

B. Berechnungen an Kupfer(I)-Kupfer(I)-Verbindungen

B.1. Einleitung

Die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen an Kupfer(I)-Verbindungen sind durch die Kristallstruktur eines "lower order" Cyanocuprates $[t\text{-BuCu}(\text{CN})\text{Li}(\text{OEt}_2)_2]_\infty$ **B1** (Abbildung 1), welches in der Arbeitsgruppe von Prof. Boche erhalten wurde,^[1] ausgelöst worden.

Den Strukturdaten in Tabelle 1 ist zum einen ein kurzer Kupfer-Kupfer-Abstand $r(\text{Cu}^1\text{Cu}^2) = 271.3$ pm zu entnehmen, zum anderen fällt auf, daß die üblicherweise linearen Cuprat-Einheiten $[t\text{-BuCu}(\text{CN})]^-$ einen von 180° deutlich verschiedenen $\text{C}^{1/6}\text{Cu}^{1/2}\text{C}^{2/7}$ -Winkel von $\sim 170^\circ$ aufweisen und nahezu senkrecht (Diederwinkel $\text{C}^1\text{Cu}^1\text{Cu}^2\text{C}^6 \sim 85^\circ$) aufeinander stehen. Die Struktur ist ein erster experimenteller Beweis für eine Kupfer(I)-Kupfer(I)-Wechselwirkung in einem *freien* "Cuprat"-Dimer.

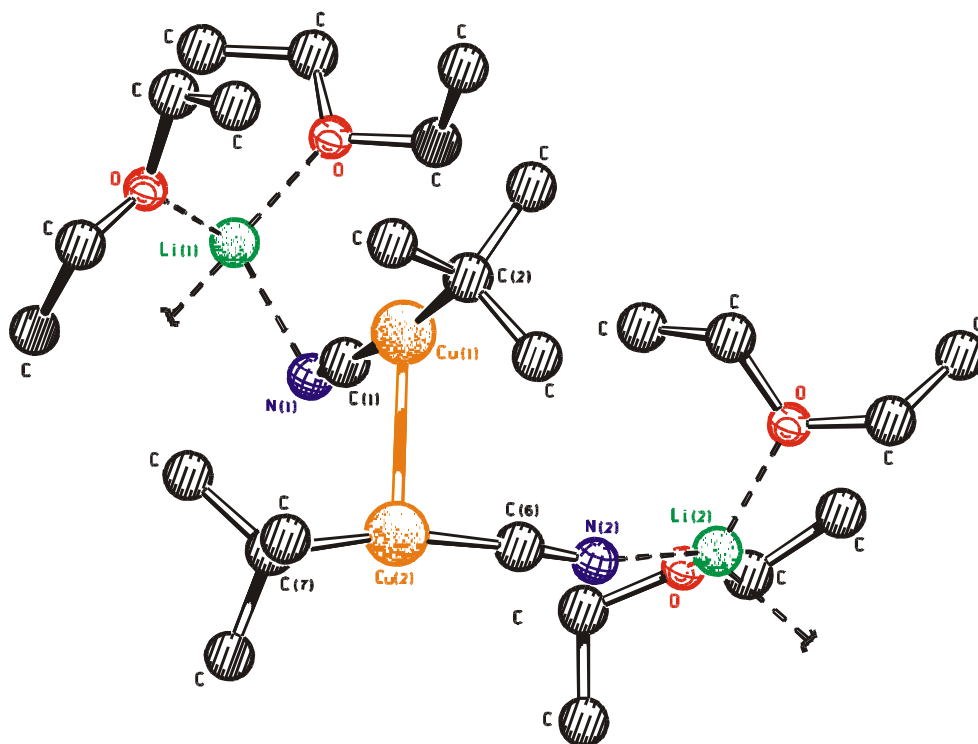


Abbildung 1: Kristallstruktur des Cyanocuprates $[t\text{-BuCu}(\text{CN})\text{Li}(\text{OEt}_2)_2]_\infty$ **B1**

Abstand	r / [pm]	Winkel	α / [°]
C^1Cu^1	187.8	$\text{C}^1\text{Cu}^1\text{C}^2$	170.0
C^2Cu^1	196.9	$\text{C}^2\text{Cu}^1\text{Cu}^2$	103.4
Cu^1Cu^2	271.3	$\text{C}^1\text{Cu}^1\text{Cu}^2\text{C}^6$	84.6

Tabelle 1 : Strukturdaten von **B1**

Zwei monomere Einheiten ($t\text{-BuCu}(\text{CN})\text{Li}(\text{OEt}_2)_2$) lagern sich zu einem Dimer zusammen und bauen damit die Polymerkette von $[\text{t-BuCu}(\text{CN})\text{Li}(\text{OEt}_2)_2]_\infty$ **B1** über eine Metall-Metall-Wechselwirkung auf. Von besonderem Interesse ist, daß eine offensichtlich attraktive Wechselwirkung zwischen den Kupferatomen in **B1** vorliegt und damit zwei formal d^{10} -konfigurierte Fragmente mit abgeschlossener ("closed-shell") Elektronenkonfiguration in Wechselwirkung treten. Nach klassischen Bindungsvorstellungen können Fragmente mit abgeschlossener Elektronenkonfiguration keine Metall-Metall-Bindung eingehen.

Andererseits gibt es eine Vielzahl von Kupferverbindungen und Kupferkomplexen, die clusterartige Bereiche mit sehr kurzen Metall-Metall-Abständen aufweisen.^[2] Dies wirft die Frage auf, ob die kurzen Metall-Metall-Abstände einer Bindung zugeordnet werden können. Bislang ist sie jedoch nicht eindeutig zu beantworten, obwohl diese Frage auch in einer von der Deutschen Forschungsgemeinschaft in Auftrag gegebenen Studie mit dem Titel "Unkonventionelle Wechselwirkungen in der Chemie der metallischen Elemente" erörtert wurde.^[3]

Auch bei den anderen Münzmetallen Silber und Gold sind in ihren einwertigen Verbindungen Clusterbildungen mit kurzen Metall-Metall-Abständen bekannt, welche "closed-shell" Metall-Metall-Wechselwirkungen zugeschrieben werden. Hierbei sind insbesondere die für nichtklassische Metall-Metall-Wechselwirkungen recht starken (ca. 5 - 10 kcal/mol) "aurophilen" Wechselwirkungen sowohl experimentell^[4] als auch theoretisch^[5] intensiv untersucht worden.

Für eine Vielzahl von Verbindungen anderer Übergangsmetalle (z.B. Pd, Pt, Cd, Zn, Hg) mit d^n-d^m ($n, m = 8, 10$) Elektronenkonfiguration und auch für Hauptgruppenelemente (z.B. In, Tl, Pb, Bi) mit s^2-s^2 Elektronenkonfiguration sind ebenfalls schwache Wechselwirkungen zwischen "closed-shell" Fragmenten bekannt.^[6]

B.2. Die Chemie der Kupfer organischen Verbindungen

B.2.1. Historie der Organokupfer-Chemie

Reaktionen, welche durch Beigabe von Kupfersalzen über Kupfer-Zwischenstufen ablaufen, wie beispielsweise die Sandmeyer-Reaktion, die Ullmann-Kupplung oder die oxidative Kupplung von Alkinen (Glaser-, Stephens-Castro-, Edlington-, Cadiot-Chodkiewicz-Reaktion) gehören seit nahezu einhundert Jahren zum Arsenal jedes organischen Chemikers.^[7]

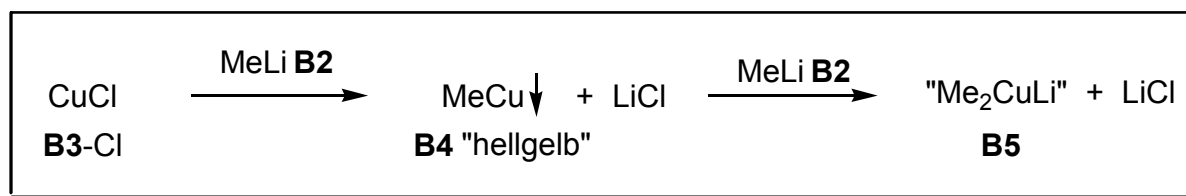
Im Vergleich zu den Elementen Zink, Quecksilber, Lithium oder Magnesium ist die Ära der Organokupfer-Verbindungen jedoch verhältnismäßig jung. Das Interesse an einer gezielten Herstellung und vor allem präparativen Anwendung war zunächst gering. Dies mag verwundern, da Organokupferreagenzien heute eine herausragende Rolle in der organischen Chemie einnehmen.

1923 stellte Reich Phenylkupfer durch Transmetallierung einer Phenylgrignard-Verbindung (PhMgBr) her.^[8] Gilman allerdings war der Erste, der sich eingehender mit Untersuchungen an Phenylkupfer (PhCu) und anderen Kupferorganen beschäftigte.^[9] Da die relativ unreaktiven Monoorganokupfer-Verbindungen (RCu) eine geringe thermische Stabilität aufweisen und ihre saubere präparative Darstellung problematisch ist, dauerte es bis 1952 bevor Gilman den Durchbruch erreichte.^[10]

Er setzte ein Äquivalent Methyllithium (MeLi) **B2** mit ebenfalls einem Äquivalent Kupfer(I)chlorid (CuCl) **B3-Cl**¹ zu dem hellgelben, schwerlöslichen und vor allem explosiven Methylkupfer (MeCu) **B4** um. Das erhaltene Produkt löste er in einer etherischen Lösung, welche ein zweites Äquivalent MeLi **B2** enthielt. Vermutlich ohne sich der Tragweite seiner Umsetzung bewußt zu sein, hatte er damit das erste Cuprat (LiCuMe₂) **B5** hergestellt (Schema 1).

Aufgrund der enormen synthetischen Bedeutung, welche die Cuprate inzwischen erlangt haben, werden Verbindungen des Typs LiCuR₂ auch heute noch als Gilman-Reagenzien bezeichnet.

¹ Die Bezeichnung von CuCl (**B3-Cl**) leitet sich von der allgemeinen Bezeichnung CuX **B3** ab. Es soll dadurch ausgedrückt werden, daß X=Cl ist. In ähnlicher Weise werden in diesem Teil der Arbeit auch Reste R näher bezeichnet, z.B. LiCuR₂ **B7**, LiCu(CN)R **B7-CN**.



Schema 1 : Darstellung von Methylkupfer und Lithiumdimethylcuprat ("Gilman-Cuprat")

Frühe Untersuchungen der Reaktivität von Organocupraten, welche ab Anfang der 60er Jahre vor allem von House^[11], Corey und Posner^[12] durchgeführt wurden, ließen das synthetische Potential und die deutlich höhere Reaktivität (verglichen mit Monoorganokupfer-Verbindungen) schnell erkennen. Besonders eignen sich die neuen Cuprat-Reagentien für Substitutionsreaktionen mit einer Vielzahl von gesättigten (Halogenalkane, Carbonsäurechloride, Oxirane) und ungesättigten Elektrophilen (Allyl-, Propagyl-derivate), sowie für 1,4-Additionsreaktionen an α,β -ungesättigten Carbonylverbindungen^{2,[13]} (vgl. B.2.3.1). Erstmals konnten Syntheseprobleme gelöst werden, für die es bis dahin keinen einfachen Zugang gab. Erwähnt sei die stereoselektive Synthese trisubstituierter Alkene, welche Corey die Totalsynthese des Cecropia-Juvenilhormons erlaubte.^[14]

Neben der Möglichkeit Organokupfer-Verbindungen über anionische Cuprat-Spezies in Lösung zu halten - damit waren zugleich eine höhere Reaktivitäten gewährleistet - erkannte man Mitte der 60er Jahre, daß tertiäre Phosphane ebenfalls in der Lage sind, schwerlösliche Kupferorganyle in Lösung zu überführen. Es entwickelte sich eine Chemie der Alkyl- und Arylkupfer-Phosphankomplexe.^[15] Probleme ergaben sich jedoch durch den hohen synthetischen Aufwand, sowie aufgrund der thermischen Instabilität dieser Kupferorganyle, weshalb diese Chemie zumeist mit dem Erlernen spezieller Techniken verbunden war. Heute hat in der organischen Synthese daher nur die mit bedeutend geringerem Aufwand durchführbare Gilman-Cupratchemie Bedeutung.

²Erste Hinweise hierfür hatte bereits 1945 Kharasch et al.,^[13] als es ihm gelang, die schlechte Selektivität von Grignardverbindungen bei der Addition an α,β -ungesättigte Enone durch Zugabe von 1% eines Cu(I)-Salzes deutlich zugunsten des 1,4-Additionsproduktes zu verschieben.

Die Synthese von Kupferorganylen erfolgt meist über eine Transmetallierung (Schema 2).^[2] Es können eine Vielzahl von Kupfer(I)salzen (CuX) mit Organolithium-, Organomagnesium-, Organozink- oder anderen Organometall-Reagenzien (RM) umgesetzt werden. In Abhängigkeit von der verwendeten metallorganischen Verbindung können verschiedene funktionelle Gruppen übertragen werden.

Die Struktur von Kupferorganylen, welche formal als [CuR] zu formulieren sind, war vor der Entwicklung der routinemäßigen Kristallstrukturanalyse gänzlich unbekannt. Mit zunehmender Zahl bekannter Verbindungen wurde schnell klar, daß monomere Organokupfer-Verbindungen CuR **B6** eine Seltenheit sind. Vielmehr liegen derartige Verbindungen in Form von Dimeren [CuR]₂ [**B6**]₂, Tetrameren [CuR]₄ [**B6**]₄, Hexameren [CuR]₆ [**B6**]₆ oder anderen, (höheren) Aggregaten [CuR]_n [**B6**]_n vor. Eine Auswahl von Kristallstrukturen wird in Kapitel B.2.4.1 besprochen. Weitgehend unklar ist, wie Kupferorganyle in Lösung vorliegen. Da sie in den meisten organischen Lösungsmitteln schwerlöslich sind, ist die Ausbildung von polymeren Aggregaten [CuR]_n wahrscheinlich.

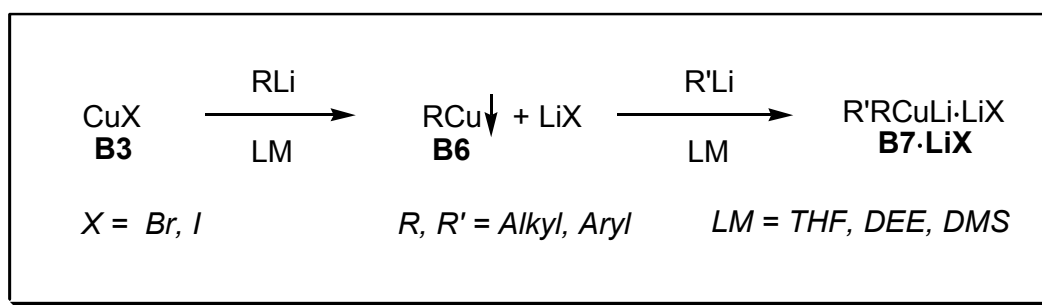
B.2.2.2. Cuprate

Im Laufe der letzten Jahrzehnte hat sich die Cuprat-Chemie nicht nur zu einer der wichtigsten C-C-Verknüpfungsreaktionen weiterentwickelt, sondern sie stellt auch ein unverzichtbares Hilfsmittel in nahezu allen Bereichen der organischen Synthese da. Aufgrund der Fülle unterschiedlicher Cuprat-Verbindungen, erscheint eine weitere Untergliederung angebracht. Die Herstellung von Cupraten soll im Folgenden stets ausgehend von Lithiumorganylen (LiR , R = Alkyl, Aryl) diskutiert werden, andere Metallorganyle sind als Ausgangsstoffe jedoch ebenfalls denkbar.

B.2.2.2.1. Homocuprate

Prinzipiell kann zwischen Homo- und Heterocupraten unterschieden werden. Bei Homocupraten handelt es sich um Cuprate, welche entweder zwei identische (LiCuR₂ *homoleptisch*³) oder zwei unterschiedliche organische Reste (LiCuRR' *heteroleptisch*) tragen. Die Darstellung der Homocuprate kann allgemein nach Schema 3 erfolgen.

³ Der Begriff "homoleptisch" wird verwendet, falls gleiche Liganden an ein Metallatom gebunden sind, als "heteroleptisch" wird das Gegenteil, also unterschiedliche Liganden am selben Metallzentrum, bezeichnet.



Schema 3 : Darstellung von Homocupraten

Bei der Umsetzung (gemäß Schema 3) ist zu unterscheiden, ob eine Isolierung der schwerlöslichen Monoorganokupfer-Verbindung **B6** erfolgt oder nicht. Bei einer direkten Umsetzung von CuX **B3** mit 2 eq. RLi befindet sich immer 1 eq. Salz (LiX) mit in Lösung, was allgemein durch die Schreibweise $\text{R}_2\text{CuLi} \cdot \text{LiX}$ **B7**·LiX formuliert wird. Ob dies einen Einfluß auf die Reaktivität des entstehenden Cuprates hat, konnte bislang nicht zweifelsfrei geklärt werden. Eine Diskussion dazu findet sich im Kapitel B.2.4.2.3. Bei einer Isolation von **B6** kann durch mehrmaliges Waschen der schwerlöslichen Verbindungen eine weitgehend "salzfreie" Darstellung von **B7** erfolgen (M. John^[16]). Darüber hinaus ist eine Variation des organischen Restes bedingt möglich.⁴ Bei Zugabe eines Überschusses von RLi beschrieben manche Autoren eine erhöhte Reaktivität und postulierten eine trikoordinierte, dianionische "higher-order" Kupferspezies.^[22]

B.2.2.2.2. Heterocuprate

Im Gegensatz zu den Homocupraten, tragen Heterocuprate mindestens einen Rest, welcher über ein Heteroatom Y an das Kupferzentrum gebunden ist. Man unterscheidet weiterhin zwischen Verbindungen, welche einen organischen Rest tragen ($\text{LiCu}(\text{Y})\text{R}$ **B7**-Y *heteroleptisch*) und Verbindungen ohne ans Kupfer gebundenen organischen Rest (LiCuY_2 *homoleptisch*). Letztere sind jedoch aus synthetischer Sicht für den organischen Chemiker nur von geringer Bedeutung.⁵

Es sei darauf hingewiesen, daß der Begriff "*gemischte Cuprate*" in der Literatur häufig synonym zum Begriff "Heterocuprate" verwendet wird, was zu einer nicht eindeutigen begrifflichen Trennung von Homo- und Heterocupraten führt. Streng genommen sind

⁴ In Lösung finden selbst bei tiefen Temperaturen Austauschprozesse ("Liganden-Scrambling") zwischen den am Kupferzentrum gebundenen organischen Reste statt. Dies erschwert die Darstellung definierter Spezies R'RCuLi .

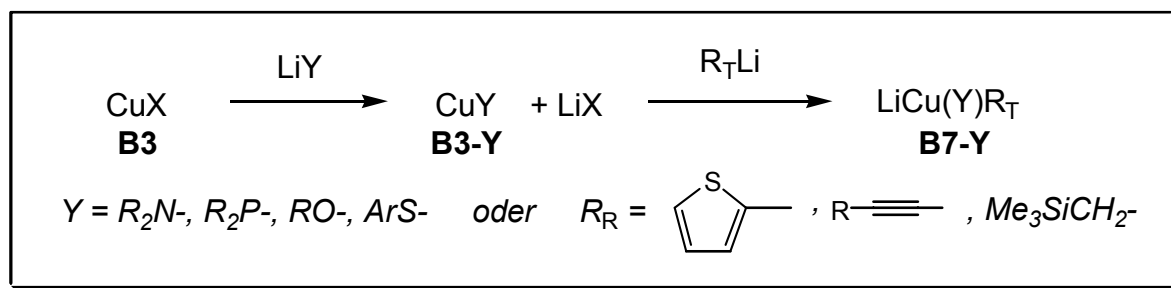
⁵ Es ist beispielsweise möglich Silyl- oder Stannylreste anstelle eines organischen Restes zu übertragen.

Cuprate, welche einen über Kohlenstoff gebundenen Rest $Y = R_R$ ($R_R =$ -thienyl, -alkinyl, - CH_2SiR_3 , -CN, usw.) enthalten (vgl. Schema 4), als heteroleptische Homocuprate zu bezeichnen.

Normalerweise haben Heterocuprate eine geringere Reaktivität als Homocuprate, dennoch ist diese meist ausreichend für gute Ausbeuten. Vorteilhaft ist auch die oft höhere thermische Stabilität von Heterocupraten, deren günstiger Preis sowie in einigen Fällen, deren andere Selektivität verglichen mit den entsprechenden Homocupraten.

Bei einer Umsetzung von **B7-Y** wird in der Regel nur ein Rest übertragen, daher ist es von Vorteil, daß Heterocuprate generell einen "fester" gebundenen Rest^[17] (engl. "residual" R_R) und einen "schwächer" gebundenen Rest (engl. "transferable" R_T) enthalten (vgl. $[\text{H}_3\text{CCu-X}]^-$ B.6.3.1). Dies gewährleistet eine höhere Wirtschaftlichkeit und ein beispielsweise wertvoller organischer Rest wird nicht verschwendet.

Die Darstellung der Heterocuprate erfolgt analog zu der von Homocupraten (Schema 4).^[18] Einziger Unterschied ist, daß das Kupfersalz im ersten Schritt mit einer Lithium-Heteroatomverbindung (LiY) umgesetzt wird. Die im Gegensatz zu CuR meist längere Zeit stabilen Verbindungen CuY ,^[19] werden dann in einem zweiten Schritt mit einer lithiumorganischen oder metallorganischen Verbindung (LiR_T) zum Heterocuprat umgesetzt.

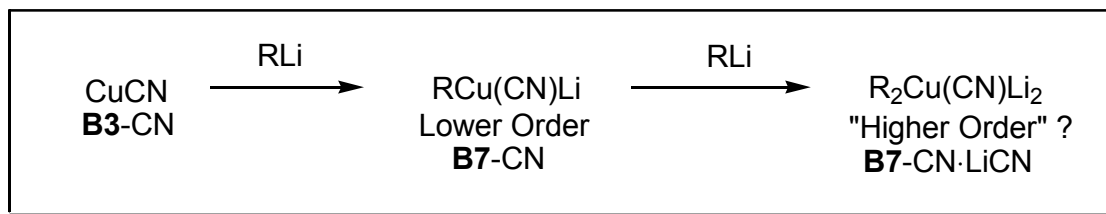


Schema 4 : Herstellung von Heterocupraten bzw. gemischten Cupraten

B.2.2.2.3. Cyanocuprate

Eine gesonderte Stellung nehmen die oft fälschlich als Heterocuprate bezeichneten Cyanocuprate ein. Bereits nach Umsetzung von 1 eq. RLi mit Kupfer(I)cyanid **B3-CN** erhält man eine von Lipshutz als "lower order" Cyanocuprat **B7-CN** (LO-Cyanocuprat) bezeichnete Verbindung.^[20] Die Umsetzung der relativ unreaktiven, jedoch dafür häufig regio- und stereoselektiv reagierenden LO-Cyanocuprate mit einem weiteren Äquivalent RLi führt zu

einer in der Literatur kontrovers diskutierten Verbindung mit der Zusammensetzung $R_2Cu(CN)Li_2$ **B7-CN·LiCN** (Schema 5).



Schema 5 : Darstellung von Cyanocupraten

Lipshutz stellt bei diesen, von ihm als "higher order" Cyanocuprate (HO-Cyanocuprate oder Lipshutz-Cuprate) bezeichneten Verbindungen eine bemerkenswerte Reaktivität und Stabilität im Vergleich zu Gilman-Cupraten (**B7·LiX**) fest.^[21] Er führte dies auf eine Spezies mit dreifacher Koordination am Kupfer $[Cu(CN)R_2]^{2-}$ zurück.^{6,[22],[23]} Nach zahlreichen, neueren Erkenntnissen (vgl. B.2.4.2) ist eine derartige Spezies jedoch unwahrscheinlich, weshalb die insbesondere von Bertz propagierte Bezeichnung Cyano-Gilman-Cuprate (**B7-CN·LiCN**) treffender erscheint.

⁶ Für die Existenz dreifach koordinierter Kupferspezies gibt es in Form der Verbindung $[Li_3(CuPh_3)(CuPh_2)(SMe_2)_4]$ einen Kristallstruktur-Hinweis.^[23] Zudem wird von andern Autoren eine erhöhte Reaktivität bei Verbindungen des Typs Li_2CuR_3 (R = Ph) berichtet.^[22]

B.2.3. Reaktionen und synthetische Bedeutung

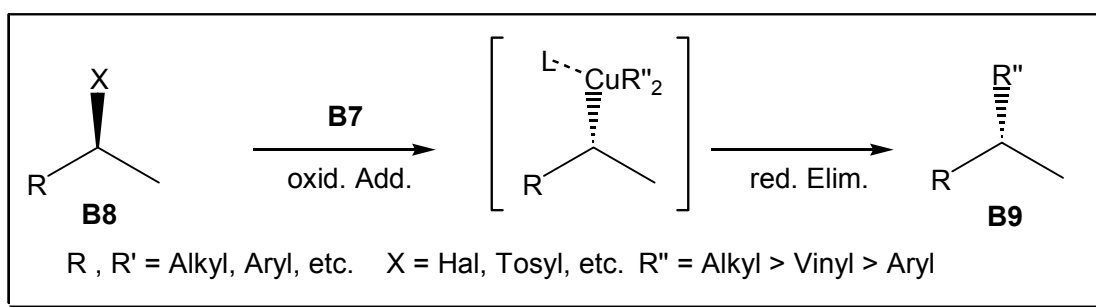
B.2.3.1. Wichtige Reaktionen in der Cupratchemie

In diesem Abschnitt sollen nur die wichtigsten Reaktionen der Cuprate erläutert werden, für weitere Informationen zu Reaktionen der Cuprate sei auf die zahlreichen Übersichtsartikel verwiesen.^{[24],[7]}

In der organischen Synthese haben Umsetzungen unter Zugabe von Kupfersalzen sowie die Cupratchemie Bedeutung erlangt. Synthesen unter Verwendung von Monoorganokupfer-Verbindungen sind praktisch nicht bekannt. In einer Vielzahl von Reaktionen unter Zugabe von Kupfersalzen ist jedoch der genaue Mechanismus bis heute nicht geklärt. Das Auftreten von Monoorganokupfer-Verbindungen in Form "reaktiver" Zwischenstufen ist dabei wahrscheinlich.

B.2.3.1.1. Substitutionsreaktionen

Nucleophile Substitutionen gehören zu den häufigsten Cupratreaktionen.^{[24]b} Die auch als Corey-Posner-Reaktion^[25] bezeichnete Umsetzung kann an einer Vielzahl von Alkyl- und Arylverbindungen durchgeführt werden.^[26] Dabei wird eine Verbindung RX unter Austritt der Fluchtgruppe X (X = Hal, Tosyl, usw.) mit einem Organocuprat unter C-C-Verknüpfung gekuppelt (Schema 6).^[27]



Schema 6 : Substitutionsreaktion bei Cupraten

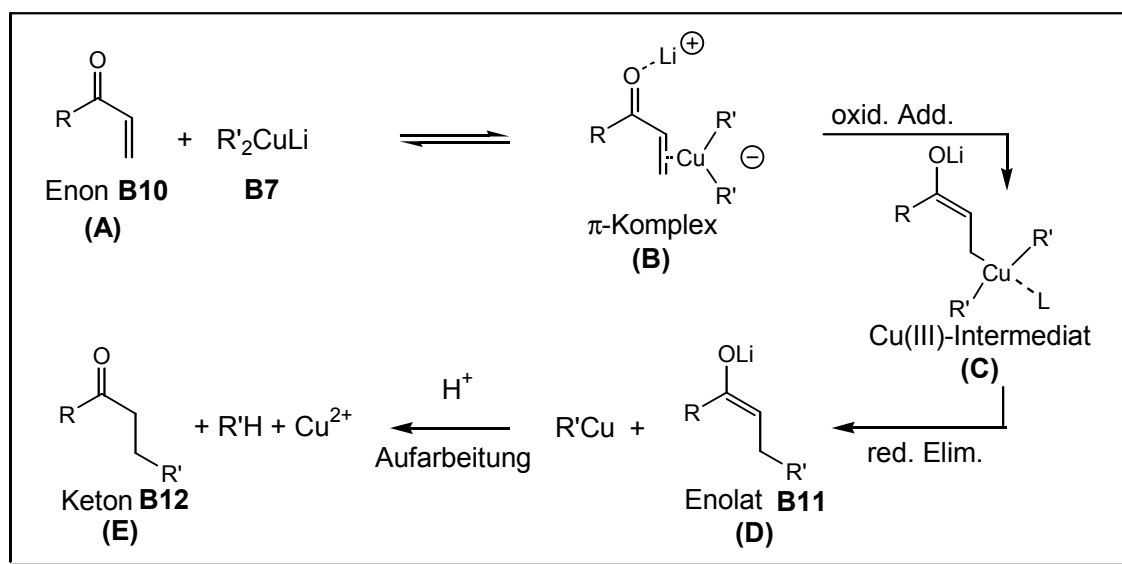
Die Kupplung von Organocupraten **B7** mit Alkylverbindungen (**B8**-Alkyl) verläuft unter Inversion der Konfiguration, was auf einen S_N2 -artigen Mechanismus schließen lässt. Die oxidative Addition führt vermutlich zur Ausbildung eines Cu(III)-Intermediates. Unter reduktiver Eliminierung kommt es zur Übertragung des organischen Restes (**B9**-Alkyl). Dies konnte jedoch bisher nicht zweifelsfrei nachgewiesen werden. Ebenfalls diskutiert werden radikalische bzw. elektronentransfer Mechanismen.^{[28],[11]a}

Die Reaktion von Arylhalogeniden (**B8**-Aryl) mit **B7** verläuft mechanistisch anders als bei den Alkylverbindungen. Vermutlich kommt es zuerst zu einem Halogen-Metall-Austausch unter Bildung eines Arylcuprates ($\text{LiCu}(\text{Ar})\text{R}$ **B7**-Aryl) und eines Alkylhalogenides (RX). Anschließend erfolgt die C-C-Verknüpfung in umgekehrter Reihenfolge.^{[26]a} Der Nachweis des intermediär gebildeten Arylcuprates gelingt durch das Abfangen mit anderen Elektrophilen.^[29]

Die Reaktivität am elektrophilen Kohlenstoffzentrum folgt der bei Substitutionsreaktionen üblichen Reihenfolge primär > sekundär >> tertiär. Die Cupratreaktivität steigt im allgemeinen mit der Lösungsmittelbasizität und der Nucleophilie der Cupratliganden.^{[24]b} Weiterhin wird in neuesten Berechnungen auf die nicht unbedeutende Rolle des Kations hingewiesen.^{7,[30],[31]}

B.2.3.1.2. Konjugierte Addition an α,β -ungesättigten Carbonylverbindungen

Die Reaktion von Cupraten mit α,β -ungesättigten Carbonylverbindungen **B10** stellt die wichtigste Anwendung da. Erste mechanistische Untersuchungen zur Addition an Enone wurden von House und Whitesides durchgeführt.^[32] Eine vollständige Klärung steht bis heute aus. Aufgrund einer Vielzahl von Untersuchungen ist jedoch ein Mechanismus gemäß Schema 7 wahrscheinlich.^[31]



Schema 7 : Mechanismus der konjugierten Addition von Cupraten an Enone

⁷ In Gegenwart von 12-Krone-4 findet die Reaktion von $(\text{CH}_3)_2\text{CuLi}\cdot\text{LiI}$ mit 1-Dodecanyl bromid (in Ether bei $0^\circ \rightarrow 25^\circ$) nicht statt.^[30] (siehe auch ^[31])

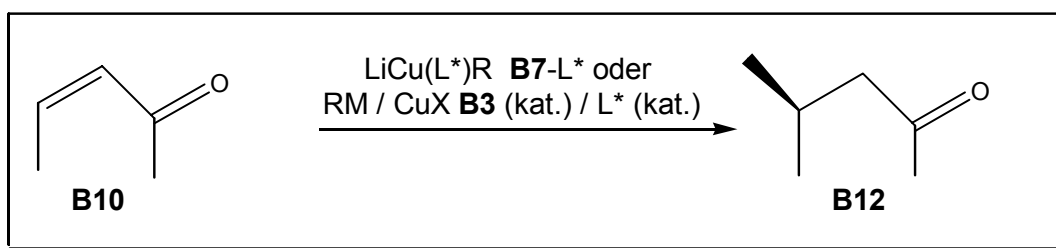
Folgende Beobachtungen können dazu herangezogen werden:

- Das nach dem Pearson-Konzept^[33] "harte" Li-Kation senkt die LUMO-Energie des Enons **B10** durch Vorkomplexierung des Carbonylsauerstoffs entscheidend ab.^[34] Wird das Li-Kation durch Kronenether oder andere stark koordinierenden Additive komplexiert, sind die entsprechenden Cuprate weniger bzw. überhaupt nicht reaktiv. Ähnliches findet man bei Na-Cupraten.^[35]
- Enon-Cuprat- π -Komplexe (Schritt **(B)**) sind durch stereochemische Befunde,^[36] ¹³C-NMR-Spektroskopie^[37] und mittlerweile auch XANES^[38] nachgewiesen; Cu(I)-Olefinkomplexe (ähnlich Ni⁰) sind schon seit längerer Zeit wohlbekannt und charakterisiert.^[39] Die Kinetik stimmt mit dem Bild eines vorgelagerten Gleichgewichts überein.^[40]
- Kupfer in der hohen Oxidationsstufe III (Schritt **(C)**) wurde lange Zeit für energetisch unzugänglich gehalten. Nach quantenchemischen Rechnungen mit NBO-Analysen liegt im formalen Cu(III)-Intermediat jedoch eher eine für Cu(I) typische Atomladung vor. Zusätzliche Stabilisierung erfährt das Intermediat durch einen vierten Liganden L (z.B. Lösungsmittel).^[41] Dies wurde auch als Grund für höhere Reaktivitäten bei Zugabe von Trimethylsilylhalogeniden (an Cu koordinierend) angesehen,^[42] obwohl für letztere auch eine elektrophile Aktivierung des Enons **B10** diskutiert wurde.^[43]
- Eine von Lipshutz beschriebene höhere Reaktivität von Cyanocupraten^{[17],[21],[44]} wurde von Bertz durch Erstellen von "logarithmic reactivity profiles" relativiert.^[45] Geringe Reaktivitätsunterschiede werden durch Zugabe von Pyridin aufgehoben und können auch auf der oben genannten Stabilisierung des Cu(III)-Intermediates in Schritt **(C)** beruhen.
- Eine mit steigender LM-Polarität abnehmende Reaktivität könnte auf einem Absenken der Lewis-Acidität von Lithium und folglich geringerer Aktivierung von **B10**, aber auch auf einer Änderung im Aggregationsverhalten der Cuprate beruhen (vgl. B.2.4.2).^[46] Es wird vermutet, daß Cu(III) in einem Dimer durch ein zweites Kupferzentrum stabilisiert wird.^[47] Neueste Rechnungen favorisieren eine frühe Öffnung eines Dimer-Clusters, gefolgt von geometrisch und energetisch ähnlichen Übergangszuständen bei Monomer und Dimer.^[31] Die Anwesenheit von Lithiumhalogeniden scheint ebenfalls die Reaktivität herabzusetzen.^[41]

Moderne enantioselektive^[48] und diastereoselektive^[49] Varianten der Additionsreaktionen werden teilweise mit hochfunktionalisierten Resten^[50] oder kupferkatalytisch geführt. Darüber hinaus sind elegant Wege für Folgereaktionen entwickelt worden.^[51]

B.2.3.1.3. Neuere Reaktionen in der Cupratchemie

Mit chiral modifizierten Organokupfer-Verbindungen des Typs $\text{RCu}(\text{L}^*)\text{Li}$ **B7-L*** konnten jüngst interessante Fortschritte in der kupferkatalysierten, enantioselektiven Michael-Addition^{[48]h} erzielt werden. Idee bei den Reagenzien **B7-L*** ist, einen chiralen, nichtübertragbaren Liganden L^* für die Kontrolle des stereochemischen Verlauf der Übertragung von R auf ein Substrat zu verwenden (Schema 8).



Schema 8 : Enantioselektive, (katalytische) Michael-Addition mit chiralen Kupferorganyleen **B7-L***.

Verschiedene Arbeitsgruppen (Bertz, Corey, Dieter, Rossiter, Tanaka)^{[48]g} konnten zeigen, daß auf diese Weise kupferkatalysierte Reaktionen möglich sind, welche ee-Werte von teilweise über 90% liefern. Als chirale Liganden L^* wurden dabei in der Vergangenheit meist Alkohole und Amine genutzt. Neueste Untersuchungen favorisieren für Reaktionen unter Kupfer(I)-Katalyse hingegen "weiche", leicht polarisierbare Phosphor- und Schwefel-Liganden. Möglich sind auch Umsetzungen unter Beigabe von $\text{Cu}(\text{II})$ -Salzen, z.B. $\text{Cu}(\text{OTf})_2$. Wie dabei die eigentlich katalytisch aktiven Spezies aussehen, ist jedoch bislang nicht klar. Vermutet wird, daß es sich bei dem eigentlich chiralen Katalysator um eine $\text{Cu}(\text{I})$ -Spezies handelt.

B.2.4. Strukturen und Bindungsverhältnisse von Organokupfer-Verbindungen

In diesem Abschnitt sollen verschiedenen Bindungstypen und Strukturmerkmale bekannter Organokupfer-Verbindungen erläutert werden. Die Kristallstrukturen einer Vielzahl von Kupferorganyle [CuR] **B6** sind heute ebenso bekannt, wie die von einigen Lithiumcupraten **B7**. Nahezu unbekannt sind Magnesiumcuprate^{8,[52]} und interessanterweise gänzlich unbekannt sind Zinkcuprate, was erstaunlich ist.

Die meisten Kupferorganyle, welche formal mit der Summenformel [CuR] beschrieben werden können, sind mehrkernige, aggregierte Verbindungen mit kurzen (< 270 pm) Metall-Metall-Abständen. Darüber hinaus kommt es zur Verbrückung, teilweise von mehr als zwei Metallatomen, durch organische Reste. Die Ausbildung von spitzen (< 90°) Metall-Kohlenstoff-Metall-Winkeln $\alpha(\text{MCM})$ ist charakteristisch. Auffällig ist auch die bemerkenswerte Fähigkeit der einwertigen Kupfer- und Lithiumkationen, sich in Strukturen gegenseitig zu ersetzen. Dies führt dazu, daß Lithiumcuprat-Strukturen oft Ähnlichkeiten zu entsprechenden reinen Organokupfer-Strukturen oder zu reinen Organolithium-Strukturen haben. Beispiele dafür sind die von P. P. Power et al.^[23] untersuchten Strukturen von $\text{Cu}_4\text{Ph}_4(\text{DMS})_2$ **B13**, $\text{Li}_2\text{Cu}_2\text{Ph}_4(\text{DMS})_3$ **B14**, $\text{Li}_4\text{Ph}_4(\text{DMS})_4$ **B15** (Abbildung 2, Kristallstrukturen s. Anhang B.8.1), oder die von van Koten et al. gefundene Serie $\text{Cu}_4(\text{Ar})_4$ ^[53] **B16**, $\text{Li}_2\text{Cu}_2(\text{Ar})_4$ ^[54] **B17**, $\text{Li}_4(\text{Ar})_4$ ^[55] **B18** (Ar = $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2$) (ohne Abbildung, Kristallstrukturen s. Anhang).

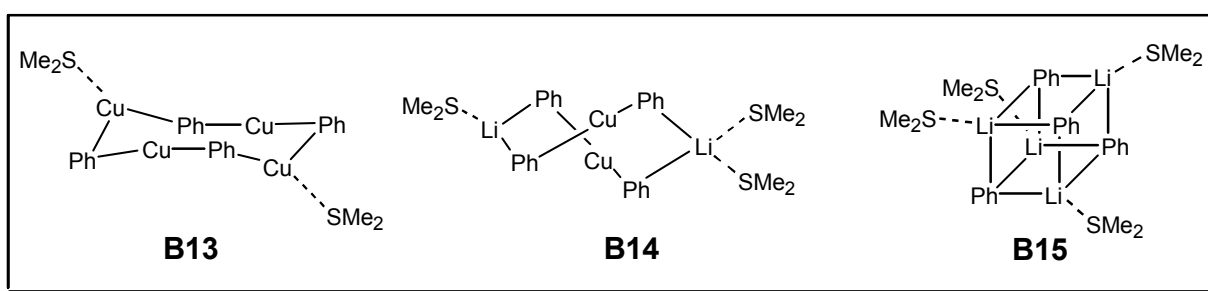


Abbildung 2 : Darstellung verschiedener $[\text{Cu}_{4-n}\text{Li}_n\text{Ph}_4\text{DMS}_x]$ Strukturen ($n = 0,2,4$)

In beiden Serien wird Kupfer durch Lithium ersetzt. Ein Vergleich der Ionenradien der einwertigen Kationen Cu^+ ($r_{\text{Cu}^+} = 91 \text{ pm}$) und Li^+ ($r_{\text{Li}^+} = 90 \text{ pm}$) macht dies verständlich.

Unterschiede zwischen Kupfer und Lithium bestehen neben der Elektropositivität vor allem im Koordinationsverhalten. Für Cu^+ findet man eine starke Bevorzugung der linearen

⁸ Ein Beispiel ist der von S. I. Khan et al. erhaltene Komplex $[\text{MgCu}_4\text{Ph}_6(\text{OEt}_2)]$ ^{[52]a} sowie der von van Koten et al. synthetisierte Komplex $[(\text{CuR})_4(\text{MgR}'_2)_2]$ (R = Mesityl, R' = $\text{SC}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{Me})\text{NMe}_2$) (Kristallstrukturen s. Anhang).^{[52]b}

Zweifach-Koordination, während Li^+ eine flexiblere, meist tetraedrische Koordination bevorzugt. In Struktur **B13** streben sämtliche Cu-Atome eine lineare Koordination an (Abbildung 2) – die Phenylgruppen sind senkrecht zur CuCu-Achse gedreht. Es entsteht ein nahezu planarer Achtring. In der Lithiumcuprat-Struktur **B14** ist die $[\text{PhCuPh}]^-$ Baueinheit ebenfalls fast ideal linear. Da Lithium KZ 4 anstrebt, werden jeweils zwei Phenylgruppen von Lithium überbrückt und die Absättigung der Koordinationssphäre erfolgt über zusätzliche DMS-Liganden.⁹ Im reinen Lithiumorganyl **B15** weisen alle Lithiumatome die KZ 4 auf. Es entsteht eine Art Würfelstruktur, wobei die Ecken des verzerrten Würfels abwechselnd von Li(DMS) und Phenylgruppen besetzt sind. Im Gegensatz zu den Strukturen, welche Kupfer enthaltenden, finden sich hier keine linearen Baueinheiten. Die Li-Atome bilden eine für Li-Organyle typische tetraedrische Baueinheit (z.B. Methyllithium), die Seitenflächen werden von Phenylringen überbrückt.

Ein weiteres Merkmal in der Organokupfer-Chemie ist die Überbrückung von Kupferatomen durch organische Anionen. In Abbildung 3 sind die verschiedenen Bindungorbitale (je nach Hybridisierung) des Kohlenstoffs, welche zur Überlappung mit entsprechenden Metallorbitalen herangezogen werden können, schematisch dargestellt.

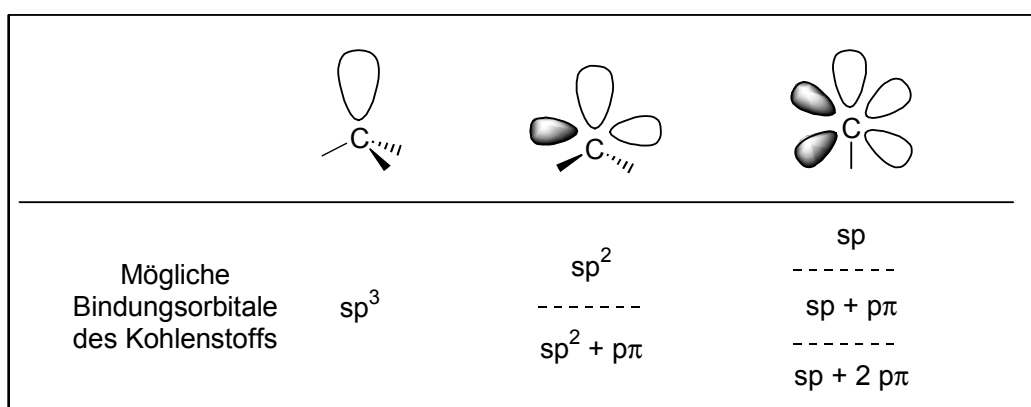


Abbildung 3 : Bindungorbitale von Alkyl-, Alkenyl- and Alkynyl-Anionen

sp^3 -hybridisierte Gruppen (z.B. Alkyl) fungieren lediglich als Zweielektronendonatoren (2e-Donatoren), sp^2 - (z.B. Alkenyl) bzw. sp -hybridisierte Kohlenstoffreste (z.B. Alkynyl) können auch als vier (4e-) oder sogar Sechselektronendonatoren (6e-Donatoren) dienen. Hieraus ergeben sich verschiedene Bindungsvarianten, von denen einige in Abbildung 4 dargestellt

⁹ Ideal ist vermutlich die Koordination von jeweils zwei DMS-Liganden pro Li-Atom, wenngleich andere Strukturen mit drei Liganden bekannt sind und sich daher die Frage stellt, ob elektronische Gründe die Koordination eines vierten Liganden verhindern.

sind. Die Existenz derartiger Strukturelemente ist fast lückenlos durch Kristallstrukturen belegt.^[2]

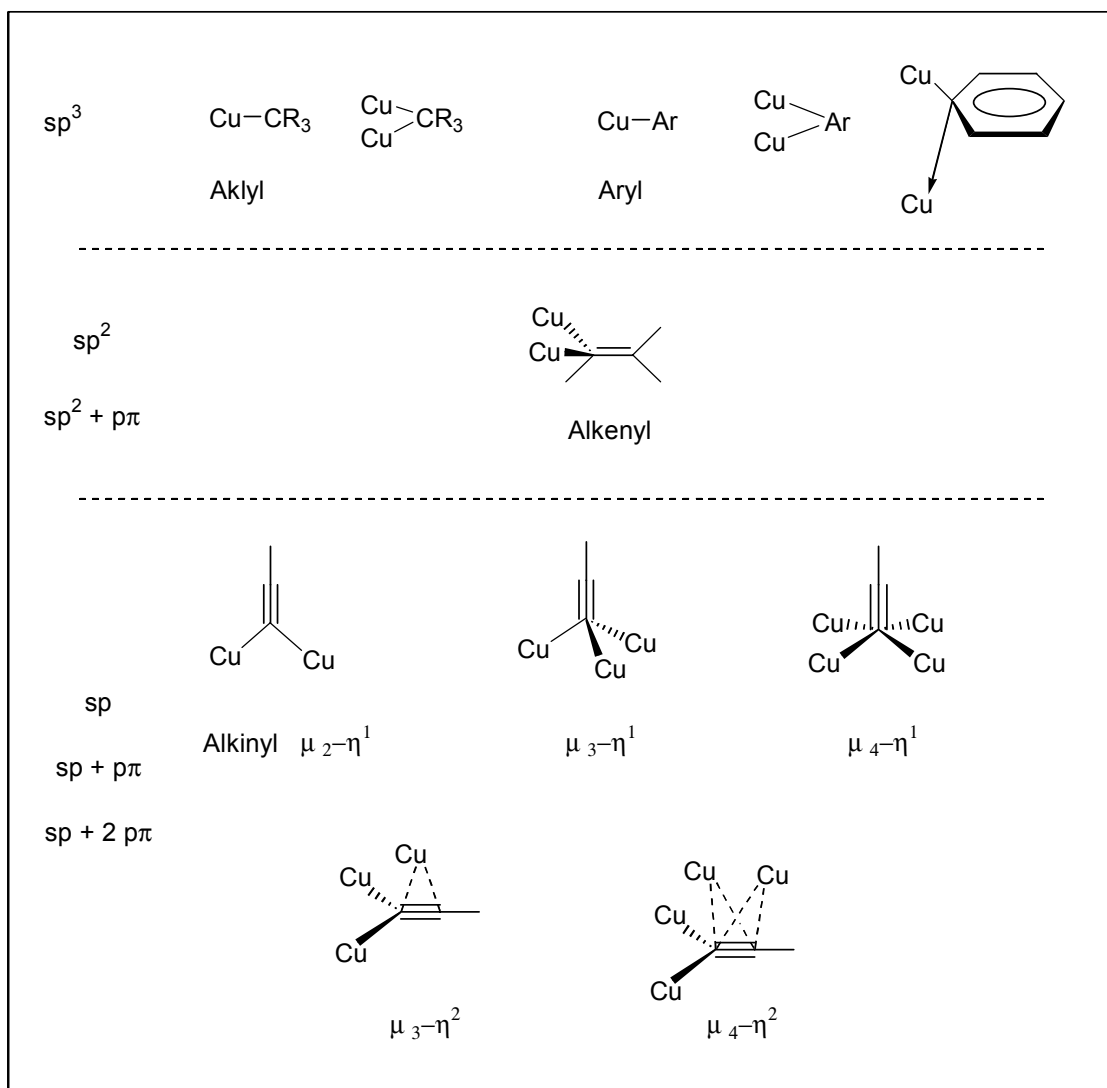


Abbildung 4 : Bindungsmöglichkeiten verschiedener organischer Reste

Auffällig ist, daß sich in vielen Beispielen zwei oder mehr Kupferatome sehr nahe kommen und dabei clusterartige Cu-Bereiche ausbilden. Die mit dieser Aggregation verbundenen kurzen Kupfer-Kupfer-Abstände sind ebenfalls charakteristisch bei Organokupfer-Verbindungen. Bemerkenswerterweise sind die CuCu-Abstände meist kürzer als der doppelte van der Waals-Radius (280 pm) und häufig sogar kürzer als der CuCu-Abstand im reinen Metall (256 pm)^{10,[56]}.

