

Die Elektronenstruktur und das He(I)-Photoelektronen-Spektrum von (Cyclopentadienyl)(1,4-dimethyl-1,4-dibora-2,5-cyclohexadien)cobalt¹⁾

Michael C. Böhm^a, Mirjana Eckert-Maksić^a, Rolf Gleiter^{*a},
Gerhard E. Herberich^b und Bernd Hessner^b

Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg^a,
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg, und
Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Aachen^b,
Prof.-Pirlet-Str. 1, D-5100 Aachen

Eingegangen am 12. Juni 1981

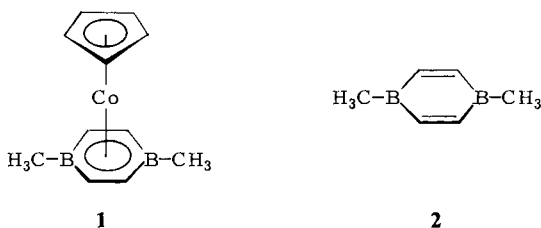
Die Elektronenstruktur von (Cyclopentadienyl)(1,4-dimethyl-1,4-dibora-2,5-cyclohexadien)cobalt (1) wurde mit Hilfe von semiempirischen INDO-Rechnungen sowie seinem He(I)-Photoelektronen(PE)-Spektrum untersucht. Der Cyclopentadienyl-Ligand wird durch Co-3d_{yz} an das Zentralatom gebunden, während das Dibora-System über 3d_{xz} an Co gekoppelt wird. Im elektronischen Grundzustand liegen mehrere Ligandenniveaus oberhalb der Co-3d-Valenzorbitale. Bei der Ionisation führen starke Reorganisationseffekte innerhalb der Co-3d-Orbitale zu einer Vertauschung der Orbitalsequenz des Grundzustands; die ersten PE-Banden werden durch Co-3d-Niveaus hervorgerufen. Durch störungstheoretische Rechnungen, die auf dem Formalismus der Greenschen Funktion beruhen, läßt sich das gemessene PE-Spektrum theoretisch gut reproduzieren.

The Electronic Structure and the He(I) Photoelectron Spectrum of (Cyclopentadienyl)(1,4-dimethyl-1,4-dibora-2,5-cyclohexadiene)cobalt¹⁾

The electronic structure of (cyclopentadienyl)(1,4-dimethyl-1,4-dibora-2,5-cyclohexadiene)cobalt (1) has been investigated by means of semiempirical INDO calculations and by means of the He(I) photoelectron (PE) spectroscopy. The cyclopentadienyl ligand is bonded due to Co 3d_{yz} to the transition metal center, while the dibora system is coupled via 3d_{xz} to the Co atom. In the electronic groundstate several ligand orbitals are predicted on top of the Co 3d valence orbitals. Strong reorganization effects of the Co 3d levels during the ionization cause a switch of the groundstate orbital sequence. The first PE bands are due to Co 3d orbitals. By means of perturbational calculations based on the Green's function approach it is possible to reproduce the experimental PE spectrum with sufficient accuracy.

Vor kurzem ist die Sandwich-Verbindung (Cyclopentadienyl)(1,4-dimethyl-1,4-dibora-2,5-cyclohexadien)cobalt (1) dargestellt worden³⁾. Die Röntgenstrukturanalyse zeigt, daß der Abstand zwischen Cobalt und den Boratomen um etwa 0.1 Å größer ist als der Abstand zwischen Cobalt und den Kohlenstoffatomen des Sechsrings. Weiterhin findet man deutliche Unterschiede bei den C–C-Bindungslängen des Fünfrings³⁾. Da die Bindungsverhältnisse in 1,4-Dibora-2,5-cyclohexadien-Komplexen mit Übergangsmetallen noch nicht untersucht wurden, berichten wir über unsere semiempiri-

schen MO-Rechnungen am Grundzustand und den verschiedenen Kationenzuständen von **1** sowie über das He(I)-Photoelektronenspektrum des Komplexes. Das verwendete INDO-Modell wurde kürzlich für Verbindungen mit Übergangsmetallatomen konzipiert⁴⁾ und kann sowohl die Resultate zeitaufwendiger ab-initio-Rechnungen reproduzieren als auch experimentelle Observable (z. B. Geometrien, Dipolmomente, Ionisationspotentiale, UV-Übergänge) mit befriedigender Genauigkeit wiedergegeben. Für die MO-Rechnungen wurden dabei die röntgenographisch ermittelten Strukturparameter verwendet³⁾. Die folgende theoretische Diskussion ist in zwei Abschnitte untergliedert, in eine Analyse der Elektronenstruktur von **1** im elektronischen Grundzustand und der anschließenden Interpretation des PE-Spektrums, das Informationen über die Kationenzustände des Co-Komplexes liefert.



