

Die Elektronenstruktur der Ethen–Nickel π -Komplexe

The Electronic Structure of Ethylene Nickel π -Complexes

Horst Bögel

Sektion Chemie, Technische Hochschule "Carl Schorlemmer" DDR-42 Merseburg,
German Democratic Republic

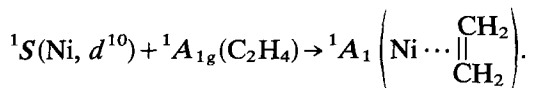
Nickel(0)-olefine π -complexes such as $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_3$ and $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PR}_3)_2$ [6] prepared by conventional ligand replacement reaction are diamagnetic and stable up to room temperature. Similar π -complexes e.g. $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_n$ (with $n = 1, 2$ or 3) generated by cryo-condensation technique [3] may exist in a paramagnetic state which derives from the triplet ground state of the atomic nickel. The stability of (η^2 -ethylene) nickel has been explained by *ab initio*-MO calculations relating the energies of the complexes to different terms (1S and 3F) of the nickel atom.

Key words: *Ab initio*-MO – transition metal compound – ethylene.

In katalytischen Reaktionen ungesättigter Kohlenwasserstoffe werden häufig deren π -koordinierte Übergangsmetallkomplexe als reaktive Zwischenverbindungen formuliert [1]. Neben experimentellen Untersuchungen an stabilen Verbindungen eröffnete in neuerer Zeit die Tieftemperatur-Matrixisolationstechnik [2] neue Möglichkeiten zur Synthese und Charakterisierung von Olefin-Komplexen [3]. In steigendem Maße werden quantenchemische Berechnungen zum Studium von Struktur und Stabilität organometallischer Verbindungen eingesetzt [4, 5].

Da die bekannten π -Komplexe, wie $\text{Tris}(\eta^2\text{-ethen})\text{nickel}$ [6], $\text{Mono}(\eta^2\text{-ethen})\text{bis}(\text{phosphin})\text{nickel}$ [7] u.ä. diamagnetisch sind, wählten wir zur MO-theoretischen Beschreibung der Olefin-Übergangsmetall-Bindung das $\text{Mono}(\eta^2\text{-ethen})\text{nickel}(0)$ im Singulett-Zustand als Modell für die folgenden

Berechnungen. Denn bei der konventionellen Darstellung dieser π -Komplexe aus anderen diamagnetischen Komplexverbindungen bleibt offensichtlich eine closed-shell-Konfiguration des Nickel-Atoms erhalten. In den von Wilke formulierten Reaktionen des "nackten" Nickels liegt es nicht im Grundzustand, dem paramagnetischen 3F -Term vor. Für den angenommenen Fall einer d^{10} -Konfiguration wären folgende Terme an der Bildung des Mono(η^2 -ethen)nickel(0) in der Symmetrie-Punktgruppe C_{2v} beteiligt.



Zur Ermittlung der Potentialkurve dieser koordinativen Bindung wurden closed shell Berechnungen [8] unter Benutzung kartesischer Gauss-Typ-Funktionen ausgeführt. Dazu wurde der Standard-Basis-Satz des Ni [9] durch je eine diffuse p -Funktion ($\zeta=0.3$) und d -Funktion ($\zeta=0.1481$ [10]) zu einem ($15s7p5d$)-Basis-Satz modifiziert [11] und zu ($5/4/2$) kontrahiert. Für die Atome C ($7s3p$) [12] und H ($4s$) (mit $\zeta=1, 2$) wurden Standard-Funktionen verwendet, die zu C($4/2$) und H(2) kontrahiert eine nahezu "double-zeta"-Qualität für die MO-Berechnungen ergaben. Ethen wurde mit $R_{\text{C}=\text{C}} = 133$ pm, $R_{\text{C}-\text{H}} = 110$ pm und $\angle_{\text{CCH}} = 120^\circ$ in planarer Struktur fixiert. Abbildung 1 zeigt die Stabilisierung des π -Komplexes gegenüber der Energie der getrennten Systeme. Es sind dies Ethen ($E = -77.9448$ a.u.) und Ni(d^{10}) ($E = -1503.7515$ a.u.), wobei die d^{10} -Konfiguration nicht durch die Besetzung der irreduziblen Darstellungen vorherbestimmt war, sondern Resultat der SCF-Rechnung ist.

Bei nachfolgender Variation der C=C-Bindungslänge (Abb. 2) für einen Abstand des Nickels von $R_{\text{Ni}} = 190$ pm wurde eine teiloptimierte Struktur mit $R_{\text{Ni}-\text{C}} = 202$ pm und $R_{\text{C}=\text{C}} = 138$ pm erhalten, die den allgemeinen Strukturdaten von Ethen-Nickel(0)-Verbindungen [13] entspricht. Auch die berechnete Stabilisierungsenergie $E^{\text{Stab}} = 0.0301$ a.u. (ca. 80 kJ mol^{-1}) liegt im für Metall(0)-Komplexe zu erwartenden Bereich.

