

Die He(I)-Photoelektronenspektren von Tetracarbonyleisen(0)-Komplexen mit Carbenen¹⁾

Michael C. Böhm^a, Jörg Daub^b, Rolf Gleiter^{c*}, Peter Hofmann^d,
Michael F. Lappert^e, und Karl Öfele^f

Organisch-Chemische Institute der Technischen Hochschule Darmstadt^a,
der Universitäten Regensburg^b, Heidelberg^c, Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1,
Erlangen^d, Department of Chemistry, School of Molecular Sciences, University of Sussex,
Brighton^e, sowie Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München^f

Eingegangen am 3. März 1980

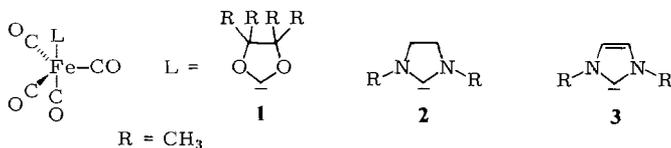
Die He(I)-Photoelektronen(PE)-Spektren der Tetracarbonyl(carben)eisen(0)-Komplexe **1–3** wurden gemessen. Die Zuordnung der ersten sechs Banden basiert auf der Berechnung der verschiedenen Kationenzustände mittels der Δ SCF-Methode und mit Hilfe des „Transition Operator“-Modells. Für die Orbitale, die hauptsächlich am Metall lokalisiert sind, werden größere *Koopmans*-Defekte gefunden als für die an den Liganden lokalisierten Orbitale.

The He(I) Photoelectron Spectra of Tetracarbonyliron(0) Complexes with Carbenes¹⁾

The He(I) photoelectron(PE) spectra of the tetracarbonyl(carbene)iron(0) complexes **1–3** have been recorded. The first six bands were assigned by calculating the different ionic states separately (Δ SCF procedure) or by using the “Transition Operator Model”. It is found that the *Koopmans*’ defects for the orbitals localized at the iron are larger than for orbitals localized at the ligands.

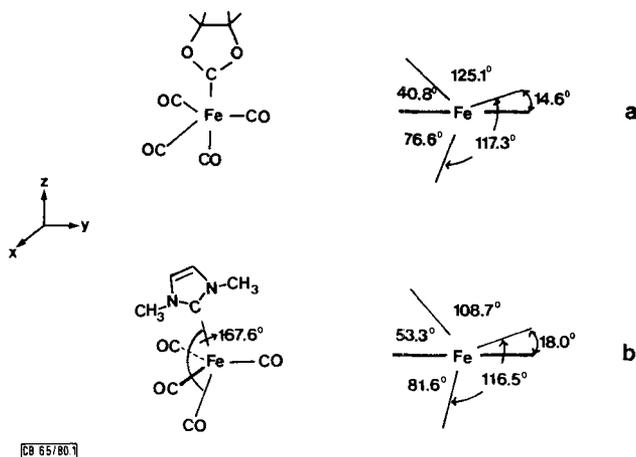
In den letzten Jahren sind metallorganische Verbindungen mit Carben als Ligand ausführlich untersucht worden^{3–6)}. Von besonderem Interesse ist dabei das π -Akzeptorverhalten des Carben-Restes und die damit zusammenhängende Frage der Bindungsverhältnisse in Übergangsmetall-Carben-Komplexen.

Im folgenden berichten wir über unsere He(I)-Photoelektronen(PE)-spektroskopischen Untersuchungen an Tetracarbonyl(4,4,5,5-tetramethyl-1,3-dioxolan-2-yliden)eisen(0) (**1**), Tetracarbonyl(1,3-dimethylimidazolidin-2-yliden)eisen(0) (**2**) sowie Tetracarbonyl(1,3-dimethylimidazolin-2-yliden)eisen(0) (**3**).



Von den Systemen **1–3** sind die Strukturparameter durch Röntgenstrukturanalysen eines Derivats von **1**⁷⁾ sowie von **3**⁸⁾ bekannt; in beiden Komplexen ersetzt der Carben-Ligand eine axiale Carbonylgruppe. Im Fall des Dioxolan-Komplexes **1** weicht die Struktur nur geringfügig von einem idealisierten Fe(CO)₄-Fragment ab; durch Rotation des Carben-Liganden um die FeC-Achse wird die C_s-Symmetrie zerstört. Damit ver-

bunden ist eine Winkelaufweitung zwischen den äquatorialen CO-Liganden⁷⁾, wie dies in Abb. 1a gezeichnet ist.



CB 65/80

Abb. 1. a: **1** auf die *xy*-Ebene projiziert. – b: Bindungswinkel bei **3**

Durch die Raumerfüllung der Methylgruppen in 1,3-Stellung des Fünfrings in **3** ist die Geometrieänderung erheblich größer als bei **1** (vgl. Abb. 1b). Unter Aufweitung eines (CO)Fe(CO)-Winkels ist der Carben-Ligand in **3** aus seiner axialen Lage herausgedreht, wodurch der $\text{LFe(CO)}_{\text{ax}}$ -Winkel auf 167.60° reduziert wird⁸⁾. Im Vergleich zu **1** ist bei **3** die idealisierte trigonal-bipyramidale Koordination des Zentralatoms stärker gestört, was auch IR-spektroskopisch nachgewiesen ist⁹⁾. Wir erwarten im Hinblick auf die PE-Spektren, daß die MO's mit dominantem Fe-3d-Charakter im Komplex **1** in erster Näherung dem Aufspaltungsmuster einer trigonalen Bipyramide entsprechen. Bei **2** und **3** sollten die Abweichungen größer sein.

Rechenmodelle

Bei den MO-Rechnungen an **1** und **3** wurde die experimentelle Geometrie zugrundegelegt^{7,8)}. Im Falle des Imidazolidin-Komplexes **2** wurden Standard-Bindungslängen und -Bindungswinkel für den Carbenliganden angenommen¹⁰⁾.

Als Rechenmethode benutzten wir eine vor kurzem entwickelte semiempirische INDO-Methode¹¹⁾. Da erfahrungsgemäß *Koopmans* Theorem¹²⁾ bei Verbindungen der Übergangsmetallatome nicht gilt^{13,14)}, wurden Rechenverfahren benutzt, die die Relaxationsbeiträge während der Ionisation berücksichtigen.

Unter der Annahme, daß *Koopmans* Theorem¹²⁾ gültig ist, erhält man für das *j*'te vertikale Ionisationspotential:

$$I_{V,j} = -\varepsilon_j = E_{\oplus,j} - E \quad (1)$$

Dabei ist ε_j die berechnete Orbitalenergie für das neutrale Molekül, E seine Gesamtenergie und $E_{\oplus,j}$ die Gesamtenergie des *j*'ten Kationenzustandes, bei dem keine Relaxation stattgefunden hat. Dies bedeutet, daß zur Berechnung von E und $E_{\oplus,j}$ dieselben Grundzustandswellenfunktionen benutzt werden.

Zur Beschreibung der Relaxationseffekte bei organometallischen Verbindungen wurde mehrfach die sogen. Δ SCF-Methode angewandt^{15,16}. Dabei werden separate „self consistent field“ (SCF)-Rechnungen für jeden Kationenzustand ausgeführt. Das j 'te vertikale Ionisationspotential läßt sich dabei wie folgt angeben:

$$I_{V,j}^{\Delta\text{SCF}} = E_{\oplus,j}^{\text{Rel}} - E \quad (2)$$

Als Alternative zur Δ SCF-Methode wurde neuerdings die „Transition Operator-Method“ (TOM) entwickelt. Dieses Modell verwendet die halbbesetzten Niveaus innerhalb des SCF-Hartree-Fock-Formalismus¹⁷. Von der Methode her ist das TO-Verfahren eine Übertragung des Slaterschen „Transition State“-Modells, das im Rahmen der statistischen X_α -Näherung konzipiert wurde¹⁸, auf den Fock-Operator eines LCAO-Ansatzes. Die TO-Methode wurde von *Goscinski*, *Pickup* und *Purvis* konzipiert¹⁹ und in einer Reihe von Arbeiten Δ SCF-Resultaten gegenübergestellt²⁰. Das j 'te Ionisationspotential ist dabei durch den j 'ten Eigenwert ϵ_j^{TOM} eines Transition-Fock-Operators $F_j^{\text{TOM}}(1)$ gegeben.

$$F_j^{\text{TOM}}(1) = h_1 + \sum_{i \neq j} \langle i(2) || i(2) \rangle + (1/2) \langle j(2) || j(2) \rangle = F(1) - (1/2) \langle j(2) || j(2) \rangle \quad (3)$$

$$F_j^{\text{TOM}}(1) i(1) = \epsilon_j^{\text{TOM}}(1) i(1) \quad (4)$$

$$i(1) = i(1)^{\text{TOM}}$$

$$I_{V,j}^{\text{TOM}} = -\epsilon_j^{\text{TOM}} \quad (5)$$

$F(1)$ ist dabei der Fock-Operator des Closed Shell-Grundzustands, $F_j^{\text{TOM}}(1)$, der Transition-Operator für das j 'te Ionisationspotential. Der Term h_1 symbolisiert den Einelektronenanteil des F -Operators und $\langle i(2) || i(2) \rangle$ ist der Coulomb-Austausch-Operator für das i 'te Spin-Orbital. Aus (3) ist ersichtlich, daß die Besetzungszahl des j 'ten Niveaus einem hypothetischen Übergangszustand für das j 'te MO vom Grundzustand ($n = 1$) in das Radikalkation ($n = 0$) entspricht. Das j 'te vertikale Ionisationspotential wird im TO-Formalismus über Gleichung (5) mit der Orbitalenergie ϵ_j^{TOM} berechnet. Alle weiteren Einelektronenenergien sind ohne physikalische Bedeutung. Das TO-Modell ist also eine Erweiterung bekannter Halbelektroden-Modelle²¹) auf beliebige MO's.