A. Grundzustandseigenschaften

Die Sequenz der Molekülorbitale läßt sich am einfachsten verstehen, wenn man **1** in ein Cyclopentadienyl(Co) = (CpCo)-Fragment mit 14 Valenzelektronen und den Dibor-Liganden **2** zerlegt, der über 4 π -Elektronen verfügt und außerdem ein tiefliegendes Akzeptororbital besitzt. Die Fragmentorbitale des Halbsandwiches CpCo sind wohlbekannt und schon verschiedentlich theoretisch analysiert worden^{5,6)}. Die hochliegenden Orbitale von CpCo sind auf der linken Seite von Abb. 1 dargestellt. Die Co-3d-Orbitale sind danach in zwei Gruppen aufgespalten: Die Orbitale $3d_{z^2}$, $3d_{x^2-y^2}$ und $3d_{xy}$ liegen bei tieferer Energie und werden nur wenig mit **2** in Wechselwirkung treten, während zwei hochliegende Fragmentorbitale mit großen $3d_{xz}$ - und $3d_{yz}$ -Anteilen zu einer starken Mischung mit den MO's des Bor-Liganden befähigt sind. Die Sequenz der Co-3d-Niveaus des Halbsandwiches ähnelt also sehr stark den Fragmentorbitalen vom $M(\text{CO})_3$ -Gerüst⁷⁾.

Zwischen beiden 3d-Blöcken liegen entartete π -Niveaus, die von den e'_i -Orbitalen des freien Cp-Liganden abgeleitet sind ($e'_i(\text{Cp})$). Im unkomplexierten CpCo-Fragment sitzen zwei Elektronen in den instabilen entarteten $3d_{xz}$, $3d_{yz}$ MO's.

Auf der rechten Seite von Abb. 1 sind die relevanten Donor- und Akzeptor-Niveaus des Bor-Liganden dargestellt. Die wichtigste Wechselwirkung zwischen beiden Einheiten ist die Stabilisierung des $3d_{xz}$ -Niveaus des CpCo-Fragments durch den π^*_3 -Akzeptor des Bor-Liganden, dessen größte Atomorbital(AO)-Koeffizienten an den B-Zentren lokalisiert sind. Durch π^*_3 wird ebenfalls die symmetrische Komponente von $e'_i(\text{Cp})$ stabilisiert, wobei $3d_{xz}$ als Relais-Orbital wirkt.

Für die übrigen Niveaus ergeben sich nach der INDO-Rechnung wesentlich kleinere Verschiebungen. Die antisymmetrische Komponente des entarteten $\text{Cp}\pi$ -Satzes und π_2 von **2** spalten in eine bindende und antibindende Linearkombination auf, während π_1 vom 4π -System durch $a'_2(\text{Cp})$ destabilisiert wird. Die Co-3d-Funktionen $3d_{z^2}$, $3d_{x^2-y^2}$ und $3d_{xy}$ werden durch den zweiten Ring nur wenig beeinflusst.

Die berechneten INDO-Orbitalenergien, der Typ der MO-Wellenfunktion sowie ihre Zusammensetzung sind in Tab. 1 zusammengestellt. Das höchste besetzte Orbital, $23a'$, läßt sich als die bindende Linearkombination zwischen dem tiefsten π^* -Orbital von **2** und dem $3d_{xz}$ -Orbital mit

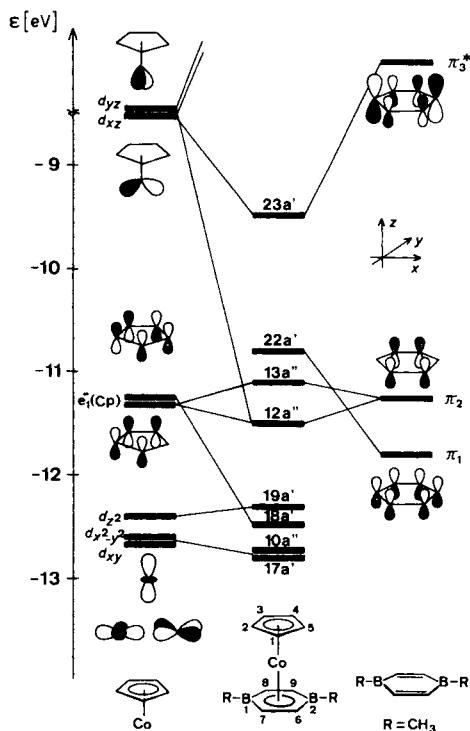


Abb. 1. Valenzorbitale von (Cyclopentadienyl)(1,4-dimethyl-1,4-dibora-2,5-cyclohexadien)cobalt, abgeleitet aus den Orbitalen des CpCo-Fragments sowie des Dibora-Liganden. Die σ -Orbitale von **1** sind nicht mit eingezeichnet

Tab. 1. Die höchsten besetzten Molekülorbitale von (Cyclopentadienyl)(1,4-dimethyl-1,4-dibora-2,5-cyclohexadien)cobalt. Die Orbitalenergien, ϵ_i , sind in eV angegeben; der Typ der MO-Wellenfunktionen, die Zusammensetzung und die irreduziblen Darstellungen (Γ_i)*) sind ebenfalls aufgeführt

