-Metall nur bei sehr hohen Temperaturen mit N_2 reagiert. Angesichts dieser Befunde ist es sehr überraschend, dass das Ti_2 -Dimer in unseren Matrixexperimenten praktisch ohne Aktivierungsbarriere mit N_2 reagiert.^[103] Im Verlauf dieser Reaktion wird unter Bildung eines planaren $[\text{Ti}_2\text{N}_2]$ -Vierlings die starke N-N-Dreifachbindung komplett in einem Schritt gespalten. Die Experimente wurden mit verschiedenen Distickstoff-Isotopomeren wiederholt. Die erhaltenen Daten sprechen für das Vorhandensein zweier äquivalenter N-Atome und liefern Schätzwerte für den N-Ti-N-Bindungswinkel (etwa 90°) und den Ti-N-Abstand (etwa 175 pm).

Quantenchemische Multireferenz-CISD + Q-Berechnungen zeigen, dass $[\text{Ti}_2\text{N}_2]$ einen elektronischen $^1\text{A}_g$ -Grundzustand einnimmt; dies widerspricht früheren DFT-Berechnungen unter Verwendung des BP86-Funktionalen, die zu einem $^3\text{B}_{1u}$ -Zustand führten.^[98] Abbildung 6 zeigt die Isodichtheflächen der Valenzorbitale des $^1\text{A}_g$ -Grundzustands. Die beiden energetisch höchstliegenden Orbitale (besetzt mit 1.5 und 0.5 Elektronen) werden aus bindenden und antibindenden Kombinationen der Ti-d-Orbitale gebildet. Mit abnehmender Energie folgen sechs N(p)-Ti(d)-Bindungsorbitale (etwa 1.95 Elektronen pro Orbital). Schließlich kommen zwei Orbitale, die im Wesentlichen den freien Elektronenpaaren der Stickstoffatome zuzordnen sind. Die sechs näherungsweise doppelt besetzten Ti-N-Bindungsorbitale deuten auf eine Bindungsordnung von 1.5 pro Ti-N-Bindung hin. Auch der $^7\text{B}_{2u}$ -Zustand von $[\text{Ti}_2\text{N}_2]$

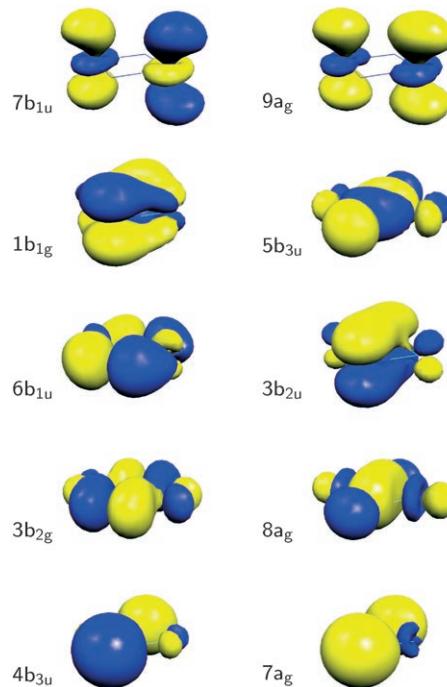


Abbildung 6. Isodichtheflächen der Valenzorbitale im $^1\text{A}_g$ -Grundzustand von $[\text{Ti}_2\text{N}_2]$.

wurde mithilfe von CASSCF-Berechnungen untersucht.^[104] Die N-N- und Ti-Ti-Abstände betragen 126 bzw. 413 pm in diesem elektronischen Zustand. Folglich besteht immer noch eine Bindung zwischen den beiden N-Atomen. Die berechneten Daten sprechen für signifikante Coulomb-Anteile (Ti⁺-Kationen und N₂²⁻-Anionen). Dennoch hat dieser Zustand eine deutlich höhere Energie als der elektronische Singulett-Grundzustand. Abbildung 7 fasst die Reaktionsenthalpien für die verschiedenen Prozesse zusammen, die letztlich zum festen TiN führen. Die Standardbildungsenthalpie von [Ti₂N₂] wurde mithilfe isodesmischer Reaktionen in quantenchemischen Berechnungen grob abgeschätzt.^[103]

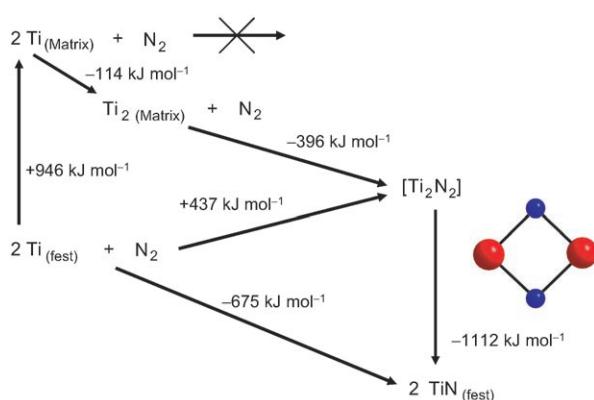


Abbildung 7. Enthalpieänderungen für Reaktionen, die zu festem TiN führen.

Cluster der allgemeinen Formel [TiN]_n (n bis 126) wurden in der Gasphase bei der Reaktion durch Laserablation erzeugter Ti-Atome mit NH₃ erhalten.^[105] Die Multiphotonen-Ionisation mit dem dritten Oberton eines Nd:YAG-Lasers (355 nm) lieferte Ionen, die im Anschluss in einem TOF-Massenspektrometer analysiert wurden. Kubische Strukturen sind für diese Cluster vorgeschlagen worden. Die Strukturen und Bindungsenergien neutraler [TiN]_n-Cluster wurden ebenfalls berechnet.^[106] So wurde für [Ti₄N₄] eine leicht verzerrte Heterocubanstruktur vorgeschlagen. Die Reaktion von TiO mit N₂ ergab den end-on-gebundenen Komplex [OTiNN], der durch Bestrahlung mit sichtbaren Licht in den side-on-gebundenen Komplex überführt werden kann.^[107] Matrixisolationsstudien zur Wechselwirkung durch Laserablation erzeugter Zr- und Hf-Atome mit Distickstoff^[98] zeigen die Bildung sowohl η¹- als auch η²-koordinierter Komplexe. BP86-Berechnungen zufolge nimmt cyclisches [Zr(N₂)] einen ¹A₁-Grundzustand ein. Der Distickstoff-Aktivierungsgrad in den Komplexen steigt in der Reihenfolge Ti < Zr < Hf, was sich qualitativ durch die größer werdenden nd -Valenzorbitale erklären lässt. Ein Bis-η²:η²-Distickstoff-Zirconium-Komplex – vermutlich mit einem elektronischen ⁵B_{3g}-Grundzustand – wurde ebenfalls detektiert. Zudem gibt es Hinweise auf gewinkelte [NZrN]- und [NHfN]-Spezies, die infolge der Bildung von N-Atomen beim Laserablationsprozess entstehen. Schließlich sprechen die Daten für den [Zr(μ-N)₂Zr]-Vierring (¹A_g-Grundzustand) als ein weiteres Produkt, das keine direkte N-N-Wechselwirkung mehr aufweist. Verschiedene

andere Komplexe mit einer nicht bestimmten Zahl an koordinierten N₂-Liganden scheinen ebenfalls zu entstehen.

5.2.3. Gruppe 5

Mithilfe von Matrixisolationsexperimenten sowie IR-,^[108,109] ESR-^[110] und UV/Vis-Spektroskopie^[111] wurde die Wechselwirkung von Vanadiumatomen mit N₂ in reinen N₂-Matrizen untersucht. Der [V(N₂)₆]-Komplex konnte in diesen Arbeiten charakterisiert werden. Die ESR-Spektren für [V(N₂)₆] und für [Nb(N₂)₆] in festem N₂ deuten auf eine tetragonale Achsenaufweitung infolge eines Jahn-Teller-Effektes hin, sodass die Molekülsymmetrie anstelle von O_h nur noch D_{4h} ist (im Widerspruch zu früheren Berichten,^[112] aber in Übereinstimmung mit dem isoelektronischen Hexacarbonylvanadium^[113]). Die Moleküle liegen in einem ²B_{2g}-Grundzustand vor.

Die Reaktion durch Laserablation erzeugter V-Atome mit N₂ in Ar- oder anderen Edelgasmatrizen scheint zusätzlich zu einer Reihe von Komplexen mit kleinerer N₂-Ligandenanzahl zu führen.^[109] DFT-Ergebnisse legen einen linearen [VNN]-Komplex mit ⁶Σ⁺-Grundzustand nahe. Der side-on-koordinierte [V(N₂)₂]-Komplex wurde ebenfalls in der Matrix beobachtet. DFT-Berechnungen mit dem BPL-Funktional ergeben für diese Spezies einen ⁶A₁-Zustand, der um etwa 50 kJ mol⁻¹ energiereicher ist als der end-on-gebundene Komplex. Unsere B3LYP/TZVPP-Ergebnisse (siehe Abschnitt 6) sind mit diesen Berechnungen im Einklang, wenn auch die Energiedifferenz kleiner ist (33 kJ mol⁻¹). Die Energie eines ⁴B₂-Zustandes ist um 67 kJ mol⁻¹ höher als diejenige des end-on-gebundenen Komplexes. [V(NN)₂] und ein D_{2d}-symmetrischer [V(NN)₄]-Komplex wurden ebenfalls detektiert.

5.2.4. Gruppe 6

[CrN₂]⁺ wurde in der Gasphase einer Photodissoziation unterzogen. Die diabatische Dissoziationsenergieschwelle wurde bei 17100 cm⁻¹ detektiert.^[114] Die Dissoziation führt zu Cr⁺ mit elektronischem ⁶D-Zustand. Nach Subtraktion der atomaren Promotionsenergie des Cr⁺ vom beobachteten Dissoziationsgrenzwert ergab sich für die Bindungsenergie im [CrN₂]⁺-Grundzustand ein Wert von (58.9 ± 3.9) kJ mol⁻¹. IR- und UV/Vis-Spektren, die von N₂-Matrizen mit thermisch verdampften Cr-Atomen aufgenommen wurden, belegen die Bildung von [Cr(N₂)₆].^[115] Ein Vergleich mit den Spektren des valenzisoelektronischen Hexacarbonyls [Cr(CO)₆] bestätigt diesen Befund. Zusätzlich wurden die Komplexe [Cr(N₂)₄] und [Cr(N₂)₅] detektiert. In Ar-Matrizen, denen nur kleine Mengen N₂ beigemischt sind, entstehen daneben auch die Komplexe [CrN₂], [Cr(N₂)₂] und [Cr(N₂)₃]. Werden durch Laserablation erzeugte Cr-Atome in eine feste N₂-Matrix kondensiert, entsteht sogar [NCrN] unter vollständiger Spaltung der N-N-Bindung. Allerdings sind die bei der Laserablation entstehenden N-Atome für die Bildung dieser ungewöhnlichen Verbindung ursächlich.^[109] Anhand von Isotopendaten konnte ein N-Cr-N-Winkel von (109 ± 4)[°] für diese Spezies abgeschätzt werden. DFT(BPL)-Berechnungen ergeben einen stabilen elektronischen ³B₂-Zustand.