Sowohl die Δ SCF- als auch die TO-Rechnungen wurden innerhalb der UHF-Näherung ausgeführt, d. h. α - und β -Spin-Elektronen wurden getrennt behandelt. Bei der Δ SCF-Methode wurde dabei auf Spinprojektion bei den Kationenzuständen verzichtet, da sich bei den meisten semiempirischen MO-Verfahren die Ergebnisse (Spindichte und Gesamtenergien) nicht wesentlich ändern²²). Im Falle des TO-Verfahrens ist die Frage der Spinprojektion nicht erheblich, da der Spin hier keine Erhaltungsgröße mehr ist. Die SCF-Iterationen wurden bei beiden Relaxationsverfahren durch ein „Maximum Overlap“-Kriterium der neu zu berechnenden MO-Wellenfunktionen mit den iterierten Orbitalen kontrolliert.

Die Untersuchung der elektronischen Eigenschaften von **1**, **2** und **3** wird in zwei Abschnitte aufgeteilt, eine Diskussion der Molekülorbitale im Grundzustand, sowie die Interpretation der gemessenen Ionisationspotentiale auf der Basis von Δ SCF- und TO-Rechnungen.

Das $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Fragment; Valenzorbitale von 1, 2 und 3 im Grundzustand

Das Aufspaltungsmuster der Metall-3d-Niveaus eines $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Fragments ist in einer Reihe von Arbeiten ausführlich diskutiert worden²³⁾. Die wichtigsten Charakteristika für ein tetrakoordiniertes Fragment der Symmetrie C_{3v} , abgeleitet aus den MO's von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (D_{5h}), sind in Abb. 2 zusammengestellt. Die fünf gleichwertigen 3d-Niveaus des Zentralatoms spalten unter der vorgegebenen C_{3v} -Symmetrie mit einem $(\text{CO})_{\text{ax}}\text{Fe}(\text{CO})_{\text{äq}}$ -Winkel χ von 90° in zwei e- und eine a_1 -Kombination auf. Die tiefer liegende e-Kombination, 1e, ist primär von d_{xz} - und d_{yz} -Charakter; die virtuellen Ligandenniveaus vom π -Typ (π_{CO}^*) stabilisieren diesen Satz von d-Orbitalen.

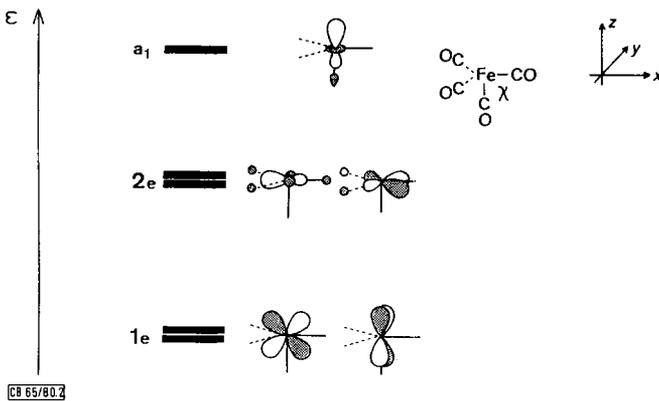


Abb. 2. Qualitatives Bild der Valenzorbitale des $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Fragments

Die 2e-Kombination wird dominierend von Fe $3d_{x^2-y^2}$ und $3d_{xy}$ gebildet. Beide Wellenfunktionen treten mit den σ -Orbitalen der äquatorialen Liganden in Wechselwirkung. Über den beiden e-Kombinationen liegt das instabilste 3d-Niveau, a_1 , ein Hybrid-Orbital aus Fe $3d_{z^2}$ und $4p_z$, das in Richtung auf die freie Koordinationsstelle zeigt. Bei einem $\text{Fe}(0)$ -Komplex mit acht d-Elektronen sind die beiden e-Kombinationen vollständig besetzt, während a_1 als Akzeptororbital mit dem Donor-Niveau des Liganden L in Wechselwirkung treten kann.

Ein Carben-Ligand auf der freien Koordinationsstelle beeinflusst die beiden e-Kombinationen nur wenig. Die dominierende Wechselwirkung ist die Stabilisierung des Carben- σ -Orbitals durch das Metall- $3d_{z^2}/4p_z$ -Niveau. Die Wechselwirkung zwischen π -Akzeptororbitalen des Carben-Liganden und dem 1e-Niveau vom $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Fragment ist vernachlässigbar, dies wurde durch Rechnungen an strukturell verwandten Pentacarbonyl(carben)chrom-Komplexen gezeigt²⁴⁾. Durch Veränderung des idealen Winkels (120°) der äquatorialen Liganden wird primär die Entartung der 2e-Kombination aufgehoben (d_{xy} , $d_{x^2-y^2}$), die stabilere 1e-Kombination wird in geringerem Maß beeinflusst. Durch die Störung des Winkels $\text{LFe}(\text{CO})_{\text{ax}}$ wird außerdem eine Mischung zwischen 2e und a_1 ermöglicht.

Tab. 1. Orbitalenergien der Tetracarbonyl(carben)eisen(0)-Komplexe 1–3 im elektronischen Grundzustand, INDO-Rechnung

	MO	ϵ_i [eV]	MO-Typ	% Fe-3d
1	38	-9.33	Fe 3d _{x²-y²}/3d_{xy}}	65.29
	37	-9.52	Fe 3d _{x²-y²}/3d_{xy}}	68.07
	36	-10.37	Fe 3d _{yz}	82.42
	35	-10.54	Fe 3d _{xz}	86.60
	34	-12.29	FeC- σ -Bindung (Carben)	9.05
	33	-13.20	π nichtbindend, OCO-Gr.	
	31*)	-14.08	n ₋ Sauerstoff-Lone-Pair	
2	44	-8.58	Fe 3d _{x²-y²}/3d_{z²}}	61.84
	43	-9.23	Fe 3d _{xy}	69.68
	42	-9.77	π nichtbindend, NCN-Gr.	
	41	-9.85	Fe 3d _{yz} /3d _{xz}	81.51
	40	-9.96	Fe 3d _{xz}	83.04
	39	-11.20	FeC- σ -Bindung (Carben)	18.06
	38	-12.66	π bindend, NCN-Gruppe	7.23
3	43	-8.80	Fe 3d _{x²-y²}/3d_{z²}}	62.83
	42	-9.32	Fe 3d _{xy} /3d _{xz}	61.84
	41	-9.87	Fe 3d _{yz} /3d _{xz} /3d _{xy}	71.17
	40	-10.15	Fe 3d _{xz} /3d _{yz}	72.02
	39	-10.90	π_A Imidazolin	
	38	-10.92	π_S Imidazolin/Fe 3d _{yz}	23.40
	37	-11.88	FeC- σ -Bindung (Carben)	12.54

*) Zwischen MO 33 und MO 31 wurde eine Carbonyl- σ -Kombination ausgelassen.

Die qualitativen Überlegungen werden durch INDO-Rechnungen an den Carben-Komplexen **1** bis **3** bestätigt. Im Fall der Dioxolan-Verbindung wurden, um Rechenzeit zu sparen, die Tetramethyl-Gruppen durch H ersetzt. In Tab. 1 sind die Orbitalenergien sowie der Typ der MO-Wellenfunktionen für die Verbindungen **1** bis **3** zusammengestellt. Bei dem Dioxolan-Komplex **1** sind die vier höchsten besetzten Orbitale Fe-3d-Niveaus; die erste Gruppe (1e im idealisierten Fragment) mit einem Schwerpunkt von -10.46 eV spaltet 0.17 eV auf, die instabilere 2e-Kombination 0.19 eV (Schwerpunkt: -9.43 eV). Unter diesen Fe-3d-Orbitalen liegt bei -12.29 eV das MO der FeC- σ -Bindung mit dem Carben-Liganden, die weiteren Niveaus sind reine Liganden-Orbitale.