MO	Γ_i	MO-Typ	ϵ_i	$\%_0$ Co	$\%_0$ Cp	$\%_0$ C ₄ B ₂ -Lig.
37	23a'	$\pi(C_4B_2)$, $\pi(Cp)$, $3d_{xz}$	-9.48	16.5	29.3	54.2
36	14a''	$\sigma(C_4B_2)$	-10.28	3.8	0.1	96.1
35	22a'	$\pi(C_4B_2)$, $\pi(Cp)$, $3d_{z^2}$, $3d_{x^2-y^2}$	-10.82	7.5	23.9	68.6
34	13a''	$\pi(C_4B_2)$, $\pi(Cp)$	-11.10	1.8	32.0	66.2
33	21a'	$\sigma(C_4B_2)$, $\pi(Cp)$, $3d_{xz}$	-11.18	3.7	24.4	71.9
32	20a'	$\sigma(C_4B_2)$, $3d_{x^2-y^2}$	-11.38	5.6	0.2	94.2
31	12a''	$\pi(Cp)$, $3d_{yz}$, $\pi(C_4B_2)$	-11.53	24.8	49.6	25.8
30	19a'	$3d_{z^2}$, $3d_{x^2-y^2}$	-12.29	90.3	2.3	7.5
29	11a''	$\sigma(C_4B_2)$	-12.47	3.3	3.4	93.1
28	18a'	$\pi(Cp)$, $3d_{xz}$, $\pi(C_4B_2)$	-12.48	32.1	42.1	25.8
27	10a''	$3d_{xy}$, $\sigma(C_4B_2)$	-12.69	89.7	3.1	7.2
26	17a'	$3d_{x^2-y^2}$, $3d_{z^2}$, $\pi(C_4B_2)$	-12.70	84.5	3.7	11.8

*) Bei der Numerierung von Γ_i sind nur die Valenzorbitale von **1** berücksichtigt.

Cp π -Beiträgen beschreiben. Ihm folgt ein σ -Orbital mit großen Bor-Kohlenstoff- σ -Anteilen, gefolgt von π - und σ -Orbitalen. Erst bei ca. 3 eV tieferen Energien werden Orbitale vorausgesagt (19a', 10a'' und 17a'), die stark am Co lokalisiert sind.

Die starke Wechselwirkung zwischen CoCp und **2** über $3d_{xz}$ des Zentralatoms zeigt sich auch in den Resultaten einer Populationsanalyse nach *Mulliken*⁸⁾ und anhand der *Wibergs*chen Bindungsindices⁹⁾ in Tab. 2 und 3. Wie zu erwarten liegen die Atompopulationen der Co-Orbitale $3d_{z^2}$, $3d_{x^2-y^2}$ und $3d_{xy}$ nahe bei 2. Das Co- $3d_{xz}$ -Atomorbital hat immerhin noch eine Population von 1.42 e, während in $3d_{yz}$ nur 0.86 e vorhanden sind. Die berechnete Nettoladung von 0.71 am Zentralatom stimmt mit den Erwartungen überein. Interessant sind die p π -Populationen an den Bor-Zentren (0.56 e), die aus einem Ladungstransfer vom Zentralatom ($3d_{xz}$) herrühren.

Tab. 2. Atompopulationen und Nettoladungen von (Cyclopentadienyl)(1,4-dimethyl-1,4-dibora-2,5-cyclohexadien)cobalt

Co			(2s, 2p) σ	2p π	Nettoladung
4s	0.0669	C-1/C-4	3.1374	1.0501	-0.1875
4p _x	0.0335	C-2/C-3	3.1330	1.0541	-0.1871
4p _y	0.0332	C-5	3.1317	1.0536	-0.1853
4p _z	0.0486	C-6/C-9	3.2386	0.9341	-0.1727
$3d_{z^2}$	1.9949	C-7/C-8	3.2386	0.9347	-0.1733
$3d_{xz}$	1.4181	B-1	2.6012	0.5593	-0.1605
$3d_{yz}$	0.8562	B-2	2.6016	0.5600	-0.1616
$3d_{x^2-y^2}$	1.9331	C-11	3.3167	1.0502	-0.3669
$3d_{xy}$	1.9036	C-12	3.3170	1.0499	-0.3669
Nettoladung	0.7119				

Tab. 3. *Wibergs*che Bindungsindices für (Cyclopentadienyl)(1,4-dimethyl-1,4-dibora-2,5-cyclohexadien)cobalt

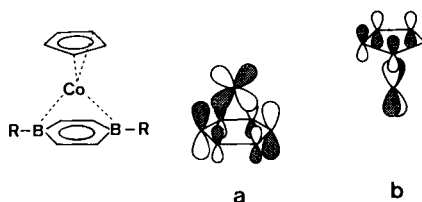
Bindung	Bindungsindex	Bindung	Bindungsindex
CoC-1 = CoC-4	0.3955	C-1C-5 = C-4C-5	1.3124
CoC-2 = CoC-3	0.1843	C-2C-3	1.3208
CoC-5	0.1494	C-6C-7 = C-8C-9	1.4543
CoC-6 = CoC-9	0.2491	C-7B-1 = C-8B-1	1.1339
CoC-7 = CoC-8	0.2501	C-6B-2 = C-9B-2	1.1344
CoB-1	0.2000	C-11B-1	1.0048
CoB-2	0.2006	C-10B-2	1.0038
C-1C-2 = C-3C-4	1.2971		

