



## Rechenmethode

In der Theorie intermolekularer Wechselwirkung ist es sinnvoll, die folgenden Beiträge zu unterscheiden<sup>4)</sup>:

- a) Edelgasartige Abstoßung der Moleküle als Folge der Überlappung der Elektronendichten und des Pauli-Prinzips;
- b) elektrostatische Wechselwirkungen;
- c) Polarisierungseffekte, d. h. Polarisierung der Ladungsverteilung durch das vom anderen Molekül herrührende Feld;
- d) Effekte der Ladungsübertragung (charge transfer);
- e) die Londonschen Dispersionskräfte.

Die Effekte a – d werden im allgemeinen in guter Näherung durch SCF-Rechnungen wiedergegeben, wobei durch die Wahl einer genügend flexiblen Basis eine hinreichend genaue Beschreibung von Elektronendichte und Polarisierbarkeit der Subsysteme gewährleistet sein muß. Die Effekte b – d sind im vorliegenden Fall von geringer Bedeutung, da CO nur geringe Ladungsverchiebungen zeigt (ausgewiesen durch ein kleines Dipolmoment:  $\mu = 0.11$  D) und die geometrische Konfiguration, siehe Abb. 1, eine (symmetrische) Ladungsübertragung nicht begünstigt. Dispersionskräfte werden in der SCF-Näherung nicht erfaßt, ihre Berechnung erfordert den Ein-schluß von Elektronenkorrelationseffekten. Im hier interessierenden abstoßenden Ast der Potentialfläche dominieren jedoch per Definition die Effekte der Pauli-Prinzip-Abstoßung über die anziehenden Dispersionskräfte, so daß diese als kleinere Korrektur nur mit geringerer Genauigkeit erfaßt zu werden brauchen.

Für die ab initio SCF-Rechnungen wurde die folgende Basis von Gaußfunktionen verwendet:

$$\begin{array}{ll} \text{C: } (9s \ 5p \ 1d)/[5s \ 3p \ 1d] & \eta_d = 0.8 \\ \text{O: } (10s \ 6p \ 1d)/[6s \ 3p \ 1d] & \eta_d = 1.25 \end{array}$$

Die (9s 5p)- bzw. (10s 6p)-Basissätze wurden aus *Huzinagas* Tabellen<sup>5)</sup> atomoptimierter Funktionen entnommen, in der oben angedeuteten Weise kontrahiert und um jeweils einen Satz von d-Funktionen ergänzt. Die Behandlung der Elektronenkorrelation – zur Erfassung der Dispersionswechselwirkung – wurde mittels der CEPA-1 (SD)-Methode<sup>6)</sup> durchgeführt, in der alle Ein- und Zweifachanregungen aus der SCF-Wellenfunktion explizit und die höheren Anregungen genähert berücksichtigt werden. Wegen des relativ großen Rechenzeitbedarfs wurde für diese Rechnungen eine kleinere Basis vom Typ (841)/[421] verwendet, mit den oben spezifizierten d-Funktionen. Ferner wurden nur Anregungen aus den 4 höchstliegenden MOs der CO-Moleküle betrachtet (d. h. Beiträge der K-Schalen und der tiefliegenden 2s-AOs am O wurden vernachlässigt), die den größten Beitrag zur Dispersionswechselwirkung liefern. Diese Vereinfachungen führen in aller Wahrscheinlichkeit zu einer Unterschätzung der Dispersionseffekte.

## Ergebnisse und Diskussion

Die Ergebnisse der Berechnungen sind in der Tabelle zusammengefaßt. Es bezeichnet

$$\Delta E_{\text{SCF}} = E_{\text{SCF}}(\text{CO} \cdots \text{CO}) - 2E_{\text{SCF}}(\text{CO}) \quad (1)$$

den SCF-Beitrag zum intermolekularen Potential und

$$\Delta E_{\text{C}} = E_{\text{C}}(\text{CO} \cdots \text{CO}) - 2E_{\text{C}}(\text{CO}) \quad (2)$$