IR-Spektren durch Laserablation erzeugter, isolierter Mo- oder W-Atome in festen N₂-Matrizen zeigen Banden der Komplexe [W(NN)₆] und [Mo(NN)₆].^[116] Die Spektren sprechen für eine oktaedrische Koordination der N₂-Liganden um das Metallatom. Der Laserablationsprozess führt darüber hinaus zur Bildung des gewinkelten [NMoN]-Moleküls. Anhand von Mo- und N-Isotopendaten ergab sich ein N-Mo-N-Bindungswinkel von (108±3)° für dieses C_{2v}-symmetrische Molekül. In einer N₂-Matrix werden zusätzliche N₂-Liganden koordiniert, ohne dass sich der Bindungswinkel signifikant ändert. Durch Laserablation lässt sich wiederum [NWN] erzeugen. Der Stickstoff-Isotopenaufspaltung zufolge beträgt der N-W-N-Bindungswinkel etwa 110°. Auch der C_{2v}-symmetrische side-on-koordinierte Komplex [W(N₂)] wurde beobachtet. Die nach ¹⁴N/¹⁵N-Substitution auftretende Isotopenverschiebung liefert einen N-W-N-Bindungswinkel von etwa 105–110°. Dies spricht für einen ¹A₁-Zustand, obwohl nach DFT-Berechnungen der ³B₂-Zustand energetisch etwas niedriger liegen sollte. Der Bis(distickstoff)-Komplex [Mo(NN)₂] konnte ebenfalls beobachtet werden. Quantenchemische Resultate zeigen hier, dass die Molybdän- und Wolfram-Distickstoff-Komplexe nicht verlässlich mit Ein-Determinanten-Methoden beschrieben werden können.^[117] Gemäß CASPT2-Berechnungen ist das end-on-gebundene, lineare [MoNN] mit einem elektronischen ⁷Σ-Grundzustand die Energieminimumform aller möglichen Spezies der Summenformel [MoN₂]. Seine Energie liegt um 21 kJ mol⁻¹ unter derjenigen eines isolierten Mo-Atoms und N₂. Das ist insofern interessant, als die Bindung von Distickstoff an ligan denttragende Molybdänkomplexe in Lösung viel stärker ist; so erhält man in BP86-Berechnungen für die Koordination von Distickstoff an Schrocks Trisamidoamin-Komplex **1** nicht weniger als -156.7 kJ mol⁻¹.^[20]

In Richtung steigender Energie folgt als nächstes der side-on-gebundene [MoNN]-Komplex mit einem elektronischen ⁵B₂-Zustand, der bezogen auf getrennte Mo-Atome und N₂-Moleküle eine Energie von +68 kJ mol⁻¹ hat. Zwei weitere elektronische Zustände, nämlich ³B₂ und ¹B₂, haben ähnliche Energien (+84 bzw. +95 kJ mol⁻¹ bezüglich der isolierten Fragmente Mo und N₂). Mit 96.7° und 96.6° sind die N-Mo-N-Winkel der C_{2v}-symmetrischen Spezies sehr groß. Daher ist der N···N-Abstand ebenfalls sehr groß (254.9 und 256.2 pm) und der Mo-N-Abstand klein (170.1 und 171.7 pm). Schließlich liegt ein ¹A₁-Zustand um 222 kJ mol⁻¹ über der Energie von getrennten Mo-Atomen und N₂-Molekülen. Demnach ist bezüglich des Zerfalls in Mo-Atome und N₂-Moleküle nur der schwach gebundene end-on-koordinierte Komplex stabil.

Interessanterweise ist die Situation für das Homologe [WN₂] völlig verschieden: Die berechneten Energien der ¹B₂- und ³B₂-Zustände liegen jetzt unterhalb derjenigen der getrennten W-Atome und N₂-Moleküle (um -24 bzw. -15 kJ mol⁻¹). Dies ist erstaunlich, weil in diesen Zuständen keine direkten N-N-Bindungen vorhanden sind (die N···N-Abstände betragen 260.2 bzw. 261.1 pm). Der lineare Komplex (der energetisch günstigste Zustand hat nun ⁵Σ-Symmetrie) liegt um 42 kJ mol⁻¹ oberhalb der Energie von W und N₂.

5.2.5. Gruppe 7

In einem IR-Spektrum einer festen N₂-Matrix, in die durch Laserablation Mn-Atome eingebracht wurden, können Banden des einkernigen [Mn(NN)₅]- und des zweikernigen [Mn₂(NN)₁₀]-Komplexes beobachtet werden.^[109] Infolge des Laserablationsprozesses entstehen auch die gewinkelten Spezies [NMnN]. Isotopendaten legen eine Obergrenze für den N-Mn-N-Bindungswinkel von 127° nahe. DFT(BPL)-Berechnungen sagen vorher, dass diese Hochenergiespezies einen ⁴A₂-Zustand einnimmt. Die Energie dieser Spezies übersteigt diejenige des end-on-gebundenen, leicht gewinkelten [MnNN]-Komplexes um über 240 kJ mol⁻¹. Während der [MnNN]-Komplex einigen Berechnungen zufolge leicht gewinkelt ist, sprechen andere theoretische Studien für eine lineare Struktur im ⁶Π-Grundzustand.

5.2.6. Gruppe 8

Eine N-N-Valenzschwingung für [FeNN] wurde in Matrixisolationsexperimenten gemessen.^[118] DFT-Berechnungen ergeben für lineares [FeNN] einen Triplet-Grundzustand. Verschiedene elektronische Zustände von [FeNN] wurden mit der CASSCF-Methode analysiert.^[119] Die Ergebnisse dieser Analyse sagen voraus, dass der ³Σ-Zustand gegenüber freien Fe(³F)-Atomen und N₂ eine um 46 kJ mol⁻¹ niedrigere Energie besitzt. Dies ist jedoch nicht genug, um die Energie für die Anregung des Fe-Atoms vom elektronischen ⁵D- in den ³F-Zustand (176 kJ mol⁻¹) zu kompensieren. In Experimenten mit durch Laserablation erzeugten Fe-Atomen konnte der side-on-koordinierte [Fe(N₂)]-Komplex (ebenfalls mit Triplet-Zustand) nachgewiesen werden. Durch Erwärmen der Matrix wird er in die end-on-gebundene Form überführt. Mit diesen experimentellen Befunden im Einklang sind Berechnungen, die für den side-on-gebundenen Komplex eine etwa 17 kJ mol⁻¹ höhere Energie finden. Zusätzlich zeigen die Experimente, dass [FeNN] ein weiteres N₂-Molekül in einer langsamen Reaktion aufnehmen kann, wobei lineares [NNFeNN], wiederum im Triplet-Zustand, entsteht. DFT-Berechnungen zufolge (die jedoch nicht unbedingt verlässlich für diese Molekülklasse sind, wie die Autoren einräumen^[118]) ist dieser Prozess mit über -151 kJ mol⁻¹ exotherm. Die Laserablation führt auch zur Hochenergiespezies [NFeN]. Auf der Grundlage der Isotopendaten wurde der N-Fe-N-Bindungswinkel zu 110–121° abgeschätzt. Theoretische Analysen sprechen für einen Triplet-Zustand mit einem N-Fe-N-Bindungswinkel von 114.4° und einem Fe-N-Abstand von 158.0 pm. Die berechnete Energie liegt um 318 kJ mol⁻¹ höher als diejenige des linearen [FeNN]-Komplexes. Die Spezies wird vermutlich durch Reaktion von FeN mit N-Atomen gebildet (die beide bei der Laserablation erzeugt werden).

5.2.7. Gruppe 9

Der [CoN₂]-Komplex wurde mit der Matrixisolations-technik untersucht. Die ersten Experimente schienen auf einen side-on-gebundenen Komplex hinzudeuten,^[120] allerdings zeigten spätere Studien, dass diese Zuordnung falsch

war und der Komplex linear ist (end-on-koordiniertes N₂).^[121] DFT-Studien lassen für den side-on-gebundenen Komplex (³A'-Grundzustand) auf eine um 38 kJ mol⁻¹ höhere Energie relativ zum end-on-gebundenen Komplex mit ² Δ -Grundzustand schließen. Leider konnte bislang nur eine Schwingungsmodus des Komplexes im ² Δ -Grundzustand (bei 2109 cm⁻¹ für eine reine ¹⁴N₂-Matrix) IR-spektroskopisch beobachtet werden. Der kationische [CoN₂]⁺-Komplex wurde mit Ionenzyklotronresonanz-Massenspektrometrie in der Gasphase untersucht.^[122] Eine Ligandensubstitutionsreaktion (Austausch von N₂ gegen CH₄) wurde zur Bestimmung der Bindungsenergien herangezogen. Aus der Geschwindigkeitskonstanten dieser Substitution ergab sich für ΔG^\ddagger ein Wert von (4.2 ± 2.5) kJ mol⁻¹. Nach Abschätzung der thermischen Anteile der Reaktionsenthalpie und der freien Enthalpieänderung, sowie unter Verwendung des experimentellen Wertes für die Bindungsdissoziationsenergie D_0 von [Co(CH₄)]⁺,^[123] erhält man für [CoN₂]⁺ einen D_0 -Wert von (96.2 ± 7.1) kJ mol⁻¹. Coupled-Cluster-Studien zeigen, dass ein side-on-gebundener [CoN₂]⁺-Komplex energetisch um etwa 54 kJ mol⁻¹ höher liegt als die lineare Grundzustandsform.

Matrixisolierte N₂-Komplexe der Zusammensetzung [Rh(N₂)_n] ($n=1-3$) sind kürzlich in der Reaktion durch Laserablation erzeugter Rh-Atome mit N₂ (in Ne-, Ar- oder N₂-Matrizen) gebildet worden.^[124] [Rh(NN)₃] nimmt eine T-förmige Struktur mit einem ²A₁-Grundzustand an. Das lineare [Rh(NN)₂] (² Σ_g^+ -Grundzustand) absorbiert bei 2199.3 cm⁻¹ in einer Ne- und bei 2185.9 cm⁻¹ in einer Ar-Matrix. B3LYP-Berechnungen zeigen eine nichtlineare Struktur (²B₂)^[125] mit etwa 39 kJ mol⁻¹ höherer Energie. Eine IR-Bande bei 2162.0 cm⁻¹ in Ne und 2153.5 cm⁻¹ in Ar konnte [RhNN] mit ² Δ -Grundzustand zugeordnet werden. Gemäß DFT(BPW91)-Berechnungen steigt der Rh-N-Abstand in der Reihenfolge [RhNN] (186.4 pm) < [Rh(NN)₂] (193.9 pm) < [Rh(NN)₃] (198.5/201.5 pm), wohingegen erwartungsgemäß die N-N-Abstände in umgekehrter Reihenfolge variieren: [Rh(NN)₃] (112.2/112.1 pm) < [Rh(NN)₂] (112.5 pm) < [RhNN] (113.4 pm). Im Unterschied zu früheren Berichten^[126] liefern neue Experimente keinen Hinweis auf den Komplex [Rh(NN)₄]. Die Größe der Energieänderung bei N₂-Komplexierung fällt in der Reihe [Rh] > [RhNN] > [Rh(NN)₂] > [Rh(NN)₃], sodass durch die bereits koordinierten N₂-Liganden die Bindung weiterer N₂-Moleküle weniger exotherm ist.

Rhodium-Distickstoff-Komplexe wurden nicht nur in einer Inertgasmatrix, sondern auch in den Hohlräumen von Zeolithen hergestellt.^[127] Dazu wurden desalimierte Y-Zeolithen mit einer Lösung von RhCl₃ in Ethanol imprägniert. Die Lösung wurde anschließend bei 120°C an Luft und danach in einem reinen Disauerstoffstrom bei 400°C getrocknet. Dabei bildet sich in den Poren des Zeoliths verteiltes Rh₂O₃, das sich gemäß Gleichung (2) bei 150°C mit CO zum [Rh(CO)₂]⁺-Komplex reduzieren lässt.



In Gleichung (2) steht O_z für den Zeolith-Sauerstoff an einer strukturellen Säurestelle. Dieses Dicarbonyl kann schließlich in einer verdünnten Wasserstoff-Atmosphäre

teilweise decarbonyliert und in einem Distickstoff-Gasstrom in einen Distickstoff-Komplex überführt werden; [O_zRh(N₂)₂]⁺ und [O_zRh(CO)N₂] wurden nachgewiesen.