Die *Wibergs*chen Bindungsindices in Tab. 3 zeigen drastische Unterschiede in der Wechselwirkung zwischen dem Zentralatom und den Kohlenstoff-Zentren des Cp-Liganden. Die Bindung zwischen Co und C-1/C-4 ist wesentlich stärker als zu den übrigen C-Atomen. Für die Komplexierung des Cp-Ringes ist demnach $3d_{yz}$ von entscheidender Bedeutung, das optimal mit p π von C-1 und C-4 überlappt. Diese Unterschiede in der CoC-Bindung zu Cp führen dann auch zu unterschiedlichen Bindungsordnungen

innerhalb der CC-Bindungen des carbocyclischen Ringes. Vermutlich sind die H-Atome an C-1/C-4 aus der Cp-Ebene deformiert, um die bindende Wechselwirkung zum Zentralatom möglichst effektiv zu gestalten; solche Deformationen sind in der Metallocen-Reihe sehr häufig¹⁰⁾.

Im Fall des Bor-Liganden kommt es trotz des großen CoB-Abstandes (2.22 Å) zu einer intensiven bindenden Wechselwirkung mit dem Zentralatom (Bindungsindex: 0.20). Eine starke Lokalisierung der Elektronendichte wird für die beiden formalen Doppelbindungen von **2** berechnet.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß der Co-Komplex **1** seine Stabilität zwei unterschiedlichen Wechselwirkungen zwischen Zentralatom und den organischen Liganden verdankt. Der Bor-Ligand wird durch $3d_{xz}$ (a) an Co gebunden, während Cp durch $3d_{yz}$ (b) an das $3d$ -Zentrum geklammert wird.



B. Interpretation des PE-Spektrums

Das He(I)-Photoelektronen(PE)-Spektrum des Cobaltkomplexes **1** ist in Abb. 2 gezeigt. Unterhalb 12 eV unterscheidet man vier Bandenzüge (Peaks). Die ersten beiden Banden (① und ②) überlappen relativ stark, ihr Intensitätsverhältnis beträgt etwa 1 : 2. Der 2. Bandenzug zeigt zwei nur wenig getrennte Maxima (Bande ④ und ⑤), sowie eine Schulter (Bande ③). Zwischen 10.5 und 12 eV schließt sich ein weiterer Bandenzug (⑥ und ⑦) an. Der Vergleich der Intensitäten der Banden zwischen 9.5 und 12 eV mit Bande ① und ② sowie das Aussehen sprechen dafür, diesen Banden mehrere Ionisationsprozesse zuzuordnen.

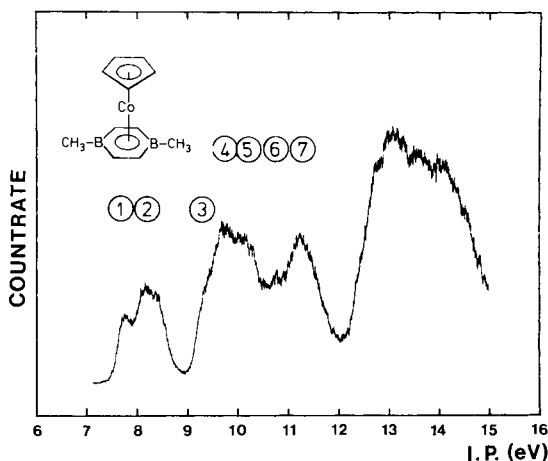


Abb. 2. He(I)-PE-Spektrum von **1**

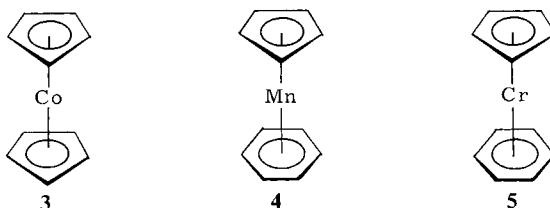
Zur Interpretation des Spektrums versuchen wir, die beobachteten PE-Banden mit denen ähnlicher Moleküle zu korrelieren und unabhängig davon die Ionisationspotentiale zu berechnen^{11,12}.

a) Qualitative Korrelationen

Zur Korrelation mit den PE-Spektren von verwandten Verbindungen ist es wichtig, die Ionisationspotentiale der einzelnen Molekülfragmente des Cobaltkomplexes abzuschätzen. Die Position der Banden, die Ionisationen aus Co-3d-Orbitalen entsprechen, lassen sich aus den PE-Daten des Cobaltocens (Cp₂Co, **3**) entnehmen. Die ersten vier Ionisationspotentiale im PE-Spektrum von **3** liegen bei 5.55, 7.15, 7.65 und 7.99 eV^{13,14}. Die erste Bande resultiert dabei aus einem Ionisationsprozeß aus dem einfach besetzten e_{1g}(3d_{xz}, 3d_{yz})-Molekülorbital, während die folgenden Banden Ionisationen aus den Orbitalen 3d_{z²}, 3d_{x²-y²} und 3d_{xy} zugeordnet werden. (Wegen des Open-Shell-Charakters von **3** und der damit verbundenen Multiplettaufspaltung der Radikalkationenzustände konnte die Sequenz der Banden in **3** noch nicht eindeutig zugeordnet werden.)