Eine Analyse der koordinativen Bindung im Sinne des Dewar-Chatt-Duncanson-Modells [14, 15] ergab eine leichte Bevorzugung der π -Backdonation- gegenüber der σ -Donation-Bindungskomponente, wie die Änderungen der

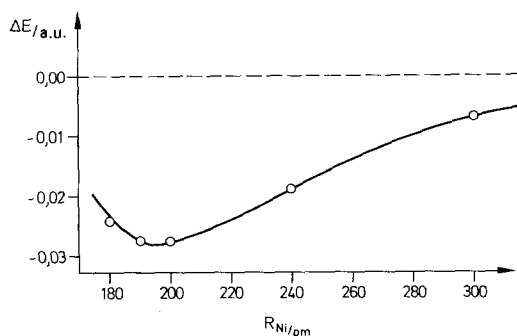


Fig. 1. Stabilisierungsenergie von (η^2 -Ethen)nickel(0) bezüglich der Komponenten Ethen und Ni(d^{10})

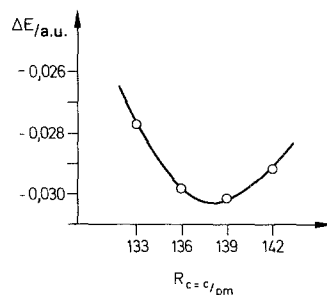


Fig. 2. Optimierung der C=C-Bindungslänge im $(\eta^2$ -Ethen)nickel(0) für einen Abstand des Nickels von 190 pm oberhalb der Ethenebene

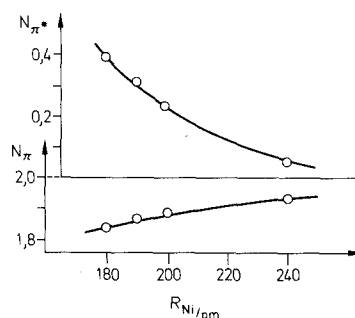
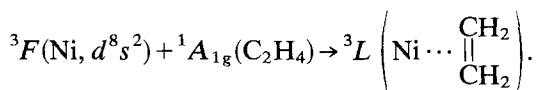


Fig. 3. Population von bindendem (N_{π}) und antibindendem (N_{π^*}) MO im Ethen-Liganden des $(\eta^2$ -Ethen)nickel(0) in Abhängigkeit vom Nickel-Abstand

Populationen (Abb. 3) von bindendem (N_{π}) und antibindendem (N_{π^*}) MO im Ethen-Liganden zeigen. In der teiloptimierten Ethen-Ni-Struktur liegen die Populationen $N_{\pi} = 1.860$ und $N_{\pi^*} = 0.369$, sowie eine Ladung des Nickels von $Q_{Ni} = +0.284$ vor.

Da die Terme der d^9s^1 -als auch einige der d^8s^2 -Konfiguration energetisch günstiger als die d^{10} -Konfiguration des freien Nickelatoms liegen, kann angenommen werden, daß bei den Tieftemperatur-Cokondensations-Experimenten [3] die Nickelatome im Grundterm (3F) ein paramagnetisches $(\eta^2$ -Ethen)nickel(0) nach folgendem Schema bilden:



Wobei L eine irreduzible Darstellung der Gruppe C_{2v} ist. In der Tabelle 1 sind die Termenergien des Nickelatoms für die oben angeführten Basisorbitale dargestellt, die mit Hilfe des Programms ATOMSCF [16] berechnet wurden. Bei der Koordination spalten die zur Kugelgruppe gehörenden Nickel-Terme in die aufgelisteten Terme der C_{2v} -Gruppe unter Erhalt ihrer Spin-Multiplizität auf. Durch MO-Berechnungen auf Mehr-Determinanten-Basis, wie MCSCF oder SCF-CI-Methoden, ist es möglich, die aus den Termen der d^8s^2 - und d^9s^1 -Konfigurationen (Tab. 1) erwachsenden 15 Triplett- und 21 Singulett-Potentialkurven der Ethen-Nickel-Bindung zu berechnen.