den entsprechenden Beitrag der Korrelationsenergie, der vor allem die Dispersion beinhaltet. Die Gesamtwechselwirkung  $\Delta E$  setzt sich additiv aus (1) und (2) zusammen:

$$\Delta E = \Delta E_{\text{SCF}} + \Delta E_{\text{C}} \quad (3)$$

Die SCF-Rechnungen wurden für drei intramolekulare CO-Abstände, die aufwendigeren CEPA-Rechnungen für  $E_C$  nur für die Gleichgewichtsgeometrie des freien CO durchgeführt. Die berechneten Wechselwirkungsenergien lassen sich im untersuchten Bereich  $260 \text{ pm} \leq R \leq 320 \text{ pm}$  in guter Näherung durch den analytischen Ansatz (4) wiedergeben:

$$\Delta E = A \exp(-\eta R) \quad (4)$$

Die jeweiligen numerischen Werte für  $A$  und  $\eta$  sind in der Tabelle angegeben, die resultierenden Kurven in Abb. 2 dargestellt. Die Güte von (4) ist nicht überraschend: dieser Ausdruck hat sich bei der Beschreibung der Pauli-Prinzip-Abstoßung ungebundener Systeme – wie  $\text{He}_2$ ,  $\text{Ne}_2$ ,  $\text{Ar}_2$ ,  $\text{HeAr}$ ,  $\text{NeAr}$ ,  $\text{HNe}$ ,  $\text{HAr}$  usw. – sehr gut bewährt, was, nebenbei bemerkt, bis heute nicht theoretisch erklärt werden kann<sup>4)</sup>. Wie oben bereits diskutiert wurde, dominieren diese Abstoßungskräfte auch die CO–CO-Wechselwirkung im hier betrachteten Abstandsbereich.

Die SCF-Rechnungen zeigen eine schwache Abnahme der Abstoßung bei Verringerung des CO-Abstandes  $r_{\text{CO}}$ . Die physikalische Ursache hierfür ist die Stabilisierung der  $\pi$ -MOs des CO bei Verringerung von  $r_{\text{CO}}$  (Absenkung der Orbitalenergien), die eine Schrumpfung der Elektronendichte zur Folge hat.

Tab.: Berechnete CO ··· CO-Wechselwirkungsenergien<sup>a)</sup>

	$R$	264.6	291.0	317.5	$A$	$\eta$
$r = 112.8$	$\Delta E_{\text{SCF}}$	40.3	17.4	7.56	117000	0.0317
	$\Delta E_C$	-10.7	-6.6	-4.26	–	–
	$\Delta E$	29.6	10.8	3.3	1027000	0.0395
$r = 123.4$	$\Delta E_{\text{SCF}}$	45.4	20.8	9.86	102800	0.0292
$r = 102.2$	$\Delta E_{\text{SCF}}$	36.6	15.5	6.35	209500	0.0327

<sup>a)</sup>  $R$  und  $r$  wie in Abb. 1;  $\Delta E_{\text{SCF}}$ ,  $\Delta E_C$ ,  $\Delta E$ ,  $A$  und  $\eta$  wie in Gleichung (1)–(4). Verwendete Einheiten:  $R$ ,  $r$  in pm;  $\Delta E$  und  $A$  in kJ/mol;  $\eta$  in  $\text{pm}^{-1}$ .