¹⁰ In 1,5-Ditolylpentaazadienido-kupfer(I) [(CH₃C₆H₄-N₅-C₆H₄CH₃)Cu]₃^[56] (s. Abbildung 16) wurde der kürzeste bekannte CuCu-Abstand (235 pm) gemessen, dies entspricht in etwa der Summe der Kovalenzradien von Kupfer.

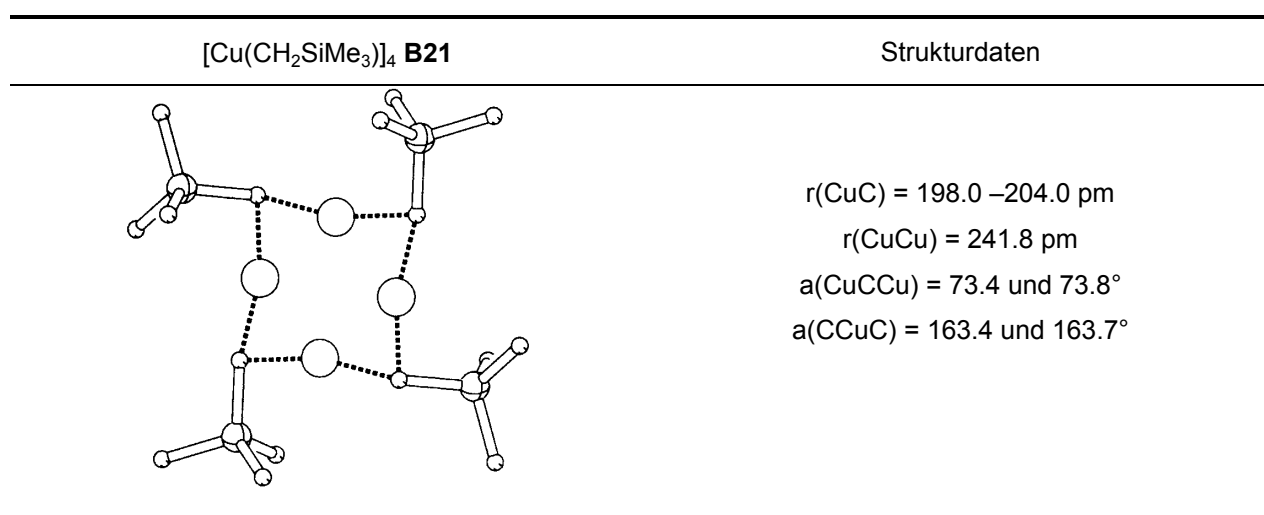
Da Kupfer meist als einwertiges Metall vorliegt, hat dies zu zahlreichen Spekulationen über die Art der Wechselwirkungen zwischen den Metallatomen geführt. Formal hat einwertiges Kupfer eine abgeschlossene d^{10} -Elektronenkonfiguration. Eine Metall-Metall-Bindung würde eine, nach klassischen Bindungsvorstellungen unmögliche, attraktive Wechselwirkungen zwischen zwei geschlossen-schaligen d^{10} -Fragmenten implizieren (vgl. dazu "d10d10-Metall-Metall-Wechselwirkungen" Kap. B.3).

B.2.4.1. Kristallstrukturen von Organokupfer-Verbindungen

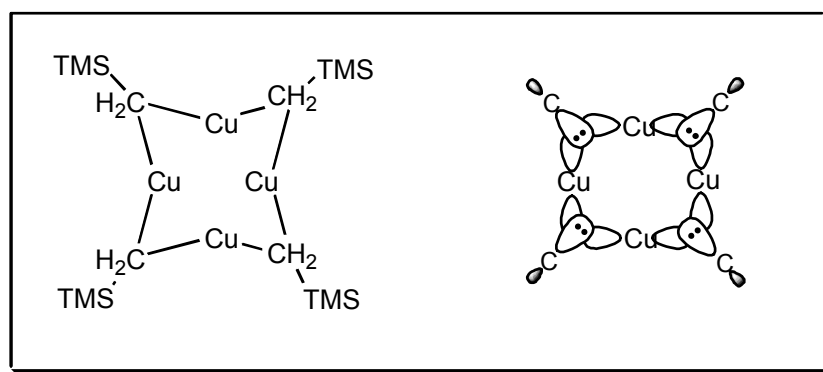
E. R. Corey et al. synthetisierten und charakterisierten mittels Röntgenkristallographie einen der ersten Mehrkern-Kupfer-Komplexe (Tetrakis-[1,3-dimethyltriazenokupfer(I)]) **B19**.^[57] Es wurde eine rautenförmige Cu_4 -Baueinheit mit einem gemittelten CuCu-Abstand von 266 pm gefunden. Van Koten und Mitarbeitern gelang 1970 die Synthese der ersten außergewöhnlich stabilen Organokupfer-Verbindungen,^[58] und wenig später wurde die Struktur von (4-Methyl-2-cupriobenzyl)dimethylamine $[\text{Cu}(4\text{-MeC}_6\text{H}_3\text{NMe}_2)]_4$ **B20** erhalten.^[59] Auch hier findet sich eine Cu_4 -Einheit mit einem gemittelten Abstand von ~ 238 pm zwischen den einzelnen Kupferatomen. Die frühen Strukturen weckten aufgrund der kurzen CuCu-Abstände das Interesse vieler Forscher, weshalb inzwischen etliche Strukturen von Kupferorganylanen bekannt sind und sich die Frage stellt, was für Schlüsse daraus gezogen werden können.

Bis heute limitiert ist die Anzahl bekannter Alkylkupfer-Verbindung. Die erste Struktur einer Alkylkupfer-Verbindung konnte in Form des Tetrameren $[\text{Cu}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)]_4$ **B21** erhalten werden (Abbildung 5).^[60] Die Kupfer-Kohlenstoff-Bindungen befinden sich mit Werten zwischen 198 - 204 pm im Bereich normaler CuC-Einfachbindungen.^{11,[61]} Die Kohlenstoffatome sind nahezu tetraedrisch koordiniert, der vierte Bindungsvektor deutet auf den Mittelpunkt der CuCu-Achse. Sowohl die Kohlenstoffatome als auch sämtliche Kupferatome liegen in einer Ebene.

¹¹ Aus 567 Strukturen, welche eine CuC-Einfachbindung aufweisen, wurde ein mittlerer Abstand von $r(\text{CuC}) = 205.2$ pm errechnet.^[61]

Abbildung 5 : Struktur und Strukturdaten von $[\text{Cu}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_4]$ **B21**

Eine $2e3c$ -Bindung, ähnlich der in Al_2Me_6 ,^[62] wird von den Autoren für das ungewöhnliche Einknicken der Kupferatome ($a(\text{CCuC}) \sim 164^\circ$) angenommen, was plausibel ist, wenn die beteiligten Bindungorbitale nicht auf der Kern-Kern-Verbindungsachse liegen. Die Bindung entsteht durch sp^3 -Carbanionen ($2e$ -Donator) sowie leere sp -/ sd -Orbitale auf Seiten des Kupfers (Abbildung 6). Quantenchemische Untersuchungen an **B21** existieren von R. Hoffmann.^[63] Weitere eigene quantenchemische Betrachtungen dazu finden sich in Kapitel B.6.2.2.

Abbildung 6 : $2e3c$ -Bindung in tetrameren Alkylkupfer-Verbindungen

Den Strukturdaten (Abbildung 5) ist zu entnehmen, daß extrem kurze Metall-Metall-Abstände ($r(\text{CuCu}) = 241.8 \text{ pm}$), sowie spitze CuCCu -Winkel ($a(\text{CuCCu}) \sim 73.6^\circ$) vorliegen. Die Autoren führen dies nicht auf eine CuCu -Wechselwirkung zurück, sondern auf die Überbrückung durch den Liganden (vgl. B.2.4).

Wird eines der Methylen-Protonen in **B21** gegen einen Pyridinrest ausgetauscht, kommt man zu Verbindung $[\text{Cu}_4\{\text{CH}(\text{TMS})\text{pyr}\}_4]$ ^{[64]a} **B22**. Der Austausch beider Protonen in **B21** gegen

ein TMS-Gruppen und Pyridin liefert $[\text{Cu}_2\{\text{C}(\text{TMS})_2\text{pyr}\}_2]^{[64]b}$ **B23** (Abbildung 7). Interessanterweise ist **B22** ähnlich wie **B21** tetramer, wohingegen **B23** dimer ist.

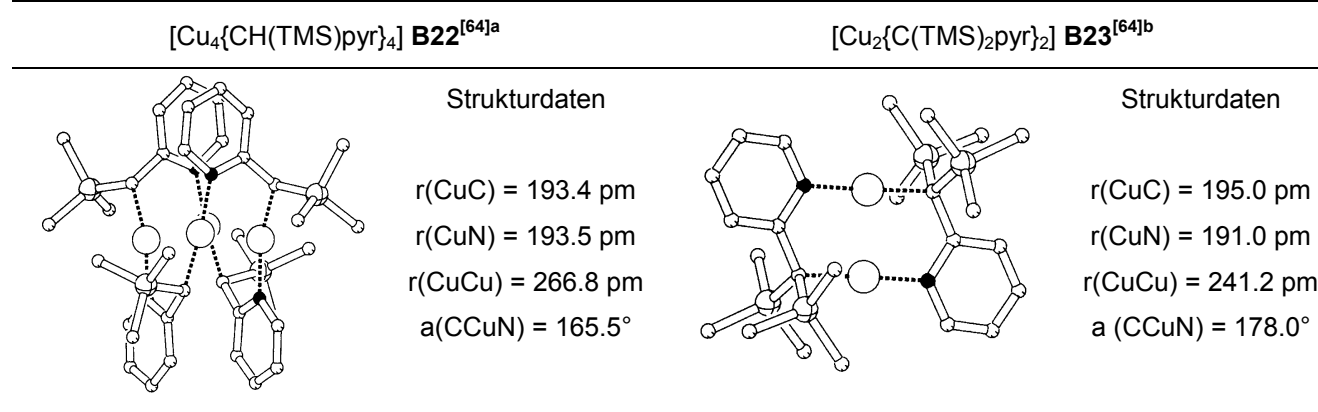


Abbildung 7 : Struktur und Strukturdaten von $[\text{Cu}_4\{\text{CH}(\text{TMS})\text{pyr}\}_4]$ **B22** und $[\text{Cu}_2\{\text{C}(\text{TMS})_2\text{pyr}\}_2]$ **B23**

Dies kann zum einen auf die in dieser Serie zunehmende sterische Hinderung zurückgeführt werden, zum anderen kann aber auch eine bessere elektronische Absättigung der Cu-Atome dafür verantwortlich sein. In beiden Molekülen **B22** und **B23** wird der Pyridinrest, vermutlich wegen einer energetisch günstigen CuN-Wechselwirkung, zur Koordination am Kupferzentrum herangezogen. Die Strukturen **B22** / **B23** unterscheiden sich durch ihre 2e2c-Bindungen von $[\text{Cu}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_4]$ **B21**, wo vermutlich 2e3c-Bindungen vorliegen. Offensichtlich ist durch die zusätzliche Koordination des Kupfers am Stickstoff eine bessere elektronische Absättigung des Übergangsmetalls sowie die Vermeidung starker, sterischer Spannungen möglich. In **B22** finden sich in etwa gleich lange CuC- und CuN-Bindungen mit Längen von $r(\text{CuC}) = 193.4 \text{ pm}$ und $r(\text{CuN}) = 193.5 \text{ pm}$. In **B23** dagegen liegt eine deutlich kürzere CuN-Bindung von $r(\text{CuN}) = 191.0 \text{ pm}$ gegenüber $r(\text{CuC}) = 195.0 \text{ pm}$ vor. Eine nahezu optimal lineare Koordination ($a(\text{CCuN}) = 178.0^\circ$) des Kupferzentrums liegt in **B23** vor, in **B22** beträgt der Winkel ($a(\text{CCuN}) = 165.5^\circ$). Weitere Beispiele für Alkylkupfer-Verbindungen sind der dreikernige Komplex $[\text{Cu}(\text{Ph}_2\text{PCHPPH}_2)]_3^{[65]}$ **B24**, sowie die Alkylcuprate, welche im Anschluß behandelt werden.

Bei Arylkupfer-Verbindungen kommt es neben der Ausbildung linearer Cuprat-Einheiten $[\text{CuAr}_2]^-$ ebenfalls zur Bildung von Elektronenmangel-Bindungen, bei der zwei Cu-Atome überbrückt werden (Abbildung 8). Vereinfacht kann dies durch drei Orbital-Wechselwirkungen beschrieben werden. Das niedrigste MO ist eine bindende Kombination

eines sp^2 -C-Orbitals mit gegenseitig bindenden Cu-Orbitalen¹² **(A)**, ein zweites energetisch höheres MO erhält man aus einer Kombination eines π -C-Orbitals mit gegenseitig antibindenden Cu-Orbitalen **(B)**. Rückdonierung kann von besetzten, gegenseitig antibindenden Cu-Orbitalen in ein π^* -C-Orbital erfolgen **(C)**. Ist nur das niedrigste MO, welches schematisch durch **(A)** repräsentiert wird, besetzt, sind kurze CuCu-Abstände möglich, da keine Orbital-Orbital-Abstoßungen zu erwarten sind.

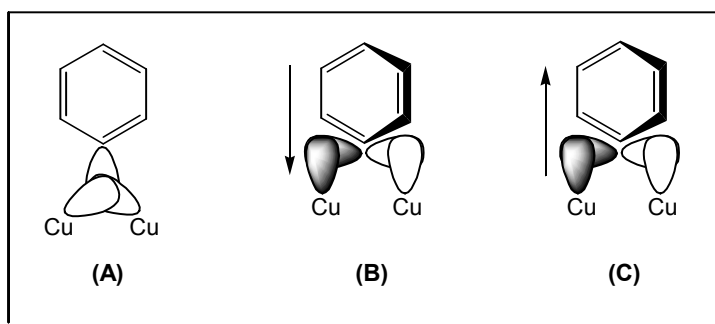
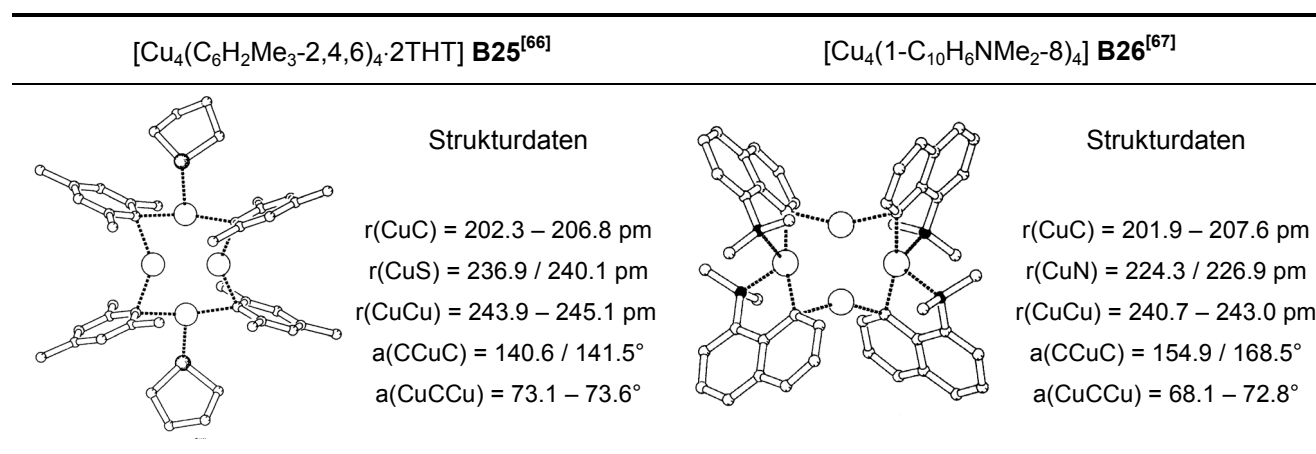


Abbildung 8 : Elektronenmangel Bindung

Arylkupfer-Verbindungen $[CuAr]$ sind offensichtlich häufig elektronendefizient, denn fast immer findet man Tetramere, bei welchen einige oder alle Kupferatome durch Schwefel- (z.B. DMS, THT) oder andere Liganden koordinativ abgesättigt werden.¹³ Zwei Beispiele hierfür sind in Abbildung 9 zu sehen.

Abbildung 9: Struktur von $[Cu_4(C_6H_2Me_3-2,4,6)_4 \cdot 2THT]$ **B25** und $[Cu_4(1-C_{10}H_6NMe_2-8)_4]$ **B26**

¹² Welche Orbitale des Kupfers eine Rolle spielen, ist unklar. Wahrscheinlich ist jedoch die Beteiligung der d_z^2 - und $d_x^2-y^2$ -Orbitale.

¹³ Zwei seltene Gegenbeispiele hierfür sind $[CuMes]_5$ oder $[Cu_4(C_6H_2iPr_3-2,4,6)_4]$ - Strukturen siehe Anhang.

Verständlich ist, daß es durch Erhöhung des sterischen Anspruchs der Liganden möglich ist, die energetisch günstigen Tetramere in kleiner Aggregate (z.B. Dimere $[\text{Cu}_2(\text{C}_6\text{H}_2\text{Ph}_3-2,4,6)_2\text{DMS}]$ **B27**^[68] (s. Abbildung 29) oder Monomere $\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_2\text{tBu}_3-2,4,6)\text{-DMS}$) **B28**^[68], $\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_2\text{Ph}_3-2,4,6)$ **B29**^[69]) zu separieren.

Bei Kupferorganyleen mit bidentaten oder noch höher zähnigen Liganden wird oft der Einbau von Kupfersalzen in die Kristallstruktur beobachtet^{[53],[70],[71]} (z.B. Abbildung 10). Zum einen werden dadurch vermutlich sterische Spannungen abgebaut und die Flexibilität des Systems erhöht, zum anderen werden elektronische Gründe diskutiert.

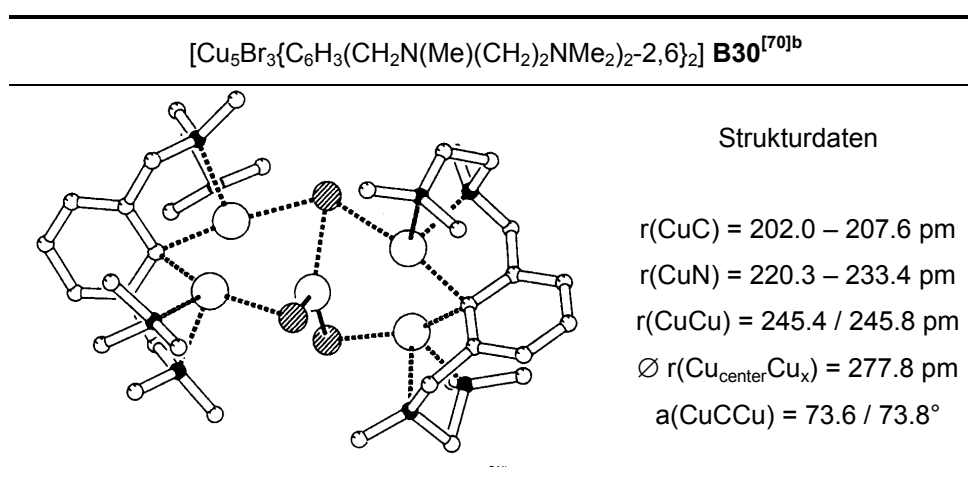


Abbildung 10 : Struktur von $[\text{Cu}_5\text{Br}_3\{\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_2\text{N}(\text{Me})(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2)_{2-2,6}\}_2]$ **B30**

Die Interpretation solcher Strukturen ist äußerst schwierig. So ist z.B. fraglich, ob in **B30** eine Wechselwirkung zwischen einer $[\text{CuBr}_3]^{2-}$ -Baueinheit und zwei $[\text{Cu}_2\{\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_2\text{N}(\text{Me})(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2)_{2-2,6}\}]^+$ -Baueinheiten vorliegt, oder andere weniger offensichtliche Untereinheiten.

Für weitere, strukturelle Details von Kupferorganyleen sei auf eine jüngst erschienene Zusammenfassung von van Koten und Mitarbeitern verwiesen, in welcher unter anderem auch die strukturell vielseitigen Alkynyl-Kupfer-Verbindungen betrachtet werden.^[2]

B.2.4.2. Struktur und Reaktivität der Cuprate

B.2.4.2.1. Strukturen im Festkörper

Aggregation spielt bei Kristallstrukturen von Cupraten eine bedeutend geringere Rolle als in Monoorganokupfer-Verbindungen. Es ist prinzipiell zwischen zwei Strukturtypen zu unterscheiden. Zum einen gibt es Strukturen, welche den Charakter von Solvenz-getrennten Ionenpaaren (engl. "solvent separated ion pair" –SSIP) haben, zum anderen sind Strukturen mit Kontaktionenpaar-Charakter (engl. "contact ion pair" -CIP) bekannt.

Nach neuesten Untersuchungen von Boche und Mitarbeitern^[72] hängt die Verwirklichung der jeweiligen Struktur von der Fähigkeit des verwendeten Solvenz ab, das Lithium-Kation Li^+ zu solvatisieren. Kristallisiert man Cuprate aus gut solvatisierenden Lösungsmittel wie THF, Kronenether, Aminen, DME oder ähnlichen, so werden nahezu ausnahmslos Strukturen mit SSIP-Charakter gebildet. Man findet eine zumeist optimal lineare Cuprate-Einheit $[\text{RCuR}]$, sowie ein von unterschiedlich vielen LM-Molekülen solvatisiertes Kation $[\text{Li}(\text{LM})_n]^+$.

Handelt es sich um Li^+ schlecht solvatisierende Lösungsmittel (Diethylether, DMS, u.a.), so hält sich das Li-Kation bevorzugt in der Nähe der negativ geladenen α -Kohlenstoffatome der Cupratanionen auf. Dies führt zu dimeren Lithiumcuprat-Strukturen. Die Cuprat-Einheiten sind meist nicht ganz linear und entlang der CuCu-Achse annähernd 90° gegeneinander verdrillt. Aufgrund der Überbrückung der α -Kohlenstoffatome durch Lithium kommt es zu achtatomigen Cyclen (s.h. Anhang B.8.1). Zusätzliche Stabilisation erfahren die Lithiumcuprat-Ringe wahrscheinlich über schwache CuCu-Wechselwirkungen.

Tabelle 2 zeigt eine Aufstellung nahezu aller bekannten Lithiumcuprat-Strukturen; eine deutliche Abhängigkeit der Festkörperstrukturen vom LM ist zu erkennen. Besonders markant ist dies beim Diphenylcuprat $[\text{CuPh}_2]$, welches in Anwesenheit von 12-Krone-4 als Monomer vorliegt, hingegen in Diethylether und Dimethylsulfid als Dimer kristallisiert.

Erwähnenswert sind auch die vor kurzem erhaltenen Strukturen $[\text{Li}(\text{THF})_2\{\text{Cu}(\text{CN})\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Trip}_2\}]_2$ **B31** von Power et al.^[73], $[\{2\text{-(Me}_2\text{NCH}_2\text{)C}_6\text{H}_4\}_2\text{CuLi}_2(\text{CN})(\text{THF})_4]_\infty$ **B32** von van Koten^[74] sowie die von Boche und Mitarbeiter synthetisierten Verbindungen $[\text{t-BuCu}(\text{CN})\text{Li}(\text{OEt}_2)_2]_\infty$ **B1** und $\text{t-Bu}_2\text{CuLi}_2(\text{CN})(\text{THF})(\text{pmdeta})$ **B33**.^[1] Bei **B31** und **B1** handelt sich um die ersten Kristallstrukturen von LO-Cyanocupraten. Die Strukturen lassen eine deutlich Koordination von CN am Kupfer erkennen, wie dies in zahlreichen, experimentellen Untersuchungen vorhergesagt wurde.

Interessanter noch sind die Strukturen von **B33** und **B32**, da aufgrund der Festkörperstrukturen die langjährige Kontroverse über die mögliche Struktur von

Verbindungen des Typs $[\text{LiCu}(\text{CN})\text{R}_2]$ ein Ende gefunden hat.^[75] Die beiden experimentellen Strukturbefunde sind mit NMR-Untersuchungen von Bertz^[76] und Berger^[77], mit EXFAS und XANES Untersuchungen^[78], mit IR-Studien von Penner-Hahn^[79], sowie mit quantenchemischen Rechnungen^{[80],[45]} im Einklang - CN ist nicht an das Kupferzentrum gebunden. Vielmehr wird in beiden Strukturen ein $[\text{Li}-\text{C}\equiv\text{N}-\text{Li}]^+$ Kation gebildet, welches im Falle von **B33** ein vom Cuprat-Anion vollständig losgelöstesSSIP bildet, im Falle von **B32** über intramolekulare Wechselwirkungen mit den NMe_2 -Gruppen des Diarylcuprat-Anions verbunden ist und deshalb eine polymere Kette ausbildet. Klar ist damit, daß in Strukturen des Typs $[\text{LiCu}(\text{CN})\text{R}_2]$ kein "higher order" Cuprat vorliegt.^[75]

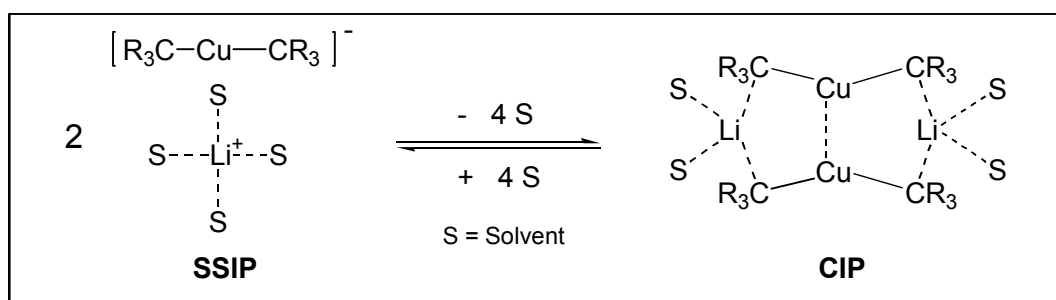
Summenformel	Cuprat-Anion	Kation	Lösungsmittel	Nr./ Lit.
Monomere				
$[\text{Li}(12\text{-K-4})_2][\text{CuPh}_2](\text{THF})$	$[\text{CuPh}_2]^-$	Li^+	THF/12-K-4 [§]	B34 ^[81]
$[\text{Li}(12\text{-K-4})_2][\text{CuMe}_2]$	$[\text{CuMe}_2]^-$	Li^+	THF/12-K-4	B35 ^[81]
$[\text{Li}(12\text{-K-4})_2][\text{Cu}(\text{Br})\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2](\text{Tol})$	$[\text{Cu}(\text{Br})\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]^-$	Li^+	THF/12-K-4, Tol/Hex	B36 ^[81]
$[\text{Cu}(\text{dppe})_2][\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_3\text{-2,4,6})_2]$	$[\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_3\text{-2,4,6})_2]^-$	$[\text{Cu}(\text{dppe})_2]^+$	THF	B37 ^[82]
$t\text{-Bu}_2\text{CuLi}_2(\text{CN})(\text{THF})(\text{pmdeta})$	$[\text{Cu}(t\text{-Bu})_2]^-$	$[\text{Li}_2(\text{CN})]^+$	THF/PMDETA	B33 ^[1]
$[\text{Ar}^1_2\text{CuLi}_2(\text{CN})(\text{THF})_4]_\infty^*$	$[\text{Ar}^1_2\text{Cu}]^-$	$[\text{Li}_2(\text{CN})]^+$	THF	B32 ^[74]
$\text{Li}[\text{Cu}\{\text{C}(\text{SiCH}_3)_3\}_2]$	$[\text{Cu}\{\text{C}(\text{SiCH}_3)_3\}_2]^-$	Li^+	THF	B38 ^[83]
$[\text{Li}(\text{THF})_4][\text{Cu}(\text{fluorenyl})_2\text{PPh}_3]$	$[\text{Cu}(\text{fluorenyl})_2\text{PPh}_3]^-$	Li^+	THF	B39 ^[84]
Dimere				
$[\text{Li}_2\text{Cu}_2\text{Ph}_4(\text{SMe}_2)_3]$	$[\text{CuPh}_2]^-$	Li^+	DMS	B34 ^[23]
$\{[\text{Li}(\text{OEt}_2)]\{\text{CuPh}_2\}\}_2$	$[\text{CuPh}_2]^-$	Li^+	Et_2O	B40 ^[85]
$[\text{Ar}^3_2\text{CuLi}(\text{Et}_2\text{O})]^\ddagger$	$[\text{Ar}^3_2\text{Cu}]^-$	Li^+	Et_2O	B17 ^[54]
$[\text{Li}_2\text{Cu}_2(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_4(\text{SMe}_2)_2]_\infty$	$[\text{Cu}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]^-$	Li^+	DMS	B41 ^[86]
$[\text{Li}_2\text{Cu}_2(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_4(\text{OEt}_2)_2]$	$[\text{Cu}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]^-$	Li^+	Et_2O	B41 ^[72]
$[t\text{-BuCu}(\text{CN})\text{Li}(\text{OEt}_2)_2]_\infty$	$[\text{Cu}(\text{CN})t\text{-Bu}]^-$	Li^+	Et_2O	B1 ^[1]
$[\text{Li}(\text{THF})_2\{\text{Cu}(\text{CN})\text{Ar}^2\}]_2^\dagger$	$[\text{Cu}(\text{CN})\text{Ar}^2]^-$	Li^+	$\text{Et}_2\text{O}:\text{THF}$ 20:1	B31 ^[73]

Tabelle 2 : Monomere und dimere Lithiumcuprat-Strukturen

(* Ar^1 = 2-(Me_2NCH_2) C_6H_4 , $\ddagger\text{Ar}^3$ = 2-(H_2NCH_2) C_6H_4 , $^\dagger\text{Ar}^2$ = $\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Trip}_2$; [§]12-K-4 = 12-Krone-4)

B.2.4.2.2. Strukturen in Lösung

Die strukturellen Verhältnisse von Cupraten in Lösung werden ebenfalls durch das Koordinationsverhalten des Lösungsmittels bezüglich Li^+ bestimmt. So liegt ein temperaturabhängiges Gleichgewicht zwischen einer monomeren Form mit dem Charakter eines SSIP und einer dimeren Form mit CIP-Charakter vor (Schema 9). Mit Hilfe von NMR-Messungen an salzfreien Cupraten kann bei $-60\text{ }^\circ\text{C}$ nachgewiesen werden, daß in dem gut koordinierendem THF das Gleichgewicht stark auf der Seite des Monomers liegt, während das Gleichgewicht in Et_2O bei gleicher Temperatur fast gänzlich auf der Seite des Dimers liegt. Dieser Befund konnte von Boche und Mitarbeitern durch HOESY-Messungen (*HOESY - Heteronuclear Overhauser Enhancement Spectroscopy*) zwischen den ^6Li -Kernen und den ^1H -Kernen der CH_3 -Gruppen von Dimethylcupraten erhalten werden.^[87] Bei räumlicher Nähe der betrachteten Atome wird ein Kreuzsignal unterschiedlicher Intensität erhalten. Die Intensität des Kreuzsignals ist bei diesen Messungen sowohl abstands- als auch konzentrationsabhängig, so daß für einen Vergleich bei gleichen Konzentrationen gemessen werden muß.



Schema 9 : Gleichgewicht zwischen monomeren und dimeren Lithiumcuprat-Strukturen in Lösung

Ein gewisser Intensitätssprung bezüglich des Kreuzsignals kann in Messungen an salzhaltigen (LiX , $\text{X} = \text{Br}, \text{I}, \text{CN}$) Cupraten gefunden werden, welcher jedoch nicht mit einer Strukturänderung in Einklang zu bringen ist.

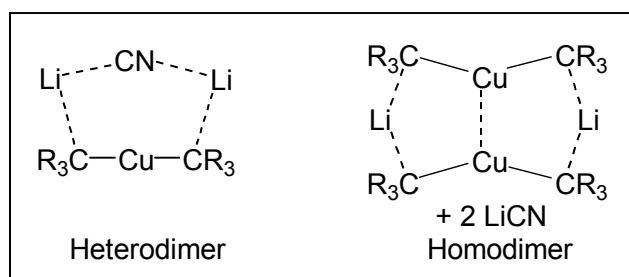


Abbildung 11 : Verschiedene dimere Cyano-Gilman-Cupratstrukturen

Interessant ist, daß nach neuesten NMR-Messungen^[88] gesichert scheint, daß im Falle der Cyano-Gilman-Cuprate ($R_2CuLi \cdot LiCN$) in Lösung ebenfalls ein Homodimer $(R_2CuLi)_2$ und $2LiX$ vorliegt und nicht das vielfach postulierte Heterodimer (Abbildung 11).

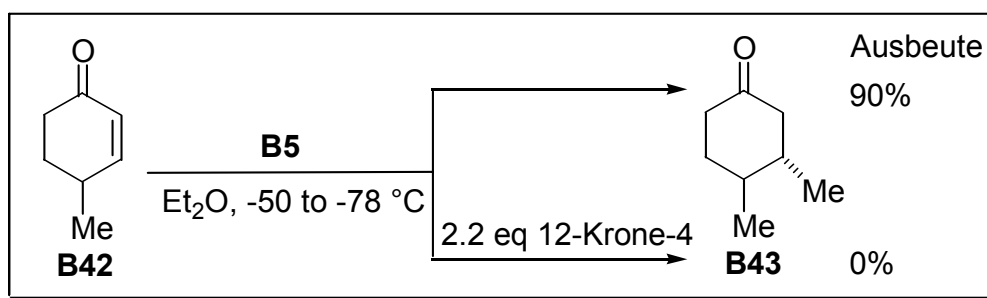
B.2.4.2.3. *Reaktivität von Lithiumcupraten*

Die Frage, welche Faktoren die Reaktivität von Cupraten beeinflussen ist schwierig und nicht eindeutig zu beantworten. Neueste Erkenntnisse der Arbeitsgruppe von Boche und Mitarbeiter liefern allerdings einen vielversprechenden Ansatz dafür.^[87]

In der Vergangenheit war die Frage der Reaktivität hauptsächlich durch die Diskussion geprägt, ob und weshalb Cuprate, welche durch die Umsetzung von $2 RLi$ und $CuCN$ hergestellt werden, "besser" reagieren als Cuprate, welche aus $2 RLi$ und CuX ($X = Br, I$) entstehen. Nach Auffassung von Lipshutz, der eine "bessere Reaktivität" der Cyanocuprate postulierte,^[89] ist dies durch eine "higher order" (HO) Cuprat-Struktur ($[Cu(CN)R_2]^{2-}$) mit einem dreifachkoordinierten Kupferatom zu begründen (vgl. B.2.2.2.3). Eine derartige Dianion-Struktur in "HO-Cyanocupraten" liegt jedoch nicht vor, wie bereits erläutert wurde.

Neuere Untersuchungen sprechen vielmehr dafür, daß eine Abhängigkeit vom Lösungsmittel und der damit verbundenen Struktur (vgl. B.2.4.2.2) besteht. führte Studien mittels Die Messung logarithmischer Reaktionsprofile (LRP) ermöglichten es Bertz zur Reaktivität von Lithiumcupraten mit 2-Cyclohexenon und Iodcyclohexan eine systematische Aussage zu treffen. Er konnte zum einen zeigen, daß keine Reaktivitätsunterschiede zwischen Iodo-Gilman- bzw. Cyano-Gilman-Reagenzien bestehen, zum anderen folgerte er, daß Cuprat-Reaktionen in Et_2O generell schneller ablaufen als in THF.^[90]

Auch Ouannes, Dressaire und Langlois beobachteten eine deutliche Abhängigkeit von stark koordinierenden Verbindungen (Lösungsmitteln).^{[35]a} Sie führten die Reaktion von 4-Methylcyclohexenon **B42** mit Lithiumdimethylcuprat **B5** mit und ohne Zusatz von Kronenether (12-Krone-4) durch. Ohne Zusatz wurden 90% **B43** erreicht, mit Zusatz von 12-Krone-4 fand kein Umsatz zu **B43** statt (Schema 10). Ähnliches wurde bei der Umsetzung von Säurechloriden und β -Ketoestern in Gegenwart von 12-Krone-4 beobachtet (vgl. auch B.2.3.1). Zweifellos kann dies nur bedeuten, daß im Falle einer starken Li^+ -Komplexierung, wie dies bei 12-Krone-4 der Fall ist, die Cuprat-Reaktivität drastisch gesenkt wird, bzw. verschwindet.



Schema 10 : Umsetzung von 4-Methylcyclohexenon mit Lithiumdimethylcuprat

Eine Erklärung ist, daß das Li⁺-Kation durch die Komplexbildung nicht mehr als Lewis-Säure wirken kann (vgl. B.2.3.1). Außerdem kommt es den experimentellen Befunden zufolge, zur Bildung einer monomeren Cuprat-Spezies, welche als SSIP vorliegt. Die Annahme, daß ein Cuprat mit SSIP-Charakter weniger reaktiv ist, als Cuprate welche in einer Dimerstruktur mit CIP-Charakter vorliegen, würde auch die Messungen der LRP in THF und Et₂O von Bertz^[90] erklären. Gestützt wird diese Annahme weiterhin durch quantenchemische Berechnungen von Nakamura et al.,^[91] welcher für den Angriff eines Dimers an einem Enonsystem einen günstigeren Übergangszustand findet als für ein entsprechendes Monomer.

Abschließend sei angemerkt, daß in der Cupratchemie eine Vielzahl von unterschiedlichen (auch falschen) Meinungen zu diesem Thema existieren. Zurückzuführen ist dies darauf, daß bereits geringe Abweichungen der Reaktionsbedingungen (z.B. Herstellung der Reagenzien) die Vergleichbarkeit der durchgeführten Experimente eigentlich unmöglich macht, jedoch wurde und wird trotzdem versucht verschiedene Experimente zu vergleichen.

B.3. $d^{10}d^{10}$ -Metall-Metall-Wechselwirkungen

B.3.1. Allgemeines

Bei klassischen Bindungsüberlegungen wird davon ausgegangen, daß starke kovalente Wechselwirkungen (Bindungen) zwischen offenschaligen (engl. "*open-shell*") Spezies nur dann auftreten, wenn mehr bindende als antibindende Orbitale besetzt sind. Starke ionische Wechselwirkungen erhält man, wenn geschlossenschalige (engl. "*closed-shell*") Spezies unterschiedliche elektrische Ladungen tragen.

Im Unterschied dazu sind zwischen geschlossenschaligen Spezies ohne Ladung keine Wechselwirkungen zu erwarten, Metalle mit einer positiven Partialladung sollten sich sogar abstoßen. $d^{10}d^{10}$ -Metall-Metall-Wechselwirkungen werden daher häufig als nichtklassische Metall-Metall-Wechselwirkungen bezeichnet. Andere Autoren sprechen auch von nichtbindenden Wechselwirkungen (engl. "*nonbonded-interactions*").^{14,[92]}

Zahlreiche Untersuchungen von stofflichen Eigenschaften sowie kristallographische Belege lieferten vor etwa 20 Jahren verstärkt Hinweise, daß es in Verbindungen bestimmter Elemente zu bindenden "*nichtklassischen*" Wechselwirkungen zwischen "*closed-shell*"-konfigurierten Molekülen kommt.^{15,[3]} Vor allem Elemente der 11. und 12. Gruppe (Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg), sowie die schweren, als "posttransition elements" bezeichneten Elemente der 13. - 16. Gruppe (Ga, In, Tl, Ge, Sn, Pb, As, Sb, Bi, Se, Te) fielen durch derartige Verbindungen auf. Nach bisherigen Erkenntnissen liegen die Bindungsstärken bei "*closed-shell*"-Wechselwirkungen mit bis zu 10 kcal/mol im Bereich von Wasserstoffbrückenbindungen (WSBB). Sie sind damit schwächer als die meisten kovalenten oder ionischen Bindungen,¹⁶ aber dennoch stärker als Van der Waals-Bindungen. Wenn man bedenkt, welche strukturelle Bedeutung WSBB zukommt, so sind Effekte von "*closed-shell*" Attraktionen nicht zu vernachlässigen. Es stellt sich jedoch die Frage, ob die Wechselwirkungen einer Bindung zugeordnet werden können oder nicht.^{17,[93],[94]} Damit

¹⁴ Die Bezeichnung "*nonbonded interactions*" erscheint nicht passend, da keinesfalls geklärt ist, daß *keine* Bindung vorliegt.

¹⁵ Die Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) förderte innerhalb des Schwerpunktprogrammes "Neue Phänomene in der Chemie metallischer Elemente mit abgeschlossenen inneren Elektronenzuständen" ein Projekt des Titels "Unkonventionelle Wechselwirkungen in der Chemie der metallischen Elemente".^[3]

¹⁶ Als stärkste Bindung gilt die von CO (255.8 kcal/mol); eine der schwächsten kovalenten Bindungen ist die von ON-NO₂ (9.7 kcal/mol). Die meisten Bindungen sind jedoch im Bereich von 70 – 150 kcal/mol zu finden.

¹⁷ Das einzige Beispiel, bei dem eine d^{10} - d^{10} -Wechselwirkung (Bindung) im Gaszustand, in Lösung und im Kristall eindeutig nachgewiesen werden konnte, ist 1,3-Bis[di(*t*-butyl)phosphino]propan-platin(0).^[93]

einher gehen Überlegungen, ob diese Wechselwirkungen, welche im Kristall unter anderem durch kurze Metall-Metall-Abstände auffallen, auch in Lösung vorliegen und strukturbestimmenden Einfluß haben. Möglich wäre, daß kurze Metall-Metall-Abstände im Kristall durch Packungseffekt zustande kommen, oder die Ligandengeometrie^[95] im Festkörper einen so starken Einfluß hat, daß die Metallatome "künstlich" zusammengebracht werden.

Klar ist, daß nichtklassische Wechselwirkungen zwischen (meist homoatomaren) Molekülen dem Einfluß klassischer Wechselwirkungen nachgeordnet werden müssen. Bei der Kristallbildung greift die Tendenz nichtklassische Wechselwirkungen auszubilden erst dann, wenn primäre Koordinationsbedürfnisse innerhalb der Komplexe befriedigt sind. Somit entspricht deren Einfluß dem einer Sekundärstruktur bei Proteinen.^[96] Keine Bindungsart kommt in Reinstform vor, wie dies beispielsweise schematisch durch die Bindungspyramide^[97] darstellbar ist (Abbildung 12).¹⁸ Eine experimentelle, aber auch eine theoretische Klärung der tatsächlichen Bindungsverhältnisse wird dadurch erschwert und führt oft zu widersprüchlichen Interpretationen.

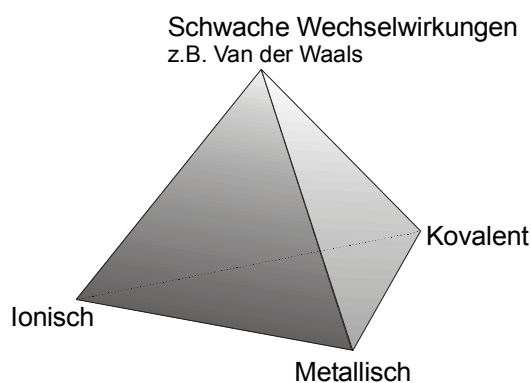


Abbildung 12 : Bindungspyramide

Unklar ist bei der Betrachtung nichtklassischer Wechselwirkungen auch die Ursache-Wirkungs-Beziehung, also ob nichtklassische Wechselwirkungen "aktiv" eine schwache Bindung herbeiführen oder "closed-shell"-konfigurierte Moleküle die Ausbildung kurzer Atomabstände nur "dulden".

Darüber hinaus bleibt die Frage, welche strukturellen Formen prädestiniert sind, um derartige Wechselwirkungen zu fördern, bzw. bei welchen Strukturen überhaupt Wechselwirkungen auftreten können? Es muß zwischen Wechselwirkungen innerhalb eines Moleküls (*intramolekular*) und Wechselwirkungen zwischen zwei und mehreren Molekülen

¹⁸ Dies kann beispielsweise bedeuten, daß ionische, metallische und kovalente Anteile zu einer Bindung beitragen, die Einzelbeiträge sind von der jeweiligen Verbindung abhängig.

(*intermolekular*) unterschieden werden. Betrachtet man intramolekulare Wechselwirkungen, muß nochmals getrennt werden zwischen Molekülen, in denen wechselwirkende Metallatome an unterschiedliche Atome gebunden sind, und solchen, in denen die Metallatome am selben Zentralatom koordinieren (Abbildung 13).

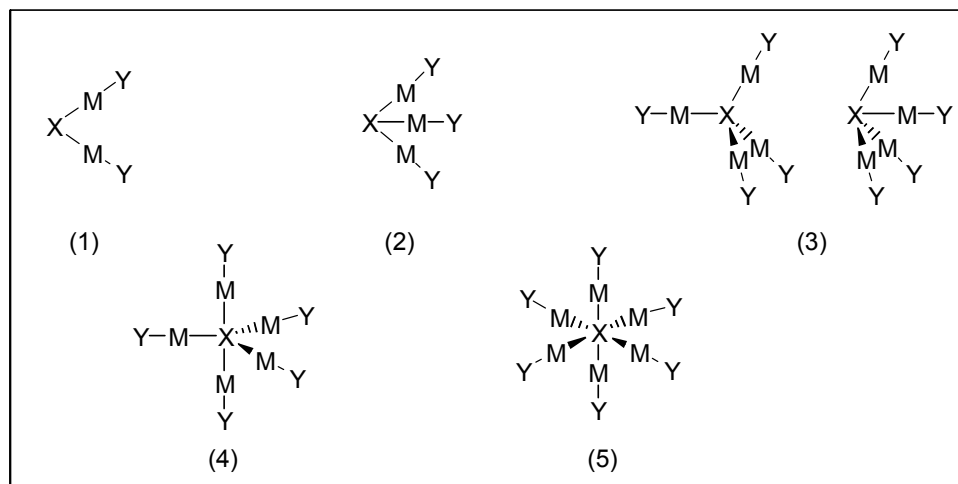


Abbildung 13 : Cluster des Typs $X(MY)_n$ ($n = 2-6$) ; Aggregation von Metallatomen M um ein Zentralatom X, Y = Metallligand.

Eigentlich ist zu erwarten, daß die Abstoßung zwischen den Metallkationen in Komplexen des Typs $X(MY)_n$ mit zunehmendem n ansteigt. Um so überraschender war die Erkenntnis, daß beispielsweise für $M = Cu$ Werte zwischen $n = 2$ und $n = 4$ angenommen werden. Für $M = Au$ werden sogar Komplexe mit $n = 2 - 6$ verwirklicht. Bekannte Beispiele sind äußerst interessante Verbindungen, wie das Hexaauriomethan-Kationen $[C(AuPPh_3)_6]^{2+}$,^[98] oder die beiden Verbindungen, die von Metallatomen tetraedrisch koordinierten Sauerstoff enthalten: $[Cu_{10}(O)_2(Mes)_6]^{[99]}$ und $[O\{AuP(o-Tolyl)_3\}_4]^{2+}$.^[100]

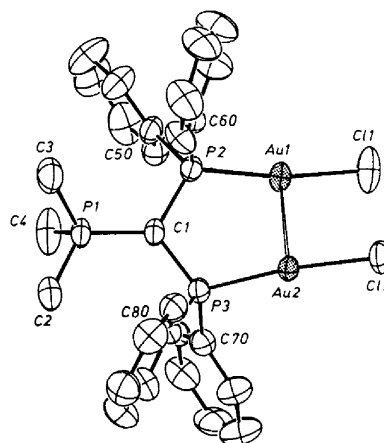
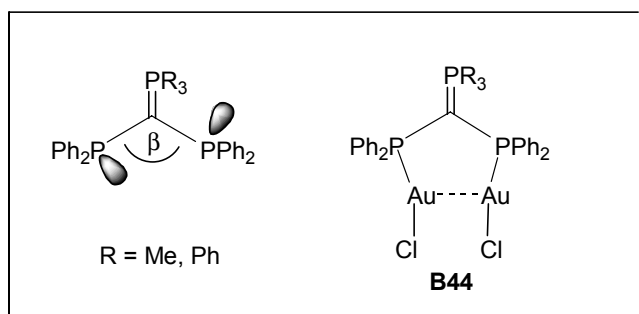
Zur "Aurophilie"^{19,[98]} des Goldes existieren viele weitere experimentelle Beispiele,^{[101],[4]} jedoch kann mit experimentellen Methoden häufig nur wenig zur Erklärung der Ursache der "Metallophilie" beigetragen werden. In den letzten Jahren ist daher verstärkt versucht worden mit Hilfe von quantenchemischen Berechnungen Erkenntnisse zu erhalten. Für das Kation $[O(AuPPh_3)_4]^{2+}$ (Modell für $[O\{AuP(o-Tolyl)_3\}_4]^{2+}$ ^[100]) wurde z.B. eine Stabilisierung durch aurophile Wechselwirkungen von bis zu 26 kcal/mol ermittelt.^{[118]d} Die theoretischen Untersuchungen^[6] an Gold-Komplexen stellt eine der Grundlagen für das Verständnis der wenig untersuchten CuCu-Wechselwirkungen.