Eine Ausnahme in der Carben-Reihe **1**, **2** und **3** macht die Imidazolidin-Verbindung **2**. Zwischen jeweils zwei Fe-3d-Orbitalen liegt die nichtbindende π -Kombination des NCN-Fragments (-9.77 eV). Durch die stärkere Störung der idealen trigonal-bipyramidalen Geometrie ist die Aufspaltung innerhalb der von 1e und 2e abgeleiteten Orbitale im Vergleich zu **1** wesentlich größer. Die der 2e-Kombination entsprechenden MO's, 43 und 44, sind 0.65 eV voneinander separiert; der Schwerpunkt liegt bei -8.90 eV. Im höchsten besetzten Orbital sind signifikante Fe-3d_{z²}-Anteile (a₁) enthalten. Die Energiedifferenz zwischen den beiden verbleibenden Fe-3d-Kombinationen d_{yz} und d_{xz} beträgt nur 0.11 eV. Die beiden nächsten Niveaus bei -11.20 eV bzw. -12.66 eV entsprechen der Metall-Kohlenstoff- σ -Bindung sowie der bindenden π -Kombination des NCN-Fragments mit dominierendem N-Charakter.

Im Komplex **3** ist die Reihenfolge der vier höchsten besetzten Orbitale analog zum System **1**. Die Aufspaltung der 2e-Niveaus ist mit 0.55 eV kleiner als bei **2**. Die Schwerpunkte beider „e-Kombinationen“ sind 0.95 eV voneinander entfernt. Die beiden folgenden Orbitale 39 und 38 bei -10.90 und -10.92 eV entsprechen der antisymmetrischen π_A - und der symmetrischen π_S -Kombination des Imidazolin-Ringes; in der symmetrischen π -Kombination π_S tritt eine deutliche Wechselwirkung zwischen dem π -Liganden-Orbital und Fe $3d_{yz}$ auf. Die FeC- σ -Bindung wird für **3** bei -11.80 eV vorausgesetzt.

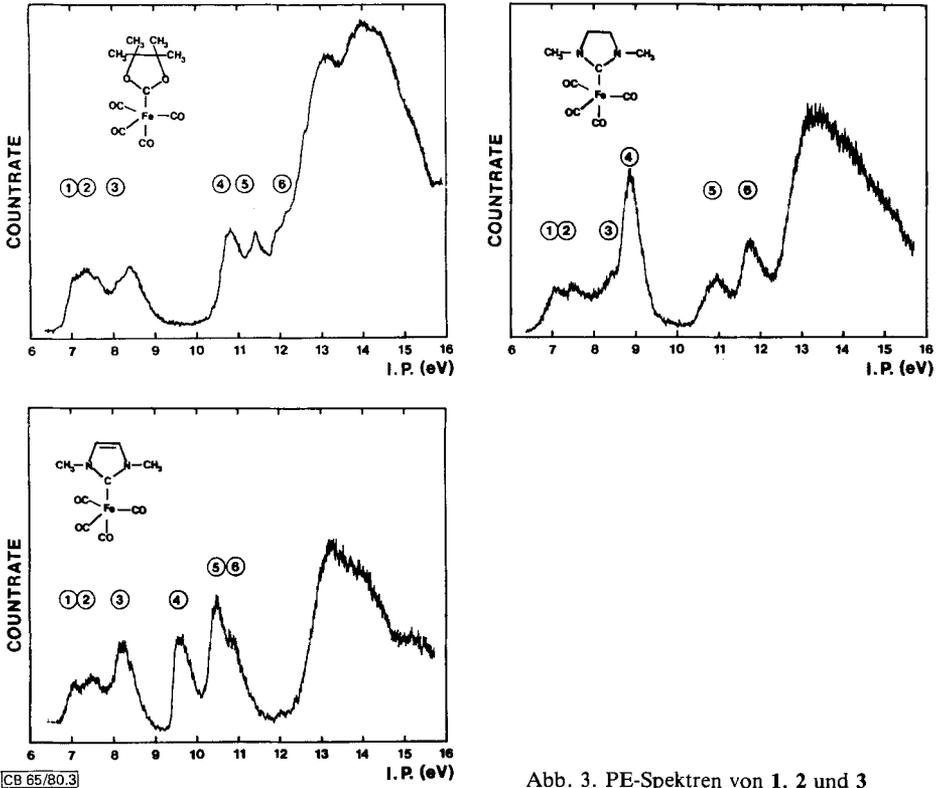
Allen Carben-Komplexen gemeinsam ist eine beträchtliche Mischung zwischen Liganden-Orbitalen und Fe-3d-Niveaus innerhalb der 2e-Kombination; der Metalcharakter der entsprechenden Orbitale liegt in jedem Fall unter 70%. Die aus 1e abgeleiteten MO's zeigen dagegen eine ausgeprägtere Lokalisierung der Wellenfunktion auf das Zentralatom. Der Fe-Anteil steigt im Fall von **1** bis auf 86%. Auch die Unterschiede in der Geometrie der einzelnen Carben-Komplexe zeigen sich in den Orbitalen mit dominanten Fe-3d-Anteilen. Während bei **1** die Aufspaltung innerhalb der aus 1e bzw. 2e abgeleiteten Orbitale sehr klein ist, findet bei den Systemen **2** und **3** eine deutliche Mischung der Fe-Basisfunktionen ($3d_{x^2-y^2}$, $3d_{xy}$ und $3d_{yz}$) statt.

Die PE-Spektren von **1**, **2** und **3** sowie Δ SCF- und TO-Rechnungen mit Hilfe der INDO-Methode

Mit Hilfe der diskutierten Orbitalenergien im elektronischen Grundzustand sowie durch Vergleich der PE-Spektren untereinander sollten sich die Ionisationspotentiale von **1** bis **3** interpretieren lassen. Dabei sind große *Koopmans*-Defekte für die Ionisationspotentiale der vier Fe-3d-Niveaus (1e und 2e) zu erwarten, während die Ligandenbanden in erster Näherung auf der Basis von *Koopmans* Theorem¹²⁾ zu interpretieren sein sollten. Die He(I)-Spektren der Carben-Komplexe **1**, **2** und **3** sind in Abb. 3 gezeigt und die gemessenen vertikalen Ionisationspotentiale, $I_{V,j}$, in Tab. 2 zusammengestellt.

Aus Tab. 2 ist zu entnehmen, daß sich die ersten Ionisationspotentiale in der Reihe **1**, **2** und **3** kaum verändern. Dazu gehören die erste Bande von **1** mit einem IP von 7.3 eV sowie die beiden ersten Peaks der N-Heterocyclen, deren Schwerpunkt bei 7.2 eV ($= (7.1 + 7.3)/2$) bzw. 7.25 eV ($= (7.0 + 7.5)/2$) liegt. Ebenso entsprechen sich Bande ③ im Carben-Komplex **1** bei 8.33 eV und die dritten Ionisationspotentiale von **2** und **3** mit einem Wert von 8.18 und 8.24 eV. Die im vorangegangenen Kapitel diskutierten MO-Schemata dieser drei Verbindungen legen nahe, daß es sich dabei um Ionisationsprozesse aus den Fe-3d-Orbitalen handeln muß. Die Interpretation wird durch den Vergleich mit den PE-Daten der Stammverbindung Eisenpentacarbonyl Fe(CO)₅ zusätzlich abgestützt. Die entarteten $10e'$ ($3d_{x^2-y^2}$, $3d_{xy}$) und $3e''$ ($3d_{xz}$, $3d_{yz}$) Ionisationspotentiale im Pentacarbonyl-Komplex liegen bei 8.60 und 9.90 eV²⁵⁾. Die 3d-Banden in den Carben-Verbindungen sind im Vergleich dazu um etwa 1.3 eV zu niedrigeren Werten verschoben. Der gleiche Effekt wurde auch im Fall von Pentacarbonyl(carben)chrom(0)-Komplexen²⁶⁾ im Vergleich zum unsubstituierten Chromhexacarbonyl Cr(CO)₆ gefunden. Das erste IP von Cr(CO)₆ aus dem t_{2g} -HOMO liegt bei 8.41 eV²⁷⁾, die aus t_{2g} abgeleiteten Metall-Niveaus der Cr-Carben-Komplexe haben Ionisationspotentiale um 7.50 eV. Die Destabilisierung in den Carben-Derivaten von Fe- oder Cr-

Komplexen resultiert aus dem geringeren Akzeptorvermögen des Carben-Liganden im Vergleich zur Carbonylgruppe.