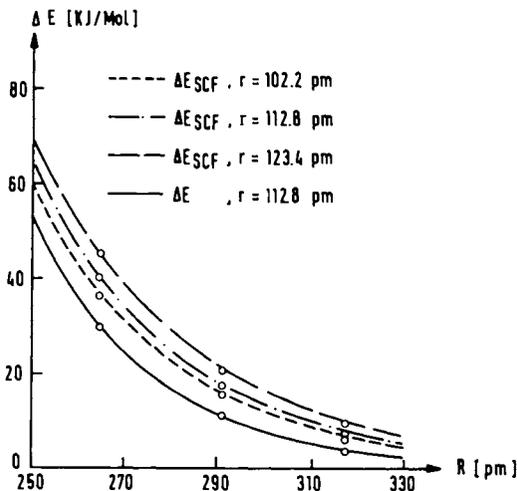


Abb. 2. Van-der-Waals-Abstoßung paralleler CO-Moleküle

Die Rechnungen zeigen vor allem aber eine zwischen  $R \approx 320$  und  $\approx 260$  pm von  $\Delta E \approx 3$  bis  $\approx 30$  kJ/mol exponentiell – also sehr schnell – anwachsende repulsive Wechselwirkung paralleler CO-Moleküle. Da in bioktaedrischen Komplexen 2 zwei solcher Abstoßungen auftreten, ergibt sich bei  $R = 250$  pm bereits ein repulsives Potential von ca. 106 kJ/mol (bei exponentiellem Anstieg). Dieser Effekt ist so deutlich, daß er nicht weiter diskutiert zu werden braucht; er bestätigt die qualitativen Überlegungen von *Vahrenkamp* und Mitarb.<sup>1,2)</sup> und stellt sie auf eine quantitative Basis. Es sei hier ferner darauf hingewiesen, daß in einer kürzlich publizierten Zusammenstellung von Mn – Mn-Einfachbindungsabständen<sup>7)</sup> keine Komplexe mit kurzen ( $< 273$  pm) Abständen zu finden sind, die die Struktureinheit 1 selbst oder näherungsweise enthalten.

Diese Ergebnisse erlauben auch eine qualitative Diskussion des Einflusses der CO – CO-Abstoßung auf Bindungswinkel. Die Abstoßung paralleler CO-Moleküle in 1 bevorzugt größere MMC-Winkel als  $90^\circ$ , jedoch wirkt dem die Abstoßung zwischen Liganden am selben Metallatom entgegen. Hierzu braucht man sich nur zu vergegenwärtigen, daß bei Carbonylkomplexen mit oktaedrischer Umgebung des Metalls bei M – C-Abständen von 180 – 200 pm die C – C-Abstände mit 255 – 283 pm bereits deutlich im abstoßenden Bereich liegen. In jedem Fall sollten bei verkürzten M – M-Abständen vergrößerte MMC-Winkel bevorzugt werden. Ähnlich liegen die Verhältnisse bezüglich des MCO-Winkels in 1. Zusätzlich durchgeführte Rechnungen an  $(\text{CO})_2$  zeigen zwar die erwartete Verringerung der Abstoßung beim Auseinanderdrehen der CO-Moleküle (um 25% bei  $r_{\text{CO}} = 112.8$  pm,  $R_{\text{CC}} = 264.6$  pm,  $\angle \text{CCO} = 95^\circ$ , siehe Abb. 1), jedoch stabilisieren die kovalenten Bindungskräfte am C-Atom (sp-Hybridisierung) ein lineares C-Atom. Somit wird ein Abknicken axialer CO-Liganden – Vergrößerung der O – O-Abstände – als Folge der van-der-Waals-Abstoßung am ehesten bei relativ kurzen M – M-Abständen zu erwarten sein. Diese Überlegungen sind allerdings nicht neu, sie finden sich in wesentlichen Zügen in etwas anderem Zusammenhang bereits in der Diskussion der Struktur von  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ <sup>8)</sup>.

In den Rechnungen wurde nur die Abstoßung isolierter CO-Moleküle erfaßt und es bleibt, diejenigen Effekte zu diskutieren, die durch Bindung des CO an ein Metallatom verursacht werden, vor allem die „ $\sigma$ -Donator- $\pi^*$ -Akzeptor-Effekte“. Da die Abstoßung paralleler CO-Moleküle durch die  $\pi$ -Elektronen dominiert wird, können wir uns auf die  $\pi^*$ -Akzeptor-Effekte konzentrieren. Letztere könnten über eine bindende  $\pi^*$ - $\pi^*$ -Wechselwirkung zu einer Abschwächung der Abstoßung führen. Dieser Effekt ist jedoch sicher klein, da erstens die Besetzung des  $\pi^*$ -MOs gering ist (typisch dürfte eine Größenordnung von 0.15 Elektron pro  $\pi^*$ -MO sein<sup>9)</sup>) und zweitens  $\pi^*$ - $\pi^*$ -Bindungen äußerst schwach sind, wie das Beispiel  $(\text{NO})_2$  zeigt. Eine Vergrößerung von  $r_{\text{CO}}$  führt jedoch zu einer Verstärkung der Abstoßung, wie sie oben bereits diskutiert wurde. In jedem Fall würden schwache  $\pi^*$ - $\pi^*$ -Bindungen nur zu einer kleinen Verschiebung der in Abb. 2 gezeigten Kurven zu kürzeren  $R$ -Werten führen.