¹⁹ Der Begriff "Aurophilie" (engl. aurophilicity) kommt aus dem Laborjargon von Schmidbaur und Mitarbeitern. Er beschreibt das Phänomen von Goldatomen sich in ihren Verbindungen zu Clustern oder clusterartigen Bereichen mit kurzen Metall-Metall-Abständen zusammenzuschließen. Inzwischen hat dieser Ausdruck Eingang in die Literatur gefunden und wird vielfach verwendet.

B.3.2. Experimentelle Untersuchungen zu aurophilen Wechselwirkungen

Mitte der 70er Jahre wurden erste Strukturen^[102] und Spektren^[103] von ein- und mehrkernigen Gold(I)-Verbindungen erhalten, welche auf eine attraktive Wechselwirkung zwischen d¹⁰-konfigurierten Goldatomen schließen ließen. Zuvor existierten keine Untersuchungen dieses Phänomens.

Ab Anfang der 80er Jahre versuchten dann mehrere Arbeitsgruppen, darunter auch maßgeblich Schmidbaur et al., zahlreiche offene Fragen mittels gezielter Synthesen von Goldkomplexen zu klären. Schmidbaur konnte durch die Synthese zweikerniger Goldkomplexe, welche die Möglichkeit zu intra- oder intermolekularen Wechselwirkungen zwischen den Metallatomen haben, zum einen überzeugende Beweise für die Existenz der Wechselwirkungen finden, zum anderen war eine quantitative Bestimmung der Stärke der Wechselwirkungen möglich.^[104]



B44

Abbildung 14 : Kristallstruktur von $(\text{CH}_3)_3\text{PC}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{AuCl}]_2$ **B44**, sowie schematische Darstellung des unkomplexierten und komplexierten Zustandes des doppelt Phosphino-substituierten Ylids.

Dadurch, daß im Ylid (Abbildung 14) in Lösung und im Kristall eine syn-/anti-Orientierung der freien Elektronenpaare am P-Atom der PPh₂-Gruppen vorliegt, zur Bildung der 1:2-komplexierten Goldverbindung aber eine syn-/syn-Anordnung der Elektronenpaare erforderlich ist, kann die Rotationsbarriere für eine Drehung um die C-PPh₂-Bindung bestimmt werden. Die Rotation erfordert im Falle von R = Ph eine Aktivierungsenergie von 11.0 kcal/mol, im Falle von R = Me 9.5 kcal/mol. Für R = Ph wurde das syn-/anti-Produkt erhalten, für R = Me aufgrund der geringeren sterischen Hinderung am ylidischen P-Atom jedoch das erwünschte syn-/syn-Produkt **B44**. Mittels NMR, Mößbauerspektroskopie und Röntgenstrukturanalyse konnte das syn-/syn-Produkt zweifelsfrei nachgewiesen wurde. Die Anziehung der Goldatome wird deutlich, da eine Annäherung auf $r(\text{AuAu}) = 300$ pm stattfindet und darüber hinaus eine deutliche Abwinkelung der PAuCl-Achse

($\angle \text{PAuCl} = 171.6^\circ$) gefunden wird. Damit war klar, daß AuAu-Wechselwirkungen eine strukturbestimmende Kraft sind: neben der überwundenen Rotationsbarriere der C-PPh₂-Bindung, findet sich in **B44** auch ein gegenüber dem unkomplexierten Liganden verkleinerter Ph₂P-C-PPh₂-Winkel. Die Wechselwirkungsenergie zwischen den Goldatomen wird von Schmidbaur mit 7-8 kcal/mol abgeschätzt, was mit Bindungsstärken bei WSBB vergleichbar ist (vgl. B.3.1).

Vor etwa 10 Jahren begannen eine Reihe von Forschungsgruppen, darunter die von Balch,^[105] Fackler,^[106] Gray,^[107] Che^[108] und andere,^[109] systematisch das Emissionsverhalten von ein- und mehrkernigen Phosphangold(I)-Komplexen zu untersuchen.^[110] Seit einiger Zeit wird vermutet, daß in den mehrkernigen Au-Komplexen - neueste Beispiele zu entsprechenden Ag-Komplexen sind ebenfalls bekannt^[111] - ein direkter Zusammenhang zwischen der beobachtbaren Lumineszenz und den AuAu-Wechselwirkungen besteht.^[112] Jüngst konnte dafür ein erster experimenteller Nachweis von Che und Mitarbeitern erbracht werden.^[113] Dem bei einem AuAu-Abstand von 277 pm beobachteten elektronischen $5d\sigma^* \rightarrow 6p\sigma$ Übergang²⁰ konnten im Resonanz-Raman-Spektrum eine AuAu-Grundzustandschwingung von 88 cm^{-1} sowie Obertöne im Bereich von $176 - 350 \text{ cm}^{-1}$ zugeordnet werden. Aufgrund der interessanten photochemischen Eigenschaften und der strukturchemischen Besonderheit von Gold(I)-Komplexen, sich durch attraktive Metall-Metall-Wechselwirkungen zu supramolekularen Einheiten zusammenschließen, wird bereits über konkrete Anwendungen^[110] als photochemische Schalter^[114] oder Energiespeicher^[115] nachgedacht.

B.3.3. Berechnungen aurophiler Wechselwirkungen

Erste qualitative Arbeiten mittels MO-Betrachtungen der beteiligten Fragment-Orbitale wurden von Alvarez, Hoffmann und Jiang veröffentlicht.^[116] Danach begann Pyykkö Anfang der 90er-Jahre mit intensiven Untersuchungen der d^{10} - d^{10} -Wechselwirkungen in geschlossenschaligen Systemen.^[117] Der Wissensstand über Wechselwirkungen zwischen geschlossenschaligen Systemen wurde 1997 von ihm in einem Übersichtsartikel "Strong closed-shell interactions" zusammengefaßt.^[6] Seit 1997 erschienen von Pyykkö vier Arbeiten mit dem Titel "Theory of d^{10} - d^{10} closed shell attraction", in welchen vorwiegend Wechselwirkungen zwischen Au(I)-Au(I)-Kernen behandelt werden.^{[5],[118]} Die wichtigsten Ergebnisse dieser Berechnungen sind die folgenden:

²⁰ Der $5d\sigma^* \rightarrow 6p\sigma$ Übergang bei Au₂-Verbindungen wurde bereits früher von Fackler et al. beschrieben.^[112]

- In allen Fällen, wo inter- oder intramolekulare Metall-Metall-Attraktionen zwischen d¹⁰-konfigurierten Molekülen vorkommen, ist die Einbeziehung von Korrelationseffekten essentiell.²¹ Auf dem HF-Niveau werden die anziehenden Wechselwirkungen nicht reproduziert, sondern sind repulsiv.
- Bei attraktiven AuAu-Wechselwirkungen handelt es sich um einen reinen Korrelationseffekt, um 25-30 % verstärkt durch relativistische Effekte.^[119]
- Die Stärke der Wechselwirkung nimmt bei C₂-symmetrischen Verbindungen des Typs (H₃PAu-X)₂ mit der Weichheit²² des Liganden (X = F) -5.2 kcal/mol / (X = I) -7.7 kcal/mol zu. Folgende Reihe (X = F < H < Cl < CH₃ < Br < C≡CH < I) konnte aufgestellt werden (Abbildung 15).

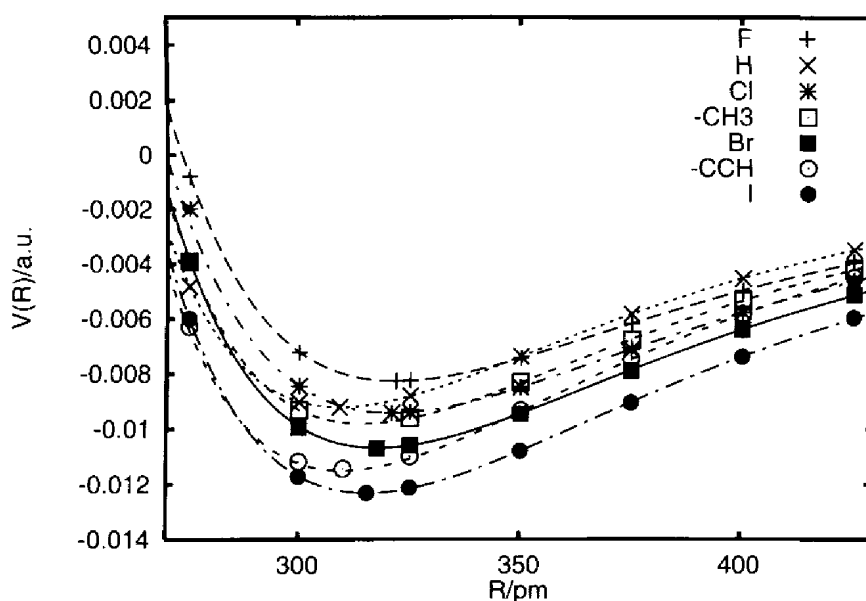


Abbildung 15 : Potentialkurven von (H₃P-Au-X)₂ ; (1 a.u. ≡ 627,51 kcal/mol)

- Kein allgemeiner Zusammenhang zwischen der Stärke der Metall-Metall-Attraktion und dem Gleichgewichtsabstand der AuAu-Bindung konnte ermittelt werden. Nur für X = F, Cl, Br, I ist ein linearen Trend erhalten worden.
- Versuche die AuAu-Wechselwirkungsenergie mit zahlreichen Parametern wie z.B. Partialladung (Mulliken-, NBO-Ladungen), Dipolmoment, HOMO/LUMO-Energie, etc. zu korrelieren, lieferten keine eindeutigen Trends.

²¹ Die Berechnungen werden dadurch sehr "teuer" bzw. zeitaufwendig; die betrachteten Moleküle müssen auf korreliertem Niveau optimiert werden.

²² Weichheit, im Sinne des Konzepts von Pearson über "hard acids and soft bases".^[166]

- Ein Vergleich von $(\text{H}_3\text{PMCl})_2$ ($\text{M} = \text{Au}, \text{Ag}, \text{Cu}$) zeigt, daß AgAg-Wechselwirkungen ca. 15% schwächer und CuCu-Wechselwirkungen ca. 50% schwächer sind als AuAu-Attraktionen.
- Bei allen Rechnungen auf hohem Niveau (MP2, MP3, MP4(SDQ), CCSD(T), etc.) findet man eine Attraktion, jedoch oszilliert die berechnete Attraktionsenergie in Abhängigkeit von der verwendeten Methode. MP2 neigt zu leichter Überschätzung der Wechselwirkung.
- Die Verwendung eines Au-Basissatzes mit zwei f-Funktionen ist wichtig: Eine kompakte f-Polarisationsfunktion mit kleinem Exponent wird für die Beschreibung der intramolekularen Wechselwirkung, eine zweite mit großem Exponent, also diffusem Charakter, wird zur Beschreibung der intermolekularen Wechselwirkungen benötigt.

B.3.4. Untersuchungen zu cuprophilen Wechselwirkungen

Bisherige Erkenntnisse über die Struktur sowie andere stoffliche Eigenschaften^[120] von Kupferorganyle liefern folgende Fakten:

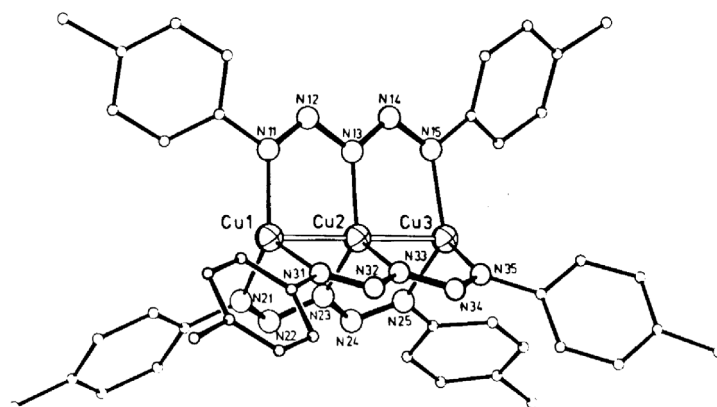
- Trotz formal abgeschlossener d¹⁰-Elektronenkonfiguration sind nahezu keine monomeren Kupferorganyle bekannt. Ohne eine starke sterische Hinderung aufgrund der Liganden haben Cu(I)-Komplexe somit eine deutliche Tendenz zu Aggregation oder Clusterbildung.
- CuCu-Bindungsabstände in oligomeren oder polymeren Komplexen sind bis zu 20 pm kürzer als im Metall (256 pm). Besonders in Liganden-überbrückten Strukturen werden häufig kurze CuCu-Abstände beobachtet.
- Obwohl Kupfer(I) eine lineare Koordination bevorzugt, kommt es in aggregierten Organokupfer-Verbindungen oft zum Abknicken der [RCuR] Einheiten ($\alpha(\text{RCuR}) < 180^\circ$).
- Es gibt keine spektroskopischen Hinweise auf Metall-Metall-Wechselwirkungen in Kupferorganyle, jedoch konnte in Triazenido- und Pentaazadienido-Komplexen von Cu(I) ein temperaturabhängiger Paramagnetismus nachgewiesen werden. Die magnetische Suszeptibilität zeigt eine deutliche Korrelation zum Metall-Metall-Abstand.^[121]

B.3.4.1. Experimentelle Arbeiten zu cuprophilen Wechselwirkungen

Experimentelle Arbeiten, in denen CuCu-Wechselwirkungen direkt untersucht worden sind, sind kaum bekannt. Strähle gelang es, eine Reihe von Verbindungen mit sehr kurzen CuCu-Abständen durch Umsetzung von Kupfersalzen mit Liganden des Typs RN₃R⁻ und RN₅R⁻, darzustellen.^[94] Unter anderem erhielt er die Verbindung mit dem bislang kürzesten CuCu-Abstand $r(\text{CuCu}) = 235 \text{ pm}$ (Abbildung 16). Die Untersuchung der Liganden (RN₃R⁻ / RN₅R⁻), welche durch ihre Brückenfunktion kurze Metall-Metall-Abstände bewirken können, wurden im Hinblick auf den elektronischen Einfluß der Substituenten R und möglicher "charge-transfer" (CT) Wechselwirkungen vom Metall zum Liganden durchgeführt. Bei Molekülen mit Triazenido-Liganden RN₃R⁻ konnte bei drei analogen Verbindungen des Typs [Cu(RN₃R)]₄ gezeigt werden, daß der CuCu-Abstand mit zunehmender Elektronegativität des Substituenten von 266 pm (R = Me) über 261 pm (R = p-F-phenyl) auf 258 pm (R = p-CF₃-phenyl) abnimmt.^[122] Dies legt einen zunehmenden CT antibindender Metallelektronen in tiefliegende, leere π^* -Orbitale des Liganden nahe.

Tri-[1,5-ditoly-pentaazadienido-kupfer(I)] **B45**

Strukturdaten



$$\begin{aligned}
 r(\text{Cu}^1\text{Cu}^2 / \text{Cu}^2\text{Cu}^3) &= 234.8 / 235.8 \text{ pm} \\
 r(\text{Cu}^1\text{N}^{x1} / \text{Cu}^3\text{N}^{x5}) &= 200.6 - 205.2 \text{ pm} \\
 r(\text{Cu}^2\text{N}^{x3}) &= 194.1 - 195.2 \text{ pm} \\
 r(\text{N}^{x1}\text{N}^{x2} / \text{N}^{x4}\text{N}^{x5}) &= 126.7 - 129.6 \text{ pm} \\
 r(\text{N}^{x2}\text{N}^{x3} / \text{N}^{x3}\text{N}^{x4}) &= 132.0 - 135.4 \text{ pm} \\
 a(\text{NNN}) &= 109.7 - 113.9^\circ \\
 a(\text{Cu}^1\text{Cu}^2\text{Cu}^3) &= 180^\circ \\
 a(\text{NCuN}) &= 114.0 - 123.1^\circ
 \end{aligned}$$

Abbildung 16 : Kristallstruktur von Tri-[1,5-ditoly-pentaazadienido-kupfer(I)] **B45**, mit x ist die jeweilige N-Kette (x = 1-3) bezeichnet.

In Verbindungen mit Pentaazadienido-Liganden $\text{RN}_5\text{R}'$ hingegen konnte keine Abhängigkeit vom Substituenten R gefunden werden.^{[123]a,b,c} Erwähnenswert ist, daß eine Reihe von Cu(I)- und Ag(I)-Triazenido- und Pentaazadienido-Komplexe einen temperaturabhängigen Paramagnetismus zeigen. Die magnetische Suszeptibilität weist dabei eine Korrelation zum Metall-Metall-Abstand auf, sie wird größer, wenn der Metall-Metall-Abstand abnimmt (Tabelle 3). Dies deutet nach Jansen darauf hin, daß höhere elektronische Zustände berücksichtigt werden müssen.^{23,[120]}

Verbindung	$r(\text{CuCu}) / [\text{pm}]$	$\chi (\text{Mol}) 10^{-6} [\text{emu/mol}]$
$[\text{Cu}(\text{F-phenyl-N}_3\text{-phenyl-F})_4]$	260.7	210
$[\text{Cu}(\text{MeOphenyl-N}_5\text{-phenylOMe})(\text{py})_2]$	256.8	357
B45	235.3	544

Tabelle 3 : Magnetische Eigenschaften von Kupfer-Triazenido- / Pentaazadienido-Komplexen.

Trotz weniger experimenteller Daten weisen die Autoren auf die Möglichkeit hin, die magnetischen Eigenschaften der Metallkomplexe als Maß zur Abschätzung der Stärke der $d^{10}d^{10}$ -Wechselwirkungen zu verwenden.

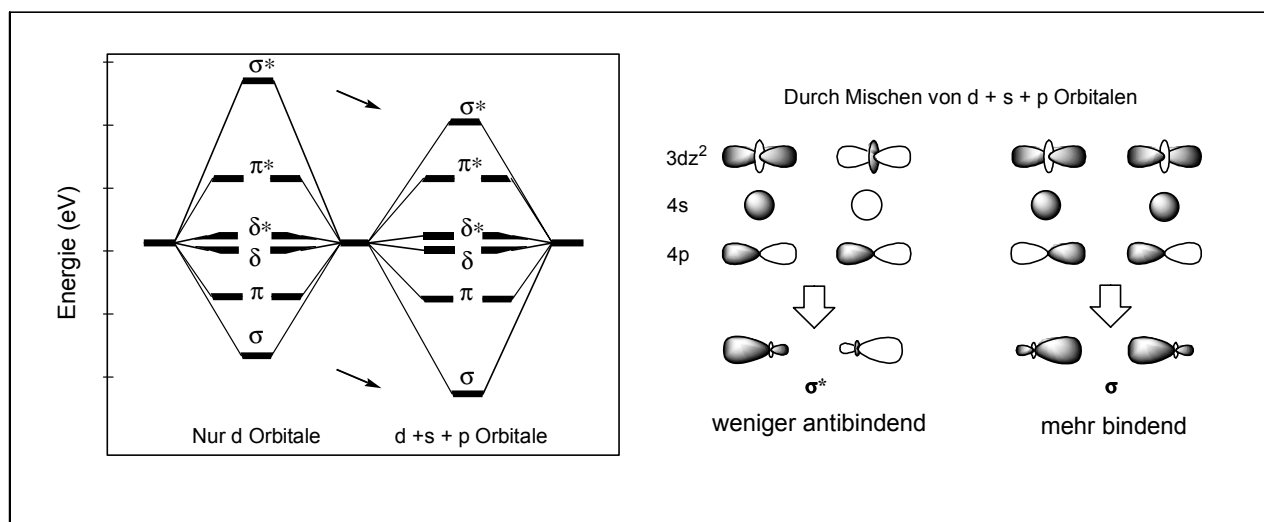
²³ Eine strenge quantenchemische Behandlung eines Bindungssystems verlangt die Berücksichtigung aller Kombinationen von elektronischen Zuständen deren Wechselwirkungsintegrale unter gegebenen Umständen (Symmetrie) von Null verschieden sind. In der Praxis lassen sich die meisten Bindungsphänomene bereits durch die Berücksichtigung der Valenzelektronen im Grundzustand erklären. Der temperaturabhängige Paramagnetismus läßt sich jedoch nur mit Hilfe höherer Zustände verstehen.

Erwähnenswert ist weiterhin eine jüngst erschienene Arbeit von Zou et al.^[124], in welcher mit kombinierten Röntgen- und Elektronenbeugungsmethoden ein Cu₂O-Kristall untersucht wurde. Aufgrund neuer, verbesserter Aufnahmetechniken, bei denen es unter anderem möglich ist, fehlerfreie Bereiche des Cu₂O-Kristalls zu erkennen, waren sie in der Lage, ein bemerkenswert detailliertes Bild der Elektronenverteilung zu erhalten. Es scheint als wäre Kupfer(I)oxid bei weitem nicht nur ionisch aufgebaut, die Differenzelektronendichte zeigt zwischen den Cu-Atomen signifikante Maxima. Gleichzeitig wird die Elektronendichte an den Cu-Atomen reduziert, wobei die entstehenden Löcher in ihrer Form stark an die von d_{z²}-Orbitalen erinnern. Um so erstaunlicher ist, daß der CuCu-Abstand immerhin 302 pm beträgt, was bei weitem nicht der kürzeste bekannte Abstand ist. Jüngst erschien zur Frage der Interpretation dieser Ergebnisse jedoch von anderen Autoren ein unterschiedlicher Ansatz.^[125]

B.3.4.2. Theoretische Arbeiten zu cuprophilen Wechselwirkungen

Verschiedene Arbeiten zur Erklärung der auffallend kurzen Metall-Metall-Abstände in Organokupfer-Verbindungen sind erschienen. R. Hoffmann und P. K. Mehrotra haben sich zuerst theoretisch mit Cu(I)Cu(I)-Wechselwirkungen in d¹⁰d¹⁰-Systemen beschäftigt.^[63] Sie führten an Kationen des Typs Cu_nⁿ⁺ (n = 2-4) "Extended Hückel Type"-Berechnungen (EHT) mit speziell angepaßten Parametern durch. Ein stabiles Dimer (Cu₂²⁺) aus zwei Kationen Cu⁺ kann danach durch Umhybridisierung der 3d-Orbitale (insbesondere solcher mit entsprechender Symmetrie z.B. 3dz² Schema 11, rechts) unter Beteiligung leerer 4s- und 4p-Orbitale gebildet werden.

Durch das "Einmischen" von 4s und 4p-Anteilen in 3d σ- und σ*-Orbitale erfahren diese eine Stabilisierung. Es entsteht ein σ*-Orbital, welches einen weniger antibindenden Charakter hat, sowie ein σ-Orbital, welches stärker bindend ist. Durch diese energetische Absenkung sowohl des σ* als auch des σ Orbitals (Schema 11, links), wird die "closed-shell" Abstoßung in eine leichte Anziehung konvertiert. Eine derartige Anziehung in Cu₂²⁺ wird jedoch von verschiedenen Autoren angezweifelt.^{[126],[92],[95]} Trotzdem gilt eine Umhybridisierung der 3d-Orbitale unter Beteiligung leerer 4s- und 4p-Orbitale als nicht unwahrscheinlich.^{[116],[120],[124],[127]}



Schema 11 : Umhybridisierung der 3d Orbitale unter Beteiligung leerer 4s- und 4p-Orbitale.

Das Phänomen der kurzen CuCu-Abstände wurde auch von Ahlrichs und Mitarbeitern an Cu_2^{n+} -Kationen ($n = 0-2$), sowie an $\text{D}_{2\text{H}}$ -symmetrischen Dimeren Cu_2X_2 ($\text{X} = \text{H}, \text{F}, \text{Cl}$) **[B3]**₂, als Modellverbindungen für überbrückte Kupferverbindungen, untersucht.^[126] Aufgrund der durchgeführten *ab initio* "coupled pair functional" (CPF) Berechnungen unter Berücksichtigung relativistischer Effekte erster Ordnung (CPF+RC) können folgende Punkte zusammengefaßt werden:

- (1) Sowohl die CuX-Bindung, als auch die CuCu-Bindung sind sehr sensitiv gegenüber kleinen elektronischen Änderungen.
- (2) Attraktive, dispersionsartige Wechselwirkungen zwischen Kupferatomen, in Verbindung mit relativistischen Effekten, neigen zur Verkürzung von CuCu-Abständen.
- (3) Vielfach ist der "electronic bite size"²⁴ von mehrzähligen Liganden Grund für extrem kurze CuCu-Abstände - kovalente Kupfer-Ligand-Wechselwirkungen können helfen, die "Cu⁺Cu⁺"-Coulomb-Abstoßung zu reduzieren.
- (4) Die Überbrückung von Cu₂ durch H, F und Cl ist verschieden zu interpretieren:
 - $(\text{CuH})_2$ **[B3-H]**₂ ist aufgrund der Orbitalsymmetrien ideal für 2e3c-Bindungen \Rightarrow kürzester bislang berechneter CuCu-Abstand ($r(\text{CuCu}) = 215.5 \text{ pm}$).

²⁴ Unter "electronic bite size" (engl. elektronische Bißgröße) ist der (unveränderliche) Abstand von zwei oder mehr am Metall koordinierenden Atomen eines Liganden gemeint.

- (CuF)₂ [B3-F]₂ ist vorwiegend ionisch ⇒ die positiv polarisierten Cu-Atome stoßen sich ab, dies führt zu einem langen CuCu-Abstand (r(CuCu) = 251.6 pm).
- (CuCl)₂ [B3-Cl]₂ besitzt mehr kovalente Bindungsanteile ⇒ kürzerer CuCu-Abstand (r(CuCu) = 243.2 pm) als in (CuF)₂, da Cu weniger polarisiert ist.

Darüber hinaus existieren neuere theoretische Arbeiten von F. A. Cotton und Mitarbeitern,^[92] von M. Bénard,^[128] von I. Dance^[129] und von S. Alvarez.^[130] Cotton kommt aufgrund von Dichtefunktionalrechnungen, genau wie in einer älteren Arbeit,^[95] zu dem Schluß, daß in Verbindungen mit kurzen CuCu-Abständen keine CuCu-Bindung ("bond order zero") vorliegt und führt die kurzen CuCu-Abstände auf den "bite size" des Liganden zurück. Bénard und Mitarbeiter führten an einem Cu-Zweikernkomplex ebenfalls DFT-Berechnungen durch und kommen aufgrund der Annahme einer heterolytischen Bindungsspaltung zum Ergebnis, daß die WW hauptsächlich ionischer Natur ist. Fraglich erscheint bei dieser Betrachtung jedoch die Annahme, daß eine heterolytische Bindungsspaltung stattfindet! Dance et al. beschreiben einen sehr kurzen CuCu-Abstand von 236 pm in [(MePh₃P)₂⁺(Cu₂Br₅)²⁻].^[129] Es wird dabei ein delokalisiertes (Cu^{1.5+})₂ Paar diskutiert und die Autoren weisen auf die Relevanz von gemischtvalenten, zweikernigen Kupfer-Verbindungen in biochemischen Systemen (z.B. Cytochrom C Oxidase CCO^[131]) hin.

Von besonderem Interesse ist eine quantenchemische Arbeit von S. Alvarez^[130], mittels Bader-Analyse^[132] konnte in [Cu(NH₃)Cl]₂ ein bindungskritischer Punkt mit einer von Null verschiedenen Elektronendichte gefunden werden.²⁵

²⁵ Nach Bader's Theorie bedeutet dies, daß eine CuCu-Bindung vorliegt.

B.3.4.3. Zusammenfassung

Die verschiedenen Arbeiten zu kurzen CuCu-Abständen können prinzipiell auf drei Erklärungsansätze zur Beschreibung der attraktiven Wechselwirkungen zwischen den Kupferatomen zusammengefaßt werden:

- (1) Attraktive Metall-Metall-Wechselwirkungen werden durch eine Umhybridisierung der $(n-1)d$ (bei Cu 3d) Orbitale unter Beteiligung leerer, antibindender ns und np Orbitale (bei Cu 4s, 4p) ermöglicht.
- (2) Liganden nehmen auf einem "charge-transfer"-Weg antibindende Metallelektronen auf und fördern dadurch die Bildung von Metall-Metall-Bindungen.
- (3) Es handelt sich um nichtklassische Wechselwirkungen im Sinne verstärkter Dispersionskräfte.
- (4) Ionische Beiträge spielen möglicherweise ähnlich wie bei Gold-Gold-Wechselwirkungen eine Rolle.^[133]

Als Konsequenz für quantenchemische Berechnungen ergibt sich hieraus, daß - falls Punkt (3) wichtig ist "Extended Hückel"- Hartree-Fock- und auch DFT-Berechnungen keine zufriedenstellende Beschreibung des Problems liefern können (vgl. B.3.3).

B.4. Aufgabenstellung

Der experimentelle Nachweis von schwachen Metall-Metall-Wechselwirkungen gestaltet sich extrem schwierig. Zum einen sind häufig viele Experimente notwendig, um ein klares Bild der Situation zu erhalten, zum anderen sind die Substanzen, welche Metall-Metall-Kontakte vermuten lassen, in den meisten Fällen präparativ schwer zu handhaben. Mit Hilfe von spektroskopischen Methoden (z.B. Raman-, IR-, NMR-, EXAFS-Spektroskopie), oder durch Messungen der magnetischen Eigenschaften, sowie durch Röntgenstrukturanalyse gelingt es, Informationen (z.B. über Kraftkonstanten, Bindungsabstände, Schwingungsfrequenzen, usw.) zu bekommen. Jedoch ist nicht gesichert, daß diese eine zufriedenstellende Lösung der unterschiedlichen Fragestellungen liefern.

Auch der quantenchemische Zugang liefert noch häufig wenig zufriedenstellende Ergebnisse. Zur Behandlung des Problems sind hochgenaue Berechnungen notwendig weshalb meistens lediglich Modellstudien an kleinen Systemen durchgeführt werden können. Es ergeben sich jedoch trotzdem Vorteile, da eine zielgerichtete Herangehensweise möglich ist und ein bedeutend geringerer Aufwand, verglichen mit experimentellen Studien, notwendig ist.

Da eine experimentelle Untersuchung des Cyanocuprates **B1** aufgrund der geringen Stabilität äußerst schwierig ist, war es das Ziel dieser Arbeit, mit Hilfe von quantenchemischen Berechnungen Informationen zur Ursache des kurzen Kupfer-Kupfer-Abstand (Cu^1Cu^2 271.3 pm) und der Kristallgeometrie von **B1** zu erhalten. Von besonderem Interesse ist dies aus mehrerlei Hinsicht, auch im bezug auf andere dimere Cupratstrukturen. Erstens ist ein Einfluß einer CuCu-Wechselwirkung auf das lösungsmittel- und temperaturabhängige Gleichgewicht zwischen SSIP- und CIP-Strukturen denkbar (vgl. B.2.4.2.2) und zweitens kann eine Beeinflussung der Reaktivität von Cupraten (vgl. B.2.4.2.3) nicht ausgeschlossen werden. Bei einem CIP, also einer Dimerstruktur, ist im Gegensatz zu einem SSIP, eine Stabilisierung des Übergangszustandes, beispielsweise bei Additionsreaktionen an α,β -ungesättigte Carbonylverbindungen, durch ein räumlich naheliegendes zweites Kupferatom denkbar (vgl. B.2.3.1).^[91]

Eine exakte Berechnung des Komplexes **B1** ist aufgrund der Größe des Systems nicht durchführbar. Nur aufwendige quantenchemische *ab initio* Berechnungen können zur Untersuchung des Systems angewendet werden. Das in Abbildung 17 gezeigte Modellsystem $(\text{H}_3\text{CCuX})_2$ [**B46**]₂, welches aus zwei rechtwinklig übereinander stehenden Monomeren H_3CCuX **B46** aufgebaut werden kann, schien aufgrund ähnlicher geometrischer

Eigenschaften zur Untersuchung von **B1** geeignet. Darüber hinaus besteht aber auch die Möglichkeit, durch gezielte Variation von X, den Ligandeneinfluß zu studieren.

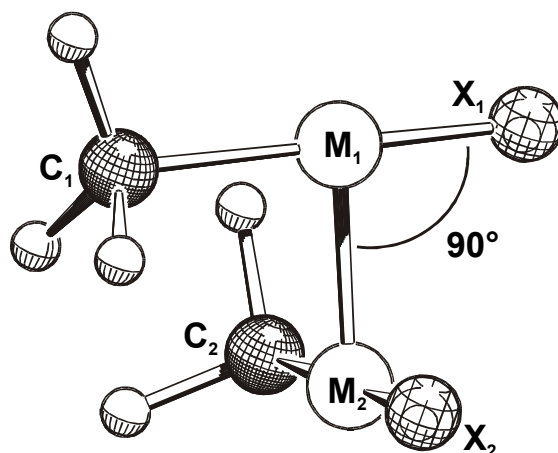


Abbildung 17 : Struktur der Modell-Dimere $(\text{H}_3\text{C-Cu-X})_2$ [**B46**]₂

Es stellte sich die Frage, ob ein Einfluß der verschiedenen Liganden X (σ -Donor- / π -Akzeptor-Liganden) auf die Metallzentren vorhanden ist und wie stark ein solcher Einfluß auf die Wechselwirkung zwischen den Metallatomen ist. Zuerst wurden die Geometrien der Modell-Monomere des Typs $\text{H}_3\text{CCu-X}$ **B46** ($\text{X} = \text{OH}_2, \text{SH}_2, \text{NH}_3, \text{PH}_3, \text{N}_2, \text{CNH}, \text{CO}, \text{CH}_2, \text{CS}, \text{CNLi}$) optimiert, um diese dann unter Beibehaltung der Monomergeometrie zu C_2 -symmetrischen, rechtwinkligen Dimeren $(\text{H}_3\text{CCu-X})_2$ [**B46**]₂ zusammenzubringen (Abbildung 17). Im jeweiligen Dimer wurde der optimale CuCu-Gleichgewichtsabstand bestimmt. Gleichzeitig wurde die Berechnung möglichst genauer Dimerisierungs- bzw. Attraktionsenergien als Maß für die Stärke der Wechselwirkung angestrebt. Weiterhin wurde versucht, über die Hershbach-Laurie-Gleichung einen allgemeinen Zusammenhang zwischen den Metall-Metall-Abständen in Cu_2 -Systemen und den Kraftkonstanten der entsprechenden CuCu-Bindungen herzuleiten.

Neben den Untersuchungen der neutralen Monomere **B46**, deren Eigenschaften Rückschlüsse auf CuCu-Attraktionen in den entsprechenden Dimeren [**B46**]₂ liefern sollten, wurden analog Heterocuprate, also die einfach negativ geladenen Methylkupferverbindungen des Typs $[\text{CH}_3\text{Cu-X}]^-$ **B47** ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{OH}, \text{SH}, \text{NH}_2, \text{PH}_2, \text{CH}_3, \text{SiH}_3, \text{CN}, -\text{CCH}$), untersucht. Die Ermittlung der Molekülgeometrien, der Bindungsstärken, sowie von Partialladungen stand dabei im Mittelpunkt.

Vorbereitende Berechnungen zur Untersuchung von CuCu-Wechselwirkungen wurden am einfachsten Molekül mit einer (ungestörten) CuCu-Bindung, dem Kupfer-Dimer Cu_2 **B48** durchgeführt. In vielfacher Hinsicht sollten diese Berechnungen als wichtiger Indikator

dienen, da wenig experimentelle und theoretische Vergleichsdaten zu Cu_2 -Systemen vorhanden sind.

In einem weiteren Teil der Arbeiten zu Cu(I)-Verbindungen sind Berechnungen zu Methylkupfer CuCH_3 **B4** sowie den Oligomeren $(\text{CuCH}_3)_n$ [**B4**]_n ($n = 2 - 4$) durchgeführt worden. Von besonderem Interesse war hierbei die Klärung der Frage, weshalb es bei Kupferorganylen CuR zu Aggregation kommt und gerade tetramere Strukturen am häufigsten verwirklicht werden. Die Ausbildung von kurzen CuCu-Abständen, wie dies in einer Vielzahl von Kristallstrukturen experimentell gefunden wurde, läßt vermuten, daß auch hier CuCu-Attraktionen eine Rolle spielen.

B.5. Quantenchemische Berechnungsverfahren

B.5.1. Verwendete Methoden und Basissätze

In dieser Arbeit sind ausschließlich *ab initio* Berechnungen auf korreliertem Niveau durchgeführt worden. Notwendig war dies, da schwache CuCu-Wechselwirkungen nach bisherigen Erkenntnissen hauptsächlich durch Korrelationseffekte zu erklären sind, welche auf Hartree-Fock (HF) Niveau per Definition²⁶ nicht beschrieben werden.^{[5],[6]} Die Molekülenergien und alle Geometrien sind deshalb mit dem störungstheoretischen Ansatz zweiter Ordnung nach Møller und Plesset unter Berücksichtigung der Elektronenkorrelation aller Elektronen (MP2(full)-Verfahren) berechnet worden. Frequenzberechnungen zur Ermittlung des Charakters des stationären Punktes sind in allen Fällen, wo die Berechnung der Ableitungen zweiter Ordnung (Hesse-Matrix) analytisch oder numerisch möglich war,²⁷ ebenfalls auf MP2-Niveau durchgeführt worden.

Für die Berechnungen sind folgende Basissätze verwendet worden:

- **Basissatz 1 (BS1):** H - Cl 6-31+G(d) All-Elektronenbasissatz;^[134] Pseudopotentiale (ECPs) von Stoll und Preuss für Cu, Br, I.^[135] Valenzbasissatzaufspaltung für Cu (311111/22111/411),^{[135]a} für Br und I (4111/4111/1).^{[135]b}
- **Basissatz 2 (BS2):** wie BS1, jedoch mit zwei zusätzlichen f-Polarisations-Basisfunktionen am Cu (Koeffizienten : $\alpha_1 = 3.70$; $\alpha_2 = 0.24$ ^{[5]a}), Valenzbasisaufspaltung für Cu (311111/22111/411/11)
- **Basissatz 3 (BS3):** H, B - F, Al - Cl cc-pVDZ All-Elektronenbasissatz;^[136] Li 6-31+G(d) All-Elektronenbasissatz;^[134] Cu, Br, I Pseudopotentiale von Stoll und Preuss wie bei BS1.^[135]
- **Basissatz 4 (BS4):** wie BS3, jedoch um diffuse Funktionen für H, B - F, Al - Cl erweitert, AUG-cc-pVDZ All-Elektronenbasissatz.^[136]

Falls andere Basissätze oder Pseudopotentiale verwendet wurden, sind diese entsprechend angegeben.

²⁶ Als Korrelationsenergie wird die Energiedifferenz zur tatsächlichen Energie eines Systems bezeichnet, welche durch das HF-Limit nicht erfaßt wird.

²⁷ Ein enormer Bedarf an Ressourcen (Rechenzeit, Hauptspeicher und Festplattenkapazität) ist zur Durchführung von Frequenzberechnung großer Moleküle notwendig. In vielen Fällen konnte daher aufgrund der zur Verfügung stehenden Möglichkeiten keine Frequenzberechnung erfolgen.

Mittels der NBO-Analyse sind die Partialladungen (NPA) der einzelnen Atome ermittelt worden.²⁸ Es sind dazu Einzelenergie-Berechnungen (Single-Point) mit den optimierten Geometrien unter Verwendung der MP2-Elektronendichte durchgeführt worden. Relative und absolute Energien sind falls nicht anders vermerkt, weder um die Nullpunktschwingungsenergie (ZPE) noch um den Basissatz-Superpositions-Fehler (BSSE) korrigiert.

B.5.2. Verwendete Hard- und Software

Zur Berechnung von Molekülgeometrien, Energien und Frequenzen, sowie zur Ermittlung von NPA-Ladungen wurde das Programmpaket Gaussian94^{29,[137]a} bzw. Gaussian98^{[137]b} verwendet. Die graphische Aufbereitung von Geometrien wurde mittels SCHAKAL 92^[138] durchgeführt, Morse-Potentialkurven wurden mit Microcal Origin^[139] (Version 4.1 / 5.0) angepaßt.

Die Berechnungen wurden auf Rechnern des Hessischen Höchstleistungsrechnerverbundes (HHLR) in Marburg (IBM Parallelrechner SP2), Darmstadt (Fujitsu/SNI VPP300/6) und Kassel (SGI - R8000), sowie den in der Arbeitsgruppe vorhandenen Computern, einer Silicon Graphics-Workstation (SGI Indigo² - R10000), sowie einem Linux-PC (Intel Pentium II – 400 MHz) durchgeführt. Weitere Rechnungen wurden auf einem eigenen PC (Intel Pentium II – 450 MHz) unter Linux (SuSe 6.1) getätigt.

²⁸ Eine vollständige NBO-Analyse der MP2-Elektronendichte ist in vielen Fällen unmöglich, da negative Orbitalbesetzungen keine Transformation in lokalisierte Orbitale zulassen; NPA-Ladungen können trotzdem erhalten werden.

²⁹ Zu Beginn dieser Arbeit war die Optimierung von Molekülgeometrien unter Verwendung von f-Funktionen nicht möglich, weshalb viele Berechnungen mit BS1 durchgeführt wurden. Die Software "Gaussian" stellt erst seit der Version Gaussian98 entsprechende Möglichkeiten zur Verfügung; Optimierungen unter Verwendung von BS2 waren nun möglich.

B.6. Berechnungen an Kupfer(I)-Kupfer(I)-Verbindungen

B.6.1. Das Kupfer-Dimer Cu₂

Das Kupfer-Dimer **B48** ist das einfachste Beispiel für eine Wechselwirkung zwischen zwei Kupferatomen. Jedoch handelt es sich nicht um eine Wechselwirkung zwischen zwei "closed-shell" Fragmenten, da Kupfer die Elektronenkonfiguration $d^{10}s^1$ aufweist. Es kommt zur Bildung eines doppelt besetzten σ -Orbitals und eines unbesetzten σ^* -Orbitals.

Berechnung an **B48** wurden zur Ermittlung der Bindungslänge und Bindungsstärke einer reinen CuCu-Bindung durchgeführt. Anders als bei den meisten anderen Verbindungen mit CuCu-Wechselwirkungen existieren experimentell ermittelte Daten und Berechnungen. Darüber hinaus konnte durch die Berechnung ein geeignetes theoretisches Niveau gefunden werden, d.h. auf diese Weise wurde das Pseudopotential ("effectiv core potential" ECP) für Kupfer, sowie ein entsprechender Valenzbasissatz getestet. Die ermittelten Daten sind in Tabelle 4 gegeben.

Quelle ³⁰	r(CuCu) / [pm]	ω / [cm ⁻¹]	ΔE_D / [kcal/mol]	$\Delta\Delta E_D$ / [kcal/mol] [†]	Polarisierbarkeit*
exper. ^[140]	222.0	265	47.3	0.0	41
BS1	224.1	272	40.1	-7.2	49.1
BS2	219.1	304	49.4 (49.0)	2.1 (1.7)	39.6
BS2 (BSSE)	-	-	41.9 (41.5)	-5.4 (-5.8)	39.1
Morse-Fit	219.1	302	48.8	1.5	-
HW3 ^[141]	233.1	228	34.4 (34.0)	-12.9 (-13.3)	65.9
HW3 + 2f	220.7	272	45.8 (45.4)	-1.4 (-1.8)	60.2
6-31+G* ^[142]	202.8	-	93.1 (92.5)	45.8 (45.2)	74.3
Bauschlicher ^[143]					
CPF	228.8	249	42.2	-5.1	-
CPF+RC	225.0	257	45.4	-1.8	-
Ahrichs ^[126]					
CPF+RC	246.6	165	38.0	-9.3	-

Tabelle 4 : Bindungslängen [pm] r(CuCu), Wellenzahlen [cm⁻¹] ω und Bindungsdissoziationsenergien (BDE) [kcal/mol] von Cu₂. Werte in Klammern beinhalten ZPE-Korrektur. [†]Abweichungen ($\Delta\Delta E_D$) bezüglich des experimentellen Werts; *Atomare Polarisierbarkeit des Cu-Atoms.

³⁰ Eine Reihe weiterer Berechnungen zu Cu₂ sind bekannt, welche nicht alle aufgeführt sind.

In eigenen MP2-Rechnungen wurden zwei von unterschiedlichen Gruppen entwickelte Kupfer-Pseudopotentiale, das "Stuttgarter-ECP" (BS1 / BS2 ; vgl. B.5.1), sowie das Pseudopotential der Gruppe von Hay & Wadt mit der Valenzbasis HW3 und HW3+2f^[141] erprobt. Ein jüngst publizierter "6-31G*" All-Elektronen-Kupfer-Basissatz^[142] wurde ebenfalls getestet.³¹ Das "Stuttgarter-ECP" ist ein quasi-relativistisches Pseudopotential³² der entsprechende Valenzbasis (BS1 / BS2) ist von TZ+P Qualität. Das ECP von Hay & Wadt berücksichtigt im Unterschied dazu relativistische Effekte nicht, der Valenzbasis ist von DZ+P Qualität. Zum Vergleich wurden neben den experimentell bekannten Daten "coupled-pair functional"-Berechnungen (CPF) von Ahlrichs und Bauschlicher, welche teilweise relativistische Effekte (CPF+RC) berücksichtigen, herangezogen.

Im Vergleich zum Experiment liefert die "6-31G*" All-Elektronenbasis weder einen verlässlichen CuCu-Abstand noch eine genaue BDE ($\Delta\Delta E_D = 45.8$ kcal/mol). Gute Ergebnisse liefern die Pseudopotential-Rechnungen. Es fällt auf, daß die Augmentierung der Cu-Basis mit zwei f-Funktionen sowohl im Falle der Hay/Wadt-Basis (HW3 zu HW3+2f) als auch im Falle der Stoll/Preuss-Basis (BS1 zu BS2), eine Verkürzung des CuCu-Abstandes sowie eine deutliche energetische Stärkung der Bindung zur Folge hat. Beides führt zur besseren Übereinstimmung mit den experimentellen Daten. In einer Arbeit über die Notwendigkeit diffuser f-Funktionen gelangt Bauschlicher zu einem ähnlichen Ergebnis.^[143]

Gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten liefern das Hay/Wadt-ECP mit der HW3+2f-Valenzbasis, das Stoll/Preuss-ECP mit BS2-Valenzbasis, sowie die von Bauschlicher und Ahlrichs durchgeführten Berechnungen.

Zur genaueren Untersuchung der CuCu-Bindung und zum Testen der Morsepotentialanpassung wurde mit BS2 eine Berechnung der CuCu-Potentialkuve durchgeführt (Abbildung 18). Die Variation des Abstandes $r(\text{CuCu})$ im Bereich von 200 - 270 pm ist mit einer Energieänderung gegenüber dem Gleichgewichtsabstand R_e , von lediglich 15 kcal/mol verbunden, was für eine deutliche Flexibilität der Bindung beweist.

³¹ Es sind weitere All-Elektronen-Basissätze für Kupfer entwickelt worden (z.B. von Wachters), welche aufgrund des hohen Rechenaufwandes nicht verwendet worden sind.

³² Bei quasi-relativistischen Pseudopotentialen werden gewisse relativistische Effekte, insbesondere skalar relativistische, durch die Fitprozedur berücksichtigt, ohne eine vollrelativistische Rechnung durchzuführen.

Für den harmonischen Bereich des Potentials zwischen 205 pm und 235 pm wurden Parameter für ein Morsepotential³³ "gefittet" (Gleichung 1).

$$y = y_0 - D (1 - e^{-a(x-x_0)})^2$$

Gleichung 1 : Allgemeine Form des Morsepotentials³⁴

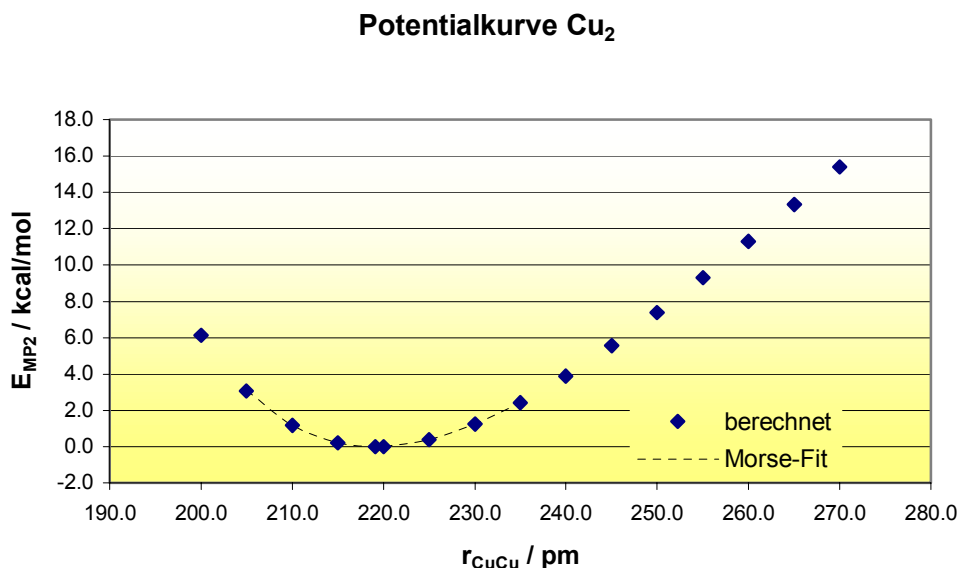


Abbildung 18 : Potentialkurve von Cu₂ **B48**

Als Startparameter für die Anpassung (Fitprozedur) des Potentials wurden die mit BS2 errechneten Werte des GG-Abstands $r(\text{CuCu}) = 219.1$ pm verwendet ($x_0 = 4.1408$ bohr / $y_0 = -393.55447$ hartree)³⁵. Folgende Parameter a und D (in atomaren Einheiten) wurden erhalten:

³³ Die Morsepotential-Kurven wurden in allen Fällen im Bereich des Gleichgewicht-Abstandes (harmonischer Bereich) nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit der Software Origin angepaßt.