CB 65/80.3

Abb. 3. PE-Spektren von 1, 2 und 3

Tab. 2. Gemessene vertikale Ionisationspotentiale der Tetracarbonyl(carben)eisen(0)-Komplexe 1, 2 und 3; alle Werte in eV

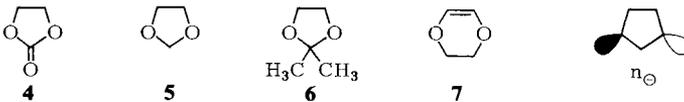
Bande	1	2	3
①		7.1	7.0
②	7.3	7.3	7.5
③	8.3	8.3	8.2
④	10.8	8.7	9.6
⑤	11.5	10.8	10.5
⑥	12.3	11.6	10.9

Beim Abschätzen der Lage der Bande, die einer Ionisation aus dem FeC- σ -Orbital entspricht, sind zwei Effekte zu beachten: 1) Die Lage des Carben- σ -Orbitals im freien Carbenliganden und 2) die Wechselwirkung zwischen dem leeren a_1 -Orbital des

Fe(CO)₄-Fragments und dem besetzten Carben- σ -Orbital. Im unkomplexierten Carben ist zu erwarten, daß das Carben- σ -Orbital im 1,3-Dioxolan-2-yliden energetisch tiefer liegt als bei den freien Carbenen der Komplexe **2** und **3**. Spielt also die Ligand-Metall-Wechselwirkung eine untergeordnete Rolle, so ist im Falle von **1** ein höheres Ionisationspotential im Vergleich zu **2** und **3** für die FeC- σ -Bande zu erwarten. Dominiert dagegen die unter 2) genannte Donor-Akzeptor-Wechselwirkung, so kann die Reihenfolge der Lage des FeC- σ -Orbitals im Vergleich zum freien Carben vertauscht werden. PE-spektroskopische Untersuchungen an verschiedenen Carben-Komplexen mit Chrompentacarbonyl sprechen für eine starke Metall-Carben-Wechselwirkung²⁶. Hierbei findet man die Bande, die der CrC- σ -Bindung entspricht, um etwa 0.3 eV bei niedrigerem Ionisationspotential im Falle von *O*-substituierten Carbenen verglichen mit *N*-substituierten. Auf unsere Beispiele übertragen erwarten wir etwa die gleiche Lage für die FeC- σ -Bindung in den PE-Spektren von **1**, **2** und **3**.

Es liegt deshalb nahe, die Banden ④ von **1**, ⑤ von **2** und ⑥ von **3** den FeC- σ -Orbitalen zuzuordnen. Die entsprechenden Ionisationspotentiale weichen nur ca. 0.1 eV voneinander ab (10.8, 10.8 und 10.9 eV) und entsprechen damit der Erwartung. Durch eine Analyse der Bandenintensitäten der N-Carbene **2** und **3**, deren FeC- σ -Orbitale signifikante 3d-Beimischungen enthalten (s. Tab. 1) und deshalb geringere Intensitäten aufweisen als reine Ligandenniveaus, ist die Zuordnung zumindest im Fall von **2** und **3** gesichert. Wenn der Peak bei 10.8 eV von **1** nicht dem Carben-Donor-Niveau entspricht, bleibt nur noch die Korrelation 11.5, 10.8, 10.9 in der Reihe **1**, **2** und **3**, die nach der vorangegangenen Diskussion aber weniger wahrscheinlich ist. Auf der Basis qualitativer Argumente läßt sich die zweite Möglichkeit jedoch nicht völlig ausschließen.

Damit sind die vier Fe-3d-Ionisationsprozesse sowie die FeC- σ -Banden in den Komplexen **1**, **2** und **3** identifiziert. Zu bestimmen ist noch die Lage der Banden, deren MO's im wesentlichen an den Liganden lokalisiert sind. Im Fall von **1** gehören dazu die fünfte Bande bei 11.5 eV sowie die sechste Bande bei 12.3 eV, die nur noch als Schulter der CO-Ionisationsprozesse zu erkennen ist. Die Identifizierung ist durch Vergleich mit den PE-Spektren von 1,3-Dioxolan-2-on (**4**), 1,3-Dioxolan (**5**), 2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan (**6**) und 2,3-Dihydro-1,4-dioxin (**7**) möglich.

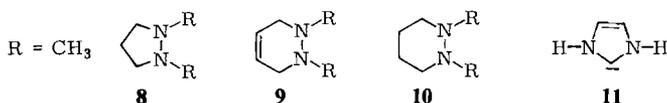


Die erste Bande im PE-Spektrum des cyclischen Carbonats **4** bei ungefähr 11.40 eV wird zwei Ionisationsereignissen zugeordnet, einer Ionisation vom nichtbindenden einsamen Elektronenpaar an der Carbonylgruppe sowie einer Ionisation der nichtbindenden π -Linearkombination der Carbonat-Funktion²⁸). Zusätzlich wurde von uns das PE-Spektrum des Tetramethyl-Derivats von **4** gemessen; das erste Ionisationspotential liegt bei 10.50 eV und ist etwa 1 eV im Vergleich zur unsubstituierten Verbindung erniedrigt. Bei den Liganden-Orbitalen im Carben-Komplex **1** machen sich nun zwei gegenläufige Effekte bemerkbar; im Vergleich zu **4** sollten die Ionisationspotentiale der Liganden-Orbitale durch die vier Methylsubstituenten erniedrigt sein. Auf der anderen

Seite wirkt aber das Carben-System als Elektronen-Donor, und der Ladungstransfer auf das Zentralatom erhöht die entsprechenden Ionisationsenergien der Liganden-MO's. Wenn sich beide Effekte etwa kompensieren, sollte die fünfte Bande bei 11.5 eV im PE-Spektrum von **1** dem nichtbindenden π -Niveau der OCO-Gruppierung zuzuordnen sein. Der Schwerpunkt der entsprechenden π -Banden bei **5** (10.40 eV) und **6** (9.95 eV) ist wegen der Hyperkonjugation mit der Methylengruppe (CH_2 , $\text{C}(\text{CH}_3)_2$) deutlich nach niedrigeren Werten verschoben²⁹). Mit Hilfe der beiden Dioxolan-Verbindungen läßt sich auch die fünfte Bande im PE-Spektrum von **1** zuordnen; die beiden Sauerstoff-Heterocyclen zeigen für das dritte Ionisationspotential Maxima zwischen 12.0 und 13.0 eV bzw. 11.8 und 12.5 eV²⁹). Da in 1,3-überbrückten Systemen keine signifikante „Through-bond“-Wechselwirkung³⁰) zu erwarten ist, müssen diese Maxima der n_- -Kombination der sp^n -Sauerstoff-Orbitale zugeordnet werden.

Bei der Dioxin-Verbindung **7** spalten die beiden Sauerstoff- n -Niveaus durch „Through-bond“-Wechselwirkung auf ($n_+ = 10.95$ eV, $n_- = 13.95$ eV)³¹). Der Schwerpunkt beider Banden entspricht mit 12.45 eV etwa den Bandenmaxima von **5** und **6**. Die sechste Bande im PE-Spektrum von **1** resultiert folglich aus der Ionisation der n_- -Kombination der einsamen Elektronenpaare am Sauerstoff.

Die Identifizierung der Banden ⑤ und ⑥ als π - bzw. sp^n -Orbitale der OCO-Gruppe sowie von Bande ④ als FeC- σ -Bindung ist von allen Möglichkeiten der Zuordnung der Ligandenniveaus am wahrscheinlichsten. Auch in den beiden N-Verbindungen **2** und **3** bleiben jeweils zwei Ionisationspotentiale zu bestimmen; im Fall von **2** die vierte Bande bei 8.7 eV sowie die sechste Bande bei 11.60 eV. In der ungesättigten Verbindung **3** sind die vierte und fünfte Bande (9.6 und 10.5 eV) noch zuzuordnen. Die vierte Bande im PE-Spektrum von **2** entspricht der nichtbindenden π -Kombination der NCN-Gruppe des Carben-Liganden. Der Wert von 8.7 eV ist ungefähr in der Nähe des Schwerpunkts, der sich aus den Ionisationspotentialen der n_+ - und n_- -Kombination bei cyclischen Hydrazinen errechnet: 1,2-Dimethylpyrazolidin(**8**) ($(n_+ + n_-)/2 = 9.0$ eV), 1,2-Dimethyl-1,2,3,6-tetrahydropyridazin(**9**) ($(n_+ + n_-)/2 = 8.9$ eV), oder 1,2-Dimethylhexahydropyridazin(**10**) ($(n_+ + n_-)/2 = 8.9$ eV)³²).