5.2.8. Gruppe 10

Mithilfe von IR-Spektroskopie konnten für [NiN₂] mit C_{∞v}-Symmetrie (elektronischer ¹ Σ^+ -Grundzustand), entstanden durch Reaktion von Ni-Atomen mit N₂ in einer Ar-Matrix, alle drei Schwingungsfundamentale nachgewiesen werden: Die beiden σ^+ -Moden (die grob als v(N-N)- und v-(Ni-N)-Streckschwingungen bezeichnet werden können) werden bei 2089.5 und 563.5 cm⁻¹ angeregt, und die π -Mode (N-Ni-N-Biegeschwingung) erscheint bei 357.0 cm⁻¹.^[128] Die anhand dieser Werte bestimmte Ni-N-Valenzkraftkonstante ist mit 360 N m⁻¹ nur etwa 10% kleiner als die entsprechende Ni-C-Valenzkraftkonstante in [NiCO] (407 N m⁻¹).^[129] Mit Coupled-Cluster-artigen MCPF-Methoden wurde eine Dissoziationsenergie D_e von 99 kJ mol⁻¹ für [NiN₂] berechnet.^[130] Diese Ergebnisse zeigen, dass die Bindungsstärke in [NiN₂] überraschenderweise mit derjenigen in [NiCO] vergleichbar ist. Matrixisolierte Nickelatome können bis zu vier Distickstoff-Moleküle komplexieren.^[131,132] Der T_d -symmetrische [Ni(N₂)₄]-Komplex, der zu dem prototypischen Carbonylkomplex [Ni(CO)₄] isoelektronisch ist, wurde mit Schwingungs- (IR wie auch Raman) und UV/Vis-Spektroskopie untersucht. In neuen Experimenten^[132] ist es gelungen, diesen interessanten Komplex besser zu charakterisieren. Ein Vergleich der IR- und Raman-Spektren bestätigt sofort die tetraedrische Symmetrie (Abbildung 8a). In der niederfrequenten Region sind sowohl die totalsymmetrische Ni-N₂-Streckschwingungsfundamentale, die Raman-aktiv aber IR-inaktiv ist, als auch die dreifach entartete Ni-N₂-Streckschwingungsfundamentale vertreten. Zusätzlich geben die Experimente zum ersten Mal Hinweise auf verschiedene Obertöne und Kombinationsmoden (siehe Abbildung 8b), und sie ermöglichen eine experimentelle Abschätzung der Ni-N₂-Bindungsstärke. Um Informationen über den Bindungsmodus zu erhalten, haben wir wiederum die Dissoziation in einen Fragmentierungs- und einen Relaxationsschritt aufgeteilt (siehe Abbildung 9). Der überwiegende Teil der Relaxationsenergie steckt jetzt in der Relaxation des [Ni(N₂)₃]-Fragmentes mit anfänglicher C_{3v}-Symmetrie in seine energetisch niedrigste, D_{3h}-symmetrische Form. Mit dem Lokalmodellen-Modell lässt sich die Fragmentierungsenergie^[133] auf etwa 120 kJ mol⁻¹ abschätzen. Eine entsprechende Analyse für [Ni(CO)₄] ergibt einen Wert von 148 kJ mol⁻¹, in guter Übereinstimmung mit dem bisherigen, durch Kombination von Experiment und Theorie erhaltenen Wert.^[134] Dies bedeutet, dass die Ni-N₂-Bindung in [Ni(N₂)₄] um etwa den Faktor 10 stärker als die Ga-N₂-Bindung im Hauptgruppen-elementkomplex [GaN₂] ist. Für die Valenzkraftkonstanten f(N-N) und f(Ni-N) in [Ni(N₂)₄] wurden durch Normalkoordinatenanalyse aus den experimentell beobachteten Wellenzahlen Werte von 2013 N m⁻¹ bzw. 126 N m⁻¹ bestimmt. Der massive Anstieg von f(N-N) für [Ni(N₂)₄] relativ zu [NiN₂] (1800 N m⁻¹) deutet an, dass die Rückbindung im Tetraakis(distickstoff)-Komplex deutlich schwächer ist. Im Fall von [Ni(CO)₄] und [Ni(CO)] ist der Anstieg weniger dras-

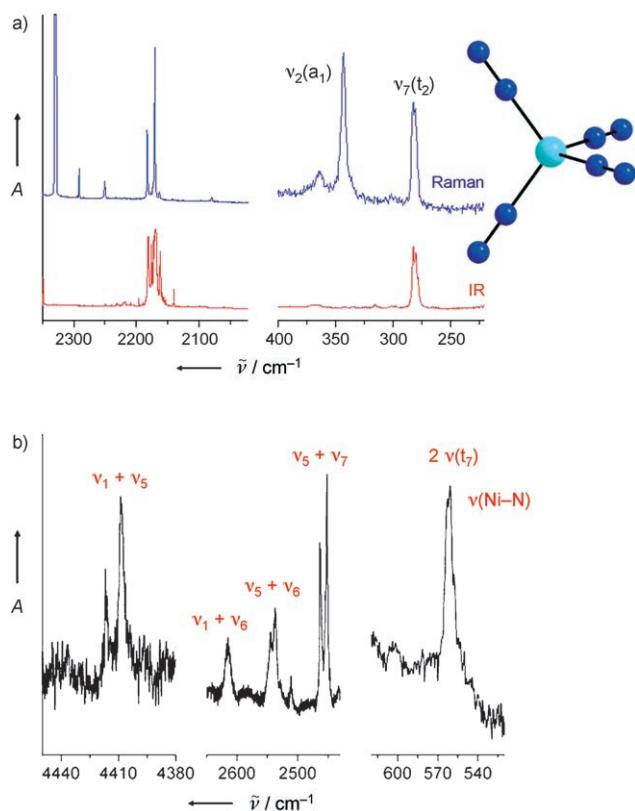


Abbildung 8. a) Vergleich der IR- und Raman-Spektren von $[\text{Ni}(\text{N}_2)_4]$ in einer N_2 -Matrix. b) Der Ausschnitt aus dem IR-Spektrum von $[\text{Ni}(\text{N}_2)_4]$ in einer Ar-Matrix zeigt Kombinationsbanden und Obertöne.

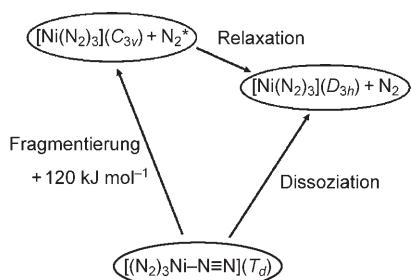


Abbildung 9. Die Beziehung zwischen der Dissoziationsenergie und den Fragmentierungs- und Relaxationsenergien für $[\text{Ni}(\text{N}_2)_4]$.

tisch: $f(\text{CO}) = 1540 \text{ N m}^{-1}$ in $[\text{NiCO}]$ und 1740 N m^{-1} in $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$.

An dieser Stelle sei angemerkt, dass $[\text{Ni}(\text{N}_2)_2]$ mit zwei zum Ni-Atom koordinierenden N_4 -Ringen eine weitere denkbare Form für ein Molekül der Summenformel NiN_8 ist. Je nach der relativen Orientierung der beiden N_4 -Ringe kann dieses Molekül D_{4d} - oder D_{4h} -symmetrisch sein. Theoretische Studien zeigen, dass die D_{4d} -symmetrische Form etwas gegenüber der D_{4h} -symmetrischen bevorzugt ist.^[135] Auch wenn diese Verbindungen Energieminima auf der Potentialfläche entsprechen, so ist ihre Energie trotzdem um etwa 300 kJ mol^{-1} höher als diejenige des entsprechenden Tetraakis(distickstoff)-Komplexes $[\text{Ni}(\text{N}_2)_4]$.

Über Experimente zur kollisionsinduzierten Dissoziation (CID) mit $[\text{Ni}(\text{N}_2)]^+$ ($n=1-4$) und Xe als Stoßgas wurde ebenfalls berichtet.^[136] Die Wirkungsquerschnitte bei Nulldruck, erhalten durch Extrapolation der für zwei verschiedene Xe-Drücke gemessenen Wirkungsquerschnitte, wurden als Funktion der kinetischen und Labor-Ionenenergien analysiert. Die gemessenen Grenzwerte in der Wirkungsquerschnittsanalyse zeigen, dass die Bindungsdissoziationsenergien für $n=1-4$ (111.0 ± 10.6), (111.0 ± 10.6), (56.0 ± 3.9) bzw. (42.5 ± 9.6) kJ mol^{-1} betragen. In vergleichbaren Experimenten sind Bindungsdissoziationsenergien von (174.6 ± 10.6), (167.9 ± 10.6), (91.7 ± 5.8) und (72.4 ± 2.9) kJ mol^{-1} für die Reihe $[\text{Ni}(\text{CO})_n]^+$ ($n=1-4$) erhalten worden. Diese Trends demonstrieren einmal mehr, dass die Bindungsstärke entscheidend von der Zahl und Art der übrigen Liganden im Komplex abhängt.

Experimentelle Daten zeigen, dass Pd im Unterschied zu Ni nur drei N_2 -Moleküle binden kann, während Pt – entgegen früheren Berichten^[131b] – scheinbar nicht mehr als zwei N_2 -Moleküle zu koordinieren vermag.^[137-138] $[\text{Pt}(\text{N}_2)_2]$ ist ein lineares Molekül ($D_{\infty h}$ -Symmetrie und elektronischer $^1\Sigma_g^+$ -Grundzustand). $[\text{PtN}_2]$ liegt im elektronischen $^1\Sigma^+$ -Grundzustand vor ($C_{\infty v}$ -Symmetrie). Wie erwartet ist die Pt-N-Bindung im Mono- stärker als im Bis(distickstoff)-Komplex. DFT(BPW91)-Berechnungen zeigen, in Übereinstimmung mit aktuellen experimentellen Arbeiten, dass ein Pt-Atom exotherm einen und anschließend einen zweiten N_2 -Liganden koordiniert; die Anbindung eines dritten N_2 -Liganden ist jedoch endotherm. Die Analyse der Metall-Distickstoff-Valenzkraftkonstanten der Mono(distickstoff)-Komplexe auf der Grundlage der experimentell beobachteten Schwingungswellenzahlen zeigt eine Abnahme in der Reihenfolge $f(\text{Ni}-\text{N}) > f(\text{Pt}-\text{N}) > f(\text{Pd}-\text{N})$. Die Schwäche der Pd-N₂-Bindung ergibt sich einerseits aus der Konfiguration des Pd-Atoms und der Energie der d-Orbitale, andererseits aus den insbesondere für Pt wichtigen relativistischen Effekten und unterschiedlichen Elektronenaffinitäten von Pd und Pt.

5.2.9. Gruppe 11

Gasphasenexperimente für den $[\text{CuN}_2]^+$ -Komplex ergeben eine Bindungsdissoziationsenergie von (88.7 ± 29.3) kJ mol^{-1} .^[139] Die Bindung von Cu^+ und Cu^{2+} zum N_2 wurde auch mit quantenchemischen Methoden untersucht;^[140] CCSD(T)-Berechnungen zufolge betrugen die Bindungsenergien 93 kJ mol^{-1} im Fall von $[\text{CuN}_2]^+$ ^[140a] und 235 kJ mol^{-1} für $[\text{CuN}_2]^{2+}$.^[140b] Der lineare Komplex $[\text{ClCuN}_2]$ wurde durch die Reaktion von CuCl mit N_2 in Matrixisolationsexperimenten hergestellt.^[141] Die Experimente zeigen eine lineare Struktur mit End-on-Koordination des N_2 -Liganden ($C_{\infty v}$ -Symmetrie). In Berechnungen mit der Møller-Plesset-Theorie zur zweiten Ordnung (MP2) ist die End-on-Koordination mit -121 kJ mol^{-1} exotherm, während die Side-on-Koordination mit nur -54 kJ mol^{-1} exotherm verläuft. Der Wert für die End-on-Koordination ist von derselben Größenordnung wie der für $[\text{CuN}_2]^+$ ermittelte Wert. Durch Normalkoordinatenanalyse wurden die Kraftkonstanten $f(\text{Cu}-\text{N})$ und $f(\text{N}-\text{N})$ zu 163 bzw. 2173 N m^{-1} bestimmt. Demnach ist $f(\text{N}-\text{N})$ von $[\text{ClCuN}_2]$ leicht, aber signifikant kleiner

als $f(N-N)$ für freies N₂ (2239 N m⁻¹). Der neutrale Komplex [CuN₂] sollte eine gewinkelte Struktur im ²A'-Grundzustand einnehmen.^[142]

5.2.10. Gruppe 12

Die Schwingungs- und Rotationsfeinstrukturen in LIF-Spektren von [HgN₂] ermöglichen die Abschätzung der Dissoziationsenergien und der Abstände zwischen Hg und dem Masseschwerpunkt von N₂ in zwei angeregten elektronischen Zuständen des Komplexes.^[143] Die Absorptionsspektren von Hg in einer N₂-Matrix zeigen für den ⁶P₁-⁶S₀-Übergang eine Bande, die gegenüber dem entsprechenden Übergang im Hg-Atom in der Gasphase stark blauverschoben ist ($\Delta\tilde{\nu}=800$ cm⁻¹).^[144] Die Anregung des ³P₁-Zustandes mithilfe eines Excimer-Lasers verursacht eine sehr stark breitbandige Emission im Nah-UV, die einem [HgN₂]^{*}-Exciplex zugeordnet werden kann.

6. Allgemeine Diskussion und Analyse

Anhand der in den vorangegangenen Abschnitten gesammelten Daten zu N₂-Komplexen versuchen wir nun, die Unterschiede in der N₂-Aktivierung zwischen den verschiedenen Elementen zu diskutieren. Eine solche Diskussion erfordert die Präsentation aller experimentellen und theoretischen Befunde.

6.1. Allgemeine Bemerkungen

Der Vergleich von Bindung und Aktivierung von Distickstoff an Hauptgruppenelement- und Übergangsmetallatomen sollte zu einem zuverlässigen Modell führen, das eine Beschreibung und eventuell eine Vorhersage der Wechselwirkung zwischen einem Metallfragment und einem Distickstoffmolekül erlaubt. Allgemein wird davon ausgegangen, dass es ein solches Modell bereits gibt, und in der Tat haben wir in der bisherigen Darstellung vielfach auf qualitative MO- und Atomorbital-Bilder verwiesen. Vom Standpunkt der Theorie aus sind diese allerdings durch verschiedene Nachteile eingeschränkt.