³⁴ D : Tiefe des "Potentialtopfes"; um die Bindungsdissoziationsenergie E_D zu erhalten, muß dieser Wert eigentlich um den Betrag der Nullpunktsschwingungsenergie korrigiert werden. Dies erfolgte nicht, jedoch wird dadurch kein nennenswerter Fehler verursacht. μ : reduzierte Masse; in einem zweiatomigen, homoatomaren Molekül entspricht diese der halben Atommasse m_a ($\mu = m_a/2$). a : empirischer Parameter, steht mit der Kraftkonstante der Bindung über $k = 2a^2D$ in Beziehung.

³⁵ 1 bohr = 52.9177249 pm ; 1 hartree = 627.5095 kcal/mol.

a / [kg/Js ²]	D / [hartree]	x ₀ / [bohr]	y ₀ / [hartree]
0.840	0.078	4.14077	-393.55447

Mittels a und D kann nun über den Zusammenhang $k = 2a^2D$ eine Kraftkonstante von $k(\text{CuCu}) = 170.9 \text{ N/m}$, eine Schwingung von $\omega = (k/\mu)^{-1/2} = 302.1 \text{ cm}^{-1}$, sowie eine BDE von $E_D = 48.8 \text{ kcal/mol}$ ermittelt werden. Experimentell wurden Werte von $k = 172 \text{ N/m}$, $\omega = 264.6 \text{ cm}^{-1}$ und $E_D = 47.3 \text{ kcal/mol}$ bestimmt.^[140]

Mittels der erhaltenen Morsepotential-Parameter kann nun die Attraktion zweier Kupferatome bei beliebigen CuCu-Abständen berechnet werden – allerdings nur unter der Annahme, daß das Potential auch den anharmonischen Bereich, also den Bereich sehr großer oder kleiner CuCu-Abständen, korrekt beschreibt. Für $r(\text{CuCu}) = 400 \text{ pm}$ erhält man beispielsweise eine Wechselwirkungsenergie von $\Delta E \sim 5 \text{ kcal/mol}$, für $r(\text{CuCu}) = 500 \text{ pm}$ eine von $\Delta E \sim 1 \text{ kcal/mol}$.

Mittels BS1 und insbesondere mittels BS2 werden gute bis sehr gute Wert für die atomare Polarisierbarkeit des Kupferatoms errechnet (Tabelle 4). Da die korrekte Beschreibung der Polarisierbarkeit des Cu-Atoms im Hinblick auf Dispersionswechselwirkungen zwischen zwei Kupferatomen von Bedeutung ist (vgl. B.6.4.3), schien das "Stuttgarter"-Pseudopotential für Cu sowie BS1 und BS2 (vgl. B.5.1) für die weiteren Berechnungen sinnvoll. Bei den Berechnungen von **B48** wurde zwar kein signifikanter Unterschied zwischen dem nicht relativistischen Pseudopotential von Hay und Wadt und dem quasi-relativistischen von Stoll und Preuss gefunden. Auf den Einfluß von relativistischen Effekten ist jedoch mehrfach hingewiesen worden (vgl. B.6.5, Abbildung 51),^[144] weshalb dieser bei den weiteren Berechnungen nicht außer Acht gelassen werden sollte. Dies war ebenfalls ein Grund für die Verwendung der "Stuttgarter"-Pseudopotentialmethode.

B.6.2. Methylkupfer

B.6.2.1. Monomeres Methylkupfer CuCH_3

Methylkupfer ist der einfachste Vertreter einer kupferorganischen Verbindung. Die Herstellung dieser hellgelben, sehr instabilen Verbindung wurde bereits 1952 von Gilman beschrieben.^[145] Die Reindarstellung dieser Verbindung ohne Salzeinlagerungen ist mit einer Reihe von Problemen behaftet,^[16] da festes Methylkupfer in Lösung polymer $(\text{CuCH}_3)_n$ vorliegt und sich daher in keinem organischen Lösungsmittel löst. Oberhalb von -20°C zersetzt es sich in Suspension unter Methanabscheidung. Bei Luftzutritt oder dem Versuch einer Isolierung explodiert es.

Eine Stabilisierung von **B4** gelingt in Form der tris-Triphenylphosphan-Verbindung (Abbildung 19).^[146] Der aus der Kristallstruktur erhaltene CuC-Abstand $r(\text{CuC}) = 204.3 \text{ pm}$ ist allerdings wegen der vierfach-Koordination am Cu viel länger als der durch *ab initio* Berechnungen ermittelte (Tabelle 5).

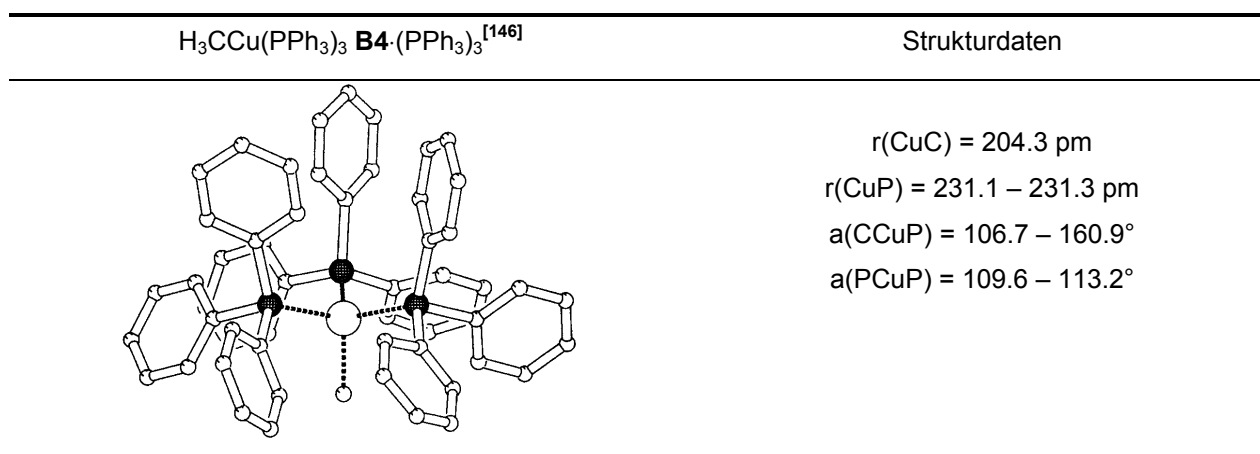


Abbildung 19 : Kristallstruktur von $\text{H}_3\text{CCu}(\text{PPh}_3)_3$

In grundlegenden Studien wurden von I. Antes und G. Frenking^[147] verschiedene Methoden und Basissätze bzw. Pseudopotentiale für Kupfer zur Berechnung von Methyl- und Phenylkupfer erprobt und mit anderen Berechnungen verglichen. Zwei wichtige Erkenntnisse wurden gewonnen:

- Es ist eine deutliche CuC-Bindungsverkürzung beim Übergang von HF auf MP2-Niveau zu beobachten, das heißt, das Hartree-Fock-Verfahren liefert zu lange Bindungsabstände; die Berücksichtigung von Elektronenkorrelation ist für eine korrekte Beschreibung der Bindungsverhältnisse wichtig.

- Eine deutliche Bindungsverkürzung wird auch beim Übergang vom nicht relativistischen Hay/Wadt-Pseudopotentialen^[141] zum quasirelativistischen ECP von Stoll und Preuss beobachtet, das heißt relativistische Effekte spielen bei Kupfer eine nicht zu vernachlässigende Rolle.^{36,[144]}

In Abbildung 20 sind Geometrie und Strukturdaten von **B4** wiedergegeben. In Tabelle 5 finden sich Daten eigener Berechnungen sowie einige Vergleichswerte.

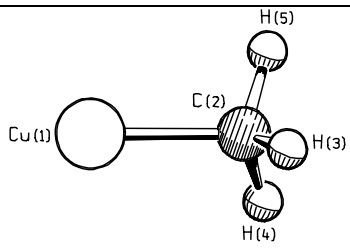
CuCH ₃ B4	Ladungen	Strukturdaten
	Cu ¹ +0.43 C ² -1.13 CH ₃ -0.43	r(Cu ¹ C ²) = 186.8 pm r(C ² H) = 109.4 pm r(Cu ¹ H) = 245.1 a(Cu ¹ C ² H) = 108.8° Σ[a(HCH)] = 330.3°
E _{MP2} (BS1) = -236.30907		C _{3v} / NIMAG 0

Abbildung 20 : Berechnete Struktur (MP2/BS1) von Methylkupfer **B4**.
NPA-Ladungen der MP2-Elektronendichte

Nr.	Methode / Basis	r(CuC) / [pm]	BDE / [kcal/mol]
(a)	MP2 / BS1	186.8	55.3 (52.2)
(b)	MP2 / BS2	184.8	61.3 (57.9)
(c)	MP2 / BS3	186.3	-
(d)	MP2 / STG+2f/cc-pVTZ [†]	182.8	66.3
(e)	B3LYP / BS1 [§]	189.8	-
(f)	BP86 / STG+2f/cc-pVTZ [†]	187.8	61.2
(g)	CCSD(T) [£] / STG+2f/cc-pVTZ [†]	-	57.7

(h)	Frenking ^[147] : MP2 / STG/6-31+G* [‡]	186.8	52.3
(i)	Frenking ^[147] : MP2 / HW3/6-31+G* [§]	192.3	47.0
(j)	Bauschlicher ^[144] : MCPF [¥]	193.6	45.8

(k)	Experiment ^[148]	-	53.3

Tabelle 5 : Berechnete CuC-Bindungslänge r(CuC) und Bindungsdissoziationsenergien BDE von **B4**.

[†] STG+2f/cc-pVTZ - Stuttgarter ECP plus zwei f-Funktionen für Kupfer (vgl. B.5.1),^[135] Dunning cc-pVTZ Basis für C und H.^[136] [§] Basis BS1, Berechnungen mit Hybrid-Dichtefunktional B3LYP. [£] Energieberechnungen unter Verwendung der Geometrien aus (d). [‡] STG/6-31+G* – entspricht BS1. [§] Hay/Wadt ECP und Valenzbasis HW3 für Kupfer,^[141] 6-31+G* Basis für C und H.^[134] [¥] MCPF – Cu All-Elektronen-Basissatz,^{[149]a} erweitert um zwei diffuse p-, eine diffuse d-Funktion^{[149]b} sowie eine f-Polarisationsfunktion,^{[149]c} Basis für C und für H.^{[149]d}

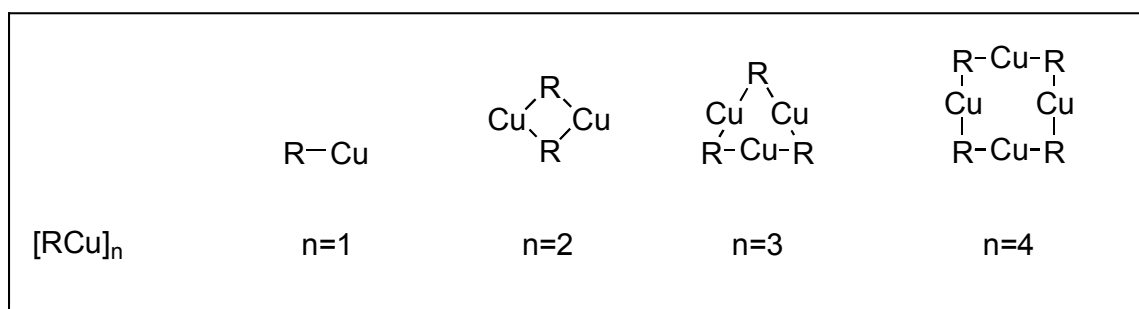
³⁶ Auf den relativistischen Effekt bei Kupfer, der die CuC-Bindung von **B4** verkürzt (~ 4 – 5 pm) und stärkt (ca. 3 kcal/mol) wurde auch von Bauschlicher hingewiesen.^[144]

Die Daten der eigenen Berechnungen (**a**) – (**f**) zeigen eine gute Übereinstimmung mit den vorhandenen Rechnungen. Auffällig ist, daß sowohl das Erweitern der Kupferbasis um zwei f-Funktionen von BS1 (**a**) nach BS2 (**b**) als auch das Erweitern der C, H-Basis von BS2 (**b**) auf tripel- ζ -Qualität (cc-pVTZ) (**c**) eine Verkürzung des Bindungsabstandes und damit eine Stärkung der CuC-Bindung zur Folge hat. Ob die mit der größeren Basis berechnete Bindungsverkürzung von immerhin $\Delta r(\text{CuC}) = 4 \text{ pm}$ ((**a**) $r(\text{CuC}) = 186.8 \text{ pm}$ / (**c**) $r(\text{CuC}) = 182.8 \text{ pm}$) den tatsächlichen Verhältnissen näher kommt oder auf einer Überschätzung der Wechselwirkungen beruht, konnte nicht geklärt werden.

Die Rechnungen auf Dichtefunktional-Niveau (B3LYP (**e**) / BP86 (**f**)) liefern bei gleicher Basis längere Bindungen $r(\text{CuC}) = 189.8 \text{ pm}$ (**e**) / $r(\text{CuC}) = 187.8 \text{ pm}$ (**f**) als die MP2-Rechnungen, die genauen Gründe hierfür sind jedoch unklar. Fraglich ist, ob der experimentell ermittelte Wert der Bindungsdissoziationsenergie (BDE = 53.3 kcal/mol (**k**)) nicht zu klein bestimmt wurde, da unabhängig von der verwendeten Methode (MP2 (**d**), BP86 (**f**), CCSD(T) (**g**)) alle Berechnungen unter Verwendung einer guten Basis von tripel- ζ -Qualität höhere Werte für die BDE von **B4** liefern.

B.6.2.2. Oligomeres Methylkupfer (CuCH₃)_n

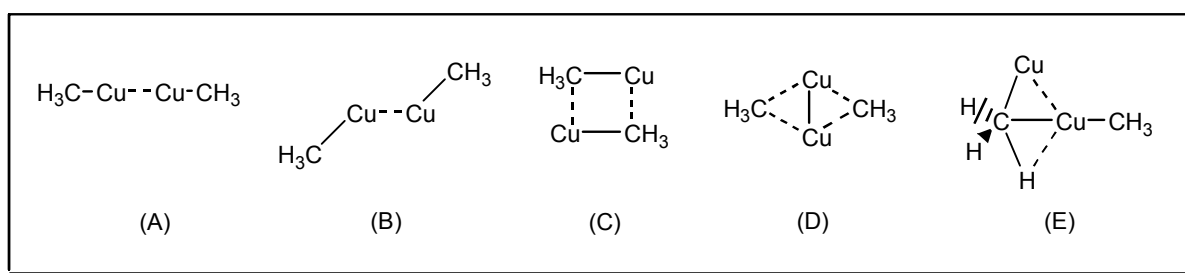
Die Untersuchungen an oligomeren Methylkupfer-Aggregaten (CuCH₃)_n (n = 2-4) [B4]_n sollten klären, welche Gründe es für eine bevorzugte Bildung tetramerer Verbindungen gibt und welche Effekte dabei eine Rolle spielen. Bekannt ist, daß in einer hypothetischen Serie von Aggregaten [CuR]_n (n = 1 - 4) (Abbildung 21) das Tetramere [RCu]₄ am leichtesten gebildet wird und auch in vielen Kristallstrukturen Verwirklichung findet (vgl. B.6.2.2.7 sowie Strukturen im Anhang). Möglicherweise liegt dies daran, daß es in den niedrigeren Aggregaten (n < 4) nicht möglich ist, die bevorzugt lineare Koordination (vgl. B.2.4) an allen Kupferatomen auszubilden. Es kommt zu Winkeln α(RCuR) welche teilweise deutlich von 180° abweichen und welche destabilisierend wirken könnten; dies kann im Tetramer vermieden werden. Insbesondere bei starker Abweichung von der linearen Koordination am Kupfer wird oft die Koordination eines zusätzlichen Liganden oder LM-Moleküls am Kupfer beobachtet. Hat diese Erhöhung der Koordinationszahl am Metallzentrum von KZ 2 auf KZ 3 / KZ 4 einen stabilisierenden Einfluß (vgl. B.2.4.1) ?

Abbildung 21 : Strukturelemente verschiedener [RCu]_n (n = 1 - 4) Aggregate

Im Zusammenhang mit diesen Fragen war besonders von Interesse, welche Stabilisierung Methylkupfer durch Anlagerung weiterer CuCH₃-Einheiten erfährt. Da fast alle Organokupfer-Verbindungen oligomer oder polymer sind - bisher gelang lediglich bei einer Arylkupfer-Verbindung mit sterisch sehr anspruchsvollem Rest die Isolation einer monomeren Spezies CuR^[69] - schien eine Untersuchung lohnend.

B.6.2.2.1. Untersuchungen an dimerem Methylkupfer (CuCH_3)₂

Zu dimeren Methylkupfer-Strukturen existieren bislang keine Berechnungen. Verschiedene hypothetische Dimer-Strukturen von $[\mathbf{B4}]_2$ sind jedoch denkbar (Abbildung 22). Die Strukturen (A), (C) und (D) sind als Startstrukturen für eine Geometrieoptimierung gewählt worden.


 Abbildung 22 : Verschiedene $(\text{MeCu})_2$ $[\mathbf{B4}]_2$ Strukturen

Ein Struktur $[\mathbf{B4}]_2$ - (A) entsprechendes Minimum, welches ausschließlich durch eine d^{10} - d^{10} -Wechselwirkung Stabilisierung erfährt, konnte auf der Energiepotentialfläche nicht gefunden werden. Die Optimierung führt zu einem gewinkelten Übergangszustand $[\mathbf{B4}]_2$ - (B). Den Strukturdaten (Abbildung 23) ist zu entnehmen, daß in $[\mathbf{B4}]_2$ - (B) ein sehr kurzer CuCu-Abstand von $r(\text{CuCu}) = 234.3$ pm vorliegt. Rechnerisch liegt dieser zwischen dem eines Cu_2 -Dimers (vgl. B.6.1) und einem Cu_2^+ -Dimer.³⁷ Eine symmetrische Schwingung mit einer Schwingungsfrequenz von $\omega = 183.0$ cm^{-1} und einer Kraftkonstante von $k = 49.5$ N/m, konnte der CuCu-Bindung zugeordnet werden.

$(\text{CuCH}_3)_2$ $[\mathbf{B4}]_2$ - (B)	Ladungen	Strukturdaten
	Cu ¹ +0.43 C ² -1.14 CH ₃ -0.43	$r(\text{Cu}^1\text{C}^2) = 187.0$ $r(\text{Cu}^1\text{Cu}^4) = 234.3$ $r(\text{Cu}^1\text{C}^3) = 362.7$ $r(\text{Cu}^1\text{H}^5) = 242.4$ $r(\text{C}^2\text{H}^5) = 109.7$ $a(\text{Cu}^1\text{Cu}^4\text{C}^3) = 118.5$ $a(\text{Cu}^1\text{C}^2\text{H}^5) = 106.6$
$E_{\text{MP2}}(\text{BS1}) = -472.64150$		C_s / NIMAG 1 (45.4 cm^{-1})

 Abbildung 23 : Berechnung (MP2/BS1) von dimerem Methylkupfer $[\mathbf{B4}]_2$ - Struktur (B). NPA-Ladungen der MP2-Elektronendichte, Abstände [pm], Winkel [°].

³⁷ Eigene Berechnungen (MP2/BS2) von Cu_2^+ ergaben einen CuCu-Abstand von $r(\text{CuCu}) = 235.1$ pm , $\omega = 205.5$ cm^{-1} , $k = 156.5$ N/m.

Der CuC-Abstand $r(\text{CuC}) = 187.0 \text{ pm}$ der beiden CuCH_3 -Einheiten ist gegenüber dem Monomer **B4** ($r(\text{CuC}) = 186.8 \text{ pm}$) kaum verändert, der $\text{Cu}^1\text{Cu}^4\text{C}^3$ -Winkel beträgt annähernd 120° . Der $\text{Cu}^1\text{C}^2\text{H}^5$ -Winkel ist mit $\alpha(\text{CuCH}) = 106.6^\circ$ deutlich kleiner als die anderen CuCH-Winkel ($\alpha(\text{CuCH}) = 110.2^\circ$). Eine Ladungsumverteilung findet im Dimer $[\text{B4}]_2\text{-}(B)$ nicht statt, wie im Monomer **B4** werden Partialladungen von $+0.43$ an Cu und -1.14 an C gefunden (Abbildung 23).

Erstaunlich ist, daß für $[\text{B4}]_2\text{-}(B)$ eine Dimerisierungsenergie von $\Delta E_{\text{Dimer}} = -14.7 \text{ kcal/mol}$ gegenüber zwei monomeren MeCu B4 berechnet wird. Diese Stabilisierungsenergie ist nach bisherigen Erkenntnissen für eine reine CuCu-Wechselwirkung zu groß,^{38,[5]} obwohl augenscheinlich lediglich eine Bindung zwischen den beiden Cu-Zentren vorliegt. Eine Wechselwirkung von Cu^4 bzw. Cu^1 mit C^2 bzw. C^3 ist wegen der Entfernung von $r(\text{Cu}^{4/1}\text{C}^{2/3}) = 362.3 \text{ pm}$ einer Abschätzung zufolge zu groß, um einen stabilisierenden Beitrag zu liefern.³⁹

Der negative Eigenwert bzw. die zugehörige imaginäre Schwingungsfrequenz ($\omega = 45.4 \text{ cm}^{-1}$) des Übergangszustandes⁴⁰ $[\text{B4}]_2\text{-}(B)$ gehört, zu einem "Hin- und Herschalten" (entsprechend der Doppelpfeile) des überbrückenden Cu-Atoms zwischen den energetisch identischen Minima $[\text{B4}]_2\text{-}(E)$ und $[\text{B4}]_2\text{-}(E)'$ (Abbildung 24).

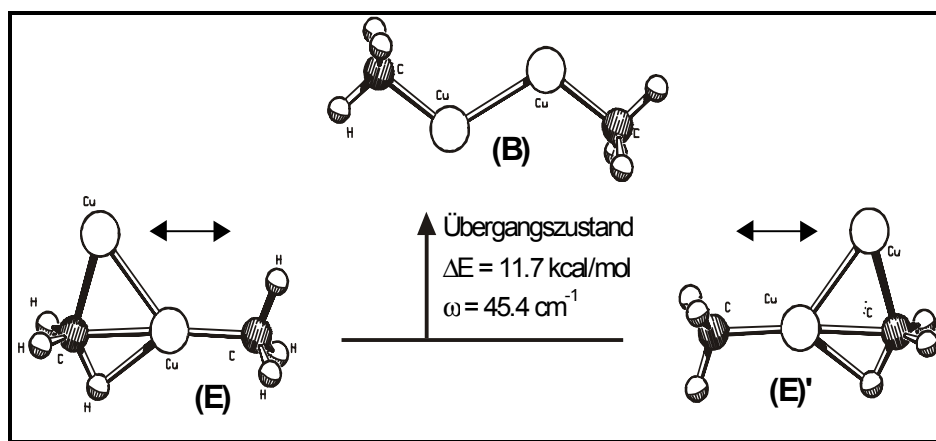


Abbildung 24 : Optimierte Dimethylkupfer-Strukturen (E) bzw. (E)', sowie deren Übergangszustand (B).

³⁸ Attraktive CuCu-Wechselwirkungen sind im Bereich von ca. 5 kcal/mol zu erwarten,^{[5],[130]} im Vergleich dazu sind AuAu-Wechselwirkungen mit $<15 \text{ kcal/mol}$ (vgl. Pyykkö B.3.3) verhältnismäßig stark.

³⁹ Bei Annäherung eines Cu-Radikals an ein CH_3 -Radikal unter verschiedenen "Einflug"-Winkeln konnte erst ab einem CuC-Abstand von $\sim 325 \text{ pm}$ eine attraktive Wechselwirkung gegenüber den beiden isolierten Radikalen ermittelt werden.

⁴⁰ Eine Überprüfung (IRC), ob $[\text{B4}]_2\text{-}(B)$ die Minima $[\text{B4}]_2\text{-}(E)$ und $[\text{B4}]_2\text{-}(E)'$ verbindet, erfolgte nicht.

⁴¹ $[\text{B4}]_2\text{-}(E)$ und $[\text{B4}]_2\text{-}(E)'$ unterscheiden sich durch die Rotation von CH_3 an Cu, welche nahezu ohne Energieaufwand ($\sim 1 \text{ kcal/mol}$) möglich ist.

Bemerkenswert ist, daß die Geometrieoptimierungen ausgehend von den Strukturen **[B4]₂**-(C) und **[B4]₂**-(D) (Abbildung 22) ebenfalls in beiden Fällen zu **[B4]₂**-(E) bzw. (E)' führten (Abbildung 25). Andere Minima konnten nicht gefunden werden.

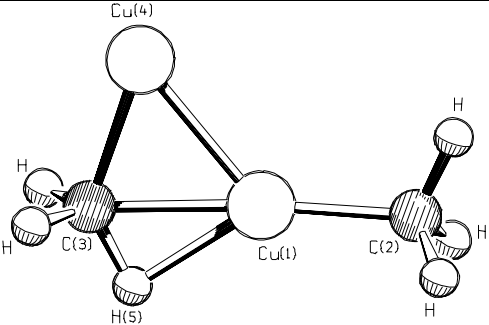
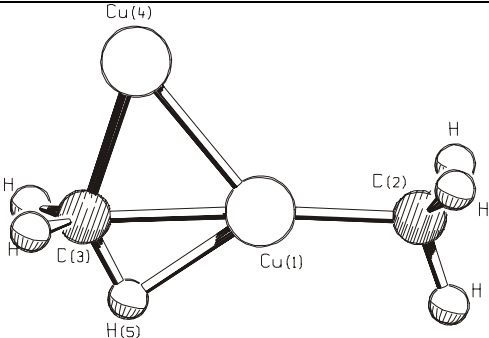
(CuCH ₃) ₂ [B4]₂ -(E)	Ladungen	Strukturdaten
 <p>$E_{\text{MP2}}(\text{BS1}) = -472.66011$</p>	Cu ¹ +0.51 C ² -1.26 C ³ -1.32 Cu ⁴ +0.63 C ² H ₃ -0.59 C ³ H ₃ -0.56	$r(\text{Cu}^1\text{C}^2) = 188.6$ $r(\text{Cu}^1\text{C}^3) = 208.8$ $r(\text{Cu}^1\text{Cu}^4) = 232.3$ $r(\text{Cu}^1\text{H}^5) = 188.4$ $r(\text{C}^3\text{H}^5) = 111.6$ $r(\text{Cu}^4\text{C}^3) = 196.4$ $a(\text{C}^2\text{Cu}^1\text{C}^3) = 175.6$ $a(\text{Cu}^4\text{C}^3\text{Cu}^1) = 69.9$ $a(\text{Cu}^4\text{Cu}^1\text{C}^2) = 131.8$
C _s / NIMAG 0		
(CuCH ₃) ₂ [B4]₂ -(E)'	Ladungen	Strukturdaten
 <p>$E_{\text{MP2}}(\text{BS1}) = -472.66003$</p>	Cu ¹ +0.51 C ² -1.32 C ³ -1.26 Cu ⁴ +0.63 C ² H ₃ -0.59 C ³ H ₃ -0.56	$r(\text{Cu}^1\text{C}^2) = 188.6$ $r(\text{Cu}^1\text{C}^3) = 208.8$ $r(\text{Cu}^1\text{Cu}^4) = 232.3$ $r(\text{Cu}^1\text{H}^5) = 188.4$ $r(\text{C}^3\text{H}^5) = 111.6$ $r(\text{Cu}^4\text{C}^3) = 196.4$ $a(\text{C}^2\text{Cu}^1\text{C}^3) = 175.6$ $a(\text{Cu}^4\text{Cu}^1\text{C}^3) = 69.9$ $a(\text{C}^3\text{Cu}^1\text{Cu}^4) = 131.8$
C _s / NIMAG 0		

Abbildung 25 : Berechnungen (MP2/BS1) von dimerem Methylkupfer **[B4]₂**, Struktur (E) / (E)'. NPA-Ladungen der MP2-Elektronendichte, Abstände [pm], Winkel [°].

[B4]₂-(E) / (E)' erfahren eine deutliche Stabilisierung von $\Delta E_{\text{Dimer}} = -26.3$ kcal/mol gegenüber zwei Molekülen **B4**. Berechnungen auf anderen Rechenniveaus sagen gar attraktive Energien von über 30 kcal/mol vorher (Tabelle 6). Den Daten zufolge besteht eine starke Abhängigkeit der Dimerisierungsenergien vom verwendeten Basissatz sowie von der Methode. Die Vergrößerung der Kupfer-Basis um zwei f-Funktionen (BS2) führt im Falle von **[B4]₂**-(B), (Tabelle 6 - Rechnungen (a) / (b)) bzw. im Falle von **[B4]₂**-(E) (Tabelle 6 - Rechnungen (c) / (d)) zu einer Änderung $\Delta E_{\text{Dimer}} = 7 - 8$ kcal/mol. Gravierend ist der Unterschied zwischen BS1 und BS2 in **[B4]₂**-(B) und **[B4]₂**-(E) auch in bezug auf die Änderung des CuCu-Abstandes. Bei **[B4]₂**-(B) beträgt die Änderung in Abhängigkeit vom Basissatz $\Delta r(\text{CuCu}) = 9.3$ pm, bei **[B4]₂**-(E) $\Delta r(\text{CuCu}) = 5.2$ pm. Wird bei der Berechnung von **[B4]₂**-(E) auch der Basissatz an C und H vergrößert (Tabelle 6 - Rechnungen (e)), nimmt

ΔE_{Dimer} weiter zu ($\Delta E_{\text{Dimer}} = -36.2$ kcal/mol). Die CuCu-Bindung wird auf $r(\text{CuCu}) = 228.1$ pm leicht verlängert, die CuC-Bindungslängen hingegen verkürzt.

Nr.	Struktur	Methode (Basis)	E / [kcal/mol]		Abstände r / [pm]			
			ΔE	ΔE_{BSSE}	Cu^1Cu^4	Cu^1C^2	Cu^1C^3	Cu^4C^3
(a)	[B4] ₂ -(B)	MP2 (BS1)	-14.7	-	234.3	187.0	362.7	187.0
(b)	[B4] ₂ -(B)	MP2 (BS2)	-21.5	-	225.0	184.5	-	184.5
(c)	[B4] ₂ -(E)	MP2 (BS1)	-26.3	-25.8	232.3	188.6	208.8	196.4
(d)	[B4] ₂ -(E)	MP2 (BS2)	-34.1	-	227.1	187.2	205.0	193.9
(e)	[B4] ₂ -(E)	MP2 (STG+2f/cc-pVTZ) [†]	-36.2	-30.3	228.1	185.8	201.6	192.0
(f)	[B4] ₂ -(E)	BP86 (STG+2f/cc-pVTZ) [†]	-21.3	-	233.4	190.5	222.9	193.4

Tabelle 6 : Relative Bindungsenergien [kcal/mol] von [B4]₂, ohne (ΔE) und mit (ΔE_{BSSE}) Korrektur des BSSE-Fehlers (s. B.6.4.2). Bindungslängen von [B4]₂-(B) und [B4]₂-(E) in [pm]. [†] STG+2f/cc-pVTZ - Stuttgarter ECP^[135] an Cu augmentiert um zwei f-Funktionen (vgl. BS2), Dunning cc-pVTZ Basis an C und H.^[136]

Das BP86-Dichtefunktional-Niveau (Tabelle 6 - Rechnung (f)) liefert eine deutlich kleinere Dimerisierungsenergie von ($\Delta E_{\text{Dimer}} = -21.3$ kcal/mol).⁴² Darüber hinaus ist bei (f) insbesondere die Cu¹C³-Bindung deutlich länger ($r(\text{Cu}^1\text{C}^3) = 222.9$ pm) als bei den MP2-Rechnungen (c) - (e). Ebenfalls länger ist bei (f) der CuCu-Abstand ($r(\text{Cu}^1\text{Cu}^4) = 233.4$ pm) sowie die Cu¹C²-Bindung ($r(\text{Cu}^1\text{Cu}^4) = 190.5$ pm).

Da für die Rechnungen (e) und (f) derselbe Basissatz verwendet wurde, können die deutlichen energetischen und geometrischen Unterschiede auf eine Abhängigkeit von der verwendeten Methode zurückgeführt werden. Dies wiederum lässt auf starke Korrelationseffekte schließen, da diese in einem störungstheoretischen Ansatz, wie z.B. MP2, und in Dichtefunktionalberechnungen, wie z.B. BP86, unterschiedlich behandelt werden.

Die für [B4]₂-(E) berechneten NPA-Ladungen (MP2/BS1) liefern folgendes Bild: Cu⁴ trägt eine deutlich höhere positive Ladung von (+0.63) gegenüber Cu¹ (+0.51); gleichzeitig ist C³ (-1.32) negativer geladen als C² (-1.26). Es liegt also ein Ladungsungleichgewicht an den Kupferzentren und Kohlenstoffatomen vor.

Aufgrund der vorliegenden Daten ist die Frage, wie Struktur (E) zu interpretieren ist und welche Wechselwirkungen im Einzelnen zur Stabilisierung beitragen, schwierig zu beantworten. Im Rahmen der Arbeit konnte dies nicht vollständig geklärt werden. Eine

⁴² Bei B3LYP-Rechnungen mit BS1 sowie bei BP86-Rechnungen mit ADF unter Verwendung einer Basis von triple- ζ Qualität wurden ähnliche Werte berechnet.

Energie-Dekompositionanalyse⁴³ scheint hierfür lohnend, um ein besseres Verständnis für das Aggregationsverhalten von Kupferorganylen zu erhalten. Abbildung 26 zeigt verschiedene Möglichkeiten, welche als Ansatz für eine Interpretation dienen können, jedoch werden diese im Rahmen der Arbeit nicht näher diskutiert.

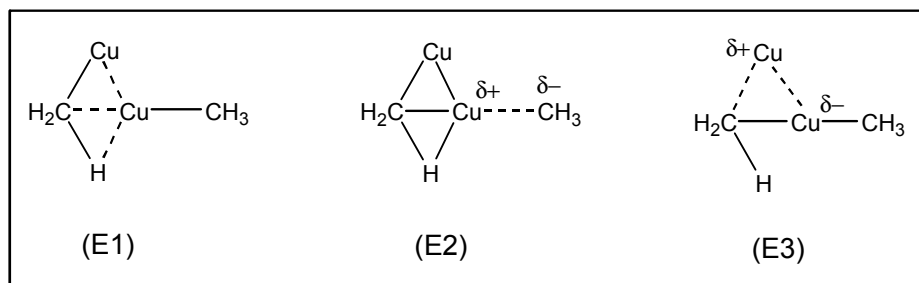


Abbildung 26 : Interpretationsmöglichkeiten von Struktur (E)

[**B4**]₂-(E1) kann als eine Art Methylkupfer stabilisiertes Methylkupfer verstanden werden, [**B4**]₂-(E2) als Wechselwirkung zwischen einem (Cu₂CH₃)⁺ Kation und einem CH₃⁻ Anion; [**B4**]₂-(E3) schließlich wäre als Cu⁺ überbrücktes Cuprat ([Cu(CH₃)₂]⁻) anzusehen (Abbildung 27), ein Vergleich mit LiCu(CH₃)₂ **B5** ist in diesem Fall interessant.

LiCu(CH ₃) ₂ B5	Ladungen	Strukturdaten	
	Cu ¹ +0.46	r(Cu ¹ C ²) = 189.4	
	C ² -1.28	r(Cu ¹ Li ⁴) = 227.8	
	C ³ -1.43	r(Cu ¹ C ³) = 196.5 ⁴⁴	a(C ³ Cu ¹ C ³) = 178.8
	Li ⁴ +0.88	r(Li ⁴ C ³) = 204.2	a(Li ⁴ C ³ Cu ¹) = 69.2
	C ² H ₃ -0.64	r(Cu ¹ H ⁵) = 242.0	a(Li ⁴ Cu ¹ C ²) = 124.2
	C ³ H ₃ -0.72	r(C ³ H ⁵) = 109.8	
E _{MP2} (BS1) = -283.56086		C _s / NIMAG 0	

Abbildung 27 : Berechnete (MP2/BS1) Struktur von LiCu(CH₃)₂ **B5**. NPA-Ladungen der MP2-Elektronendichte, Abstände [pm], Winkel [°].

Bei **B5** und [**B4**]₂-(E) sind die Cu¹M-Abstände (M = Li⁴, Cu⁴) (227.8 pm / 232.3 pm), die MC³Cu¹-Winkel (69.2° / 69.9°) und die Cu¹C²-Abstände (189.4 pm / 188.6 pm) annähernd gleich. Zudem findet man in [**B4**]₂-(E) und **B5** eine für Cuprat-Strukturen typische, lineare CCuC-Baueinheit (a(C³Cu¹C²) = 175.6° und 178.8°) (vgl. B.2.4).

⁴³ 'Energy decomposition analysis': Analyse der einzelnen Energiebeiträge eines Moleküls bzw. einzelner Molekülorbitale.

⁴⁴ Im Dimethylcuprat-Anion ist r(CuC) = 192.8 pm.

B.6.2.2.2. Berechnungen an Kationen des Typs CH_3Cu_2^+

Um weitere Hinweise auf die Art der Wechselwirkung in $[\text{B4}]_2$ zu erhalten, sind die in Abbildung 28 dargestellte Strukturen von Kationen des Typs $[\text{Cu}_2\text{CH}_3]^+$ **B49** untersucht worden.

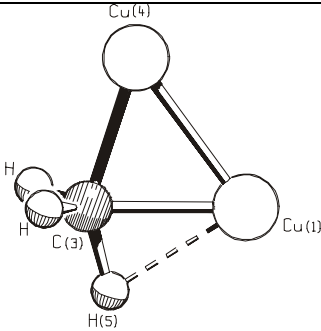
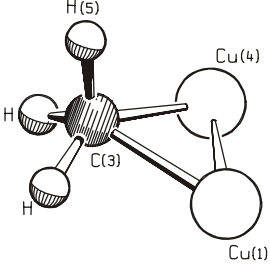
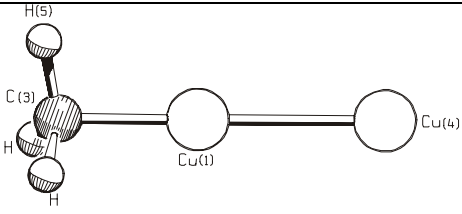
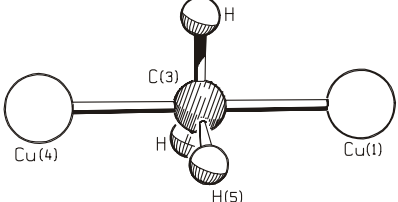
$[\text{Cu}_2\text{CH}_3]^+$ B49 -(A)	Ladungen	Strukturdaten	
 <p>$E_{\text{MP2}}(\text{BS1}) = -432.67492$</p>	<p>$\text{Cu}^1 +0.74$ $\text{Cu}^4 +0.74$ $\text{C}^3 -1.35$ $\text{CH}_3 -0.50$</p>	<p>$r(\text{Cu}^1\text{C}^3) = 199.8$ $r(\text{Cu}^1\text{Cu}^4) = 236.5$ $r(\text{Cu}^4\text{C}^3) = 198.1$ $r(\text{Cu}^1\text{H}^5) = 200.2$</p>	<p>$r(\text{C}^3\text{H}^5) = 111.1$ $r(\text{Cu}^1\text{H}) = 232.7$ $a(\text{Cu}^1\text{C}^3\text{Cu}^4) = 72.9$ $a(\text{Cu}^4\text{C}^3\text{H}^5) = 146.8$</p>
C_s / NIMAG 1 (-96.2 cm^{-1})			
$[\text{Cu}_2\text{CH}_3]^+$ B49 -(B)	Ladungen	Strukturdaten	
 <p>$E_{\text{MP2}}(\text{BS1}) = -432.67512$</p>	<p>$\text{Cu}^1 +0.74$ $\text{Cu}^4 +0.74$ $\text{C}^3 -1.36$ $\text{CH}_3 -0.49$</p>	<p>$r(\text{Cu}^1\text{C}^3) = 198.7$ $r(\text{Cu}^1\text{Cu}^4) = 236.8$ $r(\text{Cu}^4\text{C}^3) = 198.7$ $r(\text{Cu}^1\text{H}^5) = 255.8$</p>	<p>$r(\text{C}^2\text{H}^5) = 109.3$ $r(\text{Cu}^1\text{H}) = 209.9$ $a(\text{Cu}^1\text{C}^3\text{Cu}^4) = 73.2$ $a(\text{CuC}^3\text{H}) = 80.0$</p>
C_s / NIMAG 0			
$[\text{Cu}_2\text{CH}_3]^+$ B49 -(C)	Ladungen	Strukturdaten	
 <p>$E_{\text{MP2}}(\text{BS1}) = -432.60106$</p>	<p>$\text{Cu}^1 +0.70$ $\text{Cu}^4 +0.16$ $\text{C}^3 -0.62$ $\text{CH}_3 +0.13$</p>	<p>$r(\text{Cu}^1\text{C}^3) = 186.8$ $r(\text{Cu}^1\text{Cu}^4) = 250.1$ $r(\text{Cu}^1\text{H}^5) = 234.7$ $r(\text{C}^3\text{H}^5) = 109.5$</p>	<p>$a(\text{Cu}^1\text{C}^3\text{H}^5) = 101.6$ $a(\text{Cu}^4\text{Cu}^1\text{C}^3) = 180.0$ $\Sigma [a(\text{HCH})] = 348.3$</p>
C_{3v} / NIMAG 2 (-164.8 cm^{-1} zweifach entartet)			
$[\text{Cu}_2\text{CH}_3]^+$ B49 -(D)	Ladungen	Strukturdaten	
 <p>$E_{\text{MP2}}(\text{BS1}) = -432.66741$</p>	<p>$\text{Cu}^1 +0.70$ $\text{Cu}^4 +0.16$ $\text{C}^3 -0.62$ $\text{CH}_3 +0.13$</p>	<p>$r(\text{Cu}^1\text{C}^3) = 196.7$ $r(\text{Cu}^1\text{Cu}^4) = 393.5$ $r(\text{Cu}^1\text{H}^5) = 225.4$ $r(\text{C}^3\text{H}^5) = 110.0$</p>	<p>$a(\text{Cu}^1\text{C}^3\text{H}^5) = 90.0$ $a(\text{Cu}^1\text{C}^3\text{Cu}^4) = 180.0$</p>
D_{3h} / NIMAG 0			

Abbildung 28 : Berechnungen (MP2/BS1) von verschiedene Kationen des Typs $(\text{Cu}_2\text{CH}_3)^+$ **B49**, NPA-Ladungen der MP2-Elektronendichte, Abstände [pm], Winkel [°].

Bei **B49**-(B) und **B49**-(D) handelt es sich um energetische Minima, wobei **B49**-(B) eigenen Berechnungen zufolge gegenüber **B49**-(D) um 4.8 kcal/mol günstiger ist. Zu einem anderen Ergebnis kommen Busch und Mitarbeiter, welche auf HF-Niveau das D_{3H} -symmetrische Kation **B49**-(D) im Vergleich zu **B49**-(B) als 3.9 kcal/mol stabiler berechnet haben.^[150]

Insbesondere **B49**-(A) zeigt eine auffällige strukturelle Ähnlichkeit zu **[B4]₂**-(E). Bei **B49**-(A) handelt es sich um einen Übergangszustand, welcher jedoch energetisch nur minimal (0.2 kcal/mol) oberhalb des Minimums **B49**-(B) liegt. Die Kationen **B49**-(A) und **B49**-(B) sind strukturell und energetisch sehr ähnlich (Abbildung 28). Vermutlich handelt es sich um Strukturisomere eines Carbanion (CH_3^-) stabilisierten Cu_2^{2+} -Kations. Das freie Elektronenpaar des Carbanions deutet ähnlich wie in **[B4]₂**-(E), im Sinne einer 2e3c-Bindung senkrecht auf die Mitte der CuCu-Bindungsachse. Die Wechselwirkung zwischen dem H^5 -Proton und Cu^1 scheint nur einen geringen energetischen Beitrag zu liefern, da **B49**-(A) und **B49**-(B) annähernd gleiche Energien haben. Der CuCu-Abstand in (A) und (B) entspricht mit Längen von $r(\text{CuCu}) = 236.5 \text{ pm}$ und $r(\text{CuCu}) = 236.8 \text{ pm}$ in etwa dem eines CuCu^+ -Kations ($r(\text{CuCu}) = 235.1 \text{ pm}$).³⁷ Die Cu^+ -Kationen erfahren eine beträchtliche Stabilisierung: **B49**-(A) ist gegenüber **B4** und einem isolierten Cu-Kation um 54.8 kcal/mol stabiler, die Minima **B49**-(B) / **B49**-(D) um 55.0 kcal/mol bzw. 50.2 kcal/mol.

Weniger günstig (-8.4 kcal/mol) ist die lineare Koordination von Cu^+ an **B4**, wie die Berechnungen im C_{3V} -symmetrischen Kation **B49**-(C) ergaben (Abbildung 28). Auffällig ist der verglichen mit **B49**-(A) und **B49**-(B) wesentlich längere CuCu-Bindungsabstand ($r(\text{Cu}^1\text{Cu}^4) = 250.1 \text{ pm}$). Das bedeutet, daß eine Überbrückung der beiden Cu-Atome durch das Carbanion, wie in **B49**-(A), **B49**-(B) und **[B4]₂**-(E), eine starke Annäherung der Cu-Atome ermöglicht, oder gar der Grund ist. Mit der Überbrückung ist ein energetischer Gewinn verbunden, jedoch kann dies aufgrund der ebenfalls beträchtlichen Stabilisierung von **B49**-(D) (50.2 kcal/mol) nicht entscheidend sein.

Letztlich unklar bleibt, welche Art von Wechselwirkung in **B49**-(C) zur Stabilisierung des Cu^+ -Kations führt. Von besonderem Interesse ist jedoch die starke veränderte Ladungsverteilung in **B49**-(C). An Cu^4 wird eine positive Ladung von +0.16 Elektronen gefunden (Abbildung 28). Das bedeutet, verglichen mit Methylkupfer **B4** (vgl. Abbildung 20) und einem Cu^+ -Kation werden 0.84 Elektronen in Richtung Cu^4 verschoben. Etwa 0.51 Elektronen werden hierbei vom Kohlenstoff C^3 , der Rest von Cu^1 (0.27) sowie den Protonen geliefert. Möglicherweise wird durch diese deutliche Ladungsverschiebung die Cu^1Cu^4 -Kationabstoßung reduziert, so daß eine Metall-Metall-Wechselwirkung zwischen den beiden d^{10} -konfigurierten Cu-Atomen zur Stabilisierung von **B49**-(C) beitragen kann.

In Bezug auf $[\mathbf{B4}]_2$ konnten die Berechnungen an **B49** nicht klären, weshalb die Koordination eines weiteren Carbanions (CH_3^-) an ein Cu_2CH_3^+ -Kation (z.B. **B49**-(A) oder **B49**-(B), Abbildung 28) nicht zu einer zweifach überbrückten Struktur (z.B. $[\mathbf{B4}]_2$ -(C) oder $[\mathbf{B4}]_2$ -(D), Abbildung 22) führt. Eine zweifach Überbrückung eines Cu_2^{2+} -Kations scheint offensichtlich energetisch gegenüber einer linearen Anordnung benachteiligt zu sein. In $[\mathbf{B4}]_2$ -(E) tritt nur ein Cu-Atom in Wechselwirkung mit dem zweiten Carbanion. Interessant ist, daß $[\mathbf{B4}]_2$ -(E) als ein halbes Tetramer (vgl. B.6.2.2.7, Abbildung 34) gesehen werden kann, das heißt die Wechselwirkungen welche zur Dimerbildung führen sind letztlich auch Vorstufe der Tetramerbildung.