Danach sollte die noch übrig bleibende sechste Bande im PE-Spektrum von **2** der bindenden π -Kombination der NCN-Gruppe zuzuordnen sein.

Die wichtigsten Änderungen im MO-Schema des Carben-Liganden beim Übergang von **2** nach **3** sind in Abb. 4 dargestellt. In dieser Abbildung sind die π -Niveaus des Carbens **11** durch Wechselwirkung zwischen den π -MO's eines Diaminocarbens und einer Doppelbindung abgeleitet.

Die nichtbindende π -Kombination des Diaminocarbens (π_A) wird durch das π^* -Orbital des Ethylenfragments stabilisiert und man erhält die π_A -Kombination des Imidazolin-Ringes.

Zwischen dem bindenden π -Orbital des Diaminocarbens und dem π -Niveau kommt es zu einer starken Wechselwirkung; daraus resultiert eine bindende und eine antibin-

dende Linearkombination. Die (nicht gezeichnete) bindende Linearkombination im Komplex **3** liegt im Bereich der CO-Ionisationsprozesse, während die antibindende Kombination π_5 im Vergleich zum bindenden π -Niveau von Verbindung **2** energetisch angehoben wird. Im PE-Spektrum des Imidazolin-Carben-Komplexes **3** entspricht also die vierte Bande bei 9.6 eV der π_A -Kombination, Bande ⑤ (10.5 eV) dem π_S -Niveau.

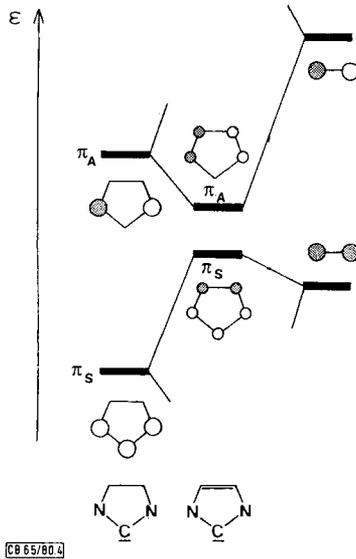
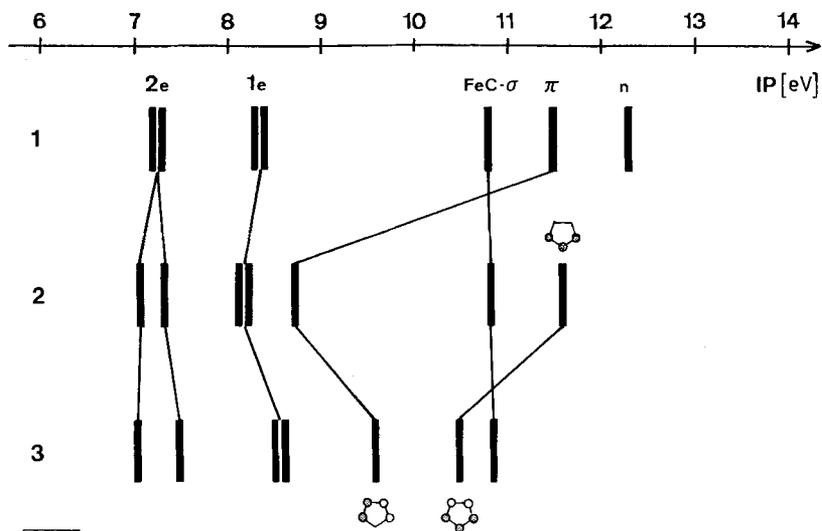


Abb. 4. Herleitung der π -MO's von **11** durch Wechselwirkung zwischen den π -MO's einer Doppelbindung und einem Diaminocarben

In Abb. 5 sind die ersten Ionisationspotentiale der Carbenkomplexe **1–3** miteinander korreliert.

Es fällt auf, daß im PE-Spektrum von **1** die ersten Banden, die einer Ionisation aus Metall-3d-Orbitalen entsprechen, etwa 2.5 eV von den Banden getrennt sind, die einer Ionisation aus Ligandenorbitalen entsprechen. Im Fall der Imidazolidin-Verbindung **2** erreicht der Abstand zwischen den beiden MO-Typen sein Minimum; die aus 1e abgeleiteten 3d-Ionisationsprozesse bilden eine Schulter auf der niederenergetischen Seite der PE-Bande der nichtbindenden π -Kombination. Im Unterschied zu **1** sind bei den N-Systemen die von 2e abgeleiteten Ionisationsprozesse durch die größere Abweichung von der trigonal-bipyramidalen Geometrie in zwei Banden aufgespalten; die Maxima sind 0.2 eV bzw. 0.5 eV voneinander getrennt. Unter der Voraussetzung, daß die Zuordnung der Ligandenbanden im Fall von **1** stimmt, ist die FeC- σ -Bindung im Dioxolan-Komplex das Liganden-Orbital mit der niedrigsten Ionisierungsenergie, im gesättigten N-Carben **2** wird die σ -Bindung von den beiden NCN- π -Niveaus flankiert, während sie im Fall **3** stabiler ist als die entsprechenden π -Kombinationen des Hetero-Liganden.



CE 65/80.9

Abb. 5. Korrelation der ersten Ionisationspotentiale der Verbindungen 1–3

Tab. 3. Berechnete Ionisationspotentiale der Carben-Komplexe mit Hilfe der SCF- und TO-Methode im INDO-Formalismus; alle Werte in eV

	MO	$-\epsilon_j$	$I_{V,j}^{\Delta SCF}$	$E_{Relax}^{\Delta SCF}$	$I_{V,j}^{TOM}$	E_{Relax}^{TOM}	$I_{V,j}^{exp}$
1 ^{a)}	38	9.33	7.26	2.07	6.37	2.96	7.3
	37	9.51	7.35	2.16	6.43	3.08	
	36	10.37	7.88	2.49	7.21	3.16	8.3
	35	10.54	7.78	2.76	6.81	3.76	
	34	12.29	11.48	0.81	11.28	1.01	10.8
	33	13.21	11.93	1.28	11.77	1.44	11.5
	31 ^{b)}	14.09	12.74	1.35	12.54	1.55	12.3
2	44	8.58	6.61	1.97	5.82	2.76	7.1
	43	9.23	6.97	2.26	6.08	3.05	7.3
	41	9.85	7.32	2.53	6.63	3.22	8.3
	40	9.96	7.17	2.79	6.36	3.60	
	42	9.77	8.54	1.23	8.01	1.76	8.7
	39	11.20	10.21	0.99	10.13	1.07	10.8
	38	12.66	12.10	0.56	^{c)}		11.6
3	43	8.80	6.77	2.03	5.96	2.84	7.0
	42	9.32	7.10	2.22	6.24	3.08	7.5
	41	9.87	7.44	2.43	6.79	3.08	8.2
	40	10.15	7.36	2.79	6.36	3.79	
	39	10.90	9.61	1.29	9.54	1.36	9.6
	38	10.92	10.18	0.74	10.00	0.92	10.5
	37	11.88	10.89	0.99	10.74	1.14	10.9

a) Anstatt der Tetramethyl-Substituenten wurden in der Rechnung H-Atome verwendet. –
 b) Zwischen den MO's 33 und 31 wurde eine CO- σ -Kombination ausgelassen. – c) Extrapolation von ϵ^{TOM} nicht möglich.