Auf unser Problem übertragen, bedeutet dies, daß die ersten beiden Maxima im PE-Spektrum von **1** (Bande ① und ②) Ionisationsereignissen aus Molekülorbitalen mit hohem 3d-Charakter zugeordnet werden müssen. Das beobachtete Intensitätsverhältnis sowie der gemessene Energieunterschied zwischen Bande ① und ② legen es nahe, den beiden Banden Ionisationsprozesse aus 19a'(3d_{z²}) sowie 17a'(3d_{x²-y²}) und 10a''(3d_{xy}) zuzuordnen (vgl. Tab. 1).

Einen Anhaltspunkt über die ungefähre Lage der PE-Banden, die Ionisationsprozessen aus dem e'₁(Cp)-Orbital entsprechen (vgl. Abb. 1), erhält man durch den Vergleich mit den topologisch ähnlichen Verbindungen **4** und **5**. Die entsprechenden Ionisationspotentiale werden bei 8.75/9.25 eV bzw. 8.76/9.17 eV gefunden¹⁵. Durch die Wechselwirkung mit den Akzeptororbitalen des zweiten Liganden in **1** erwarten wir eine Stabilisierung, so daß wir die Lage der e''(Cp)-Bande zwischen 9.5 und 10.5 eV abschätzen.



Es bleibt noch die Lage der Banden abzuschätzen, die durch Ionisation aus den hochliegenden π - und σ -Orbitalen des Bor-Heterocyclus zustande kommen. Nach unserer INDO-Rechnung liegen nur σ -Orbitale des Borsystems im äußeren Valenzbereich. Die Rechnung (Tab. 1) sagt Orbitalenergien im Bereich zwischen -10 und -12 eV voraus. Das erste Ionisationspotential des Trimethylborans, das einer Ionisation aus dem 3e' σ -Orbital entspricht, findet man bei 10.5 eV¹⁶. Dieser Wert sollte eine untere Grenze für die BC- σ -Ionisationsprozesse in **1** darstellen. Wie aus Abb. 1 ersichtlich, erwarten wir, daß die Banden, die durch Ionisation aus 22a' und 13a'' entstehen, dicht beieinander liegen. Aus Symmetriegründen sollte die Energie 13a''(π) in erster Näherung nicht durch die Heteroatome beeinflußt werden. Die Lage der entsprechenden Banden bei **4** und **5** sollte zum Vergleich herangezogen werden können: Sie liegen zwischen 9.5

und 10.5 eV¹⁴). Für das HOMO (23a') kommt aus Intensitätsgründen keine Bande unterhalb 9 eV in Frage. Die berechnete Orbitalenergie spricht dafür, die Bande ③ einer Ionisation aus diesem Orbital zuzuordnen.

Die qualitative Diskussion hat gezeigt, daß im PE-Spektrum von **1** drei Ionisationspotentiale (Bande ① und ②) von stark überlappenden Banden abgesetzt sein sollten. Die ersten drei Ionisationspotentiale sollten dabei Ionisationsprozessen aus Co-3d-Orbitalen entsprechen, während die stark überlappenden Banden durch Ionisationen aus σ - und π -Orbitalen der Liganden zustande kommen.

Vergleicht man die vorgeschlagene qualitative Zuordnung mit den Orbitalenergien des Grundzustands (Tab. 1, Abb. 1), so sieht man, daß *Koopmans'* Theorem ($I_{v,j}^K = -\epsilon_j$)¹⁷ nicht gültig ist:

Die Ionisationsprozesse aus den Co-3d-Orbitalen 19a', 10a'' und 17a' liegen bei tieferer Energie als die der entsprechenden Ligandenorbitale, obwohl nach Tab. 1 7 bzw. 9 Ligandenorbitale oberhalb der 3d-Orbitale vorausgesagt werden.

b) Berechnung der Kationenzustände von **1**

Zur Interpretation des PE-Spektrums von **1** müssen wegen der Nichtgültigkeit von *Koopmans'* Theorem theoretische Modelle herangezogen werden, die die Reorganisation der Elektronen im Radikalkation bei der Ionisation berücksichtigen. Die quantenmechanischen Methoden zur Berechnung von Reorganisationsenergien (*Koopmans*-Defekte) lassen sich in zwei Gruppen aufteilen¹⁸): Methoden, die nur Relaxationsbeiträge berücksichtigen (Δ SCF-Verfahren¹⁹) oder die Transition Operator Methode²⁰), und Modelle, bei denen zusätzlich zu den Relaxationseffekten noch Korrelationsbeiträge berücksichtigt werden²¹).