Der Einfachheit halber können wir hier nur solche chemische Reaktionen betrachten, die direkt zu einer aktivierten Distickstoff-Einheit führen. Daher wird eine starke Koordination ohne direkte Aktivierung des Distickstoffs durch das Metallfragment hier zwar erwähnt, aber der darauf folgende Reaktionsschritt einer derart fixierten Distickstoff-Einheit wird nicht betrachtet. Das Ausmaß der Aktivierung des inerten Distickstoffs wird am besten auf der Grundlage definierter, experimentell zugänglicher Größen wie der N-N-Bindungslänge oder der N-N-Valenzkraftkonstante ermittelt. Zusätzlich können weitere Größen, beispielsweise Partialladungen, als nützliche Deskriptoren dienen; sie haben jedoch den Nachteil, dass sie physikalisch nicht eindeutig definiert werden können. Schließlich sollte auch noch die chemische Reaktivität berücksichtigt werden.

Wir konzentrieren uns in diesem Aufsatz auf Minimumsstrukturen. Die vom „nackten“ Metallfragment ausgehenden kinetischen Prozesse bleiben gänzlich unbeachtet. Es muss daher betont werden, dass uns die Diskussion der Gleichgewichtsstrukturen der koordinierten Distickstoff-Komplexe nur erlaubt, die Koordinations- und Aktivierungsprozesse im Nachhinein – am Produktmolekül – zu verstehen.

Wir unterteilen die in der Literatur vorgeschlagenen Modelle zur Beschreibung der Distickstoff-Koordination und -Aktivierung in vier Klassen: a) überwiegend phänomenologische Modelle, die auf vergleichsweise groben Abschätzungen und chemischer Intuition beruhen (beispielsweise die Diskussion des durch die unterschiedliche Pauling-Elektronegativität hervorgerufenen Ladungstransfers), b) rein elektrostatische Wechselwirkungsmodelle der Multipolanalysen, c) Interpretationen auf der Grundlage der qualitativen MO-Theorie, und schließlich d) Konzepte, die auf der elektronischen Ladungsdichte beruhen (beispielsweise das Konzept der ligandeninduzierten Ladungskonzentrationen^[145]). Hier werden wir nur Modelle der Klassen b) und c) betrachten, weil die zu a) gehörenden Modelle nur für Diskussionen anhand grob vereinfachter Überschlagsrechnungen geeignet sind und die unter d) fallenden Modelle zwar vielversprechend, aber noch nicht ausreichend gut entwickelt sind.

Elektrostatische Modelle vom Typ b) sind natürlich nur begrenzt anwendbar, da kovalente Bindungsbeiträge vollständig vernachlässigt werden. Auch MO-Modelle vom Typ c) führen kaum zu einem tieferen quantitativen Verständnis. Aus quantenchemischer Sicht liegt das daran, dass sie entweder nur auf semiempirischen Schemata wie der erweiterten Hückel-Theorie (EHT) oder auf Ein-Determinanten-Methoden wie Hartree-Fock oder DFT beruhen. Die EHT stellt zwar besetzungszahlunabhängige MOs zur Verfügung, dieser Vorteil wird aber durch die fehlende Genauigkeit dieser parametrisierten Ein-Elektronen-Methode nivelliert. Auch Ein-Determinanten-Methoden haben deutliche Nachteile: Als Modell nichtwechselwirkender Teilchen vernachlässigt die Hartree-Fock-Theorie Elektronenkorrelationseffekte. Kohn-Sham-DFT-Methoden dagegen sind im Prinzip exakt, leiden jedoch in der Praxis an den Näherungen, die üblichen Dichtefunktionalen wie BP86 oder B3LYP zugrundeliegen. Ein weiterer Nachteil dieser kanonischen Self-Consistent-Field(SCF)-Verfahren besteht darin, dass die Summe der Orbitalenergien nicht der elektronischen Gesamtenergie entspricht. Angesichts dieser Nachteile werden (qualitative) MO-Diagramme im Folgenden nicht näher betrachtet. Wir diskutieren lediglich qualitative Schlussfolgerungen unter Verwendung der MO-Terminologie.

Zu beachten ist, dass Mehr-Determinanten-Näherungen zwar sehr viel genauer sein mögen, jedoch durch den Wegfall des Ein-Teilchen-Bildes an Anschaulichkeit verlieren. Beispielsweise sind Besetzungszyzahlen nicht mehr gut definiert (oder anders ausgedrückt: sie sind nicht ganzzahlig), Koopmans' Theorem ist nicht mehr gültig, usw.

Der Kürze wegen verwenden wir in den folgenden Darstellungen die übliche Notation für Atomorbitale, um diejenigen Molekülorbitale zu beschreiben, die näherungsweise durch diese Atomorbitale gebildet werden, so wie wir diese

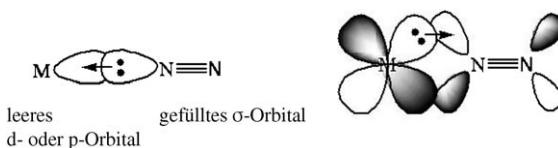
Terminologie bereits in den voranstehenden Abschnitten verwendet haben.

6.2. Side-on- und End-on-Koordination

Für einen [MNN]-Komplex gibt es zwei mögliche Koordinationsarten, nämlich die end-on-gebundene Form **A** (mit $C_{\infty v}$ - oder nur C_s -Symmetrie) und die side-on-gebundene Form **B** (mit C_{2v} - oder nur C_s -Symmetrie). Form **A** ist eindeutig bevorzugt. Allerdings sollte unter bestimmten Umständen **B** günstiger sein. Das einfachste Modell zur Beschreibung der Bindungsverhältnisse in einem N₂-Komplex geht von einem Ionenpaar M⁺(N₂⁻) aus. Nach diesem Modell sollte Form **B** stabiler sein. Der Abstand zwischen den beiden Ladungszentren ist nämlich in **B** geringer als in **A**, was zu einer stärkeren Bindung führen sollte. Ein Komplex, der zu dieser Kategorie zählen könnte, ist [LiNN]. Matrixisolationsexperimente deuten auf eine ionische Bindung und C_{2v} -Symmetrie hin. Die Bindung in diesem System kann daher gemäß Modell b) auf der Grundlage von elektrostatischen Wechselwirkungen verstanden werden, kovalente Anteile spielen wahrscheinlich eine untergeordnete Rolle.

Die elektrostatische Bindung setzt nicht wie im Fall des [LiNN]-Komplexes notwendigerweise eine Wechselwirkung von Monopolen voraus. Wenn das System [MNN] nicht in entgegengesetzt geladene Fragmente unterteilt werden kann, spielen eventuell Multipol-Wechselwirkungen eine Rolle. Ein Beispiel ist das HNN-Molekül, in dem der Distickstoff über Quadrupol-Wechselwirkungen mit dem Wasserstoffatom wechselwirken kann. (In diesem Fall kann die Wechselwirkung entscheidend sein, da keine Monopole vorliegen.)

Natürlich ist das elektrostatische Bindungsmodell wie im Fall von Li sehr gut für Elemente mit geringem Ionisationspotential geeignet, falls die Energiedifferenz zwischen den (Fragment-)Orbitallen des Atoms und des N₂ so groß ist, dass keine ausgeprägte kovalente Bindung zustandekommt (die durch Modell c) erfasst werden müsste). In den meisten [MNN]-Komplexen ist die Bindung jedoch sicherlich komplizierter zu beschreiben. Folgt man der qualitativen MO-Theorie (Modell c), so bietet das Dewar-Chatt-Duncanson-Modell^[10] eine Erklärung, in der σ - und π -Bindungsanteile unterschieden werden. In Analogie zur Interpretation der CO-Komplexe (Schema 4) sollte die σ -Bindung von unbesetzten s-, p-, d_{x²-y²}- oder d_{z²}-Orbitalen des Metallatoms und dem σ_p -Orbital von N₂ im Fall von **A** bzw. einem der π -Orbitale



Schema 4: σ -Bindung und π -Rückbindung für einen Übergangsmetall-Distickstoff-Komplex.

von N₂ im Fall von **B** gebildet werden. An der π -Rückbindung ist sowohl in **A** als auch in **B** ein besetztes d_{xz}- oder d_{yz}-Orbital des Metallatoms und eines der π^* -Orbitale von N₂ beteiligt. Die deutliche Bevorzugung von **A** deutet darauf hin, dass das σ -Orbital von N₂ energetisch nahe zu einem geeigneten unbesetzten Metallorbital liegt, wohingegen das π -Orbital von N₂ eine zu niedrige Energie aufweist, um eine starke bindende Wechselwirkung mit einem unbesetzten Metallorbital einzugehen.^[146]

Um eine quantitative Diskussion auf der Grundlage einheitlicher Daten führen zu können, haben wir für diesen Aufsatz DFT-Berechnungen durchgeführt. Tabelle 4 und Tabelle 5 fassen die wichtigsten Ergebnisse unserer B3LYP/TZVPP-Berechnungen für alle relevanten Spinzustände der Distickstoff-Komplexe der ersten Übergangsmetallreihe zusammen. (Es wurden nur solche Spinzustände berücksichtigt, deren relative Energien nicht zu weit vom Grundzustand entfernt sind.) Ein erstes Resultat ist, dass sowohl die end-on- als auch die side-on-koordinierten Komplexe in der Regel High-spin-Zustände bevorzugen. Im Fall der side-on-gebundenen Komplexe weisen die Low-spin-Zustände eine signifi-

Tabelle 4: N-N-Bindungsängen [pm] und Wellenzahlen der $\nu(\text{N-N})$ -Streckschwingung [cm^{-1}] für end-on-gebundene N₂-Komplexe der Übergangsmetallatome, M-NN-Bindungsenergien [kJ mol^{-1}] und die Energieänderungen [kJ mol^{-1}] für die Reaktion mit H⁺.

M	B3LYP		BP86	Literaturwerte		B3LYP $\Delta E(\text{H}^+)$
	2S+1 (ΔE) ^[a]	d(N-N), $\nu(\text{N-N})$ ^[b]		d(N-N), $\nu(\text{N-N})$	d(N-N), $\nu(\text{N-N})$	
Sc	4	113.6, 1963	115.3, 1880	116.7, 1870 ^[95]	-95 (-108)	-869
	2 (+6)	111.6, 2083		115.8, 1941 ^[98]	-86 (-94)	-914
Ti	5	112.5, 2053	114.5, 1941	115.8, 1941 ^[98]	-86 (-94)	-824
	3 (+40)	112.1, 2008		114.1, 1980 ^[109]	-66 (-71)	-906
V	6	111.7, 2122	113.9, 1991	114.1, 1980 ^[109]	-66 (-71)	-801
	4 (+40)	110.6, 2203		113.9, 1952	115.1, 1923 ^[109]	-873
Cr	5	110.0, 2300	112.9, -	116.2, - ^[109]	-24 (-25)	-870
	3 (+128)			113.9, 1952	115.1, 1923 ^[109]	-865
Mn	6	112.5, -	113.6, 2056	115.6, 1933 ^[109]	105 (97) ^[d]	-828
	4	112.4, 2080		115.4, 1869 ^[109]		-852
	2					
Fe	3	111.5, 2146	113.5, 2071	115.2, 2023 ^[118]	-40 (-44)	-847
	5 (+134)					-962
	1 (+138)					
Co	2	110.9, 2253	113.4, 2095	113.6, 2082 ^[121]	-78 (-80)	-771
	4 (+11)	110.5, 2286				-776
Ni	1	111.3, 2248	113.4, 2127	115.0, 2105 ^[128]	-185 (-189)	-736
	3 (+21)	109.7, 2355				-764
Cu	2 ^[e]		112.2, 2128			-746
	4 (+142)			117.4, 1862		-917

[a] ΔE bezeichnet die Energie (in [kJ mol^{-1}]) relativ zum Grundzustand. [b] Für N₂ ergeben die B3LYP-Berechnungen d(N-N)=110.0 pm und $\nu=2452 \text{ cm}^{-1}$ für $\nu(\text{N-N})$. [c] Werte mit nicht relaxiertem N₂ sind in Klammern angegeben (negativ, falls die Komplexbildung exotherm ist). [d] Der [MnN₂]-Komplex war schwer zu optimieren, zeigt Spinkontamination ($\langle S^*S \rangle = 9.1$) und neigt zur Dissoziation. [e] Cu-N-N ist nicht linear und instabil hinsichtlich Dissoziation.