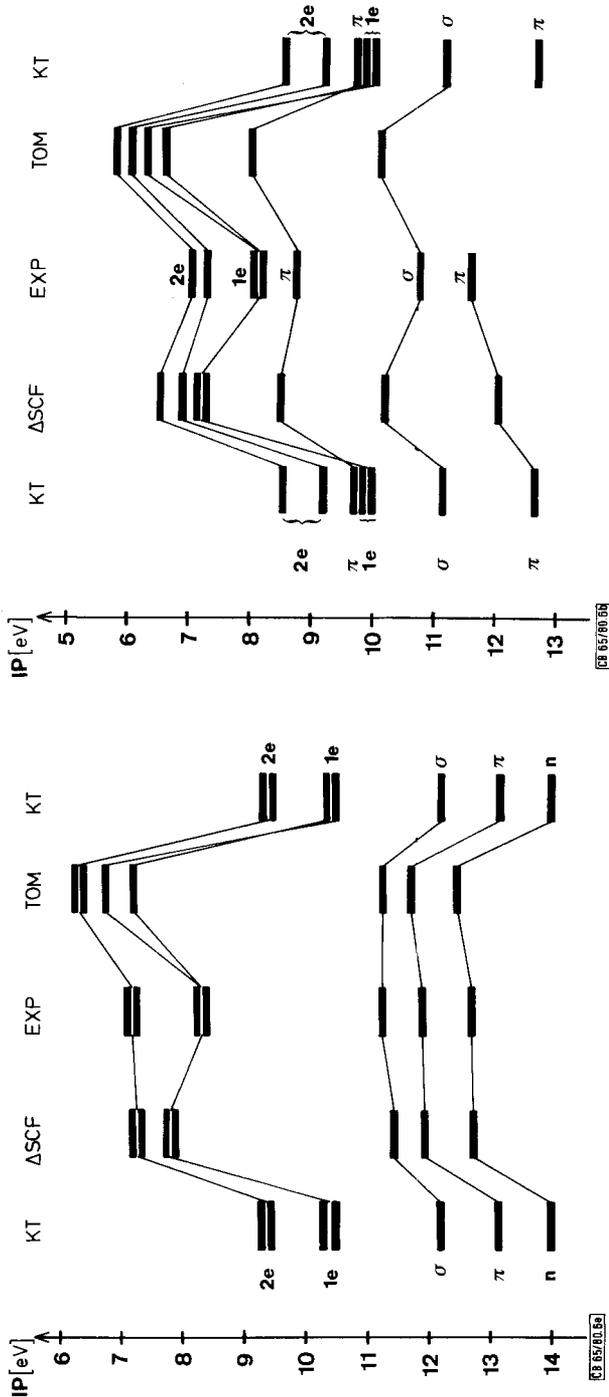


Abb. 6. Vergleich zwischen experimentell bestimmten und nach Koopmans Theorem (KT), der Δ SCF-Methode und der TO-Methode berechneten Ionisationspotentiale von 1 (a) und 2 (b)

In Tab. 3 haben wir die experimentell gemessenen Ionisationspotentiale den nach der Δ SCF- und TO-Methode berechneten Werten gegenübergestellt. Am Beispiel von 1 und 2 ist dies in Abb. 6 veranschaulicht. Beide Verfahren reproduzieren in allen drei Carben-Komplexen die experimentelle Reihenfolge der Ionisationsprozesse. Bei den Verbindungen 1 und 3 entspricht die Reihenfolge der IP's der Orbitalsequenz im elektronischen Grundzustand, während im Fall von 2 die beiden tiefer gelegenen Fe-3d-Niveaus $3d_{xz}$ und $3d_{yz}$ durch Relaxation bei der Ionisation stabilere Kationenzustände bilden als das im Grundzustand energetisch höher liegende nichtbindende π -Orbital an den N-Atomen. Die Abweichungen von *Koopmans* Theorem sind bei den Orbitalen mit dominierendem Metallcharakter deutlich größer als bei den Ligandenniveaus.

Für die aus 2e abgeleiteten 3d-MO's berechnet man *Koopmans*-Defekte von etwa 2 eV (Δ SCF) bzw. 3 eV (TOM), während die *Koopmans*-Defekte innerhalb der etwas stärker am Zentralatom lokalisierten 1e-Kombination ($3d_{xz-yz}$, $3d_{xy}$) etwa 0.5 eV größer sind. In allen Carben-Komplexen sind die nach TO berechneten Fe-Ionisationspotentiale etwa 1 eV kleiner als die entsprechenden Δ SCF-Werte, während beide Methoden bei den Liganden-IP's nahezu übereinstimmende Werte liefern. Im Fall von 1 sprechen die verschiedenen theoretischen Modelle für die in Abb. 5 angegebene Zuordnung.

Anhand von Tab. 3 sowie von Abb. 6 erkennt man, daß auch bei den Ionisationsprozessen von Ligandenniveaus beträchtliche *Koopmans*-Defekte auftreten. Auch hier beruht die Relaxation auf der starken Lokalisierung der „Lone-Pair“-MO's auf wenige Zentren. Der gleiche Effekt wurde bei semiempirischen Rechnungen³³⁾ und ab initio-Untersuchungen³⁴⁾ an N-Heterocyclen nachgewiesen. Auch bei der Berechnung der IP's von Furan mit Hilfe der Greenschen Funktion zeigt sich für das einsame Elektronenpaar am O-Atom eine stärkere Abweichung vom *Koopmans* Theorem als bei den anderen Ionisationsereignissen³⁵⁾. Bei allen Carben-Komplexen wird die Aufspaltung zwischen den Fe-3d-Blöcken 1e ($3d_{xz-yz}$, $3d_{xy}$) und 2e ($3d_{xz}$, $3d_{yz}$) bei den verwendeten Relaxationsmethoden etwas zu klein berechnet (vgl. Abb. 6). Dieser Effekt beruht wahrscheinlich auf der „Single-Zeta-Näherung“ für die Fe-3d-Orbitale; denn Atomorbitale für Hauptquantenzahlen $n \geq 3$ können nur mit Einschränkung durch eine einzige Basisfunktion angenähert werden. Bei der „Double-Zeta-Näherung“ wäre der Rechenaufwand wesentlich größer gewesen.

Ladungsiterative Extended Hückel-Rechnungen an den Kationenzuständen von 1 und 3

Bei iterativen Extended Hückel(IEH)-Rechnungen^{36,37)} wird für jedes Diagonalelement des Hückel-Hamiltonians eine quadratische Abhängigkeit von der Ladung an den einzelnen atomaren Zentren angenommen (6) und die H_{ii} -Parameter bis zur Selbstkonsistenz iteriert.

$$H_{ii} = -I_i(Q) = A Q^2 + B Q + C \quad (6)$$

In der EH-Theorie werden die Diagonal-Elemente der Hückel-Matrix den entsprechenden Valenzzustands-Ionisationspotentialen $I_i(Q)$ gleichgesetzt, die selbst eine Funktion der Ladung am Atom sind; die Parameter A , B und C bestimmen die La-

dungsabhängigkeit von I bzw. H . Für die Nichtdiagonalelemente H der Hückel-Matrix wurde die gewichtete Wolfsberg-Helmholtz-Näherung (7) verwandt³⁸⁾.

$$H_{ij} = K (S_{ij}/2) [(1 + \Delta)H_{ii} + (1 - \Delta)H_{jj}] \quad (7)$$

$$\Delta = \frac{H_{ii} - H_{jj}}{H_{ii} + H_{jj}}$$

In (7) symbolisiert S_{ij} das Überlappungsintegral zwischen den Atomorbitalen i und j , K ist die Wolfsberg-Helmholtz-Konstante, für die der Standard-Wert von 1.75 eingesetzt wurde. Die Größe Δ ist ein Wichtungsparemeter, der im Fall von stark unterschiedlichen H_{ii}/H_{jj} -Werten (= Elektronegativitäten) zu verbesserten IEH-Resultaten führt³⁸⁾. Bei den Carben-Komplexen **1** und **3** wurde für jeden kationischen „Hole“-Zustand eine separate Ladungsiteration durchgeführt. Die für die Rechnung benötigten Parameter sind in Tab. 4 zusammengestellt. Für C, O, N und H wurden *Burns*-Exponenten³⁹⁾ verwendet, die Fe-3d-Double-Zeta-Exponenten stammen von *Richardson* und Mitarbeitern⁴⁰⁾; bei der Ladungsiteration⁴¹⁾ wurden die H-Atome nicht mit berücksichtigt.

Da sich das IEH-Verfahren zumindest in seiner ursprünglichen Version nicht eignet, Ionisationspotentiale als Energiedifferenz zwischen dem Grundzustand und den kationischen Niveaus zu berechnen, wurden nur die Energiedifferenzen der einzelnen Kationenzustände untereinander mit den Differenzen der Ionisationspotentiale der Carben-Komplexe **1** und **3** verglichen. Ein IEH-Algorithmus, der „exakte“ IP's liefert, wurde von *Kalman* konzipiert, aber nur für wenige Atome parametrisiert⁴²⁾.