Eine Möglichkeit, die vertikalen Ionisationspotentiale unter Einschluß von Relaxations- und Korrelationsbeiträgen im elektronischen Grundzustand sowie in den verschiedenen Radikalkationenzuständen zu berechnen, bietet eine störungstheoretische Methode, die auf dem Formalismus der *Greenschen* Funktion beruht²¹). Am Beispiel von Bis(π -allyl)nickel haben wir dieses Verfahren erstmals für 3d-Komplexverbindungen zur Deutung des PE-Spektrums angewandt²²).

Zur Berechnung der vertikalen Ionisationspotentiale muß die Energiekoordinate ω in Gleichung (1) so variiert werden, daß die Matrix der inversen *Dyson*-Gleichung (1)²³) Eigenwerte vom Betrag Null aufweist.

$$G^{-1} = (G^0)^{-1} - \Sigma(\omega) = I\omega - \epsilon - \Sigma(\omega) \quad (1)$$

In (1) stellt G die Matrix der *Greenschen* Funktion und G^0 die Matrix der freien *Greenschen* Funktion dar. Werden kanonische *Hartree-Fock*-Orbitale als MO-Basis für (1) verwendet, ist $(G^0)^{-1}$ durch $\omega I - \epsilon$ gegeben. ω ist dabei die Energiekoordinate (identisch mit der Ionisierungsenergie), die bestimmt werden muß, I ist die Einheitsmatrix. Die Dimension von I entspricht der Dimension des *Hartree-Fock*-Ansatzes, und ϵ symbolisiert die Diagonal-Matrix der kanonischen Molekülorbitale. Der Massenoperator $\Sigma(\omega)$ enthält die Korrekturbeiträge, die aus der Reorganisation der Elektronen resultieren und kann störungstheoretisch entwickelt werden [Gleichung (2)].

$$\Sigma(\omega) = \Sigma^{(2)}(\omega) + \dots + \Sigma^{(\infty)}(\omega) \quad (2)$$

Gleichung (2) ist nur dann gültig, wenn kanonische Orbitale als Basisfunktionen verwendet werden, der störungstheoretische Beitrag erster Ordnung, $\Sigma^{(1)}(\omega)$, tritt unter diesen Umständen

nicht in der Entwicklung des Massenoperators auf. Die einfachste Näherung für $\Sigma(\omega)$ erhält man, wenn nur die Terme zweiter Ordnung, $\Sigma^{(2)}(\omega)$, berücksichtigt werden; $\Sigma(\omega)$ wird also durch einen störungstheoretischen Ansatz zweiter Ordnung approximiert. Eine detaillierte Beschreibung der notwendigen Vereinfachungen zur Bestimmung der Nullstellen der inversen *Dyson*-Gleichung ist in Lit.²²⁾ zu finden.

Die berechneten Ionisationspotentiale auf der Basis von *Koopmans'* Theorem und unter Verwendung der *Greenschen* Funktion sind in Tab. 4 zusammengestellt; eine graphische Darstellung ist in Abb. 3 gezeigt. Bei der störungstheoretischen Entwicklung des Massenoperators sind die 13 höchsten besetzten und die 10 tiefsten unbesetzten HF-Orbitale berücksichtigt worden.

Tab. 4. Vergleich zwischen den experimentell gemessenen vertikalen Ionisationspotentialen, $I_{v,j}^{\text{exp}}$, des Co-Komplexes **1** mit theoretisch berechneten Ionisierungsenergien. Bei $I_{v,j}^{\text{K}}$ wurde die Gültigkeit von *Koopmans'* Theorem angenommen, ($I_{v,j}^{\text{K}} + \Sigma_{jj}^{(2)}(\omega_j)$) wurde mit Hilfe der inversen *Dyson*-Gleichung störungstheoretisch ermittelt; alle Werte in eV

Bande	Γ_j	MO	$I_{v,j}^{\text{K}}$	$I_{v,j}^{\text{K}} + \Sigma_{jj}^{(2)}(\omega_j)$	$I_{v,j}^{\text{exp}}$
①	19a'	30	12.29	8.33	7.8
②	10a''	27	12.69	8.80	8.2
	17a'	26	12.70	8.85	
③	23a'	37	9.48	9.19	9.1
④	14a''	36	10.28	9.60	9.7
	22a'	35	10.82	10.23	
⑤	21a'	33	11.18	10.61	10.1
	20a'	32	11.38	10.66	
⑥	12a''	31	11.53	10.74	10.7
	13a''	34	11.10	10.79	
⑦	18a'	28	12.48	11.28	11.2
	11a''	29	12.47	11.90	