Zu dieser Problematik sind bisher folgende Berechnungen bekannt. Mittels GVB-CI-Methode wurde eine Stabilisierung des Ethen-Nickels von 59 kJ mol^{-1}

Tab. 1. Berechnete Term-Energien des Nickels

Konfiguration	Term	($E + 1503$) a.u.	Terme in C_{2v}
d^8s^2	3F	-0.9092	$^3A_1 + 2^3B_1 + 2^3B_2 + 2^3A_2$
	1D	-0.8374	$2^1A_1 + ^1B_1 + ^1B_2 + ^1A_2$
	3P	-0.8220	$^3B_1 + ^3B_2 + ^3A_2$
	1G	-0.7968	$3^1A_1 + 2^1B_1 + 2^1B_2 + 2^1A_2$
	1S	-0.6327	1A_1
d^9s^1	3D	-0.8926	$2^3A_1 + ^3B_1 + ^3B_2 + ^3A_2$
	1D	-0.8779	$2^1A_1 + ^1B_1 + ^1B_2 + ^1A_2$
d^{10}	1S	-0.7515	1A_1

für die d^9s^1 -Konfiguration berechnet [5]. Basch [17] berechnete unter Verwendung effektiver Core-Potentiale mittels SCF-CI-Verfahren eine 3A_1 -Potentialkurve mit einem Minimum bei $R_{Ni} = 220$ pm für eine vorausgesetzte Struktur des Ethens ($R_{C=C} = 136$ pm und die H-Atome 20° nach außen gewinkelt). Bei größeren Abständen weist diese Kurve allerdings eine erhebliche Unstetigkeit auf, die auf den Konfigurationswechsel zwischen d^8s^2 und d^9s^1 zurückgeführt wird. Gegenüber dem 3D -Term ergibt sich eine Komplexstabilisierung von 0.01873 a.u. (49 kJ mol^{-1}); bezüglich des Grundterms 3F sind es jedoch nur 0.00485 a.u. (13 kJ mol^{-1}). In dieser niedrigen Stabilisierung von Ethen-Nickel im Triplett-Zustand bezüglich des Grundterms des atomaren Nickels sehen wir die Ursache des leichteren thermischen Zerfalls der paramagnetischen Kryo-Cokondensations-Verbindungen ($T^{\text{decomp}} \text{ Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)$ 35°K bzw. $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_3$ 80°K [3]) gegenüber dem relativ stabilen Wilke'schen $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_3$ ($T^{\text{decomp}} 273^\circ\text{K}$ [6]).

Weitere klärende MO-Berechnungen sind nötig. Dabei ist zu beachten, daß auf SCF-Niveau open shell-Konfigurationen im UHF-Formalismus insbesondere bei kleinen Basis-Sätzen eine Bevorzugung gegenüber entsprechenden closed shell-Konfigurationen erfahren.

Mein Dank gebührt Herrn Professor Golebiewski (Krakow), der mir die vorliegenden *ab initio*-MO-SCF-Berechnungen ermöglichte, sowie den Herren Professoren R. Taube und G. Rasch (Merseburg) für ihr förderndes Interesse an den vorgestellten Problemen.

Literatur

1. Heck, R. F.: Organotransition metal chemistry, a mechanistic approach. New York: Academic Press 1974
2. Power, W. J., Ozin, G. A.: Adv. Inorg. Chem. Radiochem. **23**, 79 (1980)
3. Ozin, G. A., Power, W. J.: Inorg. Chem. **17**, 2836 (1978)
4. Schaefer III, H. F.: THEOCHEM. **1**, 117 (1981); Pitzer, R. M., Schaefer, H. F.: J. Am. Chem. Soc. **101**, 7176 (1979)
5. Upton, T. H., Goddard, W. A.: J. Am. Chem. Soc. **100**, 321 (1978)
6. Fischer, K., Jonas, K., Wilke, G.: Angew. Chem. **85**, 620 (1973)
7. Herberhold, M.: Metal π -complexes, Vol. II, Amsterdam: Elsevier Publ. Comp. 1972

8. Almlöf, J.: The MOLECULE computer program. Stockholm 1974
9. Roos, B., Veillard, A., Vinot, G.: *Theoret. Chim. Acta (Berl.)*, **20**, 1 (1971)
10. Hay, P. J.: *J. Chem. Phys.* **66**, 4377 (1977)
11. Akermark, B., Almemark, M., Almlöf, J., Bäckvall, J. E., Roos, B., Stogard, A.: *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 4617 (1977)
12. Roos, B., Siegbahn, P.: *Theoret. Chim. Acta (Berl.)*, **17**, 203 (1970)
13. Ittel, S. D., Ibers, J. A.: *Adv. Organomet. Chem.* **14**, 33 (1976)
14. Dewar, M. J. S.: *Bull. Soc. Chim. Fr.* **18**, C 79 (1951)
15. Chatt, J., Duncanson, L.: *J. Chem. Soc.* 2939 (1953)
16. Roos, B., Salez, C., Veillard, A., Clementi, E.: A general program for calculation of atomic SCF orbitals by the expansion method. IBM Research Report 1968
17. Basch, H., Newton, M. D., Moskowitz, J. W.: *J. Chem. Phys.* **69**, 584 (1978)

Eingang 3, Februar 1983