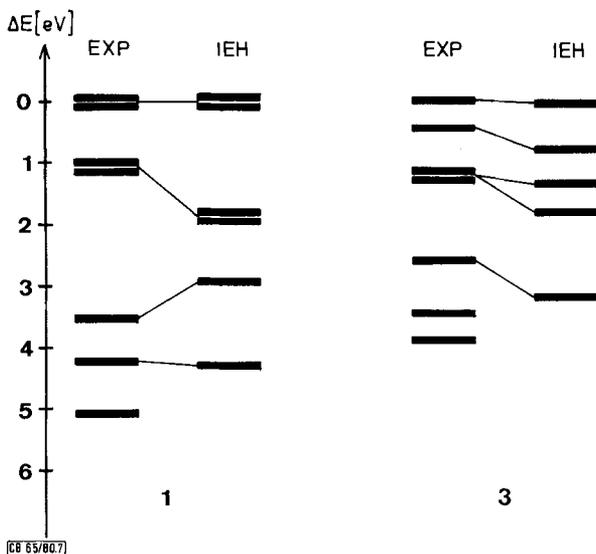
Tab. 4. Orbitalexponenten (ζ) und Iterationsparameter, A , B und C , für die Carben-Komplexe **1** und **3**, A , B , C in eV⁴¹⁾

	ζ	A	B	C
C 2s	1.550		11.900	20.400
C 2p	1.325		11.900	10.600
N 2s	1.875		13.700	26.400
N 2p	1.650		13.700	13.400
O 2s	2.200		15.200	33.000
O 2p	1.975		15.200	16.400
Fe 4s	1.575	0.911	7.916	7.100
Fe 4p	0.975	0.910	6.300	3.710
Fe 3d	5.35 (0.53659)	1.710	12.600	9.390
	1.80 (0.66779)			

In Tab. 5 sind die entsprechenden Energiedifferenzen (der Kationenzustände und der experimentellen Ionisationspotentiale) für alle stationären Lösungen der IEH-Iteration an den „Hole“-Zuständen von **1** und **3** zusammengefaßt. Für die nicht in der Tabelle berücksichtigten Ionisationspotentiale konnten keine stationären Lösungen erhalten werden. Der Energienullpunkt wird jeweils durch den stabilsten Kationenzustand bzw. durch das erste Ionisationspotential festgelegt. In Abb. 7 sind diese Ergebnisse graphisch dargestellt.

Tab. 5. Nach IEH berechnete Differenzen der Kationenzustände im Vergleich zu den experimentell gemessenen Abständen der Ionisationspotentiale in **1** und **3**; alle Werte in eV

	MO-Typ	ΔE_{ber}	ΔI_{exp}	$I_{\text{exp}}^{\text{KJ}}$
1	Fe 3d _{xy}	—	—	7.3
	Fe 3d _{x²-y²}	0.04	—	—
	Fe 3d _{xz}	1.89	1.08	8.3
	Fe 3d _{yz}	0.03	—	—
	FeC- σ -Bindung	1.00	2.45	10.8
	π nichtbindend OCO	1.35	0.68	11.5
3	Fe 3d _{xy} /3d _{x²-y²}	—	—	7.0
	Fe 3d _{x²-y²} /3d _{xy}	0.78	0.45	7.5
	Fe 3d _{xz} /3d _{yz}	0.62	0.75	8.2
	Fe 3d _{yz} /3d _{xz}	0.46	—	—
	π_A Imidazolidin	1.33	1.37	9.6

Abb. 7. Vergleich zwischen den gemessenen Differenzen der Ionisationspotentiale und den IEH-Energiedifferenzen der Kationenzustände von **1** und **3**

Auch bei dieser Methode stimmt die Reihenfolge der Ionisationspotentiale zwischen den gemessenen Daten und der IEH-Rechnung überein. Während die Separation der Fe-3d-Niveaus nach der INDO-Methode zu klein berechnet wird, ist der Abstand zwischen den „3d-Gruppen“ nach diesem Modell zu groß. Im Fall des Dioxolan-Komplexes **1** führt dieser Effekt zu einer viel zu klein berechneten Separation zwischen den Metall-Banden und den Liganden-Orbitalen. Der gravierendste Nachteil von IEH im Vergleich zu INDO besteht auf der einen Seite in den größeren SCF-Schwierigkeiten bei der Berechnung von kationischen „Hole“-Zuständen sowie in den unrealistischen Energiedifferenzen zwischen Grundzustandsenergie und der Gesamtenergie der katio-

nischen Niveaus. Bei Testrechnungen an einem breiten Spektrum von Verbindungen hat sich gezeigt, daß die EH-Gesamtenergie der Kationen oftmals unterhalb der EH-Energie des Closed Shell-Grundzustands liegt.

Bemerkungen

Bei der Diskussion der Bindungsverhältnisse zwischen Carben-Kohlenstoff und Metall werden Carbenliganden σ -Donor- und schwache π -Akzeptoreigenschaften gegenüber d^6 -M(CO)₅ bzw. d^8 -M(CO)₄ und analogen Gruppen zugesprochen⁴³). Die hier vorgelegten PE-spektroskopischen Untersuchungen belegen, daß auch den Carbenliganden in 1–3 nur geringe Akzeptorkapazität zukommt. Anhand der *Wibergs*chen Bindungsindices⁴⁴) und der berechneten Nettoladungen sind die Carbenliganden in 1–3 mit dem CO-Liganden in Fe(CO)₅ verglichen (siehe Tab. 6). Die Rechenergebnisse zeigen eine Zunahme der Bindungsindices zwischen Carbenkohlenstoff und Eisen in der Reihe 3 (0.31), 2 (0.32) und 1 (0.49) und im Einklang damit ein Anwachsen der Bindungsindices zwischen Eisen und der axialen, zum CR₂-Rest *trans*-ständigen CO-Gruppe. Die Zahlenwerte sind dabei für die Fe–CR₂-Bindung insgesamt kleiner als für die axialen CO-Liganden im Fe(CO)₅ oder in 1–3. Grund für die Abstufung ist eine Schwächung der π -Akzeptoreigenschaften des Carbens in der Reihe 1–3 infolge zunehmender Destabilisierung des p-artigen Akzeptor-Orbitals durch die konjugierenden Substituenten des Carbenzentrums. σ -Donorcharakter und die im Vergleich zu CO geringere π -Akzeptorfähigkeit der Carbenfragmente sind die wohlverstandenen²³) elektronischen Voraussetzungen dafür, daß eine axiale und nicht eine äquatoriale Carbonylgruppe von Fe(CO)₅ durch Carbenliganden ersetzt wird. Alternativ ausgedrückt bevorzugt ein CR₂-Ligand ein Fe(CO)₄-Fragment mit C_{3v}-Geometrie gegenüber einem solchen mit C_{2v}-Struktur als Bindungspartner²³).

Tab. 6. Nettoladungen und *Wibergs*che Bindungsindices für Fe(CO)₅, 1, 2 und 3 nach einer INDO-Rechnung

Verbindung	Fe	Nettoladungen				C(Carben)
		C(CO _{ax})	O(CO _{ax})	C(CO _{eq})	O(CO _{eq})	
Fe(CO) ₅	–.01	.22	–.20	.17	–.17	–
1	–.01	.21	–.23	.15	–.21	.37
2	.01	.19	–.25	.15	–.29	–.21
3	.03	.19	–.24	.14	–.23	–.25

Verbindung	FeC _{ax}	<i>Wibergs</i> che Bindungsindices			C–O _{eq}
		FeC _{eq}	FeC(Carben)	C–O _{ax}	
Fe(CO) ₅	.50	.36	–	2.24	2.30
1	.51	.40	.49	2.20	2.26
2	.55	.45	.32	2.16	2.16
3	.55	.45	.31	2.29	2.22

Experimentell interessant wäre im Zusammenhang mit der unterschiedlichen Akzeptorkapazität der Carbenliganden in 1–3 und der damit verbundenen unterschiedlichen Energielage und Lokalisierung des niedrigsten unbesetzten Orbitals (mit vorwiegendem

Carben-p-Charakter) eine Untersuchung der Reduktionspotentiale und Radikalanionen (ESR) von **1**–**3**, wie sie bei $M(CO)_5CXY$ -Systemen durchgeführt wurde⁴⁵⁾, sowie ein detailliertes Studium der Elektronenspektren.

In den aus Tab. 6 hervorgehenden Nettoladungen der Carbenkohlenstoffe spiegelt sich die Variation der an sich geringen Akzeptorstärke der CR_2 -Liganden nicht wider. Sie wird von π - und σ -Effekten der Substituenten des Carbenkohlenstoffatoms überdeckt, deren Einfluß auf die Stabilität von Carbenkomplexen lange bekannt ist^{3–6)}. Schwächere Fähigkeit zur π -Konjugation und höhere Elektronegativität der α -Sauerstoffe sorgen für eine positive Nettoladung des Carbenkohlenstoffs in **1**, für **2** und **3** mit α -ständigen NR-Substituenten wird negative Ladung an den Carbenzentren vorausgesagt.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für finanzielle Unterstützung.

Experimenteller Teil

Die Darstellung der Carbenkomplexe **1** bis **3** ist in der Literatur beschrieben^{9,46)}. Zur Aufnahme des PE-Spektrums in der Gasphase waren folgende Meßtemperaturen notwendig: **1** (75 °C), **2** (55 °C) und **3** (60 °C). Die Eichung erfolgte mit Argon, bei einer Auflösung von 20 meV der $^{2}P_{3/2}$ -Ar-Linie.