Die INDO-Resultate in Tab. 4 und Abb. 3 zeigen eindrucksvoll, daß das gemessene PE-Spektrum theoretisch gut reproduziert wird, wenn Reorganisationseffekte bei den einzelnen Ionisationsprozessen mit herangezogen werden. Die Abweichungen von *Koopmans'* Theorem sind bei den Co-3d-Niveaus 19a', 10a'' und 17a' am größten. Innerhalb des INDO-Modells werden Korrekturbeiträge von ca. 4 eV vorausgesagt. Die MO's mit dominierendem $3d_{z^2}$, $3d_{x^2-y^2}$ und $3d_{xy}$ -Charakter relaxieren weit über die Ligandenorbitale hinaus. In Übereinstimmung mit den experimentellen Erwartungen wird die Reihenfolge $19a' (3d_{z^2}) < 10a'' (3d_{xy}) \approx 17a' (3d_{x^2-y^2})$ berechnet. Die theoretisch ermittelte Bandenaufspaltung ($\Delta I = 0.47$ eV) stimmt exakt mit dem Experiment überein, der berechnete und gemessene Bandenschwerpunkt liegt 0.6 eV auseinander.

Die Schulter bei 9.10 eV wird dem 23a'-Komplex-HOMO von **1** zugeordnet. Das erste Maximum in diesem Bandensystem resultiert nach den störungstheoretischen INDO-Berechnungen aus Ionisationsprozessen von MO's, die primär im C_4B_2 -Fragment lokalisiert sind (14a''- π -MO, 22a'- σ -MO). Auch die beiden folgenden IP's (21a' und 20a') sind auf MO's im Bor-Liganden zurückzuführen. Der Abstand zwischen beiden Maxima (9.7 und 10.1 eV) wird wiederum befriedigend durch die Theorie wiedergegeben (0.72 eV). Die berechnete Lage der C_4B_2 - σ -Linearkombinationen 14a'', 21a' und 20' stimmt mit den von $B(CH_3)_3$ abgeleiteten Erwartungen überein.

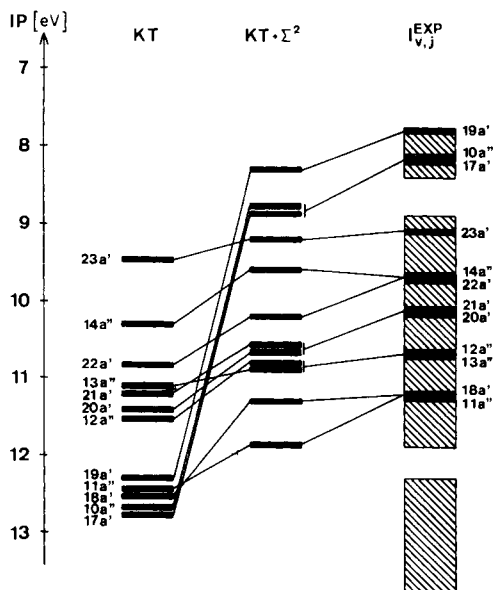


Abb. 3. Vergleich der 12 ersten Ionisationspotentiale von **1**, $I_{v,j}^{\text{EXP}}$, mit berechneten Ionisierungsenergien. KT symbolisiert die vertikalen IP's, die unter der Annahme der Gültigkeit von *Koopmans'* Theorem berechnet worden sind. $\text{KT} + \Sigma^2$ bezieht sich auf die störungstheoretisch berechneten (inverse *Dyson*-Gleichung) Ionisierungsenergien

Die Zuordnung $12a''$ und $13a''$ zu Peak ⑥ sowie $18a'$ und $11a''$ zu Peak ⑦ vervollständigt in konsistenter Weise die Interpretation des PE-Spektrums von **1** im äußeren Valenzbereich.

Die INDO-Resultate in Tab. 4 und Abb. 3 zeigen wesentlich kleinere Abweichungen von $I_{v,j}^{\text{K}}$ für die Ligandenorbitale, die berechneten Reorganisationsenergien schwanken zwischen 0.5 und 1.2 eV. Wegen unterschiedlicher Co-3d-Beimischungen in den einzelnen MO-Funktionen stimmt aber auch hier die Reihenfolge der *Koopmans*-Konfigurationen nicht mit der Sequenz der Ionisationspotentiale überein.

Für die ersten 12 Ionisationsprozesse von **1** läßt sich für die lineare Beziehung zwischen den theoretisch berechneten und experimentell gemessenen Ionisationspotentialen die Relation (3) aufstellen.

$$I_{v,j}^{\text{EXP}} = 1.04 \times I_{v,j}^{\text{ber}} - 0.79 \quad (3)$$

(in eV)

Die berechnete Steigung nahe bei 1 (1.04) zeigt, daß das INDO-Modell eine adäquate Beschreibung des experimentellen Aufspaltungsmusters liefert; sowohl die Abstände zwischen den Ionisationspotentialen der einzelnen Komplex-Fragmente als auch die Bandbreiten innerhalb der einzelnen Gruppen werden mit großer Genauigkeit reproduziert. Der konstante Faktor (-0.79 eV) deutet darauf hin, daß zwischen den INDO-Orbitalenergien und „exakten“ ϵ_r -Werten, die das HF-Limit erreichen, eine lineare Verschiebung liegt. Die Standardabweichung zwischen Experiment und Theorie beträgt 0.28 eV, der Regressionskoeffizient ist 0.97.