Tabelle 5: Berechnete B3LYP/TZVPP-Parameter von side-on-gebundenen [MNN]-Komplexen ($d(\text{N-N})$ [pm] und ν [cm^{-1}] für $\nu(\text{N-N})$) sowie für die Reaktion $[\text{MNN}] + \text{H}^+ \rightarrow [\text{MNNH}]^+$ berechnete Energieänderungen $\Delta E(\text{H}^+)$ [kJ mol^{-1}] und Energieunterschiede $\Delta E(\text{side-on})$ [kJ mol^{-1}] zwischen side-on- und end-on-gebundenen Komplexen gleichen Spins.^[a]

M	$2S+1$ (ΔE) ^[b]	$d(\text{N-N})$	$\nu(\text{N-N})$	$\Delta E(\text{H}^+)$	$\Delta E(\text{side-end})$ ^[c]
Sc	4	116.0	1895.1		+ 6
	2 (+24)	116.2	1880.0	1004	+ 24
Ti	3	120.2	1674.0	943	- 5
	5 (+3)	113.9	2012.5		+ 39
V	1 (+103)			1011	
	6	113.6	2022.3		+ 33
	4 (+30)	117.6	1808.7	922	+ 23
Cr	2 (+65)	118.6	1730.3	913	
	3	116.4	1858.9	824	+ 6
Mn	1 (+143)	118.8	1733.7		
	4	120.6	1601.1	912	+ 95
	3	117.6	1788.0	886	+ 96
Fe	1 (+174)	118.6	1711.7	908	+ 132
	2	112.5	2118.5	796	+ 56
Ni	1	114.9	1963.1	780	

[a] Nicht erwähnte Spinzustände sind entweder instabil (meist Umlagerung zum end-on-gebundenen Komplex) oder in ihrer Energie hochliegend. [b] ΔE bezeichnet die Energie (in [kJ mol^{-1}]) relativ zum Grundzustand. [c] Eine positive Energie bedeutet, dass der side-on-gebundene Komplex weniger stabil ist als der end-on-gebundene.

kant größere Bindungslänge $d(\text{N-N})$ auf, was für ein höheres Maß an N_2 -Aktivierung spricht. So vergrößert sich beispielsweise die N-N-Bindungslänge um nahezu 5 pm vom Sextett-zum Dublett-Spinzustand des side-on-gebundenen $[\text{VN}_2]$ -Komplexes. Für end-on-gebundene Komplexe scheint es genau umgekehrt zu sein: High-spin-Komplexe weisen gemäß der N-N-Bindungslängen eine stärkere N_2 -Aktivierung auf, die Unterschiede sind allerdings kleiner. Demnach wird der N-N-Abstand im end-on-gebundenen $[\text{ScNN}]$ um 2 pm größer, wenn der Spinzustand vom Dublett zum Quartett wechselt. Diese Aufweitung bewirkt eine deutliche Abnahme der Wellenzahl der $\nu(\text{N-N})$ -Mode um mehr als 100 cm^{-1} . Allgemein können wir daraus schließen, dass ein Wechsel des elektronischen Zustandes beträchtliche Auswirkungen auf die N_2 -Aktivierung hat.

Wir haben auch mit dem BP86-Funktional Daten für die stabilen elektronischen Zustände erzeugt (Tabelle 2). Auffallend ist, dass die mit BP86 berechneten Bindungslängen deutlich größer als die mit B3LYP berechneten sind. Als Folge von Unterschieden in den für die Beschreibung von Austausch- und Korrelationseffekten verwendeten Ansätzen der beiden Funktionale sind die Wellenzahlen der $\nu(\text{N-N})$ -Streckschwingung mit BP86 kleiner als mit B3LYP. Da jedoch die Trends für beide Funktionale vergleichbar sind, beschränkt sich die anschließende Diskussion auf die B3LYP-Daten, die verlässlichere relative Energien für die verschiedenen Spinzustände liefern sollten.^[155,156]

Tabelle 4 enthält darüber hinaus einen Vergleich unserer Ergebnisse mit den Resultaten früherer Berechnungen mit reinen Dichtefunktionalen. In Abbildung 10 sind die N-N-Abstände für end-on-gebundene Komplexe der Elemente der ersten Übergangsmetallperiode aufgetragen. Die mit BP86 berechneten Daten und die mit B3LYP erhaltenen Werte aus Lit. [142] sind ebenfalls dargestellt. Wir konnten die Ergebnisse in Lit. [142] für die end-on-gebundenen N_2 -Komplexe von Cr und Cu nicht bestätigen: Im Fall des Cu dissoziert der N_2 -Komplex im Dublett-Zustand, während alle Zustände mit höherem Spin zwar bindend sind, aber im Vergleich zum dissozierten Dublett eine viel höhere Energie aufweisen und daher vernachlässigt werden können. Für Cr finden wir, dass der Quintett- und nicht der Septett-Spinzustand am stabilsten ist. In diesem Quintett-Zustand ist der N-N-Abstand sehr kurz (110.0 pm), während der Cr-N-Abstand oberhalb von 200 pm liegt.

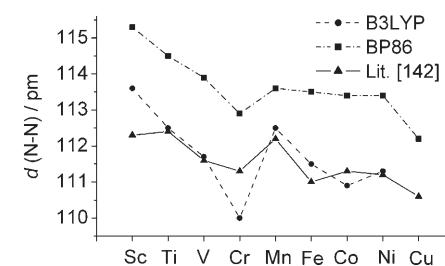


Abbildung 10. Berechnete N-N-Bindungslängen für end-on-gebundene $[\text{MNN}]$ -Komplexe.

Als allgemeiner Trend ist innerhalb der Periode die Abnahme des N-N-Abstandes von links nach rechts festzustellen. Dies kann auf zwei Faktoren zurückgeführt werden: Der erste ist die Energieabnahme der d-Orbitale des Übergangsmetalls in der gleichen Abfolge. Diese Abnahme reduziert die Aussicht auf eine effiziente Überlappung der M- mit den N_2 -Fragmentorbitalen. Der zweite Effekt, der eng mit dem ersten verwandt ist, ist die allgemeine Abnahme der M-Atomradien innerhalb der Periode. Für eine effiziente Bindung müssen das M- und das N_2 -Fragment im Allgemeinen nahe zusammenkommen. Dadurch kann es jedoch zu einer Abstoßung zwischen den Elektronen des s-Valenzorbitals am Metall und den Elektronen im σ -Orbital am N_2 kommen. Die Elemente Cr und Mn folgen diesem allgemeinen Trend nicht. Im Fall der Carbonyle wurde gezeigt, dass der Ladungstransfer vom Metall auf die CO-Gruppe für Cr und Cu kleiner als für andere Metalle ist;^[147] dasselbe konnte für die N_2 -Komplexe festgestellt werden.^[142] Daher ist Cr für die N_2 -Aktivierung keine gute Wahl.

Allgemein ist der N-N-Abstand im side-on-gebundenen $[\text{MN}_2]$ -Komplex größer als im end-on-gebundenen. Mit 112.1 pm im End-on- und 120.2 pm im Side-on-Komplex ist dieser Trend beim Triplet-Zustand von $[\text{TiN}_2]$ am auffälligsten. Die Daten in Tabelle 5 zeigen, dass die Energiedifferenz zwischen end-on- und side-on-gebundenen Komplexen, $\Delta E(\text{side-end})$, generell für die frühen Übergangsmetalle klein und für die späten Übergangsmetalle im gleichen Spinzustand größer ist. Allgemein ist die End-on-Koordination bevorzugt, jedoch kann der Energieunterschied sehr klein werden (z. B. für Sc, Ti, V und Cr).

6.3. Analyse der Schwingungsfrequenzen

Modell c) zufolge (MO-Betrachtung der Bindungssituation) umfasst die Bindung σ - und π -Anteile. Die σ -Bindung sollte aus der σ_p -Bindung von N_2 und einem geeigneten un-

besetzten Orbital des Metalls gebildet werden. Auf diese Weise wird Elektronendichte vom N₂-Liganden auf das Metallatom übertragen. Um den Maximaleffekt zu sehen, den dieser Transfer auf die v(N-N)-Streckschwingungsfrequenz ausüben kann, vergleicht man am besten die Frequenz des N₂⁺ mit derjenigen von neutralem N₂ (Tabelle 1). Für N₂⁺ im $^2\Sigma_g^+$ -Grundzustand wurde eine harmonische Frequenz von 2207.0 cm⁻¹ gemessen. Das bedeutet, dass die σ -Bindung allein bereits zu einer starken Abnahme der Frequenz führt. In [MCO]-Carbonylkomplexen ist die entgegengesetzte Situation anzutreffen: Die Streckschwingungsbande von CO⁺ wird bei höherer Frequenz gefunden als diejenige von CO. Unsere B3LYP/TZVPP-Berechnungen liefern eine Wellenzahl von 2452.3 cm⁻¹ für neutrales N₂ sowie 2333.4 und 1892.2 cm⁻¹ für N₂⁺ bzw. N₂⁻.

Tabelle 6 vergleicht die experimentell beobachteten v(N-N)-Streckschwingungsfrequenzen von [MNN]-Übergangsmetallkomplexen. Einige Trends können mit Modell c) erklärt werden. So hat Pd eine gefüllte und energetisch tief

Tabelle 6: Gemessene Frequenzen für die v(N-N)-Streckschwingungen einiger end-on-gebundener [MNN]-Komplexe.

M	Konfiguration	I_1 [eV]	exp. v(N-N) [cm ⁻¹]	Umgebung	Lit.
Ga	[Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ¹	5.998	2324.2	N ₂ -Matrix	[77]
C	[He]2s ² 2p ²	11.257	1235 (sym.) 1419 (asym.)	Ar-Matrix	[84]
Si	[Ne]3s ² 3p ²	8.151	1731.6 1754.7	Ar-Matrix N ₂ -Matrix	[90]
Sc	[Ar]3d ¹ 4s ²	6.54	1902.0	Ar-Matrix	[95]
Fe	[Ar]3d ⁶ 4s ²	7.869	2017.8 2017.8/2012.0	Ar-Matrix N ₂ -Matrix	[118]
Co	[Ar]3d ⁷ 4s ²	7.876	2100.9 2109	Ar-Matrix N ₂ -Matrix	[121]
Ni	[Ar]3d ⁸ 4s ²	7.635	2089.5	Ar-Matrix	[128]
Pd	[Kr]4d ¹⁰	8.34	2213	Ar-Matrix	[138]
Pt	[Xe]4f ¹⁴ 5d ⁹ 6s ¹	9.02	2168.5 2073.0	Ar-Matrix N ₂ -Matrix	[138]

liegende d-Schale. Daher ist zu erwarten, dass die Rückbindung relativ schwach ist. Folglich ist die v(N-N)-Streckschwingungsfrequenz für [PdNN] höher als für [NiNN]. Den gleichen Trend kann man für die CO-Komplexe feststellen.

Um die Trends besser zu analysieren, haben wir die Wellenzahlen der v(N-N)-Moden für verschiedene end-on-gebundene Übergangsmetall-Distickstoff-Komplexe berechnet (Tabelle 4). Wie zu erwarten, weichen die Absolutwerte der experimentell gemessenen anharmonischen Wellenzahlen von den berechneten harmonischen ab (wenn wir davon absiehen, dass die Potentialfläche mithilfe eines speziellen Dichtefunktionalen modelliert wurde und daher die harmonischen Frequenzen nur näherungsweise erhalten werden). Dennoch geben unsere Ergebnisse den Trend richtig wieder. Demnach zeigen sowohl Theorie als auch Experiment eine Zunahme der Wellenzahlen in der Reihenfolge [ScNN] ≪ [FeNN] ≪ [NiNN] < [CoNN]. Allgemein steigen die Wellenzahlen von links nach rechts innerhalb der Periode an. Abermals fällt [CrNN] aus dem Trend heraus, da es, in

Übereinstimmung mit dem kleinen N-N-Abstand, eine unerwartet hohe Wellenzahl aufweist.

6.4. Analyse der chemischen Reaktivität

Als ein chemisches Maß für die Distickstoff-Aktivierung kann die Energieänderung, die mit der Protonierung von komplexiertem N₂ einhergeht, relativ zur Protonierung von freiem N₂ angesehen werden. Tabelle 4 fasst die berechneten Energien für die Protonierungsreaktionen [MNN] + H⁺ → [MNNH]⁺ der isolierten end-on-gebundenen Komplexe zusammen. Die Energien sollten relativ zum Bezugssystem N₂ + H⁺ diskutiert werden. Im Fall einer N₂-Bindungsaktivierung wird für die Reaktion [MNN] + H⁺ ein betragsmäßig höherer Wert als für die Reaktion N₂ + H⁺ erwartet. Für die Protonierung von freiem N₂ ergeben unsere Berechnungen eine Energieänderung von -514 kJ mol⁻¹. Diese B3LYP-Abschätzung für die Protonenaffinität in der Gasphase liegt nahe bei dem mit MP3 berechneten Wert (-523 kJ mol⁻¹).^[148] Im Allgemeinen ist die Protonierungsenergie für Komplexe früher Übergangsmetalle exothermer als für Komplexe später Übergangsmetalle. Dies folgt dem für die N-N-Abstände beobachteten Trend, und damit scheinen große N-N-Abstände auch hohe Protonierungsenergien zur Folge zu haben. Dennoch gibt es einige Unregelmäßigkeiten. Beispielsweise sagt die B3LYP-Beschreibung für [CrNN] eine überraschend hohe Protonierungsenergie voraus, was schwer erklärbar ist.