Literatur

- 1) 7. Mitteilung über die Elektronenstruktur metallorganischer Verbindungen; 6. Mitteilung s. Lit.²⁾; Teil der Dissertation von M. C. Böhm, TH Darmstadt 1980.
- 2) M. C. Böhm, R. Gleiter und C. D. Batich, *Helv. Chim. Acta* **63**, 990 (1980).
- 3) E. O. Fischer, *Pure Appl. Chem.* **24**, 407 (1970); *Rev. Pure Appl. Chem.* **30**, 353 (1972); F. A. Cotton und C. M. Lukehart, *Progr. Inorg. Chem.* **16**, 487 (1972).
- 4) D. J. Cardin, B. Çetinkaya und M. F. Lappert, *Chem. Rev.* **72**, 545 (1972); D. J. Cardin, B. Çetinkaya, M. J. Doyle und M. F. Lappert, *Chem. Soc. Rev.* **1973**, 99.
- 5) C. P. Casey, *Transition Metal Organometallics in Organic Synthesis*, Bd. 1, Herausgeber H. Alper, Academic Press, New York 1976; J. A. Connor, *Organometallic Chemistry*, Bd. 5, *Specialist Periodical Reports*, The Chemical Society, London 1976.
- 6) K. H. Dötz, *Naturwissenschaften* **62**, 365 (1975).
- 7) K. H. Jogun, J. J. Stezowski, R. Pfiz und J. Daub, Manuskript in Vorbereitung.
- 8) G. Huttner und W. Gartzke, *Chem. Ber.* **105**, 2714 (1972).
- 9) K. Öfele und C. G. Kreiter, *Chem. Ber.* **105**, 529 (1972).
- 10) *Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions*, Special Publication No. 18, The Chemical Society, London 1965.
- 11) M. C. Böhm und R. Gleiter, Manuskript in Vorbereitung.
- 12) T. Koopmans, *Physica* **1**, 104 (1934).
- 13) M.-M. Rohmer und A. Veillard, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 250; M.-M. Rohmer, J. Demuyne und A. Veillard, *Theor. Chim. Acta* **36**, 93 (1974).
- 14) M.-M. Coutière, J. Demuyne und A. Veillard, *Theor. Chim. Acta* **27**, 281 (1972); P. S. Bagus, U. I. Wahlgren und J. Almlöf, *J. Chem. Phys.* **64**, 2324 (1976); R. F. Kirchner, G. H. Loew und U. T. Mueller-Westerhoff, *Theor. Chim. Acta* **41**, 1 (1976).
- 15) P. S. Bagus, *Phys. Rev. Sect. A* **139**, 619 (1965).
- 16) C. M. Moser, R. K. Nesbet und G. Verhaegen, *Chem. Phys. Lett.* **12**, 230 (1971).
- 17) S. F. Abdunur, J. Linderberg, Y. Öhrn und P. W. Thulstrup, *Phys. Rev. Sect. A* **6**, 889 (1972).
- 18) J. C. Slater, J. B. Mann, T. M. Wilson und J. H. Wood, *Phys. Rev.* **184**, 672 (1969); J. C. Slater, *Adv. Quantum Chem.* **6**, 1 (1972); J. C. Slater und J. H. Wood, *Int. J. Quantum Chem. Symp.* **4**, 3 (1971).
- 19) O. Gosciniski, B. T. Pickup und G. Purvis, *Chem. Phys. Lett.* **22**, 167 (1973).

- 20) O. Goscinski, M. Hehenberger, B. Roos und P. Siegbahn, Chem. Phys. Lett. **33**, 427 (1975); M. Hehenberger, ebenda **46**, 117 (1977); D. Firshat und B. T. Pickup, ebenda **56**, 295 (1978).
- 21) M. J. S. Dewar, J. A. Hashmall und C. G. Venier, J. Am. Chem. Soc. **90**, 1953 (1968).
- 22) D. L. Beveridge und P. A. Dobosh, J. Chem. Phys. **48**, 5532 (1968); R. G. Brown und P. G. Burton, Theor. Chim. Acta **18**, 309 (1970); P. Bischof, J. Am. Chem. Soc. **98**, 6844 (1976); K. M. Sando und J. E. Harriman, J. Chem. Phys. **47**, 180 (1967); K. M. Sando und J. E. Harriman, ebenda **48**, 5138 (1968).
- 23) J. K. Burdett, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2, **70**, 1599 (1974); A. Rossi und R. Hoffmann, Inorg. Chem. **14**, 365 (1975); M. Elian und R. Hoffmann, ebenda **14**, 1058 (1975).
- 24) T. F. Block, R. F. Fenske und C. P. Casey, J. Am. Chem. Soc. **98**, 441 (1976).
- 25) E. J. Baerends, C. Oudshoorn und A. Oskam, J. Electron Spectrosc. **6**, 259 (1975).
- 26) T. F. Block und R. F. Fenske, J. Am. Chem. Soc. **99**, 4321 (1977).
- 27) D. W. Turner, C. Baker, A. D. Baker und C. R. Brundle, Molecular Photoelectron Spectroscopy, Wiley, New York 1970.
- 28) D. A. Sweigert und D. W. Turner, J. Am. Chem. Soc. **94**, 5592 (1972).
- 29) D. A. Sweigert und D. W. Turner, J. Am. Chem. Soc. **94**, 5595 (1972).
- 30) R. Hoffmann, A. Imamura und W. J. Hehre, J. Am. Chem. Soc. **90**, 1499 (1968); R. Hoffmann, Acc. Chem. Res. **4**, 1 (1971); R. Gleiter, Angew. Chem. **86**, 770 (1974); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **13**, 696 (1974).
- 31) M. Bloch, F. Brogli, E. Heilbronner, T. B. Jones, H. Prinzbach und O. Schweikert, Helv. Chim. Acta **61**, 1388 (1978).
- 32) P. Rademacher und H. Koopmann, Chem. Ber. **108**, 1557 (1975).
- 33) R. Gleiter, E. Heilbronner und V. Hornung, Helv. Chim. Acta **55**, 255 (1972); J. Spanget-Larsen, J. Electron Spectrosc. **2**, 33 (1973).
- 34) J. Amlöf, B. Roos, U. Wahlgren und H. Johansen, J. Electron Spectrosc. **2**, 51 (1973); W. v. Niessen, G. H. F. Diercksen und L. S. Cederbaum, Chem. Phys. **10**, 345 (1975).
- 35) W. v. Niessen, W. P. Kraemer und L. S. Cederbaum, J. Electron Spectrosc. **8**, 179 (1976).
- 36) R. Hoffmann, J. Chem. Phys. **39**, 1397 (1963); R. Hoffmann und W. N. Lipscomb, ebenda **36**, 2179, 3489 (1962); **37**, 2872 (1972).
- 37) M. Zerner und M. Gouterman, Theor. Chim. Acta **4**, 44 (1966); **6**, 363 (1966); F. A. Cotton und C. B. Harris, Inorg. Chem. **6**, 369 (1967); P. W. Smith, R. Stoessinger und A. G. Wedd, Theor. Chim. Acta **11**, 81 (1968).
- 38) J. H. Ammeter, H.-B. Bürgi, J. C. Thibeault und R. Hoffmann, J. Am. Chem. Soc. **100**, 3686 (1978).
- 39) G. Burns, J. Chem. Phys. **41**, 1521 (1964).
- 40) J. W. Richardson, W. C. Nieuwpoort, R. R. Powell und W. F. Edgell, J. Chem. Phys. **36**, 1057 (1962).
- 41) S. P. McGlynn, L. G. Vanquickenborne, M. Konoshita und D. G. Carroll, Introduction to Applied Quantum Chemistry, Holt, Rinehart und Winston, New York 1972.
- 42) B. L. Kalman, J. Chem. Phys. **59**, 5184 (1973).
- 43) M. Y. Darensbourg und D. J. Darensbourg, Inorg. Chem. **9**, 32 (1970).
- 44) K. B. Wiberg, Tetrahedron **24**, 1083 (1968).
- 45) P. J. Krusic, V. Klabunde, C. P. Casey und T. F. Block, J. Am. Chem. Soc. **98**, 2015 (1976).
- 46) K. Öfele, Angew. Chem. **81**, 936 (1969); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **8**, 916 (1969); J. Daub, U. Erhardt, J. Kappler und V. Trautz, J. Organomet. Chem. **69**, 423 (1974); J. Daub und J. Kappler, ebenda **80**, C 5 (1974); B. Çetinkaya und M. F. Lappert, unveröffentlichte Ergebnisse; M. F. Lappert, P. L. Pye und G. M. McLaughlin, J. Chem. Soc. **1977**, 1272; M. F. Lappert und P. L. Pye, ebenda **1977**, 2172; M. F. Lappert, R. W. McCabe, J. J. MacQuitty, P. L. Pye und P. I. Riley, ebenda **1980**, 90.