

Angewandte Berichtigung

Nitril-Nitril-C-C-Kupplungen an Gruppe-4-Metallocenen zu 1-Metalla-2,5-diazacyclopenta-2,4-dienen und deren Reaktionen

L. Becker, P. Arndt, H. Jiao, A. Spannenberg, U. Rosenthal* — 11607–11611

Angew. Chem. 2013, 125

DOI: 10.1002/ange.201303748

In dem Abschnitt dieser Zeitschrift, der sich mit den DFT-Rechnungen beschäftigt (beginnend auf S. 11609, links unten), sind die berechneten freien Bildungsenergien für $[\text{Cp}^*_2\text{M}(\text{NCPH})_2]$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}$) (ausgehend von **1-Ti** und **1-Zr**) und damit auch die für **2a-M** (ausgehend von **1-M**) falsch. Der korrigierte Abschnitt lautet wie folgt:

„Die Substitution des Alkins in **1-Ti** und **1-Zr** durch zwei PhCN-Moleküle unter Bildung von $[\text{Cp}^*_2\text{Ti}(\text{NCPH})_2]$ und $[\text{Cp}^*_2\text{Zr}(\text{NCPH})_2]$ (Schema 4) ist stark exergonisch mit Reaktionsenergien von 26.1 bzw. 23.4 kcal mol⁻¹, womit deren thermodynamische Wahrscheinlichkeit gegeben ist. Für die Kupplung der beiden Nitrile in $[\text{Cp}^*_2\text{M}(\text{NCPH})_2]$ wurden die Übergangszustände $[\text{Cp}^*_2\text{M}(\text{NCPH})_2\text{-TS}]$ ermittelt, wobei die Energiebarrieren bei 10.3 kcal mol⁻¹ für $\text{M} = \text{Ti}$ und 9.6 kcal mol⁻¹ für $\text{M} = \text{Zr}$ liegen. Die Bildung von **2a-Ti** ist mit -1.6 kcal mol⁻¹ und die von **2a-Zr** mit -3.6 kcal mol⁻¹ exergonisch. Diese sehr niedrigen Werte belegen die thermodynamische Wahrscheinlichkeit der Rückreaktion von **2a-M** zu $[\text{Cp}^*_2\text{M}(\text{NCPH})_2]$ (die Energiebarriere der Rückreaktion liegt bei 11.9 bzw. 13.2 kcal mol⁻¹ für **2a-Ti** bzw. **2a-Zr**) sowie die mögliche Existenz eines Gleichgewichts zwischen **2a-M** und $[\text{Cp}^*_2\text{M}(\text{NCPH})_2]$. Die freie Reaktionsenergie für die gesamte Reaktion von **1-Ti** zu **2a-Ti** beträgt -27.7 kcal mol⁻¹ und für die Reaktion von **1-Zr** zu **2a-Zr** -27.0 kcal mol⁻¹.“

Diese Änderungen der Werte beeinflussen die generellen Aussagen nicht.