Experimente mit Lewis-Säuren wie AlR₃ deuten darauf hin, dass die Basizität des endständigen N-Atoms innerhalb einer Gruppe des Periodensystems nach unten ansteigt (z.B. von [CrNN] zu [MoNN]). Wahrscheinlich begünstigen die größeren d-Orbitale eine Delokalisierung der Elektronen in die Komplexperipherie. Dies würde mit dem Befund übereinstimmen, dass Mo- und Ru-Komplexe N₂ tendenziell besser aktivieren als Cr- bzw. Fe-Komplexe.

6.5. Unterschiede zwischen [MNN]- und [L_nMNN]-Komplexen

Liganden L haben einen starken Einfluss auf die M-N₂-Bindung. Die berechneten Abstände d (N-N) für die end-on-gebundenen Komplexe [MNN], [HMNN] und [H₃PMNN] in den Spinzuständen mit niedrigster Energie sind in Tabelle 7

Tabelle 7: N-N-Bindungslängen [pm] für end-on-gebundene [MNN]-, [HMNN]- und [H₃PMNN]-Komplexe in ihren elektronischen Grundzuständen (B3LYP/TZVPP-Berechnungen).

M	[MNN]	[HMNN]	[H ₃ PMNN]
Sc	113.6 (Quartett)	112.6 (Triplet)	113.0 (Quartett)
Ti	112.5 (Quintett)	112.0 (Quartett)	112.5 (Quintett)
V	111.7 (Sextett)	110.8 (Quintett)	112.1 (Sextett)
Cr	110.0 (Quintett)	110.2 (Sextett)	113.8 (Quintett)
Mn	112.5 (Sextett)	112.6 (Quintett)	113.0 (Quartett)
Fe	111.5 (Triplet)	111.2 (Quartett)	112.4 (Triplet)
Co	110.9 (Dublett)	110.7 (Triplet)	111.2 (Dublett)
Ni	111.3 (Singulett)	109.8 (Dublett)	111.0 (Singulett)
Cu	— ^[a]	109.5 (Singulett)	113.7 (Dublett)

[a] Nicht gegen Dissoziation stabil.

zusammengefasst und in Abbildung 11 graphisch dargestellt; Werte für die entsprechenden side-on-gebundenen Komplexe sind Tabelle 8 zu entnehmen. Offensichtlich begünstigt ein

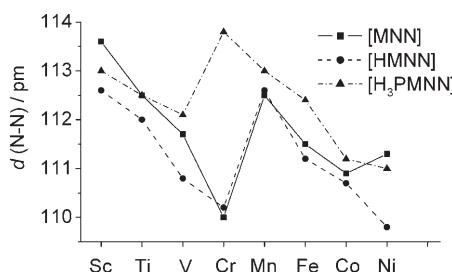


Abbildung 11. Vergleich der N-N-Bindungsängen, die mit B3LYP für end-on-gebundene [MNN]-, [HMNN]- und [H₃PMNN]-Komplexe berechnet wurden.

Tabelle 8: N-N-Bindungsängen [pm] für side-on-gebundene [MNN]-, [HMNN]- und [H₃PMNN]-Komplexe in ihren elektronischen Grundzuständen. Die Spinzustände sind in Klammern angegeben (B3LYP/TZVPP-Daten).

M	[MNN]	[HMNN]	[H ₃ PMNN]
Sc	116.0 (Quartett)	116.6 (Triplet)	115.7 (Quartett)
Ti	120.2 (Triplet)	114.1 (Quartett)	114.4 (Quintett)
V	113.6 (Sextett)	112.7 (Quintett)	–
Cr	116.4 (Triplet)	116.6 (Quartett)	117.1 (Triplet)
Mn	120.6 (Quartett)	114.8 (Singulett)	116.0 (Dublett)
Fe	117.6 (Triplet)	–	113.8 (Singulett)
Co	112.5 (Dublett)	112.7 (Triplet)	–
Ni	114.9 (Singulett)	111.2 (Dublett)	–
Cu	–	110.2 (Singulett)	–

elektronenreicher Ligand wie die Phosphangruppe die π -Rückbindung, und folglich werden Phosphanliganden häufig bei der Synthese neuer Distickstoff bindender Übergangsmetallkomplexe eingesetzt. Natürlich sind Phosphane wie PF₃ auch π -Acceptoren, das in unseren Berechnungen verwendete PH₃ sollte jedoch überwiegend als Donor wirken. Tatsächlich ist in allen Fällen der N-N-Abstand in den [H₃PMNN]-Komplexen größer als in den entsprechenden [HMNN]-Komplexen. Der H-Ligand beeinflusst die N-N-Bindungsänge (im Vergleich zu [MNN]) für frühe Übergangsmetalle am deutlichsten. Qualitativ gesprochen haben diese Elemente nicht genügend Elektronendichte, um einen elektronenziehenden Liganden aufzunehmen, ohne ihre Wirkung in der N₂-Aktivierung zu verlieren. Für die N₂-Aktivierung ist der PH₃-Ligand bei den Elementen V, Cr, Mn und Fe am hilfreichsten (in der Mitte der Periode).

Schließlich schauen wir uns die Unterschiede in den LM-N₂-Energien an. Tabelle 9 listet die Daten für [HMN₂] und [H₃PMN₂] auf. Um die unterschiedlichen elektronischen Situationen vergleichen zu können, wurden die Geometrien der HM- und H₃PM-Fragmente nicht relaxiert, während in der Tabelle die Werte mit und ohne Relaxation von N₂ aufgeführt sind. Obwohl das Ausmaß der N₂-Aktivierung im System [H₃PMNN] höher ist, ist die M-NN-Bindungsenergie in einzelnen Fällen für [HMNN] größer. Bei Cr ändert sich die

Tabelle 9: Unterschiede zwischen den Energieänderungen der beiden Reaktionen HM + N₂ → [HMNN] (end-on) und [H₃PM] + N₂ → [H₃PMNN] (end-on), $\Delta E(H-H_3P)$ [kJ mol⁻¹], mit B3LYP/TZVPP berechnet. Für HM und H₃PM sind die Geometrien die gleichen wie nach der Komplexbildung.

M	2S+1 [HMNN]	2S+1 [H ₃ PMNN]	$\Delta E(H-H_3P)$ ^[a]
Sc	3	4	17 (20)
V	5	6	-26 (-22)
Cr	6	5	-15 (0)
Mn	5	4	59 (62)
Fe	4	3	-15 (-12)
Co	3	2	37 (39)
Ni	2	1	37 (39)
Cu	1	2	-74 (-59)

[a] Ein negativer $\Delta E(H-H_3P)$ -Wert bedeutet, dass die Bindungsenergie größer für [HMNN] als für [H₃PMNN] ist. Werte für nicht relaxiertes N₂ sind in Klammern angegeben.

Bindungsenergie von L = H nach L = PH₃ nur wenig, obwohl die Änderung im N-N-Abstand signifikant ist.

7. Fazit und Perspektiven

In diesem Aufsatz wurden Distickstoff-Komplexe von Hauptgruppenelement- und Übergangsmetallatomen und -dimeren diskutiert, die Modellsysteme für das Studium der Distickstoff-Fixierung und -Aktivierung darstellen. Diese Komplexe sind relativ einfache Systeme und sollten deshalb zum Test vorhandener Bindungsmodelle und für die Entwicklung neuer Bindungsmodelle ideal sein. Allerdings ist ihre Analyse aufgrund der Vielzahl verschiedener elektronischer Zustände, die energetisch nahe beim Grundzustand liegen, nicht trivial. Eine richtige Beschreibung der elektronischen Verhältnisse ist auch deshalb wichtig, weil der Einfluss des elektronischen Zustands auf das Ausmaß der Distickstoff-Aktivierung außerordentlich groß ist. Quantenchemische Studien gestatten es uns, den Einfluss der Spinzustände und der Ligandenart auf die Distickstoff-Aktivierung detailliert zu studieren.

Erwartungsgemäß ist N₂ in neutralen Distickstoff-Komplexen der Hauptgruppenelemente nur sehr schwach gebunden, in kationischen Komplexen wie [KN₂]⁺ aufgrund der Elektronendichtheopolarisation an der N₂-Einheit durch das Metallkation hingegen deutlich stärker. Bei sehr schwach gebundenen Komplexen (z. B. [GaN₂]) wird der Großteil der intrinsischen Bindungsenergie für die leichte Aufweitung der N-N-Bindungsänge aufgebraucht. Entsprechend ist der Beitrag der Relaxationsenergie zur Dissoziationsenergie viel größer als der Beitrag der Fragmentierungsenergie. Im Fall von Übergangsmetallen wird die Distickstoff-Bindung am besten von side-on-gebundenen Low-spin-Komplexen aktiviert, die allerdings energiereiche Spezies darstellen. Sowohl End-on- als auch Side-on-Komplexe bevorzugen High-spin-Zustände.

Ein Ziel unserer Darstellung war es, Gemeinsamkeiten zwischen kleinen, in der Gasphase oder durch Matrixisolierung stabilisierten Distickstoff-Komplexen und in Lösung herge-

stellten, ligandentragenden Distickstoff-Komplexen aufzuzeigen. Die Regel, dass elektronenreiche Gruppen, die Elektronendichte am Metall aufbauen, die Distickstoff-Aktivierung im Fall der in Lösung präparierten Komplexe steigern, konnte für kleine Systeme bestätigt werden. So ist in $[H_3PMNN]$ -Komplexen der N-N-Abstand deutlich größer als in $[MNN]$ - und $[HMNN]$ -Komplexen. Der Einfluss des elektronischen Zustandes des Metallatoms auf den N-N-Abstand wurde ebenfalls analysiert. Für Komplexe später Übergangsmetalle, bei denen der M-N-Abstand abnimmt und somit die σ -Abstoßung zunimmt, ist eine Destabilisierung festzustellen. Schließlich wurde als weiteres Maß für die Distickstoff-Aktivierung die Energieänderung für die Protierung des N_2 -Fragments im Komplex herangezogen.

Neue Experimente zeigen, dass sich die Reaktivität von Metallatomdimeren und Clustern erheblich von denjenigen einzelner Metallatome unterscheiden kann. Die Cluster stellen ein Bindeglied zur heterogenen Distickstoff-Aktivierung an Oberflächen dar. Dimere und kleine Cluster verschiedener Elemente sind in der Lage, die Bindung in N_2 stark zu aktivieren oder sogar zu spalten. Unter den Dimeren der Hauptgruppenelemente reagiert Ge_2 praktisch ohne Aktivierungsbarriere mit N_2 zu einem zweikernigen $[GeNNGe]$ -Komplex. Bei den Übergangsmetallen wurde gezeigt, dass das Ti-Atom in seinem elektronischen Grundzustand nicht mit N_2 reagiert, während Ti_2 ohne signifikante Aktivierungsbarriere die cyclische Verbindung $[Ti(\mu-N)_2Ti]$ ergibt. Im Zuge dieser Reaktion wird die starke N-N-Dreifachbindung in einem Schritt vollständig gespalten. Das cyclische System ähnelt den Produkten, die sich bei der Reaktion in Lösung synthetisierter Übergangsmetall-Zweikernkomplexe mit N_2 bilden (z.B. das $[Zr_2N_2]$ -Gerüst in Lit. [23]). Derzeitige Arbeiten in unserer Gruppe beschäftigen sich mit der Stabilisierung von Ti_2 und kleinen Clustern in den Hohlräumen von Zeolithen. Ein Ziel ist es, die außerordentliche Reaktivität dieser Spezies zur Entwicklung neuer vielversprechender Synthesemethoden zu nutzen.^[149] In diesem Zusammenhang sind Ti-Cluster in Kohlenstoffnanoröhren und auf der Oberfläche von Fullerenen ebenfalls von Interesse.^[150]

Anhang: Quantenchemische Methoden

Um die quantenchemischen Berechnungen aus der Literatur zu ergänzen, die von wechselnder Qualität sind und häufig nicht alle Metallzentren des Periodensystems abdecken, haben wir quantenchemische Berechnungen für Modellkomplexe durchgeführt. Zu diesem Zweck haben wir die Black-Box-Methode gewählt, die sich für viele Komplexe oft als überraschend stabil und zuverlässig erwiesen hat. Es handelt sich dabei um DFT in Kombination mit dem B3LYP-Hybriddichtefunktional^[151] und einem ausreichend großen Basissatz, um Basissatz-Superpositionseffekte weitgehend zu reduzieren. Alle DFT-Berechnungen wurden mit dem Turbomole-Paket 5.71 durchgeführt.^[152] Die in Turbomole implementierte TZVPP-Basis wurde verwendet, welche aus TZV-Kern von Ahlrichs et al.^[153] mit Polarisationsfunktionen aus Dunning-Basen besteht.^[154] Zum Vergleich mit den Literaturdaten haben wir auch einige BP86-Berechnungen mit

dem TZVPP-Basisatz durchgeführt und dabei die „Resolution-of-the-Identity“-Density-Fitting-Technik eingesetzt.