Schlußbemerkung

Die vorangegangene Diskussion hat gezeigt, daß sich die Elektronenstruktur des Co-Sandwiches **1** im Grundzustand und in den Kationenzuständen merklich unterscheidet. Im Closed-Shell-Grundzustand liegen die MO's mit dominierendem Co-3d-Charakter unterhalb mehrerer Liganden π - und σ -Niveaus. Die stabilsten Kationenzustände werden im Gegensatz dazu durch Ionisationsprozesse aus den lokalisierten Co-3d-Komplex-MO's gebildet. Diese Relaxationsprozesse lassen sich sehr gut durch Modellrechnungen mit Hilfe der Greenschen Funktion simulieren.

Wir danken der *Stiftung Volkswagenwerk*, dem *Fonds der Chemischen Industrie* sowie der *BASF Aktiengesellschaft*, Ludwigshafen, für finanzielle Unterstützung.

Experimenteller Teil

Das He(I)-Spektrum des Co-Komplexes **1** wurde mit einem PE-Spektrometer PS 18 der Firma Perkin Elmer (Beaconsfield, England) gemessen. Die Eichung erfolgte mit Argon, wobei eine Auflösung von 20 meV der $^2P_{3/2}$ -Ar-Linie erreicht wurde. Die Probe wurde bei 64 °C in der Gasphase verdampft.

- 1) 17. Mittell. über die Elektronenstruktur metallorganischer Verbindungen; 16. Mittell.: Lit. 2).
- 2) M. C. Böhm und R. Gleiter, *J. Comput. Chem.* **59**, 127 (1981).
- 3) G. E. Herberich, B. Hessner, J. Beswetherick, J. A. K. Howard und P. Woodward, *J. Organomet. Chem.* **192**, 421 (1980).
- 4) M. C. Böhm und R. Gleiter, *Theor. Chim. Acta*, im Druck.
- 5) M. Elian und R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* **14**, 365 (1975); M. M.-L. Chen, D. M. P. Mingos, M. Elian und R. Hoffmann, ebenda **15**, 1148 (1976).
- 6) J. W. Lauher, M. Elian, R. H. Summerville und R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 3219 (1976).
- 7) T. A. Albright, P. Hofmann und R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 7546 (1976).
- 8) R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* **23**, 1833, 2343 (1955).
- 9) K. B. Wiberg, *Tetrahedron* **24**, 1083 (1968).
- 10) A. Haaland, *Acc. Chem. Res.* **12**, 415 (1979).
- 11) M. C. Böhm, R. Gleiter und C. D. Batich, *Helv. Chim. Acta* **63**, 990 (1980).
- 12) M. C. Böhm, J. Daub, R. Gleiter, P. Hofmann, M. F. Lappert und K. Öfele, *Chem. Ber.* **113**, 3629 (1980); M. C. Böhm und R. Gleiter, ebenda **113**, 3647 (1980).
- 13) S. Evans, M. L. Green, B. Jewitt, G. H. King und A. F. Orchard, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **70**, 356 (1974).
- 14) C. Cauletti, J. C. Green, M. R. Kelly, P. Powell, J. van Tilborg, J. Robbins und J. Smart, *J. Electron Spectrosc.* **19**, 327 (1980).
- 15) S. Evans, J. C. Green und S. E. Jackson, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **68**, 249 (1972).
- 16) J. Kroner, D. Nölle und H. Nöth, *Z. Naturforsch., Teil B* **28**, 416 (1973).
- 17) T. Koopmans, *Physica* **1**, 104 (1934).
- 18) A. Veillard und J. Demuyneck, in *Modern Theoretical Chemistry*, Bd. 4, Applications of Electronic Structure Theory, Herausgeber: H. F. Schaefer III Plenum Press, New York 1977.
- 19) P. S. Bagus, *Phys. Rev. A* **139**, 619 (1965); C. M. Moser, R. K. Nesbet und G. Verhaegen, *Chem. Phys. Lett.* **12**, 230 (1971).
- 20) O. Goscinski, B. T. Pickup und G. Purvis, *Chem. Phys. Lett.* **22**, 167 (1973); O. Goscinski, M. Hehenberger, B. Roos und P. Siegbahn, ebenda **33**, 427, (1975); M. Hehenberger, ebenda **46**, 117 (1977); D. Firsht und B. T. Pickup, ebenda **56**, 295 (1977).
- 21) L. S. Cederbaum und W. Domcke, *Adv. Chem. Phys.* **36**, 205 (1977).
- 22) M. C. Böhm und R. Gleiter, *Theor. Chim. Acta* **57**, 315 (1980).
- 23) F. J. Dyson, *Phys. Rev.* **75**, 486 (1949).

[227/81]