Abschließend sei darauf hingewiesen, daß empirische CO – CO-Potentiale<sup>10–12)</sup>, die gelegentlich zur Diskussion stereochemischer Effekte herangezogen wurden<sup>13)</sup>, recht stark von den hier berechneten abweichen. Die isotropen (exp-6)<sup>10)</sup> und (12-6)<sup>11)</sup>-Potentiale, die durch Anpassung an Kristall-, Flüssigkeits- und Gasphasendaten erhalten wurden, sind im Bereich  $260 \text{ pm} \leq R \leq 290 \text{ pm}$  um ca. einen Faktor 4 repulsiver und die aus Atom-Atom-Potentialen nach *Dashevsky*<sup>12)</sup> konstruierten um ca. einen Faktor 4 weniger repulsiv als die in dieser Arbeit berechnete Abstoßung paralleler CO-Moleküle.

Die Autoren danken Herrn Doz. Dr. *H. Schäfer* für fruchtbare Diskussionen und eine kritische Durchsicht des Manuskripts. Diese Arbeit wurde von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, dem *Rechenzentrum der Universität Karlsruhe*, sowie teilweise vom *Fonds der Chemischen Industrie* unterstützt.

- 1) *H. Vahrenkamp*, Chem. Ber. **111**, 3472 (1978).
- 2) *H. Vahrenkamp* und *E. Keller*, Chem. Ber. **112**, 1991 (1979).
- 3) *B. F. G. Johnson*, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1976**, 211.
- 4) *P. Claverie* in Intermolecular Interactions: From Diatomics to Biopolymers, *B. Pullman* (Ed.), J. Wiley, New York 1978.
- 5) *S. Huzinaga*, Approximate Atomic Functions I, Dep. of Chemistry, University of Alberta, Canada 1971.
- 6) Das Rechenverfahren ist beschrieben in: *C. Zirz* und *R. Ahlrichs* in Electron Correlation, Proceedings of the Daresbury Study Weekend 1979, *M. F. Guest* und *S. Wilson* (Eds.), als weitere Artikel über die CEPA-Methode seien genannt: *W. Meyer*, J. Chem. Phys. **58**, 1017 (1973); *W. Kutzelnigg* in Modern Theoretical Chemistry 3, *H. F. Schaefer III* (Ed.), Plenum Press, New York 1977; *R. Ahlrichs*, Comput. Phys. Commun. **17**, 31 (1979).
- 7) *I. Bernal*, *M. Creswick* und *W. A. Herrmann*, Z. Naturforsch., Teil B **34**, 1345 (1979).
- 8) *L. F. Dahl* und *R. E. Rundle*, Acta Crystallogr. **16**, 419 (1963).
- 9) *A. Veillard* und *J. Demuyck* in Modern Theoretical Chemistry 4, *H. F. Schaefer III* (Ed.), Plenum Press, New York 1977.
- 10) *E. A. Mason* und *W. E. Rice*, J. Chem. Phys. **22**, 843 (1954).
- 11) *R. Mc Donald* und *K. Singer*, Mol. Phys. **23**, 29 (1972).
- 12) *A. I. Kitajgorodsky*, Molecular Crystals and Molecules, p. 391, Academic Press, London 1973.
- 13) *P. B. Hitchcock*, *R. Mason* und *M. Textor*, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1976**, 1047.

[181/81]