B.6.2.2.3. Zweikernige Kupferorganyle, Vergleich zwischen Theorie und Experiment

Ein Vergleich von $[\mathbf{B4}]_2\text{-}(E)$ mit der einzig bekannten, zweikernigen Arylkupfer-Verbindung $(\text{Cu}_2(\text{C}_6\text{H}_2\text{Ph}_{3-2,4,6})_2(\text{DMS})_2)$ $\mathbf{B50}^{[151]}$ scheint lohnend. Im Gegensatz zu den meisten anderen zweikernigen Strukturen enthält $\mathbf{B50}$ außer zwei an Cu-kordinierten LM-Molekülen DMS keine weiteren Heteroatome (Abbildung 29). Äußerst sperrige 2,4,6-Triphenylbenzol-Substituenten wurden verwendet, um die Bildung höherer Aggregate (z.B. eines Tetramers) zu verhindern. Außerdem ist in diesem Fall die Bildung einer dimeren Ringstruktur, (vgl. Abbildung 7 (rechts)) nicht möglich.

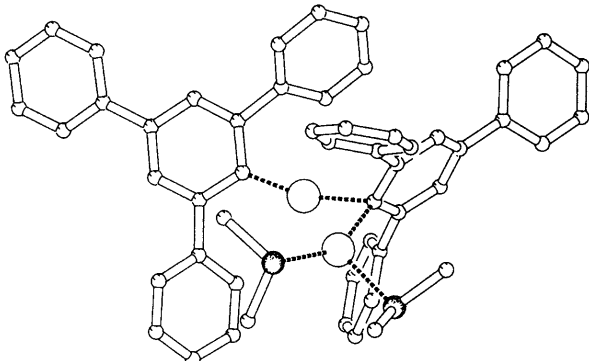
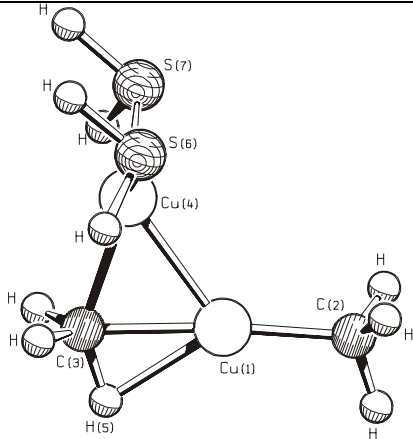
$\text{Cu}_2(\text{C}_6\text{H}_2\text{Ph}_{3-2,4,6})_2(\text{DMS})_2$ $\mathbf{B50}^{[151]}$	$(\text{CuCH}_3)_2 \cdot 2 \text{SH}_2$ $[\mathbf{B4}]_2\text{-}(E) \cdot 2 \text{SH}_2$	
		
Kristallstrukturdaten $\mathbf{B50}$	Strukturdaten $[\mathbf{B4}]_2\text{-}(E) \cdot 2 \text{SH}_2$	Strukturdaten $[\mathbf{B4}]_2\text{-}(E)$
$r(\text{CuCu}) = 244.3$	$r(\text{Cu}^1\text{Cu}^4) = 236.3$	$r(\text{Cu}^1\text{Cu}^4) = 232.3$
$r(\text{CuS}) = 227.3 / 234.0$	$r(\text{Cu}^4\text{S}) = 225.7$	-
$r(\text{CuC}_{\text{term}}) = 193.5$	$r(\text{Cu}^1\text{C}^2) = 189.1$	$r(\text{Cu}^1\text{C}^2) = 188.6$
$r(\text{CuC}_{\text{bridge}}) = 201.7$	$r(\text{Cu}^1\text{C}^3) = 202.1$	$r(\text{Cu}^1\text{C}^3) = 208.8$
$r(\text{CuC}_{\text{bridge}}) = 202.7$	$r(\text{Cu}^4\text{C}^3) = 206.6$	$r(\text{Cu}^4\text{C}^3) = 196.4$
$a(\text{CuC}_{\text{bridge}}\text{Cu}) = 74.3$	$a(\text{Cu}^4\text{C}^3\text{Cu}^1) = 70.6$	$a(\text{Cu}^4\text{C}^3\text{Cu}^1) = 69.9$
$a(\text{C}_{\text{term}}\text{CuC}_{\text{bridge}}) = 163.0$	$a(\text{C}^2\text{Cu}^1\text{C}^3) = 175.2$	$a(\text{C}^2\text{Cu}^1\text{C}^3) = 175.6$

Abbildung 29 : Kristallstruktur von $[\text{Cu}_2(\text{C}_6\text{H}_2\text{Ph}_{3-2,4,6})_2(\text{DMS})_2]$ $\mathbf{B50}$ im Vergleich zu Berechnungen (MP2/BS1) von $[\mathbf{B4}]_2\text{-}(E) \cdot 2 \text{SH}_2$ und $[\mathbf{B4}]_2\text{-}(E)$ (Abbildung 25); Abstände in [pm], Winkel in [°].

Zwischen $\mathbf{B50}$ und $[\mathbf{B4}]_2\text{-}(E)$ ist eine deutliche Ähnlichkeit zu erkennen. Hauptunterschiede sind der in $\mathbf{B50}$ deutlich längere CuCu-Abstand (244.3 pm gegenüber 232.3 pm), sowie der kleinere CCuC-Winkel (163.0° gegenüber 175.6°). Bei der Berechnung von $[\mathbf{B4}]_2\text{-}(E)$ unter Berücksichtigung von zwei Lösungsmittelmolekülen (SH_2 als Modell für DMS), erhält man eine Verlängerungen der Metall-Metall-Bindung, trotzdem stehen sich weiterhin $r(\text{CuCu})$ -Werte von 244.3 pm und 236.3 pm gegenüber. Dies kann zweierlei bedeuten, entweder ist

SH₂ kein gutes Modell für einen DMS-Liganden oder es gibt andere, z.B. methodische, elektronische oder sterische Gründe für die große Abweichung.

Durch die Koordination von zwei SH₂ erfährt das Dimer (E) eine deutliche Stabilisierung von fast 40 kcal/mol.⁴⁵ Eine große Änderung der Partialladungen in [B4]₂-(E)•2 SH₂ (Cu⁴ (+0.59), Cu¹ (+0.48), C³ (-1.38), C² (-1.26), H (+0.24), H⁵ (+.026)) kann gegenüber [B4]₂-(E) nicht gefunden werden.

Als Folge der Ligandenkoordination ist auch eine Änderung der Kohlenstoff-Metall-Bindungen in [B4]₂-(E) • 2 SH₂ verglichen mit [B4]₂-(E) zu beobachten. Der Cu¹C³-Abstand wird deutlich kürzer (208.8 pm → 202.1 pm) und entspricht damit fast exakt der Bindungslänge in **B50** (r(Cu¹C³) = 201.7 pm). r(Cu⁴C³) wird deutlich länger (196.6 pm → 206.6 pm), allerdings in stärkerem Maße als in **B50** r(Cu_{bridge}C) = 202.7 pm. Letztlich bedeutet dies, daß die lineare Cuprateinheit gestärkt wird, da Cu⁴ besser stabilisiert wird.

Das starke Abknicken des CCuC-Winkles in **B50** (a(CCuC) = 163.0°) ist am ehesten durch sterische Gründe, nämlich dem enormen Platzbedarf der Substituenten, zu erklären. Verglichen mit [B4]₂-(E) ist in [B4]₂-(E) • 2 SH₂ durch die Koordination zusätzlicher Liganden keine auffällige Änderung des CCuC-Winkels zu beobachten. Möglicherweise ist der stark geknickte a(CCuC)-Winkel in **B50** auch Grund für den gegenüber [B4]₂-(E) • 2 SH₂ (a(CuCCu) = 70.6°) leicht größeren CuCCu-Winkel von 74.3° und damit für den längeren CuCu-Abstand.

Das für [B4]₂-(E) berechnete Ladungsungleichgewicht an Cu und C ist vermutlich kein Grund für die Anlagerung weiterer Kupferorganyle - in einer tetrameren Ringstruktur sollte eine ausgeglichene Ladungsverteilung vorliegen. Durch die Koordination von 2 SH₂ kommt keine auffällige Ladungsänderung zustande, weshalb eine Donor- / Akzeptorstabilisierung unwahrscheinlich ist.

⁴⁵ (CuCH₃)₂ + 2 SH₂ → (CuCH₃)₂•2 SH₂ + ΔE ; ΔE = -39.1 kcal/mol

B.6.2.2.4. Zusammenfassung

Für das Dimer $[\mathbf{B4}]_{2^-}(\text{E})$ kann an dieser Stelle folgendes festgehalten werden:

- Die Ausbildung einer linearen Cuprat-Einheit liefert den Hauptbeitrag der Stabilisierung von $[\mathbf{B4}]_{2^-}(\text{E})$;⁴⁶ eine einfache Überbrückung der beiden Cu-Atome durch CH_3^- wird bevorzugt; eine zweifache Überbrückung wird nicht gefunden.
- Die Wechselwirkung der beiden Cu-Zentren spielt eine stabilisierende Rolle; Methylkupfer ist, obwohl es sich um eine "closed-shell"-Verbindung handelt, in der Lage ein Cu^+ -Kation auch in einer linearen, nicht überbrückten Anordnung (**B49**-(C)) mit 8.4 kcal/mol zu stabilisieren.
- Eine Erhöhung der KZ an Cu ($\text{KZ} > 2$) ist energetisch günstig, es werden dadurch Wechselwirkungen zu anderen Atomen möglich; im Dimer $[\mathbf{B4}]_{2^-}(\text{E})$ beispielsweise mit H^5 , in einem Tetramer eröffnet dies die Möglichkeit dafür, daß weiterer Methylkupfer-Moleküle angelagert werden.
- Deutliche Unterschiede der relativen Dimerisierungsenergien (ca. 10 kcal/mol) werden bei Berechnungen an $[\mathbf{B4}]_{2^-}(\text{E})$ zwischen dem DFT-Niveau und dem MP2-Verfahren gefunden. Dispersionswechselwirkungen (welche auf DFT-Niveau nicht erfaßt werden) z.B. aufgrund einer CuCu-Wechselwirkung wären eine mögliche Erklärung. Die saubere Trennung einer CuCu-Attraktion von anderen Effekten ist jedoch in diesem Fall nicht möglich.
- Durch die Koordination von 2 SH_2 wird die lineare Cuprateinheit gestärkt, da das überbrückende Cu^4 besser stabilisiert wird. Der CuCu-Abstand wird dadurch etwas länger, ebenso kommt es zu einer deutlichen Verlängerung des Cu^4C^3 -Abstandes. Eine deutliche Änderung der Partialladungen wird durch die Koordination nicht gefunden, d.h. eine klassische Donor- / Akzeptorstabilisierung bei der Elektronendichte vom Liganden zum Metall verschoben wird, wird nicht beobachtet.

⁴⁶ Ein lineares Cuprat-Anion ($\text{Cu}(\text{CH}_3)_2^-$) und ein Cu^+ -Kation ist energetisch günstiger (33.7 kcal/mol) als ein Cu_2CH_3^+ -Kation und ein CH_3^- -Anion.

B.6.2.2.5. Richtungsabhängigkeit der Wechselwirkungen in dimerem Methylkupfer

Weitere Berechnungen an dimerem Methylkupfer wurden zur Untersuchung der CuCu-Wechselwirkung durchgeführt. Dazu wurden Potentialkurven der Annäherung zweier Methylkupfer-Moleküle mit unterschiedlicher räumlicher Anordnung berechnet. Berücksichtigt wurden vier verschiedene Anordnungen der beiden monomeren Methylkupfer-Einheiten (Abbildung 30). Zur Berechnung der einzelnen Energiewerte wurde jeweils nur der CuCu-Abstand im Bereich von $r(\text{CuCu}) = 210 - 500 \text{ pm}$ variiert. Die Struktur der Methylkupfer-Moleküle wurde nicht verändert und entspricht der optimierten Geometrie (Abbildung 20). Bei Verkürzung der CuCu-Bindungen ist im Falle der linearen Anordnung (A) eine Wechselwirkung zwischen den jeweiligen Methylgruppen und den Kupferatomen des anderen Methylkupfer-Moleküls, im Gegensatz zu den rechtwinkligen Anordnungen (B), (C) und (D), auszuschließen. Bei einem CuCu-Abstand von $r(\text{CuCu}) = 210.0 \text{ pm}$ beträgt der minimale CuC-Abstand in (B), (C) und (D) $r(\text{CuC}) = 281.1 \text{ pm}$, der minimale CuH-Abstand beträgt $r(\text{CuH}) = 287.1 \text{ pm}$. Eine attraktive Wechselwirkungen zwischen Cu und Methyl ist möglich.³⁹

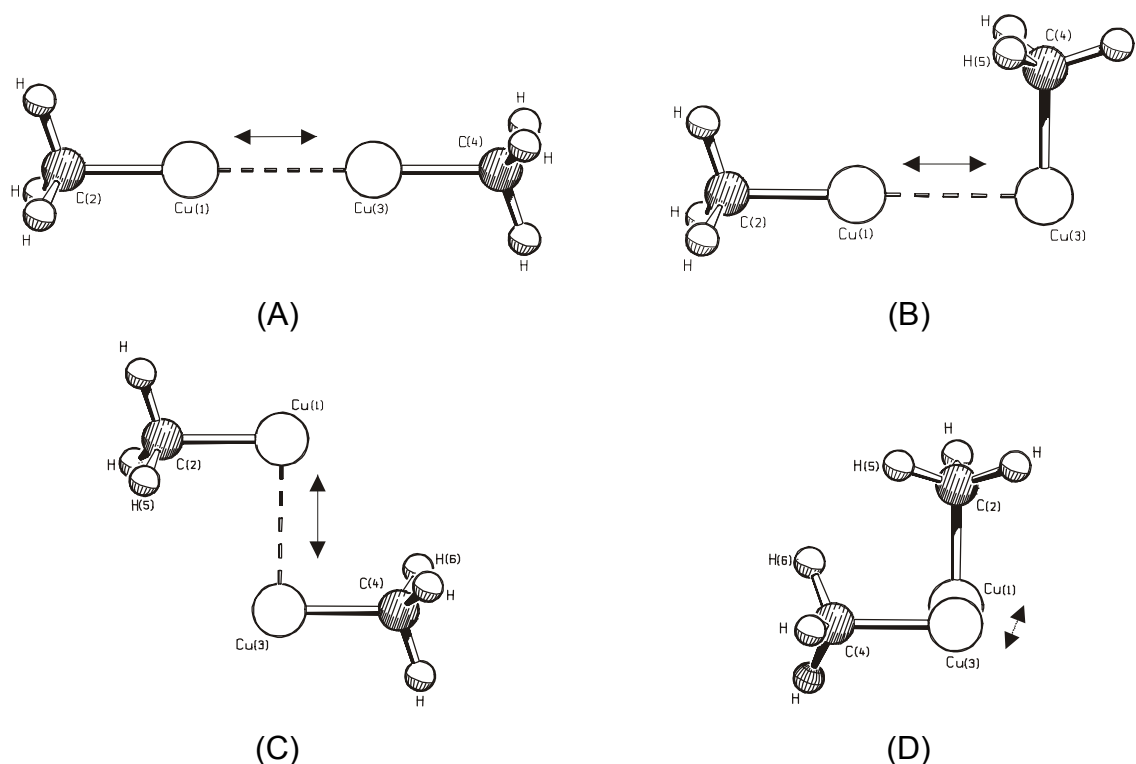


Abbildung 30 : Annäherung zweier Methylkupfer-Moleküle. Doppelpfeile machen die Änderung des CuCu-Abstandes deutlich.

Die Lage der Minima der Potentialkurven (Abbildung 31) ist in Tabelle 7 gegeben.

Anordnung	$r(\text{CuCu}) / [\text{pm}]$	$\Delta E_{\text{rel.}} / [\text{kcal/mol}]^*$
(A) / BS1	-	-
(A) / BS2	266.9	-1.34
(B) / BS1	242.2	-12.87
(C) / BS1	239.5	-10.79
(D) / BS1	267.8	-4.92

Tabelle 7 : Lage der jeweiligen Minima der Potentialkurven, * $\Delta E_{\text{rel.}}$ – Stabilisierung gegenüber zwei isolierten Molekülen CuCH_3 .

Bei Verwendung von BS1 wird lediglich für die lineare Anordnung (A) keine Attraktion zwischen den beiden Methylkupfer-Molekülen gefunden; die Kurve ist repulsiv (Abbildung 31). Dies spricht gegen eine CuCu-Wechselwirkung, da nur diese Anordnung eine Wechselwirkung mit einer Methylgruppe ausschließt.

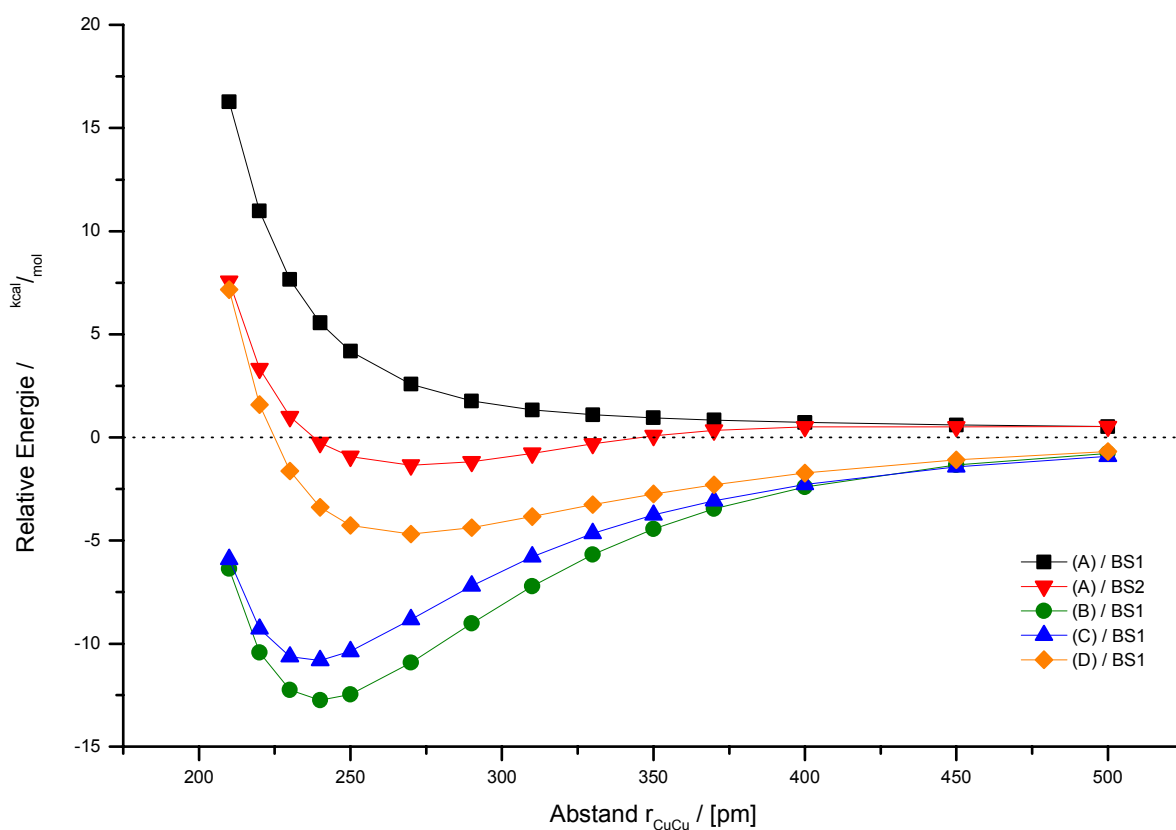


Abbildung 31 : Potentialkurven der Annäherung zweier Methylkupfer-Moleküle unterschiedlicher, räumlicher Anordnung (Abbildung 30).

Erstaunlich ist jedoch, daß bei einer um zwei f-Funktionen größeren Cu-Basis (BS2) eine Anziehung von ($\Delta E = -1.3$ kcal/mol, $r(\text{CuCu}) = 266.9$ pm) erhalten wird (Abbildung 31 ; (A) / BS(2)).⁴⁷ Die Berücksichtigung von f-Funktionen am Kupfer ist demnach für die Beschreibung der intermolekularen CuCu-Wechselwirkungen notwendig. Dies deckt sich mit Ergebnissen von P. Pyykkö (vgl. B.3.3),^[5] sowie den Berechnungen an **B48** (vgl. B.6.1), **[B4]₂** und **B49** (vgl. B.6.2.2).

Die einzelnen Potentialkurven sollen nicht im Detail diskutiert werden. Auffällig ist jedoch, daß für die Anordnungen (B), (C) und (D) ab einem Abstand von ca. 325 – 350 pm eine deutliche Zunahme der Wechselwirkungsenergie beobachtet wird. Dies ist in Einklang mit der Abschätzung einer Cu/Methyl-Wechselwirkung ab ~ 325 pm,³⁹ sollte jedoch nicht überinterpretiert werden. Der Hauptbeitrag der Attraktion wird in den Fällen (B), (C) und (D) nicht durch eine Metall-Metall-Wechselwirkung geliefert, sondern durch eine Cu/Methyl-Wechselwirkung. Weshalb die Anordnungen (B) und (C) besser stabilisiert werden (~ 13 kcal/mol bzw. ~ 11 kcal/mol) als (D) (~ 5 kcal/mol) konnte nicht geklärt werden.

⁴⁷ Die Optimierung (MP2/BS2) des CuCu-Abstands der linearen Struktur (A) unter Berücksichtigung der Methylrelaxation liefert einen Wert von 269.7 pm und eine Anziehung von 1.9 kcal/mol zwischen den beiden Monomeren.

B.6.2.2.6. Zusammenfassung

Aufgrund der Untersuchungen zur Richtungsabhängigkeit der CuCu-Wechselwirkung an dimerem Methylkupfer $[\text{B4}]_2$ ergibt sich neben dem bereits unter B.6.2.2.4 Gesagten folgendes Bild:

- Die Wechselwirkung zwischen zwei Methylkupfer-Molekülen ist richtungsabhängig. Dominant ist die Wechselwirkung zwischen Cu und Methyl, eine CuCu-Wechselwirkung ist allerdings auch vorhanden.
- Für die Beschreibung der CuCu-Wechselwirkung sind bei einer linearer Annäherung von zwei Methylkupfer-Molekülen (Typ (A)) f-Funktionen am Kupfer notwendig. Die berechnete (MP2/BS2) CuCu-Attraktion beträgt im Fall (A) ca. 1.5 kcal/mol.
- Welche Faktoren die CuCu-Attraktion weiterhin beeinflussen, konnte nicht geklärt werden. Denkbar ist, daß die Verteilung (Topologie) der Elektronendichte bzw. die räumliche Gestalt der Orbitale an Cu einen Einfluß auf die Stärke der Wechselwirkung hat. Unterschiede in den Fällen (B) - (D) könnten so erklärt werden. Die Bildung von $(d_z^2\text{-s})$ -Hybridorbitalen,^{[63],[116],[127]a,[152]} also das Einmischen von s-Zuständen in die d^{10} -Schale, ist mit Überlegungen einer Richtungsabhängigkeit der CuCu-Wechselwirkung ebenso im Einklang, wie eine Richtungsabhängigkeit aufgrund von gerichteten Dispersionswechselwirkungen^{48,[5],[152]c} zwischen den Cu-Zentren.^[120]

⁴⁸ Durch das Einmischen von s-Zuständen in die d^{10} -Schale wird die Kugelsymmetrie gestört und es kann zur Bildung eines Quadrupolmoments kommen. Die resultierenden Quadrupol-Quadrupol-Wechselwirkungen können qualitativ an Dispersionswechselwirkungen^{[152]c} erinnern.

B.6.2.2.7. Berechnungen an trimerem $(\text{CuCH}_3)_3$ und tetramerem Methylkupfer $(\text{CuCH}_3)_4$

Neben Berechnungen an dimerem Methylkupfer $[\text{B4}]_2$ wurden auch Berechnungen an trimerem $[\text{B4}]_3$ und tetramerem Methylkupfer $[\text{B4}]_4$ durchgeführt. In Abbildung 32 sind die Strukturen und wichtigsten Geometriedaten der $\text{C}_{3\text{H}}$ - und C_1 -symmetrischen (fast C_3 -Symmetrie) Trimere $[\text{B4}]_3$ gegeben; Struktur und Geometrie des Tetrameren $[\text{B4}]_4$ finden sich in Abbildung 34.

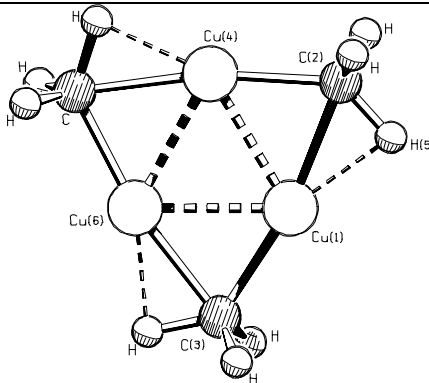
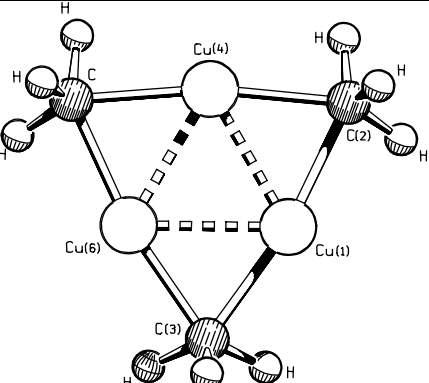
$(\text{CuCH}_3)_3$ $[\text{B4}]_3$ -(A)	Strukturdaten
 <p>$E_{\text{MP2}}(\text{BS1}) = -709.06700$</p>	$r(\text{Cu}^1\text{C}^2) = 207.8$ $r(\text{Cu}^1\text{C}^3) = 198.3$ $r(\text{Cu}^1\text{Cu}^4) = 235.3$ $r(\text{Cu}^1\text{H}^5) = 188.3$ $r(\text{C}^2\text{H}^5) = 112.6$ $r(\text{Cu}^4\text{C}^2) = 198.3$ $a(\text{C}^2\text{Cu}^1\text{C}^3) = 169.2$ $a(\text{Cu}^1\text{C}^2\text{Cu}^4) = 70.8$ $a(\text{C}^3\text{Cu}^1\text{Cu}^4) = 116.5$
$\text{C}_{3\text{H}}$	
$(\text{CuCH}_3)_3$ $[\text{B4}]_3$ -(B)	Strukturdaten
 <p>$E_{\text{MP2}}(\text{BS1}) = -709.06261$</p>	$r(\text{Cu}^1\text{C}^2) = 203.6$ $r(\text{Cu}^1\text{C}^3) = 203.6$ $r(\text{Cu}^1\text{Cu}^4) = 233.2$ $r(\text{Cu}^1\text{H}^5) = 217.2$ $r(\text{C}^2\text{H}) = 110.7/109.6$ $a(\text{C}^2\text{Cu}^1\text{C}^3) = 170.1$ $a(\text{Cu}^1\text{C}^2\text{Cu}^4) = 69.9$ $a(\text{C}^3\text{Cu}^1\text{Cu}^4) = 115.1$
C_1 (annähernd C_3)	

Abbildung 32 : Berechnete Strukturen (MP2/BS1) von $[\text{B4}]_3$, Abstände [pm], Winkel [°].

Für $[\text{B4}]_3$ -(B) ergab die Berechnungen eine deutliche Stabilisierung von $\Delta E = -85.0$ kcal/mol, für $[\text{B4}]_3$ -(A) sogar $\Delta E = -87.7$ kcal/mol gegenüber drei Methylkupfer **B4**. Der Energiegewinn der Addition von Methylkupfer an $[\text{B4}]_2$ -(E) beträgt $\Delta E = -58.7$ kcal/mol bzw. $\Delta E = -61.4$ kcal/mol, also mehr als das Doppelte dessen, was für die Dimerisierung von $2 \text{ B4} \rightarrow [\text{B4}]_2$, $\Delta E_{\text{Dimer}} = -26.3$ kcal/mol vgl. B.6.2.2.1) errechnet wurde. Gründe für die deutliche

Stabilisierung konnten im Rahmen dieser Arbeit nicht gefunden werden, da eine genaue Untersuchung der einzelnen Energiebeiträge ist sehr zeitaufwendig und nicht in jedem Fall erfolgsversprechend.

Der CuCu-Abstand gegenüber **[B4]₂-(E)** verändert sich in den Trimeren **[B4]₃** nur geringfügig. Deutliche Unterschiede werden zum Teil bei den CuC-Bindungen gefunden. Vermutlich ist die Ausbildung der Ringstruktur und das Angleichen der CuC-Bindungen ein Grund für den deutlichen Energiegewinn (vgl. B.6.2.2.8). Auch die in **[B4]₂-(E)** berechneten Ladungsunterschiede (NPA-Ladungen) an den einzelnen Cu- und C-Atomen finden sich in **[B4]₃** nicht.

Ein Vergleich mit experimentellen Daten ist nicht möglich. Dreikernige Strukturen, in welchen alle Cu-Atome von organischen Resten überbrückt werden, sind bislang nicht bekannt. Eine seltene Struktur mit dreikerniger Cu-Baueinheit ist $[\text{Cu}_3(\text{Mes})(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_5)_2]$ **51** (Abbildung 33), jedoch liegt hier kein C_3 -symmetrischer Cu-Kern (gleichseitiges Dreieck) vor, sondern ein C_{2v} -symmetrischer (gleichschenkliges Dreieck),^[153] die Überbrückung erfolgt durch einen Aromaten (Mesitylgruppe) und zwei aromatische Carboxylgruppen. Die aromatische Überbrückung führt zu einer Annäherung von zwei Cu-Atomen auf 242.1 pm.

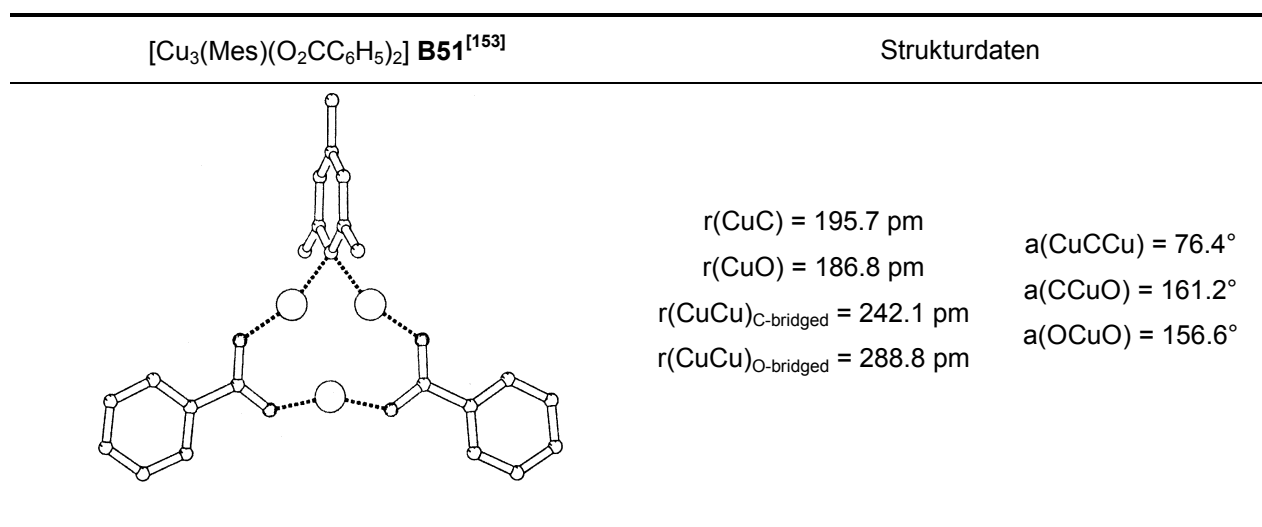


Abbildung 33 : Kristallstruktur des dreikernigen Kupferkomplex **B51**.

Abbildung 34 zeigt die optimierte Geometrie einer C_{4H} -symmetrischen, tetrameren Methylkupfer-Verbindungen **[B4]**₄.⁴⁹ Gegenüber der C_{3H} -symmetrischen Verbindung wird für die Anlagerung eines weiteren Moleküls $CuCH_3$ erneut ein beträchtlicher Energiegewinn von $\Delta E = -51.4$ kcal/mol errechnet. Dies entspricht einer Gesamt-Stabilisierung des Tetramers gegenüber vier Methylkupfer-Molekülen von $\Delta E = -139.1$ kcal/mol.⁵⁰

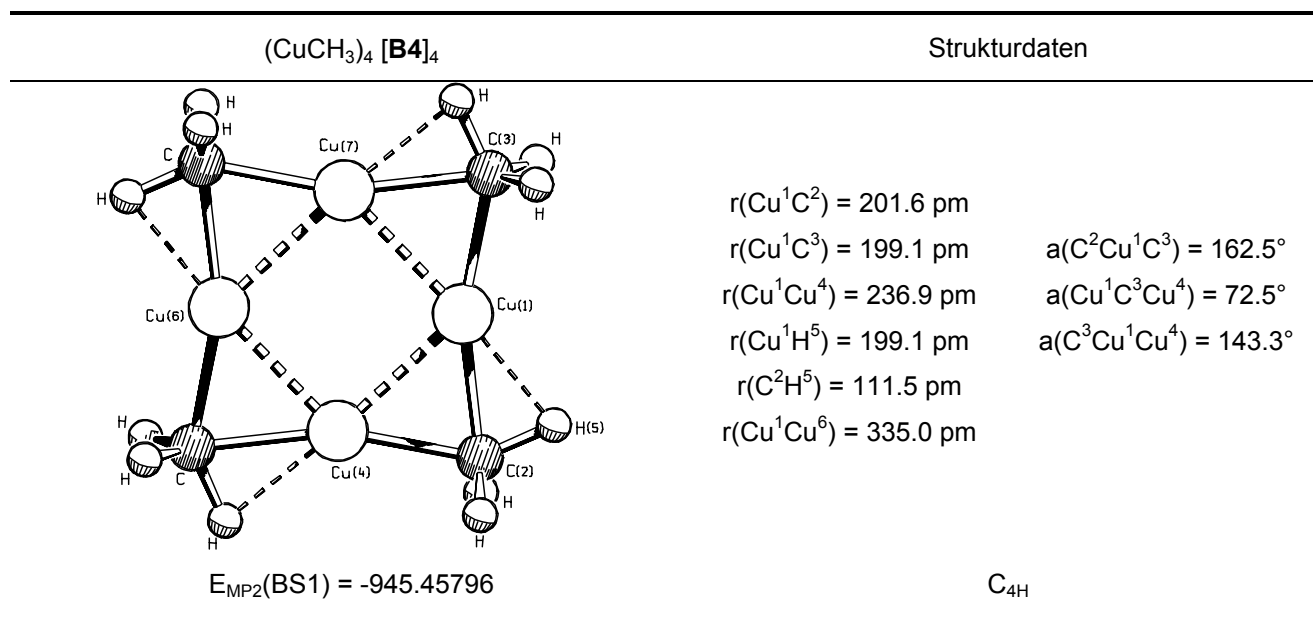


Abbildung 34 : Berechnete (MP2/BS1) Struktur von (CuCH₃)₄ **[B4]**₄.

Den Strukturdaten ist zu entnehmen, daß im Tetramer **[B4]**₄ eine weitgehende Angleichung der CuC-Bindungen vorliegt. Die Werte von $r(Cu^1C^2) = 201.6$ pm und $r(Cu^1C^3) = 199.1$ pm unterscheiden sich nur noch geringfügig. Die Partialladungen der einzelnen Atome betragen: Cu (+0.59), C (-1.36), H (+0.25) und H⁵ (+0.26). Die CuH⁵-Bindung ist mit einem Wert von $r(CuH^5) = 199.1$ pm deutlich länger als in **[B4]**₂-(E) ($r(CuH^5) = 188.4$ pm) und **[B4]**₃-(A) ($r(CuH^5) = 188.3$ pm), was auf eine geringere elektronische Beteiligung schließen läßt, als dies im Dimer und Trimer der Fall ist. Andere Werte findet man auch für die Winkel $a(CCuC)$ und $a(CuCCu)$. Mit $a(CCuC) = 162.5^\circ$ ist der CCuC-Winkel deutlich kleiner als im Dimer und Trimer. Der CuCCu-Winkel hingegen ist leicht größer $a(CuCCu) = 72.5^\circ$. Eine Erklärung dafür ist eine attraktive Wechselwirkungen zwischen den Cu-Atomen; eine andere die Überbrückung der Cu-Atomen durch die CH₃-Gruppen.^[92]

⁴⁹ Für eine C_4 -symmetrische Verbindung, welche analog zu der annähernd C_3 -symmetrischen Verbindung gedrehte Methylgruppen aufweist, konnte kein Minimum gefunden werden.

⁵⁰ Für tetraedrisch aggregiertes (MeLi)₄ wurde eine Stabilisierung von 157.1 kcal/mol gegenüber vier MeLi errechnet (MP2/6-31+G(d)); s^2s^2 - Metall-Metall-Wechselwirkungen könnten auch hier eine Rolle spielen.

In einem Vergleich soll die berechnete Struktur den bekannten Kristallstrukturen gegenübergestellt werden. In Kapitel B.2.4.1 ist bereits die Kristallstruktur von $[\text{Cu}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)]_4$ **B21** (Abbildung 5) diskutiert worden, in Abbildung 35 ist eine weitere Strukturen eines tetrameren Kupferorganyls zu sehen. **B52** $[\text{Cu}_4(\text{C}_6\text{H}_2\text{iPr}_{3-2,4,6})_4]^{[154]}$ ist eines der wenigen Beispiele von Arylkupferorganylen ohne zusätzliche Ligandenkoordination am Kupfer. Grund hierfür sind die drei sterisch anspruchsvollen iso-Propylreste. Bereits in der Mesityl-Verbindung **B25**^[66] (Abbildung 9) wird die Koordination von Tetrahydrothiophen beobachtet⁵¹ (vgl. auch Anhang $[(\text{CuMes})_4(\text{Mg}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{Me})\text{NMe}_2)_2)]^{[52]b}$).

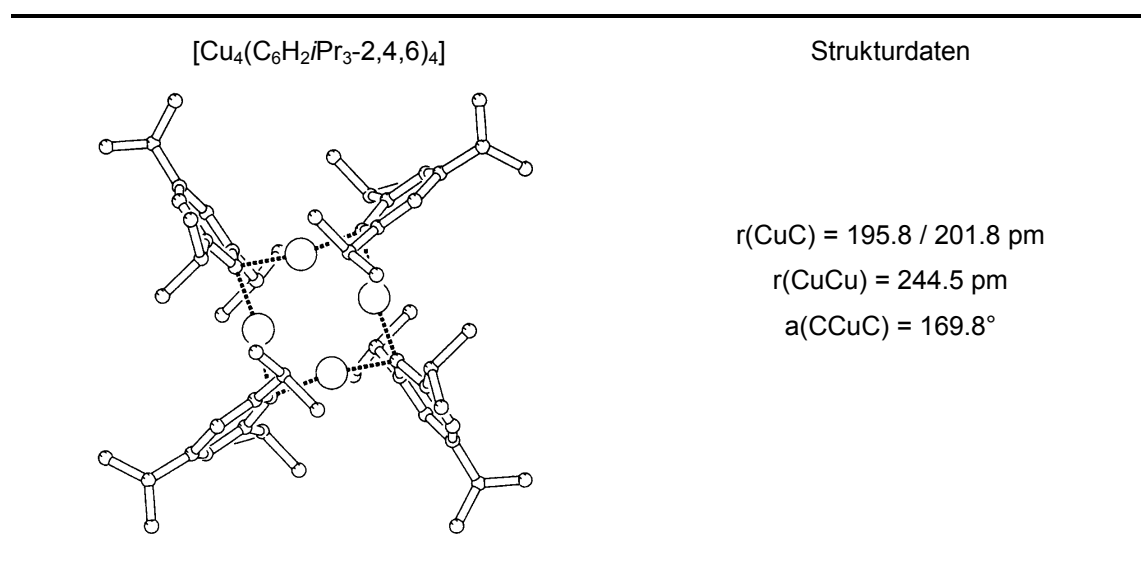


Abbildung 35 : Kristallstrukturdaten der tetrameren Organokupfer-Verbindung $[\text{Cu}_4(\text{C}_6\text{H}_2\text{iPr}_{3-2,4,6})_4]$ **B52**.

Der Vergleich der Geometriedaten zeigt für alle Strukturen ohne zusätzliche Ligandenkoordination eine gute bis sehr gute Übereinstimmung mit den errechneten Werten (vgl. $[\text{Cu}_4(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_4]$ **B21**, $[\text{Cu}_4(\text{C}_6\text{H}_2\text{iPr}_{3-2,4,6})_4]$ **B52**). Größere Abweichungen finden sich, falls weitere Liganden am Cu koordinieren. Es kommt zu einer Verzerrung der ansonsten fast ideal C_4 -symmetrischen Verbindungen. In **B25** kann beispielsweise beobachtet werden, daß der normalerweise nach innen geknickte CCuC -Winkel nun durch die Koordination von Schwefel in zwei Fällen nach außen knickt. An den Cu-Atomen wo kein Schwefel-Ligand koordiniert, kommt es zu wesentlich kleineren Winkeln von $a(\text{CCuC}) \sim 141 \text{ pm}$. Die Schwefelatome, als weiche Liganden, gehen offensichtlich eine günstige Wechselwirkung mit zwei der Kupferzentren ein. Eine bessere elektronische Absättigung des Übergangsmetalls ist so, verglichen mit der Überbrückung durch organische Reste,

⁵¹ Von Mesitylkupfer ist auch eine pentamere Struktur $[\text{CuMes}]_5$ ohne koordinierendes LM bekannt.^[66]

gewährleistet. Weitere tetramere Strukturen, in welchen zusätzliche Heteroatome am Cu koordinieren sind vielfältig. Beispiele sind $[\text{Cu}_4(\text{C}_6\text{H}_4\text{Me-2})_4(\text{DMS})_2]$ **B53**,^[155] $[\text{Cu}_4(\text{C}_6\text{H}_2\text{CH}_4\text{NMe}_2\text{-2})_4]$ **B16**,^[53] $[\text{Cu}_4(1\text{-C}_{10}\text{H}_6\text{NMe}_2\text{-8})_4]$ **B26**,^[67] $[\text{Cu}_4(\text{Mes})_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2\text{-2})_2]$ **B54**^[156] oder $[\text{Cu}_4(\text{Vinyl})_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2\text{-2})_2]$ **B55**.^[157]

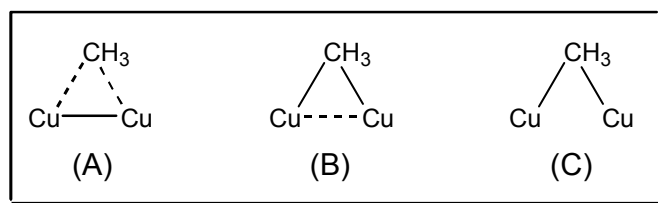
B.6.2.2.8. Zusammenfassung der Berechnungen an oligomerem Methylkupfer

Übersicht der wichtigsten oligomeren Methylkupfer-Strukturen $[\mathbf{B4}]_n$ ($n = 1 - 4$).

	MeCu	(MeCu) ₂	(MeCu) ₃	(MeCu) ₄
Nr.	[B4]	[B4]₂ (-E)	[B4]₃ (-A)	[B4]₄
Abbildungsnr.	Abbildung 20	Abbildung 25	Abbildung 32	Abbildung 34
Symmetrie	C _{3v}	C _s	C _{3h}	C _{4h}
Energien [kcal/mol]				
ΔE^*	0.0	-26.3	-87.7	-139.1
$\Delta\Delta E^\ddagger$	0.0	-26.3	-61.4	-51.4
$\Delta E_{\text{Mono}}^\dagger$	-	-13.2	-29.2	-34.8
Abstände [pm]				
r(Cu ¹ Cu ⁴)	-	232.3	235.3	236.9
r(Cu ¹ C ²)	186.8	188.6	198.3	199.1
r(Cu ¹ C ³)	-	208.8	207.8	201.6
r(Cu ⁴ C ³)	-	196.4	198.3	199.1
Winkel [°]				
a(CCuC)	-	175.6	169.2	162.5
a(CuCCu)	-	69.9	70.8	72.5
a(CCuCu)	-	131.8	116.5	143.3
NPA-Ladungen				
Cu ¹	+0.43	+0.51	+0.61	+0.59
C ²	-1.13	-1.26	-1.36	-1.36
C ³	-	-1.32	-1.36	-1.36
Cu ⁴	-	+0.63	+0.61	+0.59

Tabelle 8 : Daten der berechneten (MP2/BS1) oligomeren Methylkupfer-Verbindungen (CuCH₃)_n ($n = 1 - 4$). Abstände in [pm], Winkel in [°]. * ΔE -Werte \equiv Aggregationsenergie verglichen mit n CuCH₃; $^\ddagger\Delta\Delta E$ -Werte \equiv Energiegewinn bei Anlagerung eines weiteren Monomers, $^\dagger\Delta E_{\text{Mono}}$ \equiv Stabilisierung pro Monomer.

- In oligomerem Methylkupfer $[\mathbf{B4}]_n$ ($n = 2, 3, 4$), gibt es CuCu-Wechselwirkungen welche die Aggregation fördern. Eine genaue energetische Unterscheidung zwischen der Stabilisierung, welche ein System $[\mathbf{B4}]_n$ durch eine Methyl-Überbrückung bzw. eine CuCu-Attraktionen erfährt ist jedoch nicht möglich, da mehrere nicht trennbare Effekte (s. Grenzstrukturen Abbildung 36) zu berücksichtigen sind.

Abbildung 36 : Unterschiedliche Grenzstrukturen für ein Cu_2CH_3^+ -Fragment.

- Für ein lineares Kation $\text{MeCu}-\text{Cu}^+$ **B49**-(C) wird gegenüber Cu^+ und MeCu eine Stabilisierung von ca. 8 kcal/mol erhalten. Für eine lineare $\text{MeCu}-\text{CuMe}$ Anordnung wird eine anziehende Wechselwirkung von 1 - 2 kcal/mol berechnet. In beiden Fällen ist die CuCu -Wechselwirkungen unabhängig von anderen Effekten.
- Die räumliche Gestalt der Orbitale an Cu bzw. die Topologie der Elektronendichte kann als Ursache für eine Richtungsabhängigkeit (vgl. B.6.2.2.5) der CuCu -Attraktion angesehen werden. Eine stärkere CuCu -Wechselwirkung (als bei einer linearen Anordnung) im Bereich von 5 kcal/mol bis maximal 10 kcal/mol ist für eine rechtwinklige Anordnung der Methylkupfer-Moleküle wahrscheinlich, kann jedoch nicht sauber von anderen Effekten getrennt werden.
- Die Ausbildung einer linearen Cuprat-Einheit ist in einem Dimer **[B4]₂**-(E) strukturbestimmend. Eine einfache Überbrückung von zwei Cu-Atomen wie schematisch für ein Cu_2CH_3^+ -Fragment in Abbildung 36 dargestellt ist somit für **[B4]₂**-(E) günstiger als eine doppelte Überbrückung, wie diese von Ahlrichs et al.^[126] für $(\text{CuX})_2$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{H}$) berechnet wurde (vgl. B.3.4.2).
- Mit der Ausbildung eines symmetrischen Tetramers ist ein hoher Gewinn an Aggregationsenergie verbunden. Die Stabilisierung pro Monomer ΔE_{Mono} (Tabelle 8) nimmt vom Dimer (13.2 kcal/mol), zum Trimer (29.2 kcal/mol) und zum Tetramer (34.8 kcal/mol) zu. Interessanterweise ist der Energiegewinn ($\Delta\Delta E$ -Wert) bei der Anlagerung des dritten Moleküls CuCH_3 am größten. Das dies mit der Ausbildung eines symmetrischen, clusterartigen Bereichs aus drei Cu-Atomen (welcher für $n = 3$ erstmals möglich ist) zusammenhängt, ist denkbar.
- Wechselwirkungen der Cu-Zentren mit weichen Liganden (z.B. Schwefel im Lösungsmittel DMS) oder auch Wasserstoff (vgl. **[B4]₂**-(E)) unter Erhöhung der Koordinationszahl sind vorteilhaft.

B.6.3. Monomere einfach substituierte Methylkupfer-Verbindungen $\text{H}_3\text{CCu-X}$

Die Berechnung monomerer, einfach substituierter Methylkupfer-Verbindungen des Typs $\text{H}_3\text{CCu-X}$ ist aus mehrfacher Hinsicht interessant. Falls X ein anionischer Rest ist, gelangt man zu Heterocupraten $[\text{H}_3\text{CCu-X}]^-$ **B47** (vgl. B.2.2.2.2). Im Falle eines neutralen X kann $\text{H}_3\text{CCu-X}$ **B46** als ligandenstabilisiertes Methylkupfer angesehen werden.

Da Heterocuprate **B47** häufig in der organischen Synthese eingesetzt werden, ist das Wissen über Bindungsstärken, Bindungslängen sowie andere Moleküleigenschaften auch für praktisch arbeitende Chemiker von fundamentalem Interesse.