Mit besonderer Sorgfalt wurden die richtigen Grundzustandsmultiplizitäten der Komplexe bedacht. Wie Harvey ausführlich referiert,^[155] ist dies ein schwieriges Thema – vor allem bei DFT-Berechnungen. Wir haben in früheren Arbeiten bemerkt, dass dies von systematischen Effekten hervorruht und dass in solchen Fällen ein reparametisiertes B3LYP-Funktional (B3LYP*) am zweckdienlichsten ist.^[156] Allerdings leistet das originale B3LYP-Funktional (gleichgültig mit welcher Version des VWN-Funktional kombiniert) erfahrungsgemäß sehr gute Dienste, weshalb wir dieses Funktional hier unverändert einsetzen.

Schwingungsanalysen wurden innerhalb der harmonischen Näherung mit dem SNF-Paket durchgeführt,^[157] das numerisch die ersten Ableitungen analytischer Gradienten zur Konstruktion der Hesse-Matrix berechnet. Frequenzskalierungen wurden nicht durchgeführt, da die nicht skalierten harmonischen Frequenzen in der Regel sehr gut mit den experimentellen Fundamentalen übereinstimmen.^[158]

Dieser Anhang schließt mit einigen allgemeinen Bemerkungen zu einigen quantenchemischen Methoden, die in der Literatur verwendet wurden. Diese Bemerkungen sind sicherlich sehr generalisierend, sollen aber dennoch als caveat verstanden werden, da die berechneten physikalischen Größen nicht notwendigerweise hinreichend genau sind, weil die jeweils betrachteten Komplexe eine elektronische Struktur aufweisen können, die für eine gewählte quantenchemische Methode schwierig zu beschreiben ist. Per definitionem berücksichtigt die Hartree-Fock-Theorie nicht die Elektronenkorrelation, obwohl diese zur Beschreibung der chemischen Bindung und der chemischen Reaktivität sehr oft entscheidend ist. Post-Hartree-Fock-Methoden, z.B. Konfigurationswechselwirkungs(CI)- oder Coupled-Cluster(CC)-Verfahren, die die Korrelation der Elektronen beschreiben, leiden häufig an der begrenzten Zahl an „angeregten“ Determinanten im Ansatz für die Wellenfunktion und an dem fehlenden Multideterminantencharakter der Referenzfunktion. Abgesehen davon sind sie sehr rechenzeitintensiv, was oft zu einer weiteren Begrenzung ihrer Genauigkeit führt (z.B. durch Wahl eines zu kleinen Basissatzes).

Für geschlossenschalige Systeme – elektronische Strukturen, die qualitativ gut mit der Hartree-Fock-Theorie zu beschreiben sind – ist die CCSD(T)-Modelltheorie, die Einzel- und Doppelanregungen berücksichtigt und Dreifachanregungen störungstheoretisch behandelt, gegenwärtig die akkurateste quantenchemische Standardmethode, um Energien, Strukturen und Eigenschaften von Molekülen zu berechnen. Dagegen nimmt die Zuverlässigkeit der CCSD(T)-Ergebnisse ab, wenn kleine Basissätze schlechter Qualität verwendet werden. (Ein Triple-Zeta Dunning-artiger Basissatz ist die empfohlene Minimalwahl.^[159]) Auch für elektronische Strukturen mit signifikantem Multireferenzcharakter sind die Standard-Coupled-Cluster-Modelle nicht zuverlässig. Leider hat auch der CASSCF-Ansatz (häufig mit einer anschließenden CASPT2-Störungsrechnung), der zurzeit die beste Wahl für die Behandlung von Nahentartungen in offensichlichen Übergangsmetallkomplexen darstellt, einige Schwächen aufgrund der sehr eingeschränkten Größe des aktiven Raums.

In solchen Fällen sind gewöhnlich DFT-Verfahren zu empfehlen, obwohl ihre Genauigkeit weder kontrolliert noch systematisch verbessert werden kann.

Die Autoren danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG; Schwerpunktprogramm „Experimentelle Ladungsdichte als Schlüssel zum Verständnis chemischer Wechselwirkung“ und SFB 436 „Metal-mediated Reactions modelled after nature“ in Jena) und dem Fonds der Chemischen Industrie für ihre stete Unterstützung. M.R. wurde durch ein Dozentenstipendium des Fonds der Chemischen Industrie gefördert. H.-J.H. dankt den Professoren Jon Dilworth und Tony Downs (beide Oxford, Großbritannien) und Hansgeorg Schnöckel (Karlsruhe) für wertvolle Diskussionen.

Eingegangen am 15. August 2005,
veränderte Fassung am 25. Januar 2006

- [17] P. E. M. Siegbahn, J. Westerberg, M. Svensson, R. H. Crabtree, *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 1615.
- [18] a) D. V. Yandulov, R. R. Schrock, *Science* **2003**, *301*, 76; b) D. V. Yandulov, R. R. Schrock, A. L. Rheingold, C. Ceccarelli, W. Davis, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 796; c) V. Ritoleng, D. V. Yandulov, W. W. Weare, R. R. Schrock, A. S. Hock, W. M. Davis, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 6150; d) D. V. Yandulov, R. R. Schrock, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 1103; e) R. R. Schrock, *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 955.
- [19] a) Z. Cao, Z. Zhou, H. Wan, Q. Zhang, *Int. J. Quantum Chem.* **2005**, *103*, 344; b) F. Studt, F. Tuczek, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5783; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5639.
- [20] a) B. Le Guennic, B. Kirchner, M. Reiher, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 7448; b) M. Reiher, B. Le Guennic, B. Kirchner, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 9640.
- [21] Übersichten: a) M. Hidai, Y. Mizobe, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 1115; b) C. M. Kozak, P. Mountford, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 1206; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2004**, *43*, 1186; c) M. D. Fryzuk, S. A. Johnson, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *200*, 379; d) S. Gambarotta, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *500*, 117.
- [22] F. Tuczek, N. Lehnert, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2780; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2636.
- [23] R. J. Deeth, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 635, 165.
- [24] a) D. Rehder, C. Woitha, W. Priebsch, H. Gailus, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 364; b) H. Gailus, C. Woitha, D. Rehder, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1994**, 3471.
- [25] Siehe z.B.: a) R. A. Henderson, G. J. Leigh, C. J. Pickett, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1983**, *25*, 198; b) M. Hidai, Y. Mizobe, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 1115; c) R. R. Eady, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 3013; d) M. D. Fryzuk, S. A. Johnson, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *200*–*202*, 379; e) M. P. Shaver, M. D. Fryzuk, *Adv. Synth. Catal.* **2003**, *345*, 1061; f) D. C. Rees, J. B. Howard, *Science* **2003**, *300*, 929; g) M. Masanobu, Y. Mizobe, *Can. J. Chem.* **2005**, *83*, 358.
- [26] P. Chen, Z. Xiong, J. Luo, J. Lin, K. L. Tan, *Nature* **2002**, *420*, 302.
- [27] M. Mori, K. Hori, M. Akashi, M. Hori, Y. Sato, M. Nishida, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 659; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 636.
- [28] J. Ho, R. J. Drake, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3792.
- [29] a) T. E. Hanna, E. Lobkovsky, P. J. Chirik, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 14688; b) T. E. Hanna, I. Keresztes, E. Lobkovsky, W. H. Bernskoetter, P. J. Chirik, *Organometallics* **2004**, *23*, 3448.
- [30] S. M. Mullins, A. P. Duncan, R. G. Bergman, J. Arnold, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 6952.
- [31] R. Duchateau, S. Gambarotta, N. Beydoun, C. Bensimon, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8986.
- [32] a) M. D. Fryzuk, J. B. Love, S. J. Rettig, V. G. Young, *Science* **1997**, *275*, 1445; b) H. Basch, D. G. Musaev, K. Morokuma, M. D. Fryzuk, J. B. Love, W. W. Seidel, A. Albinati, T. F. Koetzle, W. T. Klooster, S. A. Mason, J. Eckert, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 523.
- [33] F. Studt, L. Morello, N. Lehnert, M. D. Fryzuk, F. Tuczek, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 520.
- [34] C. Janiak, U. Versteeg, K. C. H. Lange, R. Weiman, E. Hahn, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *501*, 219.
- [35] J. A. Pool, E. Lobkovsky, P. J. Chirik, *Nature* **2004**, *427*, 527.
- [36] W. H. Bernskoetter, E. Lobkovsky, P. J. Chirik, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 14051.
- [37] a) N. Beydoun, R. Duchateau, S. Gambarotta, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 244; b) J.-K. F. Buijink, A. Meetsma, J. H. Teuben, *Organometallics* **1993**, *12*, 2004; c) R. Ferguson, E. Solari, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 453; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 396.

- [38] a) N. Re, M. Rosi, A. Sgamellotti, C. Floriani, E. Solari, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 4390; b) N. Re, M. Rosi, A. Sgamellotti, C. Floriani, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 3410.
- [39] G. K. B. Clentsmith, V. M. E. Bates, P. B. Hitchcock, F. G. N. Cloke, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10444.
- [40] a) M. D. Fryzuk, S. A. Johnson, O. B. Patrick, A. Albinati, S. A. Mason, T. F. Koetzle, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 3960; b) F. Studt, B. A. MacKay, M. D. Fryzuk, F. Tuczek, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 280; c) F. Studt, B. A. MacKay, M. D. Fryzuk, F. Tuczek, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 604.
- [41] a) F. Tuczek, K. H. Horn, N. Lehnert, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *245*, 107; b) F. Tuczek, *Adv. Inorg. Chem.* **2004**, *56*, 27.
- [42] M. Hidai, K. Tominari, Y. Uchida, A. Misono, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1969**, 1392.
- [43] a) M. Hidai, K. Tominari, Y. Uchida, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 110; b) T. A. George, R. C. Tisdale, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 2909.
- [44] Y. Nishibayashi, S. Iwai, M. Hidai, *Science* **1998**, *279*, 540.
- [45] G. V. Leigh, *Science* **2003**, *301*, 55.
- [46] B. E. Wiesler, N. Lehnert, J. Neuhausen, W. Tremel, F. Tuczek, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 856; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 815.
- [47] O. Franke, B. E. Wiesler, N. Lehnert, L. Näther, J. Neuhausen, V. Ksenofontov, F. Tuczek, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 3491.
- [48] O. Franke, B. E. Wiesler, N. Lehnert, F. Tuczek, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 2395.
- [49] G. Moritz, M. Reiher, B. A. Hess, *Theor. Chem. Acc.* **2005**, *114*, 76.
- [50] a) D. Sellmann, B. Hautsch, A. Rösler, F. W. Heinemann, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 1553; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1505; b) D. Sellmann, A. Hille, F. W. Heinemann, M. Moll, G. Brehm, M. Reiher, B. A. Hess, S. Schneider, *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *348*, 194; c) D. Sellmann, A. Hille, A. Rösler, F. W. Heinemann, M. Moll, G. Brehm, S. Schneider, M. Reiher, B. A. Hess, W. Bauer, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 819; d) M. Reiher, B. A. Hess, *Adv. Inorg. Chem.* **2004**, *56*, 55; e) M. Reiher, B. Kirchner, J. Hutter, D. Sellmann, B. A. Hess, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 4443; f) B. Kirchner, M. Reiher, A. Hille, J. Hutter, B. A. Hess, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 574.
- [51] B. K. Burgess, D. J. Low, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2983.
- [52] a) M. Grunze, M. Golze, W. Hirschwald, H.-J. Freund, H. Plum, U. Seip, M. C. Tsai, G. Ertl, J. Küppers, *Phys. Rev. Lett.* **1984**, *53*, 850; b) M. C. Tsai, U. Seip, I. C. Bassignana, J. Küppers, G. Ertl, *Surf. Sci.* **1985**, *155*, 387.
- [53] C. W. Bauschlicher, Jr., L. G. M. Pettersson, P. E. M. Siegbahn, *J. Chem. Phys.* **1987**, *87*, 2129.
- [54] R. C. Egeberg, S. Dahl, A. Logadottir, J. H. Larsen, J. K. Nørskov, I. Chorkendorff, *Surf. Sci.* **2001**, *491*, 183.
- [55] I. Korobkov, S. Gambarotta, G. P. A. Yap, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 5108; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4958.
- [56] W. J. Evans, S. A. Kozimor, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 14264.
- [57] S. P. Walch, *J. Chem. Phys.* **1991**, *95*, 4277, zit. Lit.
- [58] S. F. Selgren, P. W. McLoughlin, G. I. Gellene, *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 1624.
- [59] S. P. Walch, R. J. Duchovic, C. M. Rohlfing, *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 3230.
- [60] a) B. E. Turner, *Astrophys. J.* **1974**, *193*, L83; b) S. Green, J. A. Montgomery, Jr., P. Thaddeus, *Astrophys. J.* **1974**, *193*, L89; c) P. Thaddeus, B. E. Turner, *Astrophys. J.* **1975**, *201*, L25.
- [61] J. C. Owrusky, C. S. Gudeman, C. C. Martner, L. M. Tack, N. H. Rosenbaum, R. J. Saykally, *J. Chem. Phys.* **1986**, *84*, 605.
- [62] a) C. S. Gudeman, M. H. Begemann, J. Pfaff, R. J. Saykally, *J. Chem. Phys.* **1983**, *78*, 5837; b) S. C. Foster, A. R. W. McKellar, *J. Chem. Phys.* **1984**, *81*, 3424.
- [63] R. C. Spiker, Jr., L. Andrews, C. Trindle, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 2401.
- [64] L. Manceron, M. Hawkins, L. Andrews, *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 4987.
- [65] M. F. Falcetta, P. E. Siska, *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 6615.
- [66] E. A. Gislason, P. Polak-Dingels, M. S. Rajan, *J. Chem. Phys.* **1990**, *93*, 2476.
- [67] E. P. F. Lee, T. G. Wright, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *392*, 187.
- [68] R. Goldstein, J. Grosser, O. Hoffmann, V. Schumann, D. Wößner, M. Jungen, M. Lehner, *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 2144.
- [69] Siehe z. B.: a) S. Kita, H. Tanuma, M. Izawa, *Chem. Phys.* **1988**, *125*, 415; b) A. W. Castleman, Jr., R. G. Keesee, *Chem. Rev.* **1986**, *86*, 589, zit. Lit.
- [70] P. Soldán, V. Špirko, E. P. F. Lee, T. G. Wright, *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 3420.
- [71] A. W. Castleman, Jr., P. M. Holland, D. M. Lindsay, K. I. Peterson, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 6039.
- [72] E. P. F. Lee, Z. Almahdi, A. Musgrave, T. G. Wright, *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *373*, 599.
- [73] S. Ikuta, *Chem. Phys.* **1985**, *95*, 235.
- [74] D. L. Robbins, L. R. Brock, J. S. Pilgrim, M. A. Duncan, *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 1481.
- [75] S. H. Pullins, J. E. Reddie, M. R. France, M. A. Duncan, *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 2725.
- [76] L. R. Brock, M. A. Duncan, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 16571.
- [77] H.-J. Himmel, N. Hebben, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 4096.
- [78] E. P. F. Lee, J. M. Dyke, *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 11810.
- [79] G. M. Greetham, M. J. Hanton, A. M. Ellis, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, *1*, 2709.
- [80] H.-J. Himmel, A. J. Downs, T. M. Greene, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9793.
- [81] S. Li, G. K. Rothschild, D. Pillai, B. R. Sohnlein, B. M. Wilson, D.-S. Yang, *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 7968.
- [82] L. R. Brock, M. A. Duncan, *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 9498.
- [83] E. Wasserman, L. Barash, W. A. Yager, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 2075.
- [84] B. E. Wurfel, A. Thoma, R. Schlachta, V. E. Bondybey, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *190*, 119, zit. Lit.
- [85] D. E. Milligan, M. E. Jacox, *J. Chem. Phys.* **1966**, *44*, 2850.
- [86] a) P. Rajendra, P. Chandra, *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 1589; b) T. Sato, A. Narazaki, Y. Kawaguchi, H. Niino, G. Bucher, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 5364; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5206.
- [87] V. V. Melnikov, P. Jensen, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *394*, 171.
- [88] E. P. Clifford, P. G. Wenthold, W. C. Lineberger, G. A. Petersson, K. M. Broadus, S. R. Kass, S. Kato, C. H. DePuy, V. M. Bierbaum, G. B. Ellison, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 7100.
- [89] R. R. Lemke, R. F. Ferrante, W. Weltner, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 416.
- [90] G. Maier, H. P. Reisenauer, J. Glatthaar, *Organometallics* **2000**, *19*, 4775.
- [91] a) R. Janoschek, *Adv. Quantum Chem.* **1997**, *28*, 235; b) F. R. Ornella, L. T. Ueno, S. Iwata, *J. Chem. Phys.* **1997**, *106*, 151.
- [92] H.-J. Himmel, A. J. Downs, J. C. Green, T. M. Greene, *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 3642.
- [93] A. J. Bridgeman, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 1323.
- [94] M. Bahou, K. Sankaran, Y.-J. Wu, Y.-P. Lee, D. Rayner, B. Simard, *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 9710.
- [95] G. V. Chertihin, L. Andrews, C. W. Bauschlicher, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 3205.
- [96] M. Zhou, G. Wang, Y. Zhao, M. Chen, C. Ding, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 5079.
- [97] L. A. Barnes, C. W. Bauschlicher, Jr., *J. Chem. Phys.* **1989**, *91*, 314.
- [98] G. P. Kushto, P. F. Souter, G. V. Chertihin, L. Andrews, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 9020.
- [99] H.-J. Himmel, A. Bihlmeier, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 617.
- [100] O. Hübner, H.-J. Himmel, L. Manceron, W. Klopper, *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 7195.

- [101] Einige dieser Obertöne wurden zuvor beobachtet: C. Cossé, M. Fouassier, T. Mejean, M. Tranquille, D. P. DiLella, M. Moskovits, *J. Chem. Phys.* **1980**, *73*, 6076.
- [102] B. H. Weiller, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4975.
- [103] H.-J. Himmel, O. Hübner, W. Klopper, L. Manceron, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 2865; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2799.
- [104] P. E. M. Siegbahn, *J. Chem. Phys.* **1991**, *95*, 364.
- [105] Z. Y. Chen, A. W. Castleman, Jr., *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 231.
- [106] B. V. Reddy, S. N. Khanna, *Phys. Rev. B* **1996**, *54*, 2240.
- [107] M. Chen, G. Wang, M. Zhou, *Chem. Phys. Lett.* **2005**, *409*, 70.
- [108] H. Huber, T. A. Ford, W. Klotzbücher, G. A. Ozin, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 3176.
- [109] L. Andrews, N. D. Bare, G. V. Chertihin, *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 8417.
- [110] S. H. Parrish, R. J. Van Zee, W. Weltner, Jr., *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 1025, zit. Lit.
- [111] A. B. P. Lever, G. A. Ozin, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 2012.
- [112] S. W. Bratt, A. Kassik, R. N. Perutz, M. C. R. Symons, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 490.
- [113] E. Bernhardt, H. Willner, A. Kornath, J. Breidung, M. Buehl, V. Jonas, W. Thiel, *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 859.
- [114] D. E. Lessen, R. L. Asher, P. J. Brucat, *Chem. Phys. Lett.* **1991**, *177*, 380.
- [115] T. C. DeVore, *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 1315.
- [116] L. Andrews, P. F. Souter, W. D. Bare, B. Liang, *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 4649.
- [117] P. Pykkö, T. Tamm, *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 8107.
- [118] G. V. Chertihin, L. Andrews, M. Neurock, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 14609.
- [119] P. E. M. Siegbahn, M. R. A. Blomberg, *Chem. Phys.* **1984**, *87*, 189.
- [120] G. A. Ozin, A. Vander Voet, *Can. J. Chem.* **1973**, *51*, 637.
- [121] L. Andrews, A. Citra, G. V. Chertihin, W. D. Bare, M. Neurock, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 2561.
- [122] C. Heinemann, J. Schwarz, H. Schwarz, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 6088.
- [123] a) P. R. Kemper, J. Bushnell, P. A. M. van Koppen, M. T. Bowers, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 1810; b) C. L. Haynes, P. B. Armentrout, J. K. Perry, W. A. Goddard, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 6340.
- [124] X. Wang, L. Andrews, *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 2457.
- [125] M. L. McKee, S. D. Worley, *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 5600.
- [126] G. A. Ozin, A. Vander Voet, *Can. J. Chem.* **1973**, *51*, 3332.
- [127] a) H. Miessner, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 11522; b) E. A. Wovchko, J. T. Yates, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 10250.
- [128] L. Manceron, M. E. Alikhani, H. A. Joly, *Chem. Phys.* **1998**, *228*, 73.
- [129] H. A. Joly, L. Manceron, *Chem. Phys.* **1998**, *236*, 61.
- [130] C. W. Bauschlicher, Jr., S. R. Langhoff, L. A. Barnes, *Chem. Phys.* **1989**, *129*, 431.
- [131] a) H. Huber, E. P. Kündig, M. Moskovits, G. A. Ozin, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 332; b) W. Klotzbücher, G. A. Ozin, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 2672.
- [132] H.-J. Himmel, L. Manceron, *Dalton Trans.* **2005**, 2615.
- [133] a) I. M. Mills, A. G. Robiette, *Mol. Phys.* **1985**, *56*, 743; b) I. M. Mills, *Mol. Phys.* **1987**, *61*, 711.
- [134] R. J. McKinney, D. A. Peusak, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 3413.
- [135] Q. S. Li, J. Guan, *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 8584.
- [136] F. A. Kahn, D. L. Steele, P. B. Armentrout, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 7819.
- [137] D. W. Green, J. Thomas, D. M. Gruen, *J. Chem. Phys.* **1973**, *58*, 5453.
- [138] A. Citra, X. Wang, W. D. Bare, L. Andrews, *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 7799.
- [139] M. T. Rodgers, B. Walker, P. B. Armentrout, *Int. J. Mass Spectrom.* **1999**, *182/183*, 99.
- [140] a) A. Delabie, K. Pierloot, *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 5679; b) J.-M. Ducré, A. Goursot, D. Berthomieu, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 400.
- [141] H. S. Plitt, H. Schnöckel, M. Baer, R. Ahlrichs, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, *607*, 45.
- [142] J. Pilme, B. Silvi, M. E. Alikhani, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 10028.
- [143] K. Yamonouchi, S. Isogai, S. Tsuchiya, M.-C. Duval, C. Jouvet, O. Benoist d'Azy, B. Soep, *J. Chem. Phys.* **1988**, *89*, 2975.
- [144] C. Crépin, F. Legay, N. Legay-Sommaire, A. Tramer, *Chem. Phys.* **1987**, *111*, 169.
- [145] Siehe z.B.: W. Scherer, P. Sirsch, D. Shorokhov, M. Tafipolsky, G. S. McGrady, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 6057.
- [146] Siehe auch die Diskussion in K. I. Goldberg, D. M. Hoffman, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 3863.
- [147] J. Pilmé, B. Silvi, M. Alikhani, *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 4506.
- [148] S. Ikuta, *Chem. Phys.* **1985**, *95*, 235.
- [149] Siehe auch die Diskussion in H.-J. Himmel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 1551.
- [150] N. Kuganathan, J. C. Green, H.-J. Himmel, *New J. Chem.* **2006**, *30*, 1253.
- [151] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648. P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 11623.
- [152] R. Ahlrichs et al., TURBOMOLE, <http://www.cosmologic.de/turbomole.html>.
- [153] A. Schäfer, C. Huber, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 5829.
- [154] T. H. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 1007; D. E. Woon, T. H. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 2975.
- [155] J. N. Harvey, *Struct. Bonding (Berlin)* **2004**, *112*, 151.
- [156] M. Reiher, O. Salomon, B. A. Hess, *Theor. Chem. Acc.* **2001**, *107*, 48; M. Reiher, Inorg. Chem. **2002**, *41*, 6928; O. Salomon, M. Reiher, B. A. Hess, *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 4729.
- [157] J. Neugebauer, M. Reiher, C. Kind, B. A. Hess, *J. Comput. Chem.* **2002**, *23*, 895.
- [158] a) M. Reiher, J. Neugebauer, B. A. Hess, *Z. Phys. Chem.* **2003**, *217*, 91; b) J. Neugebauer, B. A. Hess, *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 7215; c) M. Reiher, G. Brehm, S. Schneider, *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 734.
- [159] a) K. L. Bak, J. Gauss, P. Jørgensen, J. Olsen, T. Helgaker, J. F. Stanton, *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 6548; b) F. Pawowski, A. Halkier, P. Jørgensen, K. L. Bak, T. Helgaker, W. Klopper, *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 2539.