Bei den Untersuchungen der neutralen Verbindungen $\text{H}_3\text{CCu-X}$ **B46** war vor allem der elektronische Einfluß von X auf Cu von Interesse, um später bei den Berechnungen der entsprechenden Dimere $(\text{H}_3\text{CCuX})_2$ **[B46]₂** ein besseres Verständnis für die CuCu-Wechselwirkungen zu bekommen. Darüber hinaus sollte der stabilisierende Einfluß eines Liganden X auf Methylkupfer bzw. das Kupferzentrum untersucht werden, da einige Kristallstrukturen von Kupferorganyleen zusätzliche Liganden (meist LM) aufweisen, welche am Kupferzentrum koordinieren, (vgl. Strukturen im Anhang, sowie B.6.2.2.7).

Alle Geometrien der Verbindungen **B46** / **B47** wurden vollständig optimiert und sind bezüglich des Winkels $\alpha(\text{CCuX})$ annähernd linear ($\alpha(\text{CCuX}) > 176^\circ$). Zu erwähnen ist, daß gerade die neutralen Verbindungen eine leichte Drehbarkeit der Gruppe X besitzen.⁵² Auch die Drehung der Methylgruppe am Kupfer ist meist nahezu ohne Energieaufwand ($< 1 - 2$ kcal/mol) möglich.

B.6.3.1. Anionische Methylkupfer-Verbindungen $[\text{H}_3\text{CCu-X}]^-$

Heterocuprate mit Anionen des Typs $[\text{RCuX}]^-$ **B47** werden vielfach in der organischen Synthese eingesetzt, nicht zuletzt da sie als "Transfer-Reagenzien" besondere Bedeutung erlangt haben. In der Synthese sind neben den organischen Resten $\text{X} = \text{CR}_3$ vor allem folgende (Heteroatom)-Liganden X von Bedeutung : $-\text{SiR}_3^-$, $-\text{NR}_2^-$, $-\text{PR}_2^-$, $-\text{OR}^-$, $-\text{SR}^-$, $-\text{CN}^-$, $-\text{CCR}^-$.

Bei den Berechnungen sind zur Vereinfachung die Substituenten R jeweils durch Wasserstoff ersetzt. Zusätzlich sind für X sämtliche Halogene berücksichtigt worden, wodurch sich folgende Reihe berechneter Verbindungen mit anionischem Rest aufstellen läßt: $\text{X} = \text{F}^-$, OH^- , NH_2^- , CH_3^- , Cl^- , SH^- , PH_2^- , SiH_3^- , Br^- , I^- , CN^- , CCH^- .

⁵² Eine Nachoptimierung der Geometrien mit strengen Konvergenzkriterien war häufig notwendig, um exakte Minimumstrukturen zu erhalten.

Bindungsdissoziationsenergien (BDE) sind für eine Bindungsspaltung von $[\text{CH}_3\text{CuX}]^-$ **B47** in CuCH_3 **B4** und X^- ermittelt worden, ebenso für eine Spaltung in CuX **B3** und CH_3^- (Tabelle 9). Neben den BDE sind die CuC- und CuX-Bindungslängen der Anionen **B47** sowie der entsprechenden Salze CuX **B3** in Tabelle 9 gegeben.⁵³ Berechnungen der NPA-Partialladungen der einzelnen Atome bzw. Atomgruppen finden im Anhang (Tabelle 20) sollen jedoch nicht näher diskutiert werden.

X	B47		B3		r(CuX)
	r(CuC)	$\Delta E_D(\text{CuC})$	r(CuX)	$\Delta E_D(\text{CuX})$	
F^- [‡]	188.9	111.7	181.7	70.9	176.4
OH^- [†]	189.8	103.9	183.1	79.1	177.1
NH_2^- [†]	190.9	96.2	185.2	85.4	179.6
CH_3^- [*]	192.8	85.9	192.8	85.9	186.8
Cl^- [‡]	189.7	110.4	215.1	57.1	206.5
SH^- [†]	190.9	103.4	216.5	64.7	209.2
PH_2^- [†]	192.3	95.0	221.4	67.4	215.9
SiH_3^- [‡]	193.4	91.9	227.0	67.1	221.9
Br^- [‡]	190.0	110.2	229.1	50.9	219.6
I^- [‡]	190.2	109.8	249.7	44.6	237.9
CN^- [‡]	191.3	116.2	186.0	67.9	182.3
CCH^- [‡]	191.8	107.3	185.1	77.2	180.4

Tabelle 9 : Berechnungen (MP2/BS1) an **B47**; Bindungsdissoziationsenergien (ZPE korrigiert) in [kcal/mol] für eine Spaltung von **B47** in CuCH_3 und X^- - $\Delta E_D(\text{CuX})$, sowie für eine Spaltung in CuX und CH_3^- - $\Delta E_D(\text{CuC})$. CuC- und CuX Bindungslängen in [pm].
[‡] C_{3v} - symmetrisch, [†] C_s - symmetrisch, ^{*} D_{3d} - symmetrisch.

Die Berechnungen der Bindungsdissoziationsenergien $\Delta E_D(\text{CuX})$ für einen Bindungsbruch in **B4** und X^- zeigen innerhalb der ersten Achterperiode einen deutlichen Trend (Abbildung 37). Von $\text{X} = \text{F}^-$ zu $\text{X} = \text{CH}_3^-$ nimmt die Bindungsdissoziationsenergie von $\Delta E_D = 70.9$ kcal/mol auf $\Delta E_D = 85.9$ kcal/mol zu. Bei einer Interpretation der Wechselwirkung zwischen CuCH_3 und X^- im Sinne des Lewis-Säure / -Base Konzeptes^[158] bedeutet dies, daß man eine Zunahme der BDE mit zunehmender Basenstärke von X findet. Ein nur gering verschiedener Trend zeigt sich bei den Elementen der zweiten Achterperiode. Von $\text{X} = \text{Cl}^-$ zu $\text{X} = \text{PH}_2^-$ nehmen die

⁵³ Daten zu den Berechnungen der BDE und Bindungslängen unter Verwendung von BS3 und BS4, finden sich im Anhang (Tabelle 20).

Bindungsstärken von $\Delta E_D = 57.1$ kcal/mol auf $\Delta E_D = 67.4$ kcal/mol zu. Von $X = \text{PH}_2^-$ zu $X = \text{SiH}_3^-$ ist eine leichte Abnahme zu erkennen.

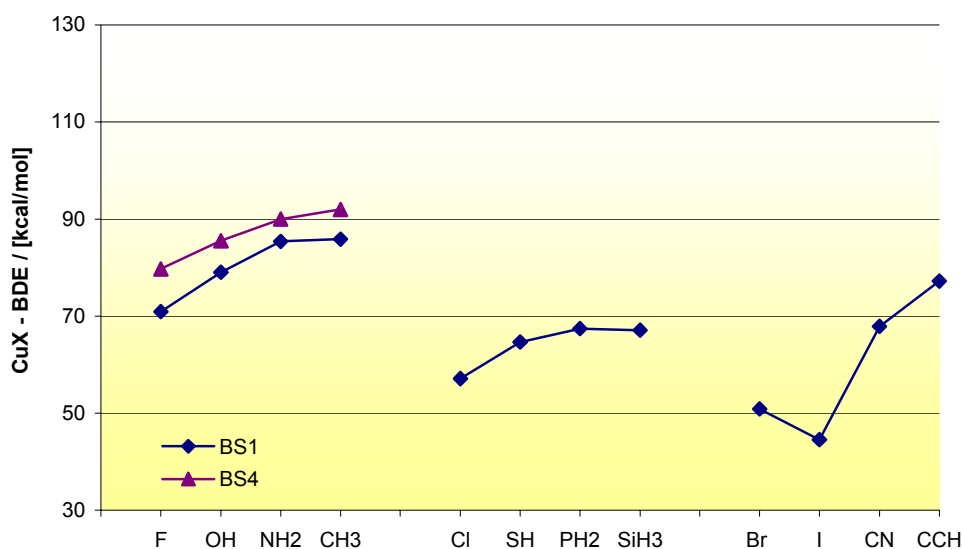


Abbildung 37 : Graphische Darstellung der Cu-X-Bindungsdissoziationsenergien in **B47**

Falls X zunehmend stark an das Kupferzentrum gebunden wird, kommt es zu einer Schwächung der gegenüberliegenden CuC-Bindung und damit zu deren Verlängerung. Innerhalb einer Achterperiode ($X = \text{F}^- \rightarrow X = \text{CH}_3^-$; $X = \text{Cl}^- \rightarrow X = \text{PH}_3^-$) korreliert die Bindungsverlängerung der CuC-Bindung mit der zunehmenden BDE zwischen der Lewis-Säure CuCH_3 und der Lewis-Base X^- (Tabelle 9, Abbildung 38).

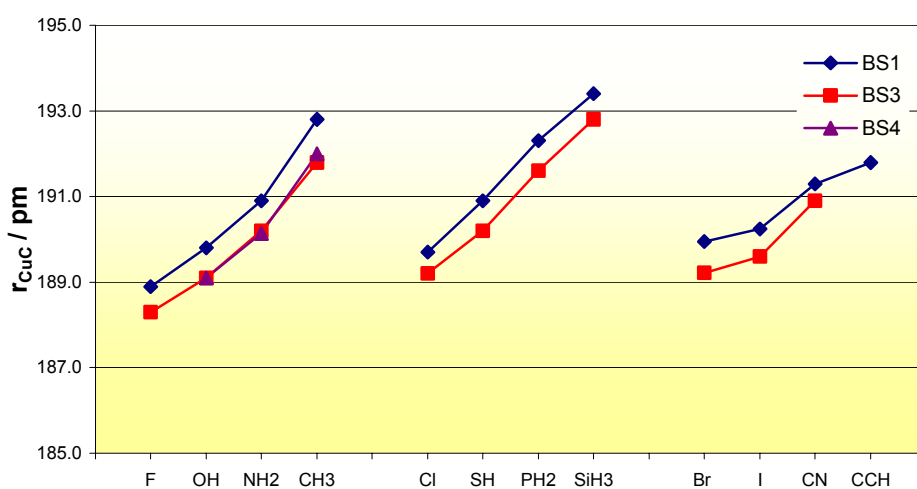


Abbildung 38 : Graphische Darstellung der CCu-Bindungslänge in **B47** in Abhängigkeit vom Substituenten X

Lediglich im Falle von $X = \text{SiH}_3^-$ wird unabhängig vom Basissatz die längste CuC-Bindung gefunden, was aufgrund der gegenüber $X = \text{PH}_2^-$ abnehmenden BDE verwunderlich ist.

Innerhalb der ersten Periode von $X = \text{F}^- \rightarrow X = \text{CH}_3^-$ werden im Vergleich zur zweiten Periode von $X = \text{Cl}^- \rightarrow X = \text{SiH}_3^-$ insgesamt kürzere CuC-Bindungen gefunden (Tabelle 9). Da die Elemente der ersten Achterperiode höhere BDE aufweisen, sind durch den Sekundäreffekt der CuC-Bindungsaufweitung eigentlich längere CuC-Bindungen zu erwarten, was nicht der Fall ist. Eine mögliche Erklärung hierfür ist die höhere Polarisierbarkeit der Elemente der zweiten Achterperiode, welche dadurch die Fähigkeit besitzen, eine negative Ladung besser über das Anion **B47** zu delokalisieren. Durch eine höhere Polarisierbarkeit von X kommt es zu einer geringeren Ladungstrennung innerhalb des Moleküls, wodurch die elektrostatische Wechselwirkung (Coulomb-Anziehung) zwischen der CH_3^- -Gruppe und dem Cu-Atom schwächer wird. Als Beispiel sei $X = \text{SiH}_3^-$ angeführt; hier wird die längste CuC-Bindung ($r(\text{CuC}) = 193.4 \text{ pm}$) und gleichzeitig der geringste Ladungsunterschied $\Delta q = 1.09$ zwischen CH_3^- und Cu ($q(\text{CH}_3^-) = -0.73$; $q(\text{Cu}) = 0.36$) gefunden. Diese Korrelation wird auch durch die Berechnungen der NPA-Partialladungen für andere X (Tabelle 20, Abbildung 52) gestützt, wenngleich die Unterschiede marginal sind und nicht überinterpretiert werden sollten.

Auffällig ist auch die im Vergleich zu $X = \text{PH}_2^-$ (entgegen dem Trend) höhere negative Ladung der SiH_3^- -Gruppe (Tabelle 20), welcher jedoch nicht zuviel Bedeutung beigemessen werden sollte. Eine genauere Untersuchung der einzelnen Atomladungen von **B47-SiH₃** hat ergeben, daß sich dies durch die unterschiedlichen Elektronegativitäten von Si ($\chi_{\text{Si}} = 1.7$) im Vergleich zu Phosphor P ($\chi_{\text{P}} = 2.1$) erklären läßt.

Die heterolytische Spaltung der Anionen **B47** in CuX **B3** und CH_3^- liefert Informationen darüber, wie "leicht" ein Carbanion CH_3^- in Abhängigkeit vom Substituenten X entfernt werden kann. Von Interesse ist dies im Zusammenhang mit der Verwendung von Heterocupraten als "Transfer-Reagenzien" (vgl. B.2.2.2.2).

Die in Tabelle 9 aufgelisteten BDE zeigen innerhalb einer Periode eine deutliche Abnahme der BDE ($\Delta\Delta E_{\text{D}} = -25.8 \text{ kcal/mol}$ von $X = \text{F}^- \rightarrow X = \text{CH}_3^-$; $\Delta\Delta E_{\text{D}} = -18.5 \text{ kcal/mol}$ von $X = \text{Cl}^- \rightarrow X = \text{SiH}_3^-$), jedoch nicht innerhalb einer Gruppe.

Innerhalb einer Periode (z.B. $X = \text{F}^- \rightarrow X = \text{CH}_3^-$) nimmt die Elektronegativität von X, und damit verbunden auch die Lewis-Säurestärke von CuX **B3**, ab. Dies erklärt, weshalb CH_3^- als Lewis-Base aus **B47-CH₃** (BDE = 85.9 kcal/mol) leichter abgespalten wird als aus **B47-F** (BDE = 111.7 kcal/mol).

Dem gegenüber steht, daß **B47-F** (BDE = 111.7 kcal/mol) und **B47-I** (BDE = 109.8 kcal/mol) oder auch **B47-OH** (BDE = 103.9 kcal/mol) und **B47-SH** (BDE = 103.4 kcal/mol) nahezu

identische Bindungsdissoziationsenergien für eine Abspaltung von CH_3^- liefern. Die Elektronegativität, welche innerhalb einer Gruppe ebenfalls abnimmt (z.B. $\chi_{\text{F}} = 4.1 \rightarrow \chi_{\text{I}} = 2.2$) kann somit nicht alleiniges Kriterium für die heterolytische Spaltung in **B3** und CH_3^- sein.

Ad hoc könnte man für die Spaltung von **B47** in **B3** und CH_3^- auch einen gegensätzlichen Trend der BDE erwarten, wie für die Spaltung von **B47** in **B4** und X^- (Tabelle 9). Dies ist ebenfalls nicht der Fall.

Eine Erklärung der Daten liefert erneut die innerhalb einer Gruppe drastisch zunehmende Polarisierbarkeit der Liganden X. Iod besitzt beispielsweise eine geringere Elektronegativität als Fluor, auf Grund seiner Größe ($r_{\text{VDW}}(\text{F}) \sim 140 \text{ pm}$, $r_{\text{VDW}}(\text{I}) \sim 220 \text{ pm}$) ist es jedoch viel eher in der Lage, eine negative Ladung zu delokalisieren.⁵⁴ Dies führt bei der Spaltung von **B47** in **B3** und CH_3^- zu einer Kompensation des Trends, der für die BDE durch den Gang der Elektronegativitäten (innerhalb einer Periode) gefunden wird. Für $\text{X} = \text{Hal}$ kompensieren sich diese beiden Effekte am besten; der Unterschied der BDE zwischen $\text{X} = \text{F}$ und $\text{X} = \text{I}$ beträgt lediglich $\Delta\Delta E_{\text{D}} = 1.9 \text{ kcal/mol}$ (Tabelle 9). Eine größere und sogar negative Differenz erhält man beim Vergleich von CH_3^- und SiH_3^- ($\Delta\Delta E_{\text{D}} = -6.0 \text{ kcal/mol}$). Die hohe Polarisierbarkeit von $\text{X} = \text{SiH}_3^-$ führt in diesem Fall sogar zu einer Überkompensation des Trends der aufgrund der Elektronegativitäten zu erwarten wäre.

Betrachtet man abschließend sowohl die BDE für eine Cu-X-Bindungsspaltung, als auch für eine Cu- CH_3 -Bindungsspaltung (Tabelle 9), so entsteht der Eindruck, daß die Abspaltung von X im Vergleich zu CH_3^- deutlich günstiger ist. Für eine Cu-X Bindungsspaltung sind niedriger Energien $\Delta E_{\text{D}}(\text{CuX})$ notwendig als für eine Cu- CH_3 -Bindungsspaltung $\Delta E_{\text{D}}(\text{CuC})$. Aus experimentellen Studien ist jedoch bekannt, daß bei Heterocupraten **B47** in der Regel - eine Ausnahme sind beispielsweise gemischte Silyl- oder Stanylcuprate, hier wird bevorzugt die Silyl- / Stanylgruppe übertragen^[159] - der organische Rest R, also die CH_3^- -Gruppe übertragen wird. Maßgeblich dafür, welche Gruppe übertragen wird, sind somit offensichtlich nicht die BDE von **B47**.

Es stellt sich die Frage welche andere Gründe eine Rolle spielen, ob beispielsweise die Nukleophilie von CH_3^- gegenüber der von X entscheidend ist. Anhand der vorhandenen Daten kann dies nicht endgültig beantwortet werden. Vor kurzen sind zu dieser Frage allerdings

⁵⁴ Ein Molekül I_3^- ist im Gegensatz zu F_3^- sehr stabil; ebenso ist I_2 ein Feststoff F_2 dagegen ein Gas. Beides beruht lediglich auf der bei Iod deutlich höheren Polarisierbarkeit. Bekannt ist dies auch bei den höheren Edelgas-Homologen, wo deutliche Wechselwirkungen zwischen Atomen vorhanden sind, die auf deren größeren Polarisierbarkeit beruhen.

DFT-Studien von Nakamura et al. erschienen.^[160] Er kommt dort zu dem Schluß, daß die C-X-Bindungsstärken für die Transferselektivität (also die Frage, welcher Rest übertragen wird) wenig entscheidend ist. Dies wird, wie erläutert, durch die eigenen Berechnungen indirekt bestätigt. Nach Nakamura wird die Transferselektivität nachhaltig durch die Fähigkeit der zu transferierenden Gruppe zu einer effektiven, bzw. nicht effektiven Metallkoordination (bzw. Überbrückung) beeinflusst. Er konnte zeigen, daß organische Reste R dazu in weit höherem Maße befähigt sind als andere Gruppen X.

Betrachtet man die BDE der Cu-CH₃-Bindungsspaltung im Bezug auf Stabilität⁵⁵ (und damit häufig auch Reaktivität), so sind die BDE in Übereinstimmung mit dem, was als Lehrmeinung vertreten wird. Es ist beispielsweise schwieriger, CH₃⁻ aus **B47**-CN ($\Delta E(\text{CuC}) = 116.2$ kcal/mol) oder **B47**-NH₂ ($\Delta E(\text{CuC}) = 96.2$ kcal/mol) abzuspalten als aus **B47**-CH₃ ($\Delta E(\text{CuC}) = 85.9$ kcal/mol). Im Falle des LO-Cyanocuprates **B47**-CN ist die höhere thermische Stabilität^{[48]g.[161]} auch mit der Reaktivität, welche als niedriger angesehen wird, korrelierbar (vgl. auch B.2.2.2).

Fazit der Berechnungen an Heterocuprat-Anionen [H₃CCu-X]⁻ **B47** :

- Die Bindungsspaltung der CuC-Bindung in CuX **B3** und CH₃⁻ ist allgemein schwieriger ($\Delta E_{\text{D}}(\text{CuC}) = 85.9 - 116.2$ kcal/mol) als die Spaltung der CuX-Bindung in CuCH₃ **B4** und X⁻ ($\Delta E_{\text{D}}(\text{CuC}) = 44.6 - 85.9$ kcal/mol). Das heißt die Bindungsdissoziationsenergie ist die nicht maßgeblich für die Transferselektivität bei Heterocupraten.
- Die CuX-Bindungsstärke wird innerhalb einer Periode von der Lewis-Basizität von X gegenüber CuCH₃ **B4** bestimmt (z.B. $\Delta E_{\text{D}}(\text{Cu-F}) = 70.9$ kcal/mol; $\Delta E_{\text{D}}(\text{Cu-CH}_3) = 85.9$ kcal/mol). Innerhalb einer Gruppe korreliert die CuX-Bindungsdissoziationsenergie mit der abnehmenden Elektronegativität von X (z.B. $\Delta E_{\text{D}}(\text{Cu-F}) = 70.9$ kcal/mol; $\Delta E_{\text{D}}(\text{Cu-I}) = 44.6$ kcal/mol).
- Der Einfluß von X auf die CuC-Bindung in **B47** zeigt sich sowohl bei den CuC-Abständen, wie auch bei den BDE. Innerhalb einer Periode nehmen die CuC-BDE deutlich ab (z.B. X = F, $\Delta E_{\text{D}}(\text{Cu-C}) = 111.7$ kcal/mol; X = CH₃⁻, $\Delta E_{\text{D}}(\text{Cu-C}) = 85.9$ kcal/mol). Innerhalb einer Gruppe kommt es zu einer Kompensation des Einflusses der abnehmenden

⁵⁵ Gemischte bzw. Heterocuprate gelten, verglichen mit Dialkyl- / Diarylcupraten, als thermisch stabiler.

Elektronegativität durch die zunehmende Polarisierbarkeit von X (z.B. X = F, $\Delta E_D(\text{Cu-C}) = 111.7 \text{ kcal/mol}$; X = CH_3^- , $\Delta E_D(\text{Cu-I}) = 109.8 \text{ kcal/mol}$).

- In Übereinstimmung im experimentellen Befunden wird für Heterocuprat-Anionen **B47** eine höhere Stabilität bezüglich der CH_3^- Abspaltung berechnet als für das Dimethylcuprat-Anion **B47-CH₃**.

B.6.3.2. Neutrale Methylkupfer-Verbindungen H_3CCu-X

Die neutralen Methylkupfer-Verbindungen des Typs (H_3CCu-X) **B46** wurden aus zweierlei Gründen berechnet. Zum einen dienen sie als monomere Baueinheit für die Untersuchung der CuCu-Wechselwirkung in den rechtwinkligen Dimeren $[B46]_2$ ⁵⁶ (vgl. B.6.4), zum anderen ist eine Studie verschiedener X als Liganden am Kupferzentrum von Interesse. Eine Klassifizierung der verschiedenen Liganden X ist schwierig und soll daher nur in beschränktem Maße durchgeführt werden. Als σ -Donatoren werden die Liganden X = OH₂, SH₂, (Modell-Verbindungen für Ether und Thioether) sowie X = NH₃, PH₃ (Modell-Verbindungen für Amine und Phosphine) eingestuft. Als σ -Donatoren und π -Akzeptoren werden die Liganden X = N₂, CNH, CO, CH₂, CS, CNLi. angesehen. Die Verbindung **B46**-CNLi, soll als Modell für ein Li-Cyanocuprat dienen.

Alle berechneten Verbindungen sind annähernd linear ($\alpha(CCuX) > 176^\circ$) und stellen Minima der jeweiligen Potentialflächen dar, was durch die Überprüfung der Schwingungsfrequenz belegt worden ist. Die Bindungsdissoziationsenergien (BDE) und CuC- / CuX-Bindungslängen sind unter Verwendung verschiedener Basissätze berechnet worden (Tabelle 10).⁵⁷

Unabhängig vom Basissatz wird ein einheitlicher Trend für die berechneten BDE und auch Bindungslängen erhalten (Abbildung 39), wengleich die Augmentierung des Kupferbasissatzes (BS1) um zwei f-Funktionen (BS2) zu durchschnittlich ca. 5 - 6 kcal/mol stabileren CuX-Bindungen und zu im Mittel ca. 2 pm kürzeren CuX-Bindungen führt. Nicht gänzlich auszuschließen ist, daß diese Abweichungen, welche eine Verkürzung und damit Stärkung der Kupfer-Substituent-Bindungen bei BS2 verglichen mit BS1 hervorrufen, auf einem Basissatzeffekt beruhen. Eine zu gute Beschreibung von Kupfer, verglichen mit den Atomen der anderen Substituenten, ist denkbar.^{58,[162]}

⁵⁶ Lediglich an formal neutralen 'closed-shell' Cu(I)-Verbindungen ist es möglich, eine $d^{10}-d^{10}$ -Wechselwirkung zwischen zwei Kupferzentren zu untersuchen.

⁵⁷ Die Berechnungen mit BS2 und BS3 zeigen gegenüber BS1 trotz geringfügiger Abweichungen einen einheitlichen Trend und befinden sich daher im Anhang (Tabelle 21).

⁵⁸ Es ist bekannt, daß derartige Effekte auftreten können, falls der Basissatz schlecht balanciert ist.^[162] Bestätigt wird dies durch eine Berechnung mit einer 6-311++G(2d,p) Basis (für die Atome H, C, O, S) für X=OH₂ und X=SH₂ allerdings nicht. Im Falle von X=OH₂ werden verglichen mit BS2 minimal kürzere CuC- / CuX-Bindungen ($r(CuC) = 185.2$ pm, $r(CuO) = 193.1$ pm) gefunden, im Falle von X=SH₂, längere ($r(CuC) = 187.2$ pm, $r(CuO) = 216.0$ pm).

X	BDE		Abstände		Ladungen		
	$\Delta E_D(\text{CuX})$		$r(\text{CuC})$	$r(\text{CuX})$	$p(\text{Cu})$	$p(\text{CH}_3)$	$p(\text{X})$
OH_2^\dagger	23.1		186.4	195.3	0.48	-0.55	0.07
NH_3^\ddagger	35.6		187.4	193.6	0.48	-0.58	0.10
SH_2^\dagger	25.2		188.1	219.7	0.44	-0.58	0.14
PH_3^\ddagger	31.4		189.4	216.5	0.46	-0.60	0.14
N_2^\ddagger	18.0		187.6	181.6	0.59	-0.58	-0.02
CNH^\ddagger	20.7		189.4	179.7	0.60	-0.63	0.03
CO^\ddagger	32.4		189.2	177.1	0.63	-0.61	-0.02
CH_2^\S	46.0		188.8	173.3	0.93	-0.53	-0.40
CNLi^\ddagger	50.1		190.0	182.1	0.55	-0.65	0.10
CS^\ddagger	50.1		190.1	173.6	0.75	-0.63	-0.12

Tabelle 10 : Berechnungen (MP2/BS1) an **B46**, Bindungsdissoziationsenergien [kcal/mol] der Spaltung von **B46** in CuCH_3 und X; Bindungslängen $r(\text{CuC}) / r(\text{CuX})$ in [pm]; Partialladungen an Atomen und Atomgruppen. † C_s - symmetrisch, ‡ C_{3v} - symmetrisch, § **B46**- CH_2 C_s - symmetrisch aber nicht linear ($\alpha(\text{CCuC}) = 145.6^\circ$), die BDE wurde ausgehend vom Triplettzustand berechnet.

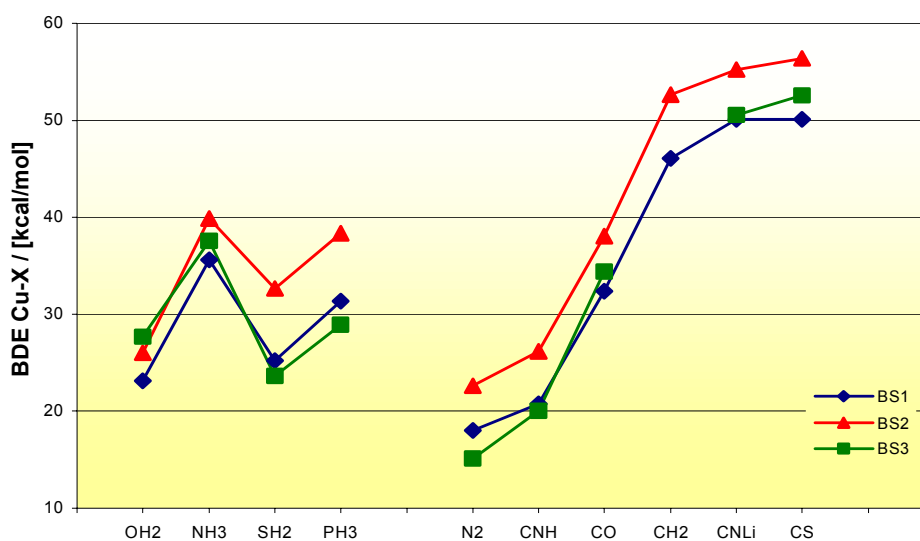


Abbildung 39 : Graphische Darstellung der Bindungsdissoziationsenergien für die Spaltung von **B46** in CuCH_3 und X

Eine Interpretation der BDE ist auf verschiedene Weisen möglich. Klassisch werden bei einer dativen^{59,[163]} Übergangsmetall-Ligand Bindung, wie z.B. der zwischen Mn^+ und CO in $[\text{Mn}(\text{CO})_6]^+$, drei Bindungsbeiträge diskutiert. Erstens die Fähigkeit des Liganden X als

⁵⁹ Der Begriff der dativen Bindung wurde von Haaland^[163] als ein Bindungstyp eingeführt, bei dem die Elektronen der Bindung nur von einer Verbindung zu Verfügung gestellt werden und auch der Bindungsbruch – es entstehen neutrale Fragmente - anders verläuft als bei einer kovalenten Bindung.

σ -Donor zu fungieren, zweitens seine π -Akzeptor-Fähigkeiten, das heißt, π -Elektronen des Metalls aufzunehmen, und drittens π -Elektronendichte zu donieren. Keiner der Beiträge ist jedoch gänzlich unabhängig von den beiden anderen. Es wird daher auch von Bindungssynergismus geredet. Eine Bestimmung der genauen Einzelbeiträge ist aufgrund dieses Synergismus nicht nur schwierig, sondern häufig auch abhängig vom zugrundeliegenden Modell der Aufteilung.^[164] Für die Verbindungen H_3CCuX wurde keine der zumeist aufwendigen Bindungsanalysen durchgeführt. Es kann daher nur eine qualitative Interpretation anhand des vorhandenen Datenmaterials gegeben werden.

Eine Interpretation der BDE von $X = OH_2, NH_3, SH_2, PH_3$ ist im Sinne von Lewis^[158] möglich, wenn die Verbindungen **B46** als Donor-Akzeptor-Komplexe^[165] angesehen werden. Die CuX -Bindung entspricht dann einer dative Bindung zwischen dem als Elektronenpaar-Akzeptor (Lewis-Säure) fungierenden $CuCH_3$ und einem Elektronenpaar-Donator (Lewis-Base) X . Im Falle von $X = OH_2; NH_3$ liegt eine reine σ -Wechselwirkung vor, während bei $X = SH_2; PH_3$ auch π -Bindungsanteile eine Rolle spielen können.

Unter der Annahme, daß Methylkupfer nach Pearsons HSAB-Konzept^{[166],[167]} eine eher harte Lewis-Säure ist, wird verständlich, weshalb die Wechselwirkungen der weichen Lewis-Base SH_2 und PH_3 ungünstiger sind⁶⁰ als die der harten Lewis-Basen OH_2 und NH_3 .^{61,[168]} Weiterhin gilt OH_2 , verglichen mit NH_3 (Elektronegativitäten: $\chi_O = 3.5$; $\chi_N = 3.1$), als schlechterer σ -Donor, ebenso wie SH_2 , verglichen mit PH_3 , aufgrund der höheren Elektronegativität von Schwefel Elektronendichte weniger bereitwillig doniert (Elektronegativitäten: $\chi_S = 2.4$; $\chi_P = 2.1$). Dies erklärt, weshalb **B46**- OH_2 verglichen mit **B46**- NH_3 und **B46**- SH_2 verglichen mit **B46**- PH_3 , instabilere Komplexe bilden.

Bei Donor-Akzeptor-Komplexen ist in der Regel auch der Ladungstransfer zwischen Lewis-Base und Lewis-Säure zu berücksichtigen. Dieser muß jedoch nicht mit der Bindungsenergie korrelieren. Die Ladungsumverteilung, die hier von $X = OH_2$ über NH_3, SH_2 zu PH_3 gefunden wird, ist auf der Grundlage der Partialladungen an X (Tabelle 10) gering. Eine genauere Untersuchung der Orbitalwechselwirkungen wurde nicht durchgeführt. Erwartungsgemäß wird ausgehend von $X = OH_2$ über NH_3, SH_2 bis hin zu $X = PH_3$ eine zunehmende positive Ladung an X ($p(OH_2) = 0.07 \rightarrow p(PH_3) = 0.14$) gefunden, welche einen steigenden Ladungstransfer dokumentiert und so auf eine Stärkere σ -Donierung schließen läßt.

⁶⁰ Nur für BS3 folgen die berechneten BDE exakt der zu erwartenden Weichheit der Liganden.

⁶¹ Vergleiche dazu beispielsweise Berechnungen von BH_3^- / BF_3 -Komplexen mit $X = OH_2, SH_2, NH_3$ und PH_3 .

Schwieriger als die Interpretation der σ -Donor-Komplexe mit $X = \text{OH}_2, \text{SH}_2, \text{NH}_3, \text{PH}_3$ gestaltet sich die Diskussion bei den übrigen Liganden ($X = \text{N}_2, \text{CNH}, \text{CO}, \text{CH}_2, \text{CNLi}, \text{CS}$). Neben deren σ -Donoreigenschaften muß deren Fähigkeiten, als π -Akzeptor zu fungieren, in stärkerem Maße berücksichtigt werden.

Als schwächster σ -Donor und π -Akzeptor gilt aufgrund der ausgeglichenen Ladungsverteilung das N_2 -Molekül. Je nach Basissatz werden für N_2 Werte zwischen $\text{BDE} = 15.1 \text{ kcal/mol}$ und $\text{BDE} = 22.6 \text{ kcal/mol}$ berechnet, was verglichen mit allen anderen Liganden X und unabhängig vom Basissatz der geringsten Stabilisierung entspricht (Abbildung 39). Die verhältnismäßig lange CuN_2 -Bindung ($r(\text{CuN}_2) = 181.6 \text{ pm}$) bestätigt dies. Gänzlich anders ist die Situation beim Thiocarbonylligand $X = \text{CS}$. Verglichen mit einem Carbonylligand $X = \text{CO}$ gilt der Thiocarbonylligand zwar als schlechterer σ -Donor, dafür aber als um so besserer π -Akzeptor. Diese Fähigkeit scheint bei der Stabilisierung des elektronenreichen Cu-Zentrums vorteilhaft, denn im Vergleich zum Carbonylliganden, welcher BDE zwischen $\text{BDE}(\text{BS1}) = 32.4 \text{ kcal/mol}$ und $\text{BDE}(\text{BS2}) = 38.1 \text{ kcal/mol}$ aufweist, ist der Thiocarbonyl-Komplex der stabilste aller berechneten ($\text{BDE}(\text{BS1}) = 50.1 \text{ kcal/mol}$ / $\text{BDE}(\text{BS2}) = 56.4 \text{ kcal/mol}$). Der hohe π -Rückbindungsanteil zeigt sich in der äußerst kurzen CuX -Bindung von $r(\text{CuCS}) = 173.6 \text{ pm}$ (BS1),⁶² sowie anhand der negativen Partialladung am CS ($p(\text{CS}) = -0.12$), bzw. umgekehrt an der deutlich positiven am Cu ($p(\text{Cu}) = 0.75$) (Tabelle 10). Ebenfalls eine äußerst starke Bindung geht $X = \text{CNLi}$ ein ($\text{BDE}(\text{BS1}) = 50.1 \text{ kcal/mol}$ / $\text{BDE}(\text{BS2}) = 55.2 \text{ kcal/mol}$). Im Gegensatz zu $X = \text{CS}$ kann hier ein entscheidender π -Rückbindungsbeitrag jedoch ausgeschlossen werden, da CNLi einen fast vollständig ionischen Charakter ($\text{CN}^- \text{Li}^+$) hat. Dies ermöglicht einen Vergleich mit dem Cyanid-Anion (CN^-) welches als reiner σ -Donor gilt. Ein zusätzliches Elektron in einem antibindenden σ^* -Orbital bewirkt hier, daß die π^* -Orbitale gegenüber dem isoelektronischen CO energetisch deutlich angehoben werden.

Die Ähnlichkeit des $X = \text{CNLi}$ Liganden mit CN^- wird auch beim Vergleich der CN-Bindungslängen des Cyanid-Anions $r(\text{CN}^-) = 120.2 \text{ pm}$ (exper. $r(\text{CN}^-) = 116.0 \text{ pm}$), des Lithiumisocyanids CNLi $r(\text{CNLi}) = 119.2 \text{ pm}$ (exper. $r(\text{CNLi}) = 114.4 \text{ pm}$) und von CNH $r(\text{CNH}) = 117.8 \text{ pm}$ deutlich. In CNH ist der antibindende Charakter der CN-Bindung reduziert, wodurch die σ -Donorfähigkeit geringer bzw. die π -Akzeptorfähigkeit größer wird.

⁶² Eine gute Überlappung der $d\pi$ -Orbitale an Cu und der $p\pi$ -Orbitale von CS kommt nur bei einer kurzen CuX -Bindung zustande, eine langer CuX -Abstand wird im Falle einer σ -Bindung gefunden.

Für $X = \text{CNLi}$ muß aufgrund der großen BDE eine starke σ -Bindung zum Cu vorliegen. Eine vergleichsweise lange CuX-Bindung ($r(\text{CuCNLi}) = 182.1 \text{ pm}$ (BS1)) bestätigt, daß kaum π -Bindungsanteile vorhanden sind (für $X = \text{CS}$ wurde eine Bindungslänge von $r(\text{CuCS}) = 173.6 \text{ pm}$ (BS1) gefunden).⁶² Darüber hinaus sind die NPA-Ladungen mit einer starken σ -Bindung in Einklang. Das Cu-Atom trägt eine ähnliche positive Ladung ($p(\text{Cu}) = 0.55$) wie in den σ -Donor-Komplexen von $X = \text{OH}_2, \text{NH}_3, \text{SH}_2, \text{PH}_3$. Außerdem ist X positiv geladen ($p(\text{CNLi}) = 0.10$). CNH ist dem zufolge auch als σ -Donor einzustufen. Wie jedoch bereits erläutert, in weit geringerem Maße als $X = \text{CNLi}$, was den deutlichen Unterschied der BDE erklärt. Mit einer BDE(BS1) von 20.7 kcal/mol (26.1 kcal/mol (BS2)) ist der Komplex **B46**-CNH nur wenig stabiler als **B46**-N₂. Daß ebenfalls kaum π -Rückbindungsanteile vorhanden sind, zeigt sich in der langen CuX-Bindung $r(\text{CuCNH}) = 178.1 \text{ pm}$, die geringe σ -Donierung wird durch die kleine Partialladung an CNH ($p(\text{CNH}) = 0.03$) bestätigt.

Ein Spezialfall stellt die Struktur von Methylkupfer mit dem Carben-Liganden $X = \text{CH}_2$ dar. Entgegen der Erwartung wurde für **B46**-CH₂ keine lineare Struktur, sondern eine deutlich geknickte ($a(\text{CCuC}) = 145.6^\circ$) als die energetisch günstigste erhalten (Abbildung 40). Die BDE (BDE(BS1) = 46.0 kcal/mol / BDE(BS2) = 52.6 kcal/mol) ist ähnlich groß wie beim sehr stabilen CS-Komplex.

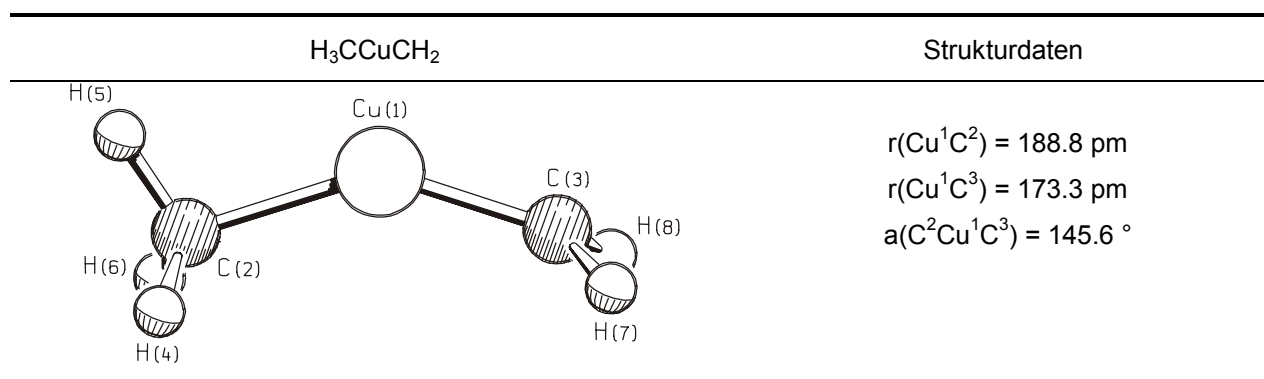


Abbildung 40 : Optimierte Geometrie (BS1) von **B46**-CH₂

Wodurch das starke Abknicken und die hohe BDE zustande kommt, ist nicht klar. Möglich ist jedoch, daß diese Anordnung eine besonders günstigste Orbitalwechselwirkung ermöglicht. Den Strukturdaten zufolge liegt neben einer σ -Donierung eine starke π -Wechselwirkung vor. Die CuX-Bindung ist mit $r(\text{CuCH}_2) = 173.3 \text{ pm}$ (BS1) die kürzeste, welche für die Liganden X berechnet wurde. Gestützt wird diese Annahme auch durch die Partialladungen. Mit einem Wert von ($p(\text{CH}_2) = -0.40$) ist der Carben-Ligand am deutlichsten negativ geladen und das Cu-Atom stark positiv ($p(\text{Cu}) = 0.93$). Berechnungen von **B46**-CH₂ mit einem auf 180°

fixierten CCuC-Winkel haben ergeben, daß diese Anordnung um ca. 3 kcal/mol instabiler ist. Die CuX-Bindung ändert sich auf $r(\text{CuCH}_2) = 172.7 \text{ pm}$, die Ladung am Kupfer nimmt auf $p(\text{Cu}) = 0.88$ ab und der CH_2 -Ligand ist deutlich weniger negativiert ($p(\text{CH}_2) = -0.24$). Dies unterstreicht den offensichtlich wichtigen Beitrag der π -Rückdonierung.

Fazit:

- Zusammenfassend kann gesagt werden, daß in den neutralen Komplexen **B46** im Gegensatz zu den Heterocuprat-Anionen **B47** kein Zusammenhang zwischen der CuC-Bindungslänge und der entsprechenden BDE der CuX-Bindung zu beobachten ist.
- Der Vergleich der unterschiedlichen Liganden X zeigt, daß insbesondere starke σ -Donatoren wie $X = \text{NH}_3$ und $X = \text{CNLi}$ sowie starke π -Akzeptorliganden wie $X = \text{CS}$ und $X = \text{CH}_2$ besonders stabile Methylkupfer-Ligand-Komplexe **B46** bilden.
- Ein Zusammenhang zwischen dem Liganden X und der Partialladung am Cu-Atom ist erkennbar. Bei σ -Donatoren wie $X = \text{OH}_2$, NH_3 , SH_2 , PH_3 wird kaum eine Ladungsänderung ($p(\text{Cu}) = 0.44 - 0.48$) am Cu-Zentrum hervorgerufen. π -Akzeptorliganden wie $X = \text{N}_2$, CNH , CO , CS und CH_2 hingegen bewirken eine teils deutliche Positivierung des Cu-Atoms ($p(\text{Cu}) = 0.59 - 0.93$).

Bei den nun folgenden Untersuchung soll untersucht werden, wie der unterschiedliche Einfluß von X auf Cu die CuCu-Wechselwirkung in den Dimeren $(\text{H}_3\text{CCu-X})_2$ beeinflusst. Es stellt sich also die Frage, ob bereits in den Monomeren vorhandene elektronische Einflüsse mit den CuCu-Wechselwirkungen der Dimere korreliert werden können?

B.6.4. Dimere Methylkupfer-Verbindungen ($\text{H}_3\text{CCu-X}$)₂

In zweikernigen Metallkomplexen des Typs $(\text{XMY})_2$ ($\text{M} = \text{Cu}^+, \text{Ag}^+, \text{Au}^+$; $\alpha(\text{XMY}) \sim 180^\circ$) sind verschiedene intermolekulare bzw. intramolekulare Wechselwirkungen möglich (Abbildung 41). Zu unterscheiden sind Wechselwirkungen zwischen den Metallatomen, zwischen Metall und Substituent, sowie Substituenten-Wechselwirkungen.⁶³

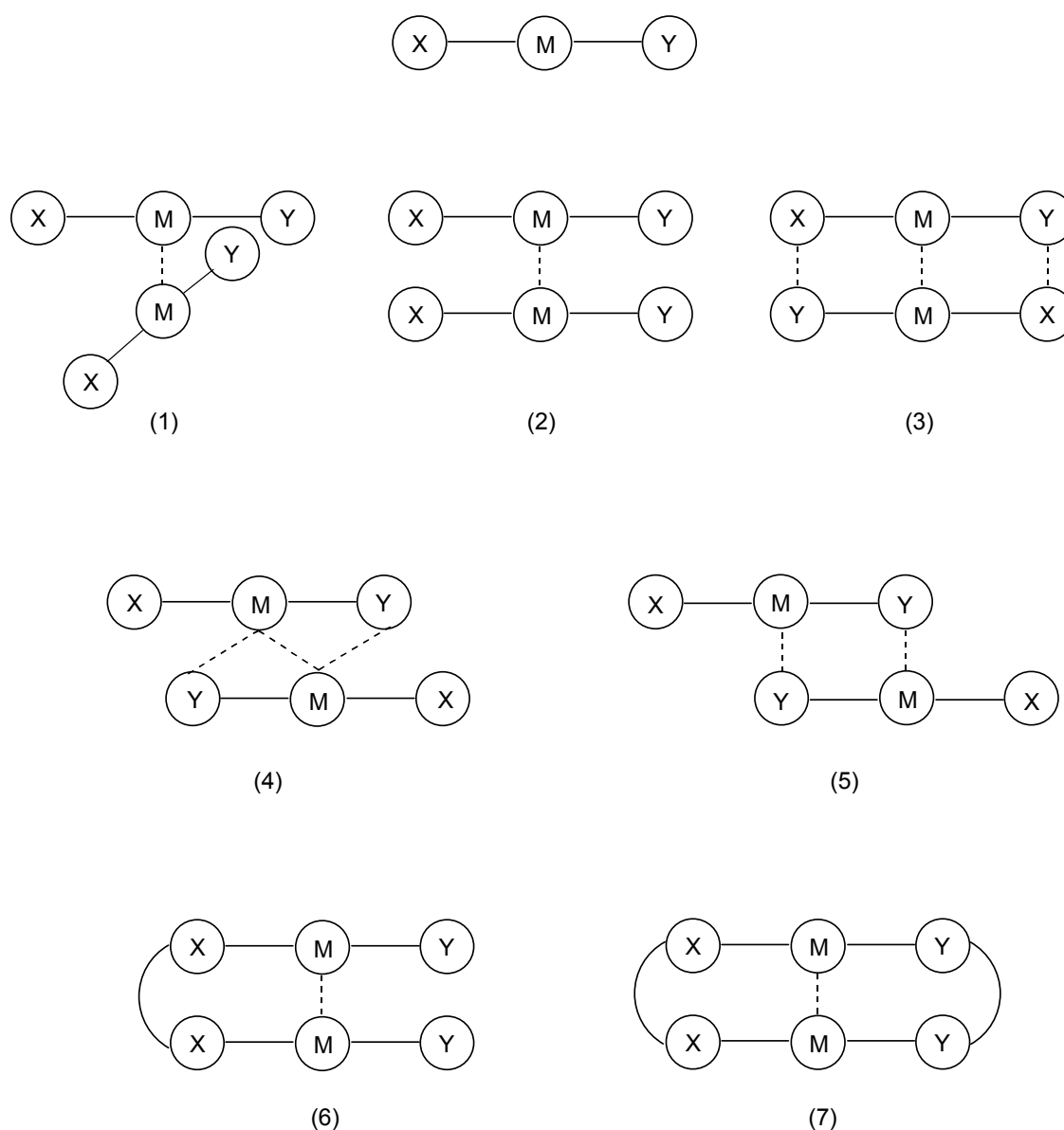


Abbildung 41 : Wechselwirkungen zwischen den zweikernigen Metallkomplexen $(\text{XMY})_2$

In den Strukturen (2) - (7) kann eine Wechselwirkung zwischen Substituenten- oder Liganden nicht ausgeschlossen werden. Es kommt zu intermolekularen Wechselwirkungen

⁶³ Starke Wechselwirkungen zwischen Substituenten können kurze Metall-Metall-Abstände bedingen und dadurch eine Metall-Metall-Wechselwirkung vortäuschen.

wie bei (2) – (5) oder zu intramolekularen Wechselwirkungen, wie bei Halbring- (6) oder Ringstrukturen (7). Vergleicht man beispielsweise die Strukturen (3) - (5), so wird in Abhängigkeit von X und Y die Struktur verwirklicht, welche den Hauptbeitrag zur Stabilisierung des Dimers liefern kann. Verschiedene Assoziationsmöglichkeiten von dimeren Cu(I)-Komplexen sind vor kurzem in einer Arbeit von Alvarez et al. mittels *ab initio* Verfahren (MP2) untersucht worden.^[130] Experimentell nachgewiesen sind alle Strukturelemente (1) – (7); die Grenzen zwischen den einzelnen Typen sind dabei fließend. Einzig Struktur (1) ist wegen der rechtwinkligen Anordnung durch Substituenteneffekte weitgehend ungestört. Daher ist der C_2 -symmetrische Strukturtyp (1) am besten für Studien attraktiver Metall-Metall-Wechselwirkungen geeignet. In eigenen Berechnungen ist für Y konstant $Y = CH_3^-$ verwendet worden, X ist variiert worden ($X = OH_2, NH_3, SH_2, PH_3, N_2, CNH, CO, CH_2, CNLi, CS$) (vgl. B.6.3.2). Zur Berechnung der CuCu-Gleichgewichtsabstände der Dimere $(XCuY)_2$ [**B46**]₂ sind zwei optimierte Monomere **B46** unter Beibehaltung der Geometrien im rechten Winkel ($d(CCuCuC) = 90^\circ$) zusammengebracht worden. Anschließend ist deren Abstand entlang der CuCu-Achse optimiert worden (Abbildung 17). Eine vollständige Optimierung der Dimere war aus mehreren Gründen nicht durchführbar bzw. gewünscht:

- (1) Bei meist mehr als 200 Basisfunktionen pro Dimer $(H_3CCu-X)_2$ ist bereits die Optimierung der CuCu-Gleichgewichtsabstände auf MP2-Niveau sehr "teuer" und zeitintensiv. Eine vollständige Optimierung unter Berücksichtigung aller Freiheitsgrade war mit den zur Verfügung stehenden Mitteln nicht möglich.
- (2) Die C_2 -symmetrischen Dimere des Typs (1) stellen zwar bezüglich des CuCu-Abstandes energetische Minima dar, jedoch nicht in Bezug auf alle Freiheitsgrade. Eine vollständige Optimierung würde im Einzelfall zu einer jeweils anderen Dimerstruktur führen, was einen direkten Vergleich der Strukturen bzw. Ligandeneffekte unmöglich machte.
- (3) Bei Strukturen des Typs (1) können Substituenteneffekte (also Wechselwirkungen zwischen den Substituenten oder beispielsweise Dipolstabilisierungen) weitgehend ausgeschlossen werden, was eine "ungestörte" Bestimmung der CuCu-Attraktion ermöglicht. Darüber hinaus wird eine annähernd rechtwinklige Anordnung von monomeren Baueinheiten in einer Vielzahl von Cuprat-Strukturen gefunden.

B.6.4.1. Berechnungen der CuCu-Gleichgewichtsabstände

Die optimierten CuCu-Abstände der Dimere $(\text{H}_3\text{CCuX})_2$ sind in Tabelle 11 aufgelistet, ebenso wie deren Unterschiede Δr ($\Delta r = r(\text{CuCu})_{\text{BS2}} - r(\text{CuCu})_{\text{BS1}}$) bei Verwendung von BS1 bzw. BS2. Auffällig ist der enorme Unterschied. Je nach Ligand X werden bei Verwendung von BS2 um bis zu ~ 31 pm kürzere CuCu-Abstände berechnet.

X	r_{BS1}	r_{BS2}	Δr
OH₂	318.5	287.2	-31.3
NH₃	310.2	283.3	-26.9
SH₂	302.9	277.6	-25.3
PH₃	280.6	258.2	-22.4
N₂	292.1	268.8	-23.3
CNH	287.9	262.6	-25.3
CO	285.0	261.1	-23.9
CH₂	267.1	239.2	-27.9
CNLi	301.3	270.0	-31.3
CS	276.3	253.3	-23.0

Tabelle 11 : Optimierte CuCu-Abstände ($r(\text{CuCu})$ / [pm]) der Dimeren **[B46]₂** bei Verwendung von BS1 / BS2.

Offensichtlich besteht ein Zusammenhang zwischen der um zwei f-Funktionen augmentierten Cu-Basis und der CuCu-Bindungslänge, und damit zur Attraktion der Metallzentren. Bereits die Berechnungen des Cu-Dimers **B48** (vgl. B.6.1) sowie die Studien zu oligomeren Methylkupfer-Verbindungen ließen bei Verwendung der größeren, um zwei f-Funktionen augmentierten Cu-Basis diesen teilweise deutlichen Effekt erkennen (vgl. B.6.2.2). Auch Pyykkö beschreibt diesen Einfluß auf die Metall-Metall-Interaktion im Falle von Gold.^[5] Er fand Verlängerungen des Metall-Metall-Abstandes von $\Delta r \sim 25 - 30$ pm, falls Dimere $(\text{XAuY})_2$ mit einem Au-Basissatz ohne diffuse f-Funktion berechnet werden. Daher gelangte er zu der Auffassung, daß f-Funktionen an Gold zur Beschreibung schwacher intermolekularer Wechselwirkungen unerlässlich sind. Die Ergebnisse der eigenen Berechnungen bestätigen, daß diffuse f-Funktionen am Metall auch im Falle von Kupfer offenbar unerlässlich sind.

Ein besonderes Augenmerk gilt dem Fall **[B46]₂-CH₂**, da ein ausgesprochen kurzer CuCu-Abstand von 239.2 pm gefunden wird. Die deutlich geknickte Struktur des Monomers **B46-CH₂** (Abbildung 40) begünstigt vermutlich eine Annäherung der beiden Monomeren in der Dimer-Struktur **[B46]₂-CH₂**. Tatsächlich wird ein leichtes Abknicken der normalerweise

linearen Kupfer-Baueinheiten auch in einer Reihe von Kristallstrukturen, in denen Wechselwirkungen zweier Cu-Atome möglich sind, gefunden. Beispiele hierfür sind die Strukturen (vgl. Tabelle 2) von **B41** (Struktur s. Anhang), **B34**, **B40**, **B17** und **B1** (Abbildung 1). Ob damit auch die Stärkung einer CuCu-Wechselwirkung verbunden ist, oder dies vornehmlich sterische Gründe hat, ist nicht klar. Berechnungen an $[\mathbf{B46}]_2\text{-CNLi}$ zeigten, daß falls das lineare Monomer **B46**-CNLi zunehmend geknickt wird ($a(\text{CCuC}) = 180^\circ \rightarrow a(\text{CCuC}) = 160^\circ$), in den resultierenden C_2 -symmetrischen Dimeren $[\mathbf{B46}]_2\text{-CNLi}$, nach Optimierung des CuCu-Abstandes, eine zunehmend kürzere CuCu-Distanz gefunden wird. Mit einem BS1 ähnlichen Basissatz⁶⁴ werden folgende Daten erhalten (Tabelle 12).

$a(\text{CCuC}) / [^\circ]$	$r(\text{CuCu}) / [\text{pm}]$	$\Delta E_{\text{rel.}} / [\text{kcal/mol}]^*$
180°	301.8	0.00
175°	289.9	-0.35
170°	280.4	0.11
165°	274.2	1.32
160°	267.4	3.48

Tabelle 12 : CuCu-Bindungslänge im Dimer $(\text{H}_3\text{CCuCNLi})_2$ bei zunehmendem Abknicken der CCuC-Winkel im jeweiligen Monomer. Relative Energien ΔE der Dimere gegenüber dem Dimer mit linearen Monomeren.

*Die Energien wurden unter Berücksichtigung von f-Funktionen am Cu erhalten.

Interessant ist, daß ein Dimer mit leicht geknickten Monomeren ($a(\text{CCuC}) = 175^\circ$) relativ zu einem Dimer mit linearer Anordnung der Monomere energetisch günstiger ist $\Delta E = -0.35$ kcal/mol. Dies deckt sich mit den Werte der CCuC-Winkel der bereits erwähnten Kristallstrukturen, welche zwischen 180° und 160° liegen, in **B1** wurde beispielsweise ein CCuC-Winkel von $a(\text{C}^1\text{Cu}^1\text{C}^2) = 170^\circ$ gemessen (vgl. Abbildung 1, Tabelle 1), weitere Beispiele befinden sich im Anhang.

Ein eindeutiger Zusammenhang zwischen den berechneten CuCu-Abständen der Dimere $[\mathbf{B46}]_2$ (Tabelle 11) und den Eigenschaften der Substituenten X ist nicht zu erkennen. Dennoch scheinen σ -Donatoren wie $X = \text{OH}_2$ und NH_3 eher lange CuCu-Bindungen (MP2/BS2 - $X = \text{OH}_2$ $r(\text{CuCu}) = 287.2$ pm; $X = \text{NH}_3$ $r(\text{CuCu}) = 283.3$ pm) zur Folge zu haben, π -Akzeptoren wie $X = \text{CS}$ sowie gut polarisierbare Substituenten wie $X = \text{PH}_3$ zeigen hingegen deutlich kürzere Bindungen (MP2/BS2 ; $X = \text{CS}$, $r(\text{CuCu}) = 253.3$ pm; $X = \text{PH}_3$, $r(\text{CuCu}) = 258.2$ pm) (vgl. B.6.3.2).

⁶⁴ Zur Berechnung von N und Li wurde eine 6-31G(d) Basis anstelle einer 6-31+G(d) Basis verwendet.

B.6.4.2. Berechnung der Dimerisierungsenergien

Die Attraktion zweier Monomere kann als Differenz der Energien eines Dimers (E_{AB}) gegenüber zwei Monomeren ($E_A = E_B$) berechnet werden (Gleichung 2).

$$\Delta E_{Dimer} = E_{AB}^{(AB)} - E_A^{(A)} - E_B^{(B)} = E_{AB}^{(AB)} - 2E_A^{(A)}$$

Gleichung 2 : Berechnung der Attraktionsenergie⁶⁵

Zwischen den so berechneten Dimerisierungsenergien (ΔE_{Dimer} - Tabelle 13) und den optimierten Metall-Metall-Abständen (Tabelle 11) besteht kein eindeutig linearer Zusammenhang. Trotzdem werden für die Dimere (H_3CCuX)₂ meist kurze CuCu-Abstände bei einer starken Attraktion zwischen zwei Monomeren gefunden. Unter Vernachlässigung von $X = CNLi$ und CH_2 ⁶⁶ wird mit BS2 ein Gerade, mit einer Übereinstimmung von $R^2 = 0.92$,⁶⁷ erhalten (Abbildung 42). Mit BS1 ist die Übereinstimmung leicht schlechter ($R^2 = 0.88$).

X	ΔE_{Dimer}		$\Delta \Delta E$	ΔE_{Dimer}		$\Delta \Delta E$
	BS1	BS1 (BSSE)		BS2	BS2 (BSSE)	
OH₂	-2.8	0.2	-3,0	-4.5	0.6	-5,1
NH₃	-3.8	-0.3	-3,5	-5.8	-0.3	-5,5
SH₂	-4.7	0.1	-4,8	-6.8	0.3	-7,1
PH₃	-6.4	-0.8	-5,6	-9.5	-1.3	-8,3
N₂	-4.8	-0.4	-4,4	-7.5	-0.6	-6,9
CNH	-4.8	-0.1	-4,7	-7.6	-0.2	-7,5
CO	-5.2	-0.5	-4,7	-8.2	-0.6	-7,5
CH₂ ⁶⁶	-4.5	-0.5	-4,0	-	-	-
CNLi ⁶⁶	-1.2	3.5	-4,8	-3.8	4.0	-7,8
CS	-6.9	-0.7	-6,2	-10.6	-0.9	-9,6

Tabelle 13 : Dimerisierungsenergien (ΔE_{Dimer} / [kcal/mol]) der Dimere **[B46]**₂, berechnet bei für BS1 bzw. BS2 optimalem CuCu-Abstand unter Beibehaltung der Monomergeometrien. BS1(BSSE) bzw. BS2(BSSE) – Werte beinhalten die Korrektur des BSSE, $\Delta \Delta E = \Delta E_{Dimer}(BS1) - \Delta E_{Dimer}(BS1(BSSE))$.

⁶⁵ Hochgestellt, in Klammern, ist der Basissatz ((AB), (A), (B)) angegeben. Die Begriffe Attraktionsenergie und Dimerisierungsenergie werden synonym verwendet.

⁶⁶ **B46**-CNLi hat sich im Laufe der Berechnungen als schlechtes Modell für ein Lithiumcyanocuprat erwiesen, da Li koordinativ nicht abgesättigt ist. Bei der Behandlung des Dimers **[B46]**₂-CNLi führt dies zu einer energetisch schlechten Beschreibung der CuCu-Wechselwirkung. Ebenfalls problematisch ist die Beschreibung der CuCu-Wechselwirkung bei **[B46]**₂-CH₂, da bereits das Monomer **B46**-CH₂ nicht linear ist (vgl. B.6.3.2).

⁶⁷ Bei exakter Übereinstimmung beträgt das Quadrat des Bestimmtheitsfaktors R gleich Eins, $R^2 = 1$.

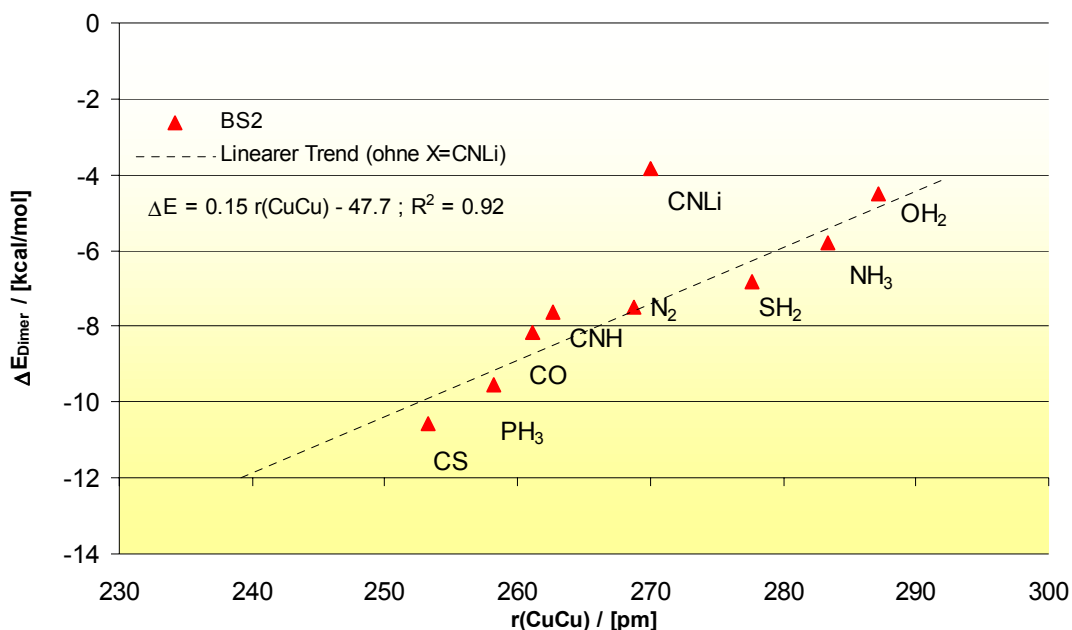


Abbildung 42 : Auftragung der CuCu-Abstände in $(\text{H}_3\text{CCu-X})_2$ gegen die Dimerisierungsenergien $(\Delta E(\text{BS2})_{\text{Dimer}})$.

Die Dimerisierungsenergien, bei Verwendung von BS1, sind mit Werten im Bereich von -1.2 kcal/mol für $X = \text{CNLi}$ bis -6.9 kcal/mol für $X = \text{CS}$ attraktiv. Mit BS2 werden stärkere Attraktionen (-3.8 kcal/mol für $X = \text{CNLi}$ bis -10.6 kcal/mol für $X = \text{CS}$) berechnet als mit BS1. Dies ist aufgrund der deutlich kürzeren CuCu-Abstände und der besseren Beschreibung der CuCu-Wechselwirkung durch BS2 verständlich (vgl. Tabelle 13).

Ungewöhnlich sind die großen $\Delta\Delta E$ -Werte von teilweise fast -10 kcal/mol, welche durch den "basis set superposition error" (BSSE) zustande kommen. Nach einer CP-Korrektur (counterpoise correction (CP)) bleiben in nahezu allen Fällen (BS1(BSSE) und BS2(BSSE)) Werte mit einer kaum attraktiven Wechselwirkung (~ -1.0 kcal/mol) zwischen den Dimeren übrig; in einigen Fällen $X = \text{OH}_2$, SH_2 , CNLi kehrt sich die Anziehung sogar in eine Abstoßung um. Eine Erklärung hierfür ist schwierig, daher wird zuerst erläutert, wie derartige Basissatzfehler zustande kommen.

In allen quantenchemischen Berechnungen werden unvollständige Basissätze zur Beschreibung der einzelnen Atome verwendet. Dies führt zu einem großen Fehler bei der Berechnung von absoluten Energien. In den meisten Fällen ist dies unproblematisch, da normalerweise lediglich die relativen Energien zwischen den Moleküle von Interesse sind. Primäres Ziel ist dann, den relativen Fehler bei der Berechnung so konstant und klein wie möglich zu halten. Problematisch wird die Berechnung von relativen Energien dann, wenn lediglich schwache Wechselwirkungen zwischen Molekülen vorliegen, wie zum Beispiel bei den betrachteten "closed-shell"-Attraktionen.

Der prinzipielle Fehler, der `basis set superposition error` (BSSE), kommt hier besonders zum Tragen. Zurückzuführen ist dies letztlich darauf, daß die einzelnen Fragmente (Monomere) $\text{H}_3\text{CCu-X}$ **B46** durch den Basissatz (z.B. BS1 oder BS2) schlechter beschrieben werden, als dies bei der Berechnung des Dimers $[\text{B46}]_2$ der Fall ist. Dies gilt auch dann, wenn für die Berechnung der Fragmente an allen Atomen derselbe Basissatz verwendet wird. Grund dafür ist, daß die Atome eines Fragments (CH_3CuX) im Dimer gegenüber dem freien Fragment energetisch abgesenkt werden. Die Atome des einen Fragments nehmen, wegen der Unvollständigkeit des Basissatzes an den Basisfunktionen des zweiten Fragments teil, und zwar insbesondere an diffusen Funktionen oder Polarisationsfunktionen mit hohen Nebenquantenzahlen, da diese eine große räumliche Ausdehnung aufweisen.

Es gibt Möglichkeiten diesen Fehler zu vermeiden. Die einfachste Möglichkeit besteht darin, sowohl den Basissatz der Fragmente (Monomere) als auch den des Dimers durch Hinzufügen von immer mehr Basisfunktionen solange zu vergrößern, bis die Wechselwirkungsenergie (Dimerisierungsenergie) konstant ist. Praktikabel ist dies insbesondere bei größeren, mehratomigen Systemen, wie z.B. bei der Berechnung von Dimeren $(\text{H}_3\text{CCu-X})_2$, aufgrund des enorm ansteigenden Rechenaufwandes jedoch nicht.

Eine Korrektur des "basis set superposition error" (BSSE) kann allerdings auch dadurch erreicht werden, daß man die einzelnen Fragmente (anders als in Gleichung 2 beschrieben) mit allen Basisfunktionen berechnet, die auch im Dimer vorhanden sind (counterpoise correction - CP, Gleichung 3). Bei der Berechnung eines Fragments, werden dazu die Basisfunktionen des zweiten Fragmentes, sogenannte "ghost orbitals", an den Atompositionen des Dimers zentriert. Die einzelnen Monomere werden so mit einer ausgeglicheneren ("vollständigeren") Basis beschrieben.^[169]

$$\Delta E(\text{BSSE}) = E_{AB}^{(AB)} - E_A^{(AB)} - E_B^{(AB)}$$

Gleichung 3 : Berechnung der Attraktionsenergie unter Berücksichtigung der CP.

Der BSSE spielt bei der Berechnung der Dimerisierungsenergien eine bedeutende Rolle, was der Vergleich zwischen den korregierten Energien BS1(BSSE) bzw. BS2(BSSE) und den unkorregierten Werte BS1 bzw. BS2 zeigt (Tabelle 13). Bei allen Dimeren wird ein deutlicher BSSE ($\Delta\Delta E$ -Wert) erhalten; der Fehler ist größer als die Attraktionsenergien selbst, was die Verlässlichkeit der Ergebnisse in Frage stellt. Zudem führte eine Vergrößerung des Cu-Basissatzes dazu, daß der BSSE größer wird. Eine vollständige Basis hat nach der Theorie das Verschwinden des BSSE zur Folge.

Mögliche Ursache hierfür ist der verwendete Valenzbasissatz des Metallatoms (Cu). Durch weitere Berechnungen (vgl. B.6.4.2.1) mit anderen Basissätzen konnte gezeigt werden, daß der BSSE teilweise zu mehr als 70% auf eine schlechte Beschreibung des Metallatoms durch den verwendeten Valenzbasissatz zurückzuführen ist.

Es sein an dieser Stelle nicht verschwiegen, daß es auch kritische Argumente gegen eine CP-Korrektur gibt. Bei schwachen Wechselwirkungen wird sie jedoch im allgemeinen als notwendig angesehen wird.

B.6.4.2.1. Berechnungen zum Basissatz-Superpositions-Fehler (BSSE).

Um den großen BSSE näher zu untersuchen, wurden Berechnungen der Monomere ohne (Abbildung 43 , Typ (A)) und mit Berücksichtigung von "ghost orbitalen" (Abbildung 43 , Typ (B) bzw. (C)) durchgeführt. Typ (B) berücksichtigt lediglich die Cu-Basisfunktionen, Typ (C) dagegen sämtliche Basisfunktionen des Dimers.

Die Daten aus Tabelle 13 lassen vermuten, daß der Fehler hauptsächlich durch den Cu-Basissatz verursacht wird, da der BSSE bei Verwendung von BS2 in allen Fällen größer wird. Die $\Delta\Delta E$ -Werte betragen beispielsweise für $X = \text{CO}$ $\Delta\Delta E(\text{BS1}) = -4.7$ kcal/mol und $\Delta\Delta E(\text{BS2}) = -7.5$ kcal/mol.

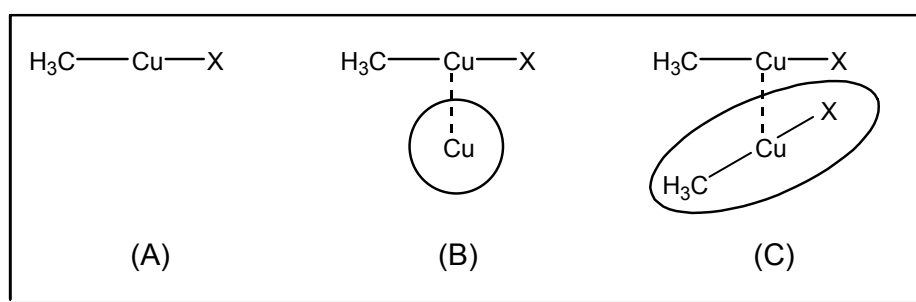


Abbildung 43 : Monomere $\text{H}_3\text{CCu-X}$ ohne und mit Berücksichtigung von "ghost" Orbitalen

Berechnet man die Monomere $\text{H}_3\text{CCu-X}$ nur unter Berücksichtigung der Cu-"ghost Orbitale" (Abbildung 43 , Typ (B)), kann der Fehler abgeschätzt werden, welcher durch die Cu-Basis hervorgerufen wird. Für $X = \text{CO}$ und $X = \text{CS}$ ist dies exemplarisch durchgeführt worden (Tabelle 14).

Nr.	X / Typ	Basissatz*	Energie [a.u.]	ΔE [kcal/mol]
(1)	CO / (A)	BS1	-349,39234	0.00
	CO / (C)	BS1	-349,39608	-2.35
(2)	CO / (A)	BS2	-349,60135	0.00
	CO / (C)	BS2	-349,60734	-3.76
(3)	CO / (A)	6-311+G(3d) / ECP(Cu)+2f	-349,77135	0.00
	CO / (C)	6-311+G(3d) / ECP(Cu)+2f	-349,77675	-3.97
(4)	CO / (A)	cc-pVTZ / ECP(Cu)+2f	-349,82393	0.00
	CO / (B)	cc-pVTZ / ECP(Cu)+2f	-349,82791	-2.50
	CO / (C)	cc-pVTZ / ECP(Cu)+2f	-349,82973	-3.64
(5)	CS / (A)	BS1	-671.94616	0.00
	CS / (B)	BS1	-671.94898	-1.77
	CS / (C)	BS1	-671.95107	-3.09
(6)	CS / (A)	BS2	-672.15600	0.00
	CS / (B)	BS2	-672.16151	-3.46
	CS / (C)	BS2	-672.16380	-4.90

Tabelle 14 : Berechnung des BSSE bei den Monomeren H_3CCu-X unter Berücksichtigung verschiedener 'ghost-Orbitale' der entsprechenden Dimere $(H_3CCu-X)_2$. * Stuttgarter ECP und Basissatz wie in BS2 (vgl. B.5.1).

Der Vergleich der relativen Energien der Monomere des Typs (A) , (B) und (C) zeigt, daß der jeweils größte Fehler bzw. die größte Korrektur bei Berücksichtigung aller "ghost-Orbitale" (Rechnungen des Typ(C)) gemacht wird bzw. notwendig ist.

Im Falle von BS1 werden für $X = CS$ bei der Berechnung von Typ (B) (Tabelle 14 , Nr. (5)) verglichen mit Typ(C) bereits 57.3 % ($\Delta E = -1.77$ kcal/mol gegenüber $\Delta E = -3.09$ kcal/mol) des BSSE erfaßt. Im Falle von BS2 (Tabelle 14 , Nr. (6)) wird der Fehler aufgrund der größeren Cu-Basis sogar zu 70.6% ($\Delta E = -3.46$ kcal/mol gegenüber $\Delta E = -4.90$ kcal/mol) durch die Berechnung von Typ (B) erfaßt.

Ein ähnliches Ergebnis wird auch für $X = CO$ erhalten. Entgegen der Erwartung hat auch die Verwendung einer großen triple- ζ Basis (Tabelle 14 , Nr. (4)) für die Atome H, C und O wenig Einfluß auf den hauptsächlich durch die Cu-Valenzbasis verursachten Fehler. Der Vergleich der Berechnungen des Typs (B) und Typs (C) zeigt erneut, daß 68.7% des BSSE durch die Cu-Basis verursacht werden. Die Verwendung eines 6-311+G(3d) Basissatzes (Tabelle 14 , Nr. (3)) oder einer triple- ζ Basis (Tabelle 14 , Nr. (4)) für die Atome H, C und O (bei gleicher Cu-Basis) hat dagegen gegenüber BS2 (6-31+G(d) für H, C, O) nur wenig Einfluß auf den

BSSE. Es werden Werte von -3.97 kcal/mol (**3**), -3.64 kcal/mol (**4**) und -3.76 kcal/mol (**2**) errechnet.

Die Entwicklung eines neuen korrelationskonsistenten Cu-Valenzbasissatzes, welcher ähnlich wie die von Dunning^[170] entwickelten Basissätze für die Hauptgruppenelemente (z.B. cc-pVDZ, cc-pVTZ, usw.) die Korrelationsenergie der Valenzelektronen in höherem Maße berücksichtigt,^{68,[171]} könnte hier zur Lösung des Problem beitragen und die Berechnung von schwachen Metall-Wechselwirkungen mit höhere Genauigkeit ermöglichen.

B.6.4.2.2. Berechnungen der CuCu-Wechselwirkung bei (CH₃CuCO)₂ in Abhängigkeit vom Winkel τ .

Die Kristallstruktur von **B1** zeigt einen Diederwinkel von $d(C^1Cu^1Cu^2C^6) = 84.6^\circ$ (vgl. Tabelle 1, Abbildung 1). Die Frage ist, ob dies sterische Gründe hat - in **B1** ist eine anspruchsvolle *t*-Butylgruppe an das Cu gebunden - oder elektronische. Dazu ist für (H₃CCuCO)₂ [**B46**]₂-CO beispielhaft der normalerweise auf 90° fixierte Diederwinkel $d(CCuCuC)$ im Bereich von $\tau = 50 - 130^\circ$ variiert worden. Für den jeweiligen Winkel τ wurde der CuCu-Abstand unter Beibehaltung der anderen Geometrieparameter optimiert. Mit BS1 und BS2 konnten die in Abbildung 44 dargestellten Energiekurven mit den relativ zu $\tau = 90^\circ$ errechneten Werten, erhalten werden.

Es ist deutlich zu erkennen, daß sowohl für BS1 als auch für BS2 die rechtwinklige Anordnung nicht die energetisch günstigste ist,⁶⁹ wenngleich die Unterschiede minimal sind (Details im Anhang, Tabelle 22). Wie Abbildung 44 zu entnehmen ist, findet man trotzdem für die 90°-Anordnungen die kürzesten CuCu-Bindungen. Der Kurvenverlauf ist erneut stark durch die f-Funktionen am Cu geprägt. Ohne f-Funktionen (BS1) ist der Verlauf, anders als bei BS2, sehr flach und die Änderung von τ ist über einen großen Bereich kaum mit einer Energieänderung verbunden.

⁶⁸ Der verwendete Cu-Valenzbasissatz wurde an HF-Valenzenergiezustände angepaßt und trägt daher in Rechnungen, in denen Korrelationseffekte berücksichtigt werden müssen, diesen nur bedingt Rechnung.

⁶⁹ Möglicherweise ist eine Stabilisierung durch Dipolwechselwirkungen mit den Liganden Grund für diese Abweichung.

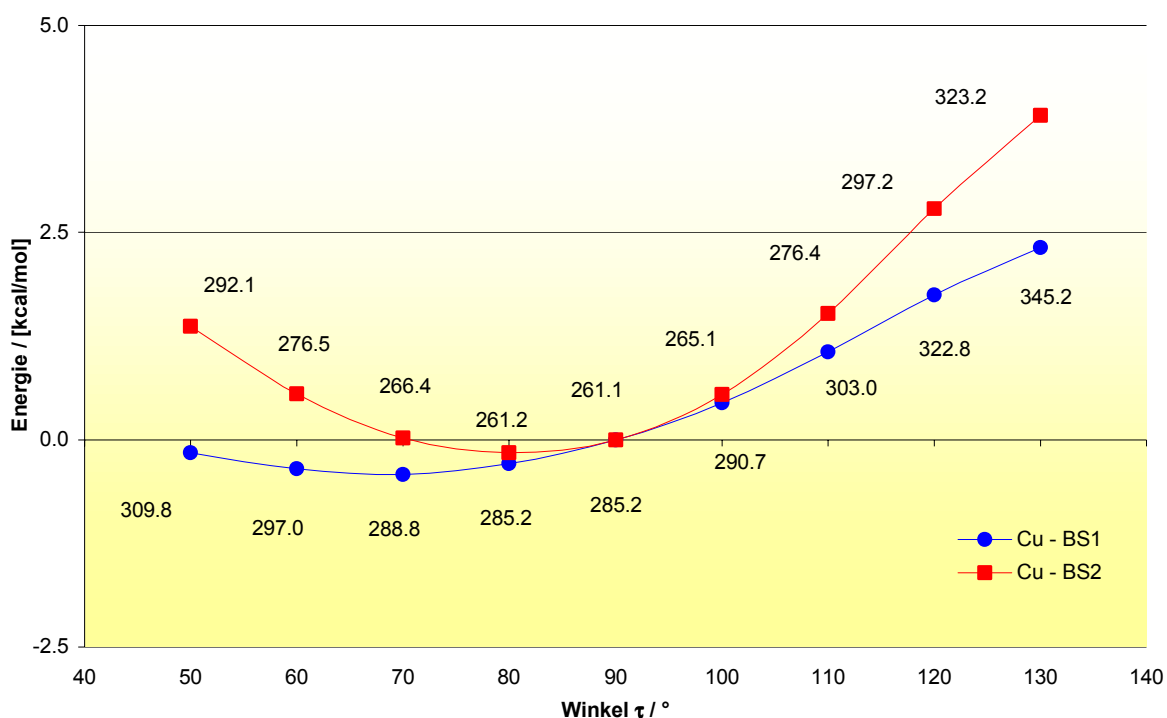


Abbildung 44 : CuCu-Wechselwirkung bei $[\text{B46}]_2\text{-CO}$ in Abhängigkeit vom Winkels τ . Die CuCu-Abstände [pm] sind für den jeweiligen Winkel τ als Zahlenwert in der Abbildung gegeben.

B.6.4.2.3. Zusammenfassung

Die Frage ob in Dimeren $(\text{CH}_3\text{Cu-X})_2$ eine CuCu-Wechselwirkung vorliegt kann an dieser Stelle bereits mit einem deutlichen 'Ja' beantwortet werden. In allen Fällen werden stabile Dimerstrukturen erhalten, welche abhängig vom Basissatz (BS1 bzw. BS2) CuCu-Abstände zwischen 320 pm - 276 pm (BS1) bzw. 287 pm - 239 pm (BS2) aufweisen,⁷⁰ also nicht wie Dimere der Heterocupratationen auseinanderdriften.

Die Dimerisierungsenergien sind ohne "Counterpoise correction" (CP) deutlich attraktiv (-1 kcal/mol bis -7 kcal/mol (BS1) bzw. -4 kcal/mol bis -11 kcal/mol (BS2)), mit Korrektur des BSSE werden Anziehungen im Bereich von -1 bis -2 kcal/mol erhalten. In einigen Fällen werden nach Durchführung der CP auch positive Dimerisierungsenergien erhalten. Auch in diesen Dimeren sprechen jedoch kurze CuCu-Abstände gegen eine Abstoßung der Monomere. Wahrscheinlicher ist, daß die Unzulänglichkeit der Basissätze, also letztlich unvermeidbare methodische Fehler, zu falschen Ergebnissen bei der Berechnung der relativen Energien führt.

⁷⁰ CuCu-Abstand im Metall $r(\text{CuCu}) = 254 - 256$ pm.

B.6.4.3. Berechnung der molekularen Polarisierbarkeiten von CH₃CuX

Die Beiträge intermolekularer Wechselwirkungen in geschlossenschaligen Systemen können im wesentlichen durch vier Terme beschrieben werden.^{71,[118]b}

$$\Delta E (\text{int}) = \Delta E(\text{short}) + \Delta E(\text{elect}) + \Delta E (\text{ind}) + \Delta E (\text{disp})$$

Gleichung 4 : Allgemeine Beiträge zu intermolekularen Wechselwirkungen

Laut Pyykkö ist die Metall-Metall-Attraktion bei Goldverbindungen vorwiegend durch dispersionsartige Wechselwirkungen sowie geringe elektrostatische Beiträge zu erklären.^[118]

Eine gute Näherung zur Beschreibung der Dispersionskräfte stellt die Störungsenergie zweiter Ordnung nach Møller/Plesset da, d.h. $\Delta E^{(2)} \sim \Delta E(\text{disp})$ (Gleichung 5). Die Beiträge $\Delta E(\text{short})$, $\Delta E(\text{elect})$, $\Delta E(\text{ind})$ werden näherungsweise durch die Hartree-Fock Energie $\Delta E(\text{HF})$ berücksichtigt.

$$\Delta E (\text{MP2}) = \Delta E(\text{HF}) + \Delta E^{(2)} \sim \Delta E(\text{int})$$

Gleichung 5 : Störungsenergie zweiter Ordnung nach Møller und Plesset

Falls Dispersionswechselwirkungen auch bei CuCu-Wechselwirkungen einen Hauptbeitrag liefern, sollte ein Zusammenhang zwischen der CuCu-Attraktion und der Polarisierbarkeit der monomeren Baueinheiten bzw. speziell der Kupferzentren bestehen. Insbesondere bei der Berechnung von Dispersionskräften sind atomare bzw. molekulare Polarisierbarkeiten zu berücksichtigen.

Die Polarisierbarkeit⁷² eines Moleküls kann allgemein durch die mittlere Polarisierbarkeit beschrieben werden (Gleichung 6). α_{xx} , α_{yy} und α_{zz} sind dabei die Beiträge der jeweiligen Raumrichtungen.

$$\bar{\alpha} = \frac{\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}}{3}$$

Gleichung 6 : Mittlere Polarisierbarkeit

⁷¹ Eine detaillierte Beschreibung der einzelnen Beiträge findet sich im Anhang.

⁷² Die Polarisierbarkeit selbst trägt keine Einheit; häufig wird jedoch das Polarisierbarkeitsvolumen [cm³] $\alpha' = \alpha/4\pi\epsilon_0$ oder die molare Polarisierbarkeit [cm³/mol] $P_m = (3N_a/3\epsilon_0)\{\alpha + \mu^2/3kT\}$ verwendet.

Eine Abhängigkeit der CuCu-Attraktion (Tabelle 13) oder der CuCu-Abstände (Tabelle 11) von der mittleren Polarisierbarkeit der Monomere (vgl. Tabelle 15) konnte nicht gefunden werden. Nicht auszuschließen ist allerdings eine Abhängigkeit von der atomaren Polarisierbarkeit der Cu-Zentren, deren Berechnung innerhalb eines Moleküls jedoch schwierig ist.

Die Augmetrierung der Cu-Basis um zwei f-Funktionen (BS2) sollte einen Einfluß auf die Polarisierbarkeit des Cu-Atoms haben, Dispersionskräfte sollten in höherem Maße berücksichtigen werden, als bei einer Cu-Basis (BS1) ohne f-Funktionen. Dies könnte erklären, weshalb mehrfach eine deutliche Abhängigkeit der CuCu-Wechselwirkung vom Basissatz (BS1 und BS2) gefunden wurden.

Voraussetzung für diese Hypothese ist, daß bei Verwendung von BS2 die geänderte Polarisierbarkeit der Cu-Zentren keinen, bzw. kaum einen Einfluß, auf die mittlere Polarisierbarkeit des Moleküls hat. Ein Vergleich zwischen den mittleren Polarisierbarkeiten der Monomere ($\text{H}_3\text{CCu-X}$), welche mittels BS1 bzw. BS2 errechnet wurden, zeigt nur geringe Unterschiede (Tabelle 15). Obwohl, wie erläutert, kein eindeutiger Zusammenhang zwischen den mittleren Polarisierbarkeit (Tabelle 15) und den Attraktionsenergien (Tabelle 13) besteht, ist dennoch auffällig, daß einiger der Dimere (z.B. $\text{X} = \text{CS}$ und $\text{X} = \text{PH}_3$), welche eine starke CuCu-Attraktion aufweisen, auch hohe mittlere Polarisierbarkeiten haben.

X	BS1	BS2
OH₂	52.4	53.5
NH₃	60.3	61.7
SH₂	62.1	62.9
PH₃	66.4	67.2
N₂	55.3	56.2
CNH	59.4	60.4
CO	54.5	55.1
CH₂	65.8	65.8
CNLi	65.2	-
CS	75.6	76.4

Tabelle 15 : Berechnete (MP2/BS1 und MP2/BS2) mittlere Polarisierbarkeitender Monomere $\text{H}_3\text{CCu-X}$

Aussagekräftiger ist unter Umständen eine Betrachtung der Einzelbeiträge α_{xx} , α_{yy} oder α_{zz} , falls gewährleistet ist, daß die CuCu-Achse im Dimer in einer dieser Richtungen verläuft. Diese Überlegung wurde jedoch bislang nicht weiterverfolgt.

B.6.4.4. Ermittlung von Morse-Potentialparameter für $(H_3CCuX)_2$

Für alle Dimere $(H_3CCuX)_2$ [B46]₂ sind im Bereich von 230 - 300 pm (Inkrement 10 pm) mehrere Einzelenergien (MP2/BS2) bei verschiedenen CuCu-Abständen berechnet worden. Für das jeweilige Dimer ist eine Potentialkurve, der CuCu-Wechselwirkung in Abhängigkeit vom CuCu-Abstand erhalten worden. An diese Energiewerte (Potentialkurven) wurden Morsepotentiale (vgl. B.6.1, Gleichung 1) angepaßt⁷³ und die Parameter a und D ermittelt (Tabelle 16). Für x_0 sind die optimierten CuCu-Abstände eingesetzt worden, für y_0 die Energien der jeweiligen Minima. Somit ist deren korrekte Lage bei der Anpassung der Morsepotentiale garantiert gewesen. Mit Hilfe der Morsepotential-Parameter konnten Bindungsdissoziationsenergien E_D , sowie die Kraftkonstanten $k(\text{CuCu})$ der CuCu-Bindungen errechnet werden (Tabelle 16).

X	a	D / [a.u.]	x_0 / [pm]	y_0 / [a.u.]	k [N/m]	E_D [kcal/mol]
OH ₂	0.733	0.00534	287.2	-625.53246	8.9	3.4
NH ₃	0.717	0.00677	283.3	-585.88831	10.8	4.2
SH ₂	0.655	0.00930	277.6	-1270.72659	12.4	5.8
PH ₃	0.935	0.00845	258.2	-1158.27810	23.0	5.3
N ₂	0.884	0.00672	268.8	-691.62857	16.4	4.2
CNH	0.949	0.00679	262.6	-659.44835	19.0	4.3
CO	0.928	0.00768	261.1	-699.21569	20.6	4.8
CH ₂	1.106	0.01291	239.2	-551.20993	49.2	8.1
CNLi	0.775	0.00699	270.0	-673.36020	13.1	4.4
CS	1.002	0.00880	253.3	-1344.32912	27.5	5.5

Tabelle 16 : Morsepotential-Parameter a, D, x_0 und y_0 , Kraftkonstanten $k(\text{CuCu})$ in [N/m] und Dissoziationsenergien E_D in [kcal/mol].

Durch Einsetzen der CuCu-Bindungslängen x in das jeweilige Morsepotential von [B46]₂ konnten Potentialkurven relativ zum jeweiligen Minimum errechnet werden (Abbildung 45). Es wurden unterschiedlichen Kurvenverläufe in Abhängigkeit von X erhalten, wobei sich zeigt, daß die Kurven umso steiler werden, je kürzer der optimale CuCu-Gleichgewichtsabstand (Tabelle 13) ist. Eine Korrelation zwischen den berechneten Bindungsdissoziationsenergien E_D , welche als negative Werte den Dimerisierungsenergien entsprechen, und den CuCu-Abständen besteht nicht. Anders sieht dies bei den

⁷³ Die Einzelenergien werden durch die Morsepotentiale mit einer Genauigkeit $<10^{-5}$ Hartree reproduziert.

Kraftkonstanten k aus. Hier zeigt sich eine Abhängigkeit von der jeweiligen CuCu-Bindungslänge. Einen ähnlichen Zusammenhang konnte Perreault et al. ^[172] durch Raman spektroskopische Messungen an zweikernigen Silber- und Goldverbindungen nachweisen.

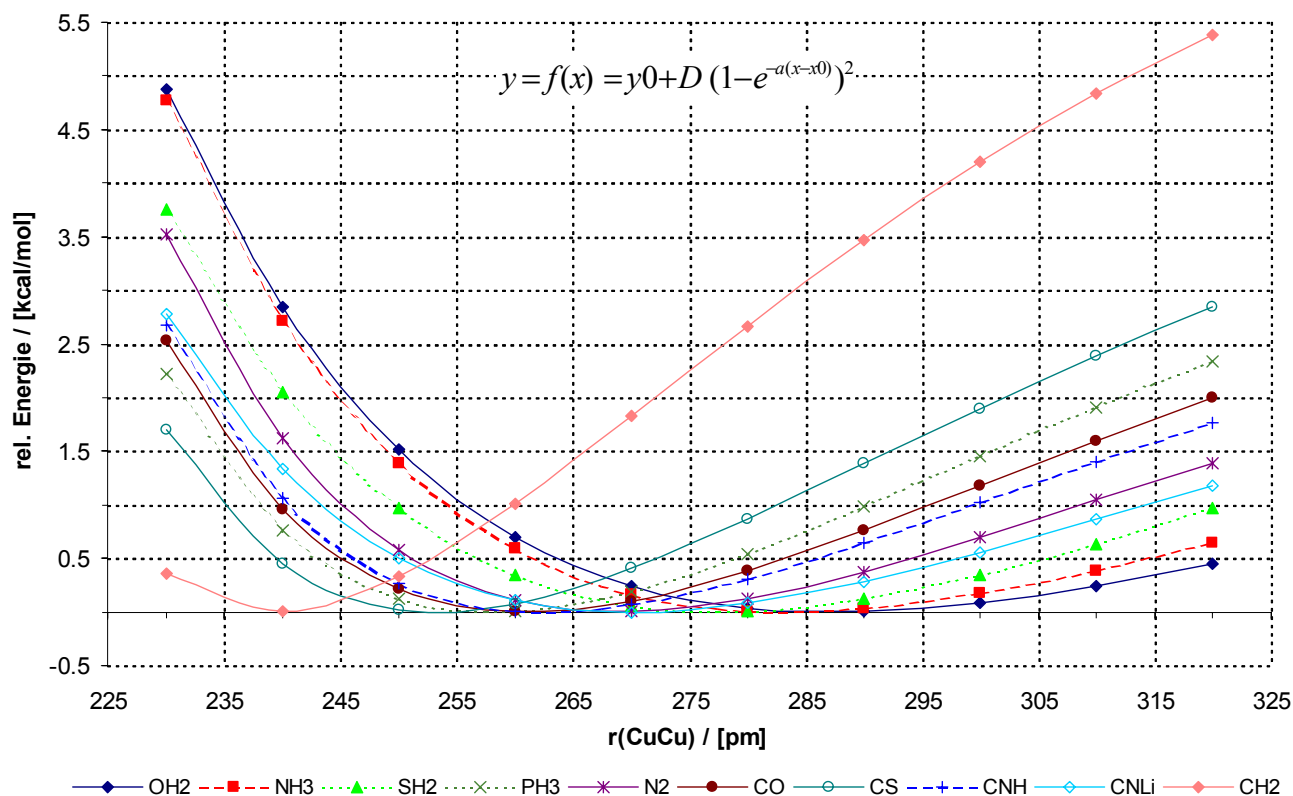


Abbildung 45 : Mit Hilfe von Morsepotential-Parametern errechnete relative Energiekurven; die verwendeten Parameter sind in Tabelle 16 angegeben.

B.6.4.5. Abhängigkeit des CuCu-Abstands von der Kraftkonstante der CuCu-Bindung

Mit Hilfe von empirischen Gleichungen können Atom-Atom-Abstände $r(\text{MM})$ mit Atom-Atom-Kraftkonstanten $k(\text{MM})$ in Beziehung gebracht werden. Gleichungen unterschiedlicher mathematischer Formen sind dazu entwickelt worden. Neben der Badger's Gleichung^{[173]a} und der Regel von Woodruff^{[173]b,c} ist auch die Hershbach-Laurie-Gleichung^[174] (Gleichung 7) für Verbindungen, welche M_2 -Einheiten mit langen MM-Abständen enthalten, entwickelt worden.

$$r_{\text{MM}} / [\text{pm}] = a + b (\log k / 10^2 [\text{N/m}])$$

Gleichung 7 : Hershbach-Laurie Gleichung

Für die verschiedensten M_2 -Übergangsmetallkomplexe ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Pd}, \text{Pt}, \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}, \text{Re}, \text{Ir}, \text{Hg}$ ^[175]) ist die Hershbach-Laurie-Gleichung bereits erfolgreich angewendet worden. Darüber

hinaus aber auch für die Münzmetalle Ag und Au^{[172],[6],[176]} (Tabelle 17). Trägt man die optimierten CuCu-Abstände der Dimere $r(\text{CuCu}) = x_0$ logarithmisch gegen die Kraftkonstanten $k(\text{CuCu})$ (Tabelle 16) auf, können mittels linearer Regression die Parameter a und b ermittelt werden (Abbildung 46). Ebenfalls berücksichtigt ist in Abbildung 46 der experimentell ermittelte Wert von Cu_2 **B48** (vgl. Tabelle 4). Man erhält für $a = 228.0$ und für $b = -22.4$.

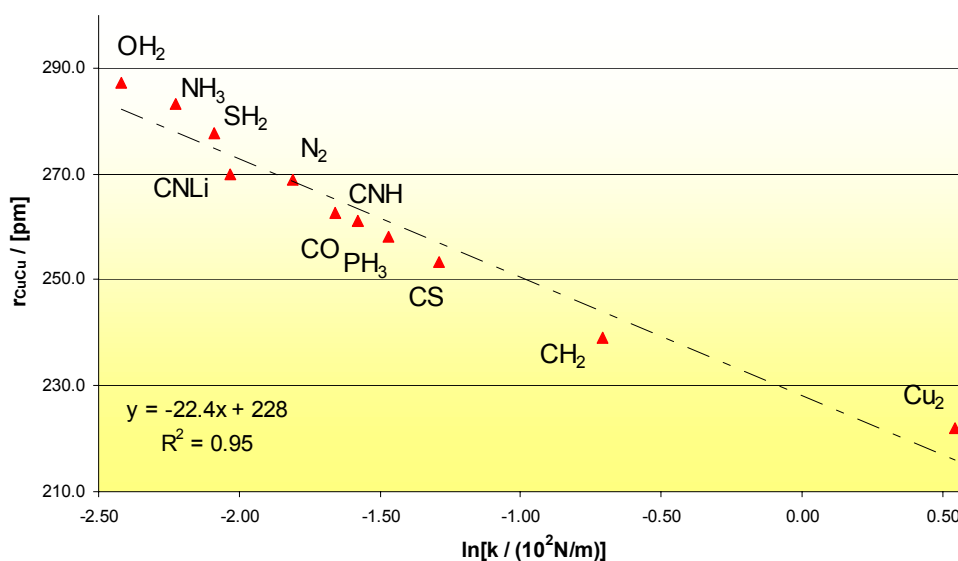


Abbildung 46 : CuCu-Abstand bei Cu_2 -Verbindungen in Abhängigkeit von der Kraftkonstante der CuCu-Bindung

M-M	a / [pm]	b / [pm]	Referenz
Cr-Cr	250	-74.6	[175]c
Cu-Cu	228	-22.4	*
Mo-Mo	287	-53.8	[175]c
Rh-Rh	278	-28.7	[175]a,b
Pd-Pd	267	-38.7	[175]a,b
Ag-Ag	250	-30.0	[172]
	253	-28.4	[175]c
W-W	293	-47.1	[175]c
Re-Re	289	-45.8	[175]c
Ir-Ir	292	-16.0	[175]c
Pt-Pt	286	-22.3	[175]a,b
Au-Au	268	-29.0	[172]
	289	-20.6	[176]*
Hg-Hg	269	-24.0	[175]d

Tabelle 17 : Hershbach-Laurie-Parameter für verschiedene M_2 -Übergangsmetall-Systeme;
 *in dieser Arbeit durch *ab initio*-Berechnungen (MP2/BS2) ermittelte Werte.

Mit Hilfe der Hershbach-Laurie-Parameter kann nun für einen beliebigen CuCu-Abstand die Kraftkonstante der Bindung errechnet werden. Das Quadrat des Bestimmtheitskoeffizienten R bestätigt eine gute Übereinstimmung mit den erhaltenen Daten: $R^2 = 0.95$.

X	r_{CuCu} [pm]	k_1 [N/m]	k_2 [N/m]	Δk [N/m]
Cu₂ *	222.0	172.0	131.1	40.9
CH₂	239.2	49.2	60.8	-11.6
CS	253.3	27.5	32.4	-4.9
PH₃	258.2	23.0	26.0	-3.0
CO	261.1	20.6	22.8	-2.2
CNH	262.6	19.0	21.4	-2.4
N₂	268.8	16.4	16.2	0.2
CNLi	270.0	13.1	15.3	-2.2
SH₂	277.6	12.4	10.9	1.5
NH₃	283.3	10.8	8.5	2.3
OH₂	287.2	8.9	7.1	1.8

Tabelle 18 : Vergleich der berechneten CuCu-Kraftkonstanten der Dimere (H₃CCuX)₂; k_1 – mittels Morsepotential Anpassung ermittelt, k_2 – mit Hilfe der Bindungslänge r_{CuCu} und den Hershbach-Laurie-Parametern a, b errechnet. * r_{CuCu} und k_1 sind experimentell ermittelte Werte.^[140]

Ein Vergleich zwischen den durch Anpassung der Morsepotential-Kurven erhaltenen Kraftkonstanten (k_1) und den durch Einsetzen der Bindungslängen in die Hershbach-Laurie Gleichung erhalten Kraftkonstanten (k_2) zeigt (Δk in [N/m]), daß die Unterschiede zwischen k_1 und k_2 bei kurzen CuCu-Abstände⁷⁴ ($r(\text{CuCu}) < 260$ pm) deutlich sind (Tabelle 18).

Die experimentell bekannte Kraftkonstante von **B48** ($k_1 = 172.0$ N/m) wird deutlich zu klein berechnet ($k_2 = 131.1$ N/m). Dagegen sind die Kraftkonstanten k_1 von X = CH₂, CS, PH₃ im Vergleich zu k_2 zu groß. Grund hierfür mag sein, daß die CuCu-Attraktion durch das MP2/BS2-Niveau überschätzt wird. Mangels weiterer experimenteller Daten konnte keine eingehende Überprüfung der Parameter a und b erfolgen. Die Daten von **B48** legen jedoch die Verwendung von leicht größeren Werten für die Hershbach-Laurie-Parameter nahe. Werte von $a \sim 231 \pm 1$ und $b \sim -19 \pm 1$ sollten eine bessere Übereinstimmung mit experimentellen Werten liefern.

⁷⁴ Im Bereich ($r(\text{CuCu}) < 260$ pm) hat eine kleine Änderung der CuCu-Bindungslänge eine starke Veränderung der Kraftkonstante zur Folge.

B.6.5. Weiter Berechnungen an Kupfer(I)-Kupfer(I)-Verbindungen

B.6.5.1. Berechnungen der CuCu-Wechselwirkung bei $(-\text{CH}_2\text{CuX})_2$ in Abhängigkeit vom Winkel τ

Vergleicht man die Konformationen von cis- und trans-Butan (Abbildung 47) so ist bekannt, daß eine Drehung um die mittlere C-C-Bindung (Torsionswinkel α), in Richtung des cis-Konformers zu zunehmenden, sterischen Spannungen zwischen den endständigen CH_3 -Gruppen führt. Aus diesem Grund weist das cis-Konformer eine geringere Stabilität auf als das trans-Konformer.

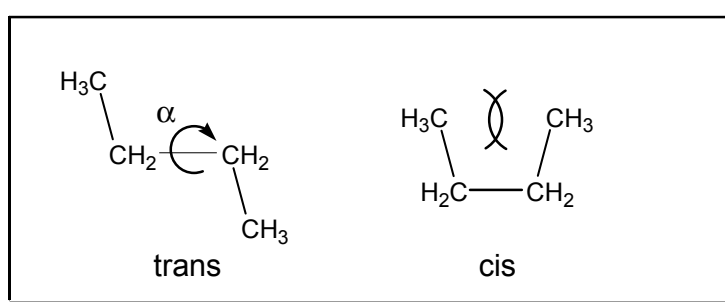


Abbildung 47 : cis- / trans-Konformere von Butan

Für eine vergleichbare Drehung in der Modellverbindung $(-\text{CH}_2\text{CuX})_2$ ($\text{X} = \text{OH}_2$) **B55** ist bei kleinen Torsionswinkels $\tau = d(\text{CuCCCu})$ ähnliches zu erwarten (Abbildung 48). Es sollte zu einer starken Abstoßung der Cu-Zentren kommen, es sei denn, eine CuCu-Attraktion wirkt einer Abstoßung entgegen.⁷⁵

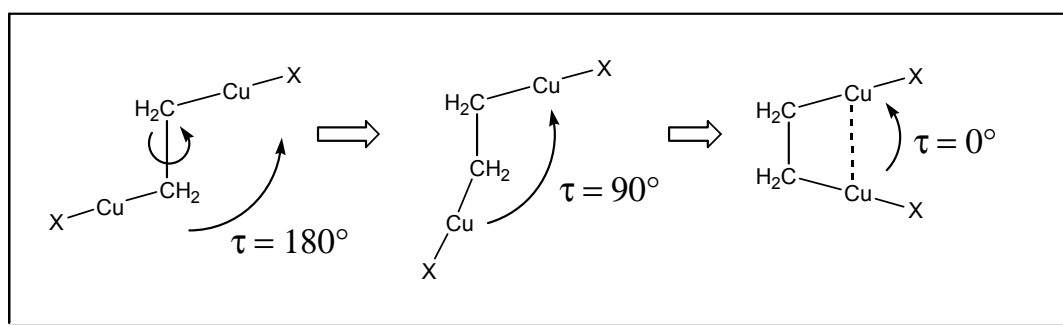


Abbildung 48 : Veränderung des Torsionswinkels τ in $(-\text{CH}_2\text{CuX})_2$ bei Drehung um die CC-Bindung.

⁷⁵ Bei kleinen τ besteht außerdem die Möglichkeit einer Abstoßung der freien Elektronenpaare des Sauerstoffs, was eine cis-Anordnung ebenfalls energetisch benachteiligt.

Ziel der Berechnungen war es, mit verschiedenen Methoden die Anwesenheit einer CuCu-Wechselwirkung durch Berechnung der Drehung um die C¹-C²-Bindung zu überprüfen. Dazu sind zum einen Berechnungen auf HF-Niveau (BS1 bzw. BS2) durchgeführt worden, zum anderen auf MP2-Niveau (BS1 bzw. BS2). Als Vergleich zum Modellsystem **B55** ist zusätzlich die Drehung von Butan (Abbildung 47) berücksichtigt worden. Ausgangspunkt war jeweils die C_s-symmetrische Verbindung **B55**, deren Struktur für einen Torsionswinkel $\tau = d(\text{CuCCCu}) = 180^\circ$ vollständig optimiert wurde (Abbildung 49).

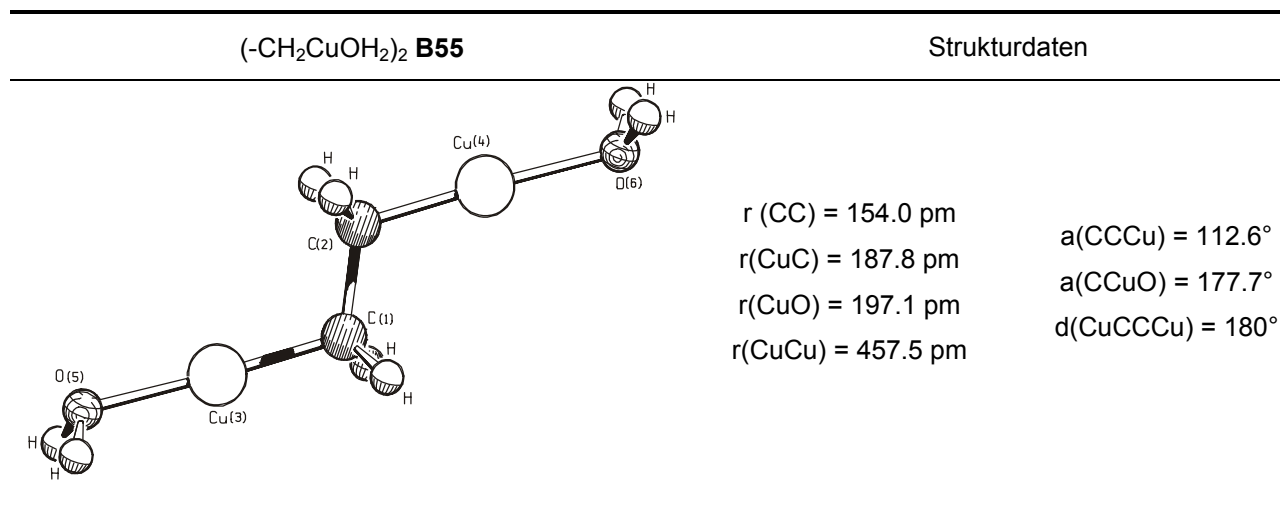


Abbildung 49 : Geometrie der optimierten trans Struktur von (-CH₂CuOH₂)₂ **B55**.

Während der Torsionswinkel τ dann in den nachfolgenden Berechnungen in 15°-Schritten verkleinert worden ist, wurden die restlichen Geometriedaten fixiert. Die erhaltenen Einzelenergien der Drehung (um den Winkel τ) von (-CH₂CuOH₂)₂ wurden relativ ($E_{\text{rel.}}$) zur trans-Anordnung $\tau = 180^\circ$ berechnet. Im Falle von Gold-Gold-Wechselwirkungen ist von Pyykkö mehrfach darauf hingewiesen worden,^{[6],[117],[118],[176]} daß d¹⁰d¹⁰-Attraktionen reine Korrelationseffekte sind, welche auf HF-Niveau nicht reproduziert werden. Falls dies bei Kupfer ähnlich ist, sollte bei den Berechnungen auf HF-Niveau für $\tau = 0^\circ$ eine deutlich stärkere Abstoßung beobachtet werden, als bei entsprechenden MP2-Berechnungen. Dies wird von den Ergebnissen bestätigt. In Abbildung 50 ist der Torsionswinkel τ gegen die relative Abstoßung ($E_{\text{rel.}}$) aufgetragen. Interessant ist, daß auf HF-Niveau, unabhängig vom Basissatz BS1 oder BS2, ähnlich wie bei der Vergleichsrechnung für Butan, für $\tau = 0^\circ$ eine maximale Abstoßung von $\sim 7 \text{ kcal/mol}$ gegenüber der trans-Anordnung gefunden wird. Auf MP2-Niveau hingegen wird eine maximale Abstoßung im Bereich von $\tau \sim 150^\circ$ erhalten. Außerdem wird für BS1 und BS2 ein unterschiedlicher Kurvenverlauf berechnet. Es ist zu erkennen, daß die MP2/BS2-Rechnung ab einem Winkel von $\tau < 105^\circ$ (dies entspricht einem

CuCu-Abstand von $r(\text{CuCu}) = 365.6 \text{ pm}$) einen anderen Kurvenverlauf zeigt, als die MP2/BS1-Rechnung. Für $\tau = 0^\circ$ ($r(\text{CuCu}) = 298.5 \text{ pm}$) ist die Abstoßung in der MP2/BS2-Berechnung um 1.6 kcal/mol geringer als in der MP2/BS1-Rechnung. Deutlicher noch ist der Unterschied zwischen den HF- und den MP2-Berechnungen. Auf MP2-Niveau wird für $\tau = 0^\circ$ ($r(\text{CuCu}) = 298.5 \text{ pm}$) je nach Basissatz (BS1 bzw. BS2) eine $\sim 4 \text{ kcal/mol}$ bzw. $\sim 5 \text{ kcal/mol}$ geringere Abstoßung erhalten. Dies spricht eindeutig für eine CuCu-Attraktion.

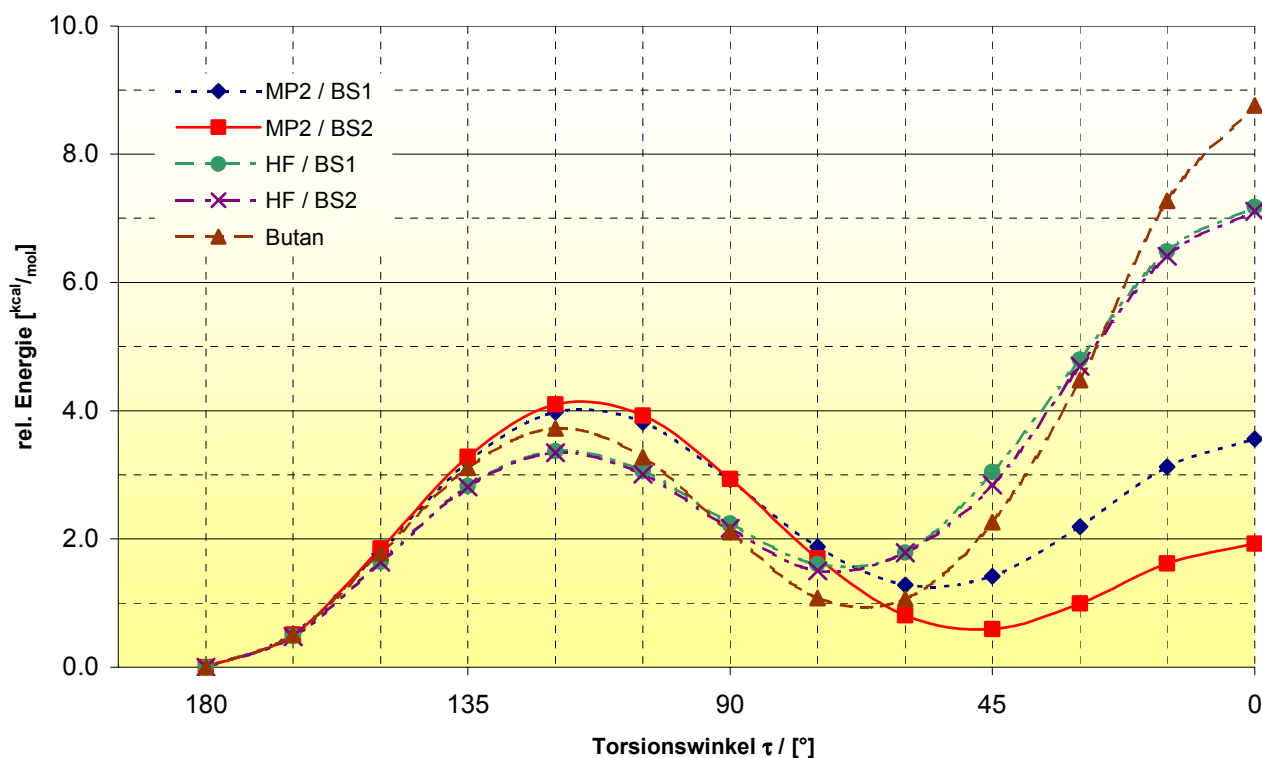


Abbildung 50 : Vergleich der CuCu-Abstoßung bei verschiedenen Methoden und Basissätzen. Die Einzelenergien sind in Tabelle 23 aufgeführt.

Bestätigt wird dies auch dadurch, daß erst bei kleinen Torsionswinkeln τ ($\tau < 60^\circ$), und damit bei kurzen CuCu-Abständen ($r_{\text{CuCu}} < 350 \text{ pm}$), eine Attraktion zu beobachten ist. In Abbildung 50 wird dies an den flacheren Kurvenverläufen der MP2-Rechnungen für $\tau < 60^\circ$ deutlich, welche die Verminderung der Abstoßung im Vergleich zu den HF-Rechnungen widerspiegeln.

Zur genaueren Untersuchung der attraktiven CuCu-Wechselwirkung sind auf MP2/BS1-Niveau zwei weitere Energiekurven für die Drehung um die C-C-Bindung berechnet worden. Zum einen wurde mit einem nicht relativistischen Pseudopotential für Cu (ECP10MHF)^[135] anstelle des quasirelativistischen Pseudopotentials für Cu (ECP10MDF)^[135] gerechnet (MP2 / BS1 nrel.), zum anderen ist eine Berechnung durchgeführt worden, in welcher für

jeden Torsionswinkel τ die komplette Molekülgeometrie von **B55** nachoptimiert wurde (MP2(opt) / BS1). Die Ermittlung sterischer Einflüsse war somit möglich.

Erwartungsgemäß ist der Kurvenverlauf der MP2(opt) / BS1 Berechnung im Vergleich zur MP2 / BS1 Rechnung energetisch günstiger (Abbildung 51). Die maximalen Abweichungen der relativen Energien von MP2(opt) / BS1 und MP2 / BS1 betragen jedoch nur < 0.7 kcal/mol. Dies bedeutet, daß sterische Gründe keine Rolle spielen und somit eine CuCu-Wechselwirkung einzige Ursache einer geringeren Abstoßung für $\tau < 60^\circ$ ist.

Bemerkenswert ist auch, daß für Torsionswinkel $\tau \geq 105^\circ$ bei der MP2(opt) / BS1-Rechnung längere CuCu-Bindungen gefunden werden, bei Torsionswinkel $\tau < 105^\circ$ - dies entspricht einer Annäherung der Cu-Atome auf $r(\text{CuCu}) < 370$ pm - hingegen kürzere (siehe Anhang, Tabelle 24).

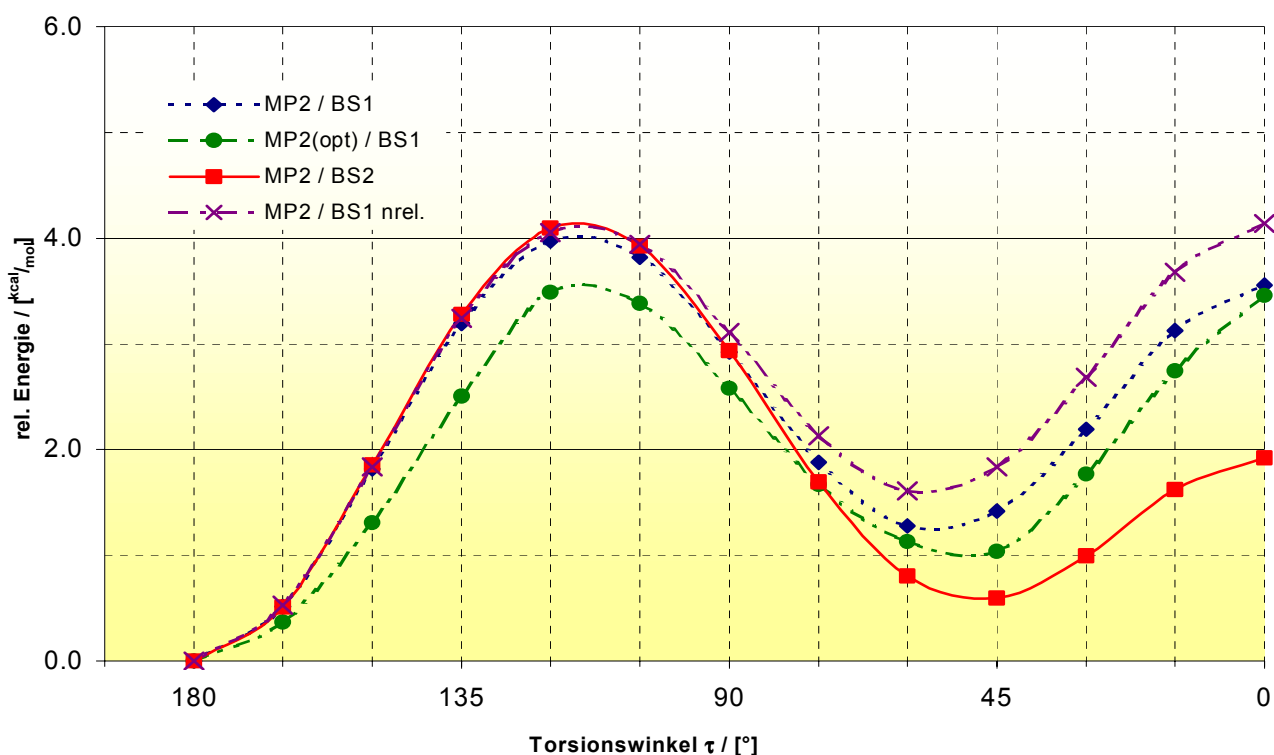


Abbildung 51 : Vergleich der CuCu-Abstoßung bei verschiedenen Methoden und Pseudopotentialen. Die Einzelenergien sind in Tabelle 24 aufgeführt.

Bei attraktiven CuCu-Wechselwirkungen sind offensichtlich in gewissem Maße auch relativistische Effekte zu berücksichtigen. Bei Verwendung der gleichen Valenzbasis an Cu finden sich bei den Berechnungen Unterschiede im Kurvenverlauf, falls ein quasi-relativistisches Pseudopotential für Cu (MP2/BS1) im Vergleich zu einem nicht relativistischen Pseudopotential (MP2/BS1 nrel.) verwendet wird.

Während bei Winkeln $\tau > 105^\circ$ nur Abweichungen von < 0.1 kcal/mol gefunden werden, sind die Abweichungen für zunehmend kleinere Winkel τ mit bis zu 0.6 kcal/mol deutlich größer. Für $\tau = 0^\circ$ wird bei Verwendung des nicht-relativistischen Pseudopotentials eine Abstoßung von 4.1 kcal/mol gegenüber 3.5 kcal/mol beim quasi-relativistischen ECP berechnet. Prozentual ist die Anziehung der Cu-Atome damit aufgrund von relativistischen Effekten um ~16% stärker.

B.7. Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der Berechnungen zu CuCu-Wechselwirkungen in Kupfer(I)-Verbindungen konnte gezeigt werden, daß es "nichtklassische" Wechselwirkungen bei "closed-shell" konfigurierten Kupferverbindungen gibt. Ihre Stärke ist geringer als vergleichbare AuAu-Wechselwirkungen und liegt im Bereich von ca. 5 kcal/mol (s. B.6.2.2.5, B.6.4.2, B.6.4.4 und B.6.5). Zur Ermittlung der Natur der Wechselwirkungen sind nur wenige gezielte Untersuchungen durchgeführt worden. Dispersionsartige Wechselwirkungen, wie diese von Pyykkö im Falle von Gold favorisiert werden,^[5] sind auch im Falle von Kupfer wahrscheinlich. Durch Variation der Ligandensphäre am Kupferzentrum kann die Stärke der CuCu-Wechselwirkung beeinflusst werden (s. B.6.4.2, B.6.4.4). Ein eindeutiger Zusammenhang zwischen der Natur des Liganden und der Wechselwirkung konnte nicht gefunden werden, doch scheinen Liganden mit σ -Donor- und π -Akzeptorfähigkeit die Wechselwirkung der Cu-Atome zu erhöhen und kürzere CuCu-Abstände zu ermöglichen. Eine Verkürzung des CuCu-Abstandes wird auch für Strukturen mit nicht vollständig linearen, monomeren Baueinheiten gefunden (s. B.6.4.1), was in Übereinstimmung mit einer Vielzahl von Kristallstrukturen, wie z.B. **B1**, ist. Ebenfalls in Analogie zu bekannten Kristallstrukturen, z.B. **B1**, wird in Berechnungen eine nicht vollständig rechtwinklige Anordnung der monomeren Baueinheiten zueinander als energetisch günstig gefunden (s. B.6.4.2.2), was auf eine Richtungsabhängigkeit der Wechselwirkung hindeutet (s. B.6.2.2.5). Relativistische Effekte tragen den Berechnungen zu Folge in einer Größenordnung von ca. 15 % zu CuCu-Wechselwirkungen bei. Sie spielen damit erwartungsgemäß keine so bedeutende Rolle wie bei Gold, dennoch sollten sie in genauen Berechnungen (beispielsweise durch Verwendung quasirelativistischer ECPs) nicht vernachlässigt werden (vgl. B.6.5).

Die Arbeiten zur Aggregation von Methylkupfer haben ergeben, daß eine Aggregation energetisch stark begünstigt ist. Die Aggregation ist den Berechnungen zur Folge jedoch nicht nur aufgrund der Überbrückung durch Methylgruppen zu erklären (s. B.6.2.2). CuCu-Wechselwirkungen haben somit ein Einfluß auf die bevorzugte Bildung der häufig in Kristallstrukturen gefundenen, annähernd planaren, tetrameren Kupferorganyle. In diesem Zusammenhang ist eine genauere Untersuchung der einzelnen Energiebeiträge unter Verwendung hochkorrelierter Methoden wünschenswert. Zwischen den relativen Stabilisierungsenergien auf MP2-Niveau im Vergleich zu DFT-Berechnungen wurde eine deutliche Diskrepanz gefunden (vgl. B.6.2.2.1), welche ein Hinweis auf eine CuCu-Attraktion aufgrund von Dispersionswechselwirkungen sein kann.

Als ebenfalls notwendig wird die Verbesserung der momentan zur Verfügung stehenden Pseudopotentiale und entsprechenden Valenzbasissätze für Kupfer erachtet, da insbesondere bei den Berechnungen der dimeren Verbindungen $(\text{H}_3\text{CCu-X})_2$ [B46]₂ große Basissatzfehler (BSSE) erhalten wurden (s. B.6.4.2.1). Angesichts der schwachen Wechselwirkungen zwischen den geschlossenschaligen Kupferverbindungen kann dies zu beträchtlichen Verfälschungen der Ergebnisse führen, da die Basissatzfehler im Bereich der Wechselwirkungsenergien liegen.

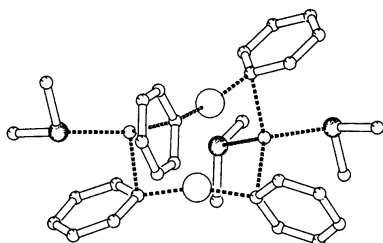
Was experimentelle Arbeiten anbelangt, so wäre es interessant, inwieweit es möglich ist, CuCu-Kraftkonstanten und CuCu-Bindungsabstände zu bestimmen, welche dann einen Vergleich zu den theoretisch bestimmten Hershbach-Laurie-Parametern ermöglichen (s. B.6.4.5).

Abschließend kann man sagen, daß es sich bei den Berechnungen der CuCu-Wechselwirkungen in vielen Fällen als problematisch erwiesen hat, daß der Einfluß der homoatomaren Wechselwirkungen demjenigen von klassischen Bindungen nachgeordnet werden muß. Eine "klassische" Bindung ist daher gegenüber den homoatomaren Wechselwirkungen immer dominant, was die Erfassung einer "reinen" CuCu-Wechselwirkung erschwert. Trotz vieler unterschiedlicher Ansätze zur Erklärung der "nichtklassischen" Metall-Metall-Wechselwirkungen wird von den meisten Autoren davon ausgegangen, daß Voraussetzung für eine Bindung zwischen homoatomaren Atomen ein Grundzustand mit niedrig liegenden angeregten Zuständen ist. Für Kupfer bedeutet dies, daß bedingt durch den geringen Abstand zu den ersten angeregten Zuständen der "abgeschlossenen" d^{10} -Schale der "Rumpfcharakter" genommen und die Kugelsymmetrie gestört wird. Die jeweiligen Liganden sowie die Molekülgeometrie scheinen hierauf einen Einfluß auszuüben, wodurch die Art der Wechselwirkung zwischen den Metallatomen mitbestimmt wird.

B.8. Anhang

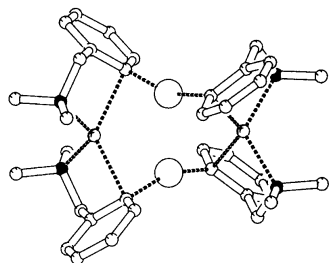
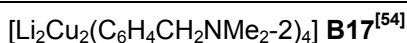
B.8.1. Kristallstrukturen von Organokupfer-Verbindungen

Dimere



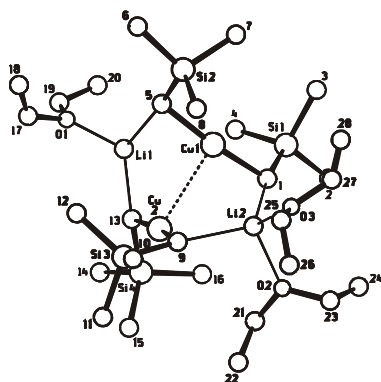
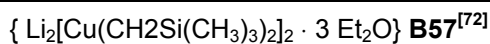
Strukturdaten

$r(\text{CuC}) = 193.4\text{-}194.0 \text{ pm}$
$r(\text{LiC}) = 226.7\text{-}230.2 \text{ pm}$
$r(\text{LiS}) = 252.4\text{-}255.2 \text{ pm}$
$r(\text{CuCu}) = 286.9 \text{ pm}$
$a(\text{CCuC}) = 162.2 / 163.5^\circ$
$a(\text{CuCLi}) = 79.6 - 84.8^\circ$
$d(\text{CCuCu}) = 61.4 - 62.8^\circ / 111.5 - 124.3^\circ$



Strukturdaten

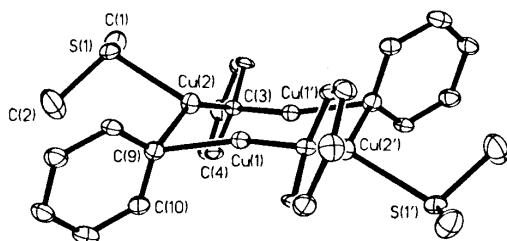
$r(\text{CuC}) = 193.6 / 194.8 \text{ pm}$
$r(\text{LiC}) = 273.4 / 239.6 \text{ pm}$
$r(\text{LiN}) = 212.3 / 213.9 \text{ pm}$
$r(\text{CuCu}) = 266.6 \text{ pm}$
$a(\text{CCuC}) = 157.1^\circ$
$d(\text{CCuCu}) = 87.0 - 93.5^\circ$



Strukturdaten

$(\text{Li}^1\text{C}^5) = 219.9 \text{ pm}$
$r(\text{Li}^1\text{C}^{13}) = 226.4 \text{ pm}$
$r(\text{Li}^2\text{C}^1) = 230.4 \text{ pm}$
$r(\text{Li}^2\text{C}^9) = 232.1 \text{ pm}$
$r(\text{Cu}^1\text{Cu}^2) = 283.8 \text{ pm}$
$a(\text{C}^1\text{Cu}^1\text{C}^5) = 172.9^\circ$
$a(\text{C}^9\text{Cu}^2\text{C}^{13}) = 171.3^\circ$
$d(\text{C}^1\text{Cu}^1\text{Cu}^2\text{C}^9) = 93.7^\circ$

Tetramere

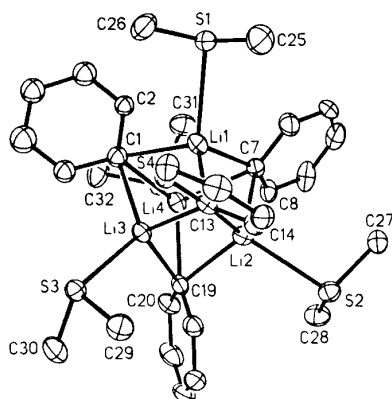


Strukturdaten

$r(\text{CuC}) = 199.7\text{-}207.0 \text{ pm}$
$r(\text{CuS}) = 238.3 \text{ pm}$
$r(\text{CuCu})_{\text{across}} = 271.7 / 410.1 \text{ pm}$
$r(\text{CuCu})_{\text{bridge}} = 244.4\text{-}247.5 \text{ pm}$
$a(\text{CCuC}) = 144.3 / 146.0^\circ$
$a(\text{CuCCu}) = 74.9^\circ$
$a(\text{CuCuCu}) = 67.0 / 113.0^\circ$

$[\text{Li}_4\text{Ph}_4(\text{SMe}_2)_4]$ **B15**^[23]

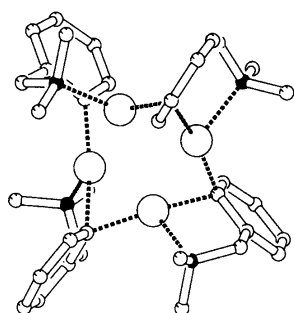
Strukturdaten



$r(\text{SLi}) = 257.6\text{-}263.5$ pm
 $r(\text{LiC}) = 223.6\text{-}230.8$ pm
 $a(\text{SLiC}) = 109.5 / 117.6^\circ$
 $a(\text{LiCLi}) = 67.5\text{-}70.1^\circ$
 $a(\text{CLiC}) = 105.5\text{-}109.0^\circ$
 $a(\text{SLiC}) = 107.3^\circ$
 $a(\text{LiCC}) = 134.1^\circ$

 $[\text{Cu}_4(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2)_4]$ **B16**^[53]

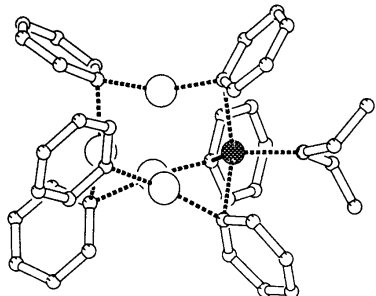
Strukturdaten



$r(\text{CuC}) = 197\text{-}216$ pm
 $r(\text{CuN}) = 219 / 224$ pm
 $r(\text{CuCu}) = 238.9 / 237.7$ pm
 $r(\text{CuCu}) = 307.5 / 339.3$ pm
 $a(\text{CuCCu}) = 70.7 / 71.4^\circ$

 $[\text{MgCu}_4\text{Ph}_6(\text{OEt}_2)]$ **B56**^{[52]a}

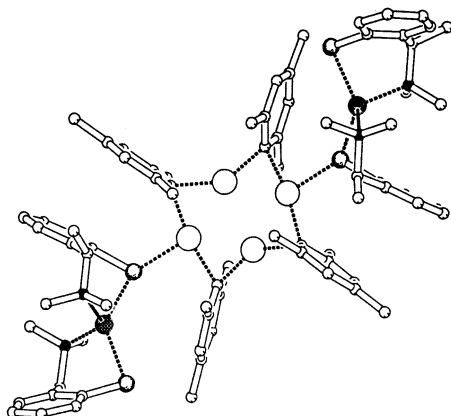
Strukturdaten



$r(\text{Cu}_{\text{ax}}\text{Cu}_{\text{av}}) = 209$ pm
 $r(\text{Cu}_{\text{eq}}\text{Cu}_{\text{av}}) = 195$ pm
 $r(\text{Cu}_{\text{eq}}\text{Cu}_{\text{eq.av}}) = 301.9$ pm
 $r(\text{Cu}_{\text{eq}}\text{Cu}_{\text{eq.av}}) = 242.7$ pm
 $a(\text{CCu}_{\text{eq}}\text{Cu}_{\text{av}}) = 160.9^\circ$
 $a(\text{CCu}_{\text{ax}}\text{Cu}_{\text{av}}) = 119.7^\circ$
 $a(\text{CMgCu}_{\text{av}}) = 117.1^\circ$

 $[\text{Cu}_4(\text{Mes})_4][\text{Mg}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{Me})\text{NMe}_2)_2]$ **B57**^{[52]b}

Strukturdaten



$r(\text{CuC}) = 198.1\text{-}206.4$ pm
 $r(\text{CuS}) = 238.9$ pm
 $r(\text{MgS})_{\text{bridge}} = 242.7$ pm
 $r(\text{CuCu}) = 243.1 / 246.4$ pm
 $r(\text{CuCu}) = 270.0 / 407.9$ pm
 $a(\text{CCuC}) = 142.8 / 168.1^\circ$
 $a(\text{CuCCu}) = 73.4 / 75.0^\circ$
 $a(\text{MgSCu}) = 136.4^\circ$

B.8.2. Zusätzliche Tabellen, Abbildungen und Gleichungen

zu Kapitel : B.6.3.1

X	BS3			BS4		
	BDE	r(CuC)	r(CuX)	BDE	r(CuC)	r(CuX)
F ⁻	115.6	188.3	180.2	79.8	-	-
OH ⁻	121.7	189.1	182.1	85.6	189.1	182.8
NH ₂ ⁻	116.4	190.2	185.2	90.0	190.1	185.0
CH ₃ ⁻	101.8	191.8	191.8	92.0	192.0	192.0
Cl ⁻	67.5	189.2	215.7	-	-	-
SH ⁻	75.3	190.2	217.1	-	-	-
PH ₂ ⁻	76.4	191.6	222.0	-	-	-
SiH ₃ ⁻	68.2	192.8	227.5	73.2	-	-
Br ⁻	51.3	189.2	228.8	-	-	-
I ⁻	44.8	189.6	249.3	-	-	-
CN ⁻	82.6	190.9	185.8	-	-	-

Tabelle 19 : Berechnungen (MP2/BS3 bzw. MP2/BS4) an **B47**; BDE (ZPE korrigiert) $\Delta E_D(\text{CuX})$ [kcal/mol] für eine Spaltung von **B47** in **B4** und X⁻. CuC- und CuX-Bindungslängen in [pm].

X	$\rho(\text{Cu})$	$\rho(\text{CH}_3)$	$\rho(\text{X})$
F ⁻	0.57	-0.70	-0.87
OH ⁻	0.54	-0.70	-0.83
NH ₂ ⁻	0.51	-0.71	-0.80
CH ₃ ⁻	0.45	-0.73	-0.73
Cl ⁻	0.49	-0.69	-0.81
SH ⁻	0.46	-0.70	-0.76
PH ₂ ⁻	0.41	-0.71	-0.57
SiH ₃ ⁻	0.36	-0.73	-0.64
Br ⁻	0.47	-0.68	-0.79
I ⁻	0.45	-0.68	-0.77
CN ⁻	0.50	-0.70	-0.80

Tabelle 20 : NPA-Partialladungen in $[\text{H}_3\text{CCuX}]^-$ **B47** berechnet mit MP2/BS1.

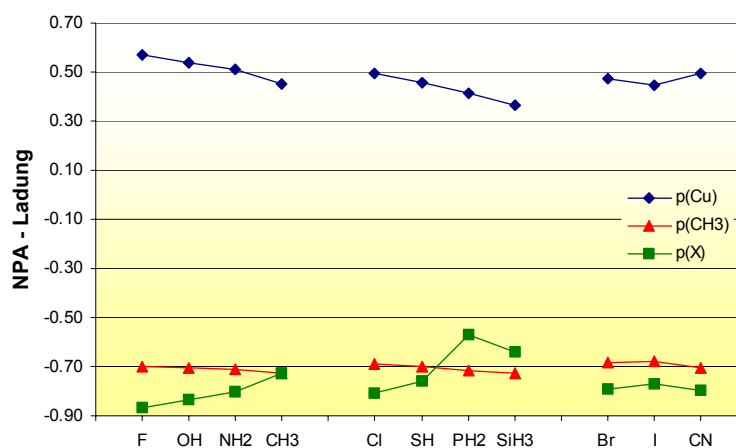


Abbildung 52 : Graphische Darstellung der berechneten NPA-Ladungen (MP2/BS1) in **B47**.

zu Kapitel : B.6.3.2

X	BS2			BS3		
	BDE	r(CuC)	r(CuX)	BDE	r(CuC)	r(CuX)
OH ₂ [†]	26.0	185.3	193.4	27.7	185.8	196.8
NH ₃ [*]	39.8	186.5	191.2	37.6	186.8	194.0
SH ₂ [†]	32.6	187.0	214.3	23.6	187.5	221.7
PH ₃ [*]	38.4	188.3	213.0	28.9	188.9	216.8
N ₂ [*]	22.6	187.1	179.4	20.0	187.2	182.8
CNH [*]	26.1	188.9	178.1	15.1	189.1	179.8
CO [*]	38.1	188.8	175.8	34.4	188.9	177.6
CH ₂ [§]	52.6	187.4	172.5	-	-	-
CNLi [*]	55.2	189.2	180.4	52.6	189.6	182.4
CS [*]	56.4	189.5	172.7	50.6	189.7	173.7

Tabelle 21 : Berechnungen (MP2/BS2 bzw. BS3) an **B46**; Bindungsdissoziationsenergien in [kcal/mol] für eine Spaltung in CuCH₃ und X; Bindungslängen r(CuC) und r(CuX) in [pm].
[†] C_s - symmetrisch, * C_{3v} - symmetrisch, § **B46**-CH₂ C_s-symmetrisch aber nicht linear (a(CCuC) = 145.6 °), die BDE wurden ausgehen vom Triplettzustand berechnet.

zu Kapitel B.6.4.2.2

Winkel τ / [°]	BS1		BS2	
	r _{CuCu} / [pm]	ΔE / [kcal/mol]	r _{CuCu}	ΔE / [kcal/mol]
50	309.8	-0.16	292.1	1.37
60	297.0	-0.35	276.5	0.56
70	288.8	-0.42	266.4	0.02
80	285.2	-0.29	261.2	-0.16
90	285.2	0.00	261.1	0.00
100	290.7	0.45	265.1	0.54
110	303.0	1.06	276.4	1.52
120	322.8	1.75	297.2	2.79
130	345.2	2.32	323.2	3.91

Tabelle 22 : Änderungen der CuCu-Abstände [pm] sowie der Energien [kcal/mol] (relativ zur $\tau = 90^\circ$ Anordnung) bei Veränderung der Torsionswinkels τ (vgl. Abbildung 44).

zu Kapitel B.6.4.3

Die in Gleichung 4 dargestellten Beiträge können detailliert wie folgt beschrieben werden :

$\Delta E(\text{short})$: Die Nahbereichswechselwirkung (Pauli-Repulsion) tritt vornehmlich bei kurzen Abständen aufgrund sich durchdringender Elektronenwolken auf.

$\Delta E(\text{elect})$: Die elektrostatische Wechselwirkung, ist durch statische Ladungsunterschiede innerhalb der Moleküle zu erklären.

$$\Delta E(\text{elect.}) = \frac{3\theta^{(A)}\theta^{(B)}}{4R^5}(1 + 2\cos^2\phi) + \frac{\mu^{(A)}\mu^{(B)}}{R^3}\cos\phi \Rightarrow \Delta E(\text{elect.}) \propto \frac{1}{R^3}$$

Gleichung 8 : Elektrostatische Wechselwirkungen

$\Delta E(\text{ind})$: Die induzierte Wechselwirkung; induzierte Momente wechselwirken mit statischen Polarisierbarkeiten bzw. Ladungsunterschieden.

$$\Delta E(\text{ind.}) = -\frac{1}{2} \sum_A \left[\frac{\alpha^{(B)}\mu^{(A)2}}{R^6} + \frac{1(\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp})^{(B)}}{3R^6} \mu^{(A)2} (3\cos 2\phi - 1) \right] \Rightarrow \Delta E(\text{ind.}) \propto -\frac{1}{R^6}$$

Gleichung 9 : Induzierte Wechselwirkungen

$\Delta E(\text{disp})$: Die Dispersions-Wechselwirkung tritt zwischen zeit- bzw. frequenzabhängigen Polarisierbarkeiten auf.

$$\Delta E(\text{disp.}) = \frac{1IP_1}{4R^6} \left(\alpha^2 - \frac{1}{3}\alpha(\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}) \right) \Rightarrow \Delta E(\text{disp.}) \propto -\frac{C^6}{R^6}$$

Gleichung 10 : Dispersions-Wechselwirkungen

zu Kapitel : B.6.5

τ / [°]	r(CuCu) / pm	MP2 / BS1	MP2 / BS2	HF(MP2) / BS1	r(CuCu) / pm	HF / BS1*	HF / BS2*
180	457.5	0.0	0.0	0.0	479.8	0.0	0.0
165	455.3	0.5	0.5	0.5	477.5	0.5	0.5
150	448.7	1.8	1.9	1.5	470.5	1.6	1.6
135	437.9	3.2	3.3	2.4	459.4	2.8	2.8
120	423.4	4.0	4.1	2.8	444.3	3.4	3.3
105	405.9	3.8	3.9	2.4	426.1	3.1	3.0
90	386.3	2.9	2.9	1.6	405.6	2.2	2.2
75	365.6	1.9	1.7	1.0	384.1	1.6	1.5
60	345.2	1.3	0.8	1.2	362.9	1.8	1.8
45	326.6	1.4	0.6	2.4	343.6	3.0	2.8
30	311.7	2.2	1.0	4.3	328.0	4.8	4.7
15	301.9	3.1	1.6	6.1	317.9	6.5	6.4
0	298.5	3.6	1.9	6.8	314.3	7.2	7.1

Tabelle 23 : Relative Einzelenergien [kcal/mol] der verschiedenen Berechnungen gegenüber einer auf MP2-Niveau optimierten trans-Anordnung von $(-\text{CH}_2\text{CuX})_2$ (vgl. Abbildung 49). *Relative Einzelenergien [kcal/mol] gegenüber einer auf HF-Niveau optimierten trans-Anordnung. CuCu-Abstände [pm] sind für die jeweilig Anordnung gegeben (Auftragung der Daten vgl. Abbildung 50).

zu Kapitel : B.6.5

α [°]	r(CuCu) / pm	MP2 / BS1	MP2 / BS1 nrel.	MP2 / BS2	r(CuCu) / pm *	MP2(opt) / BS1 *
180	457.5	0.0	0.0	0.0	457.5	0.0
165	455.3	0.5	0.5	0.5	455.9	0.4
150	448.7	1.8	1.8	1.9	451.6	1.3
135	437.9	3.2	3.2	3.3	444.7	2.5
120	423.4	4.0	4.1	4.1	429.6	3.5
105	405.9	3.8	3.9	3.9	406.7	3.4
90	386.3	2.9	3.1	2.9	390.6	2.6
75	365.6	1.9	2.1	1.7	364.3	1.7
60	345.2	1.3	1.6	0.8	343.9	1.1
45	326.6	1.4	1.8	0.6	320.2	1.0
30	311.7	2.2	2.7	1.0	308.4	1.8
15	301.9	3.1	3.7	1.6	297.8	2.7
0	298.5	3.6	4.1	1.9	295.0	3.5

Tabelle 24 : Relative Einzelenergien [kcal/mol] der verschiedenen Berechnungen gegenüber einer auf MP2-Niveau optimierten trans-Anordnung von $(-\text{CH}_2\text{CuX})_2$ (vgl. Abbildung 49). CuCu-Abstände [pm] sind für die jeweilig Anordnung gegeben (Auftragung der Daten vgl. Abbildung 51).

* Im Falle von MP2(opt) / BS1 wurde die Molekülgeometrie bis auf den Torsionswinkel τ vollständig optimiert. Dadurch ergeben sich geänderte CuCu-Abstände.

B.9. Literatur

- [¹] G. Boche, F. Bosold, M. Marsch, K. Harms, *Angew. Chem.*, **1998**, *110*, 1779 - 1781; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1998**, *37*, 1684 - 1686.
- [²] G. v. Koten, S. L. James, J. T. B. H. Jastrzebski, "*Comprehensiv Organometallic Chem. II*", Vol. 3, (Ed. E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson), Pergamon/Elsevier: Oxford, **1995**, 57 - 133.
- [³] DFG-Studie, Ed. B. Krebs, "*Unkonventionelle Wechselwirkungen in der Chemie der metallischen Elemente*", VCH: Weinheim, **1992**.
- [⁴] H. Schmidbaur, *Chem. Soc. Rev.*, **1995**, 394 - 400.
- [⁵] a) P. Pykkö, N. Runeberg, F. Mendizabal, *Chem. Eur. J.*, **1997**, *3*, 1451 - 1457;
b) P. Pykkö, N. Runeberg, F. Mendizabal, *Chem. Eur. J.*, **1997**, *3*, 1458 - 1465.
- [⁶] P. Pykkö, *Chem. Rev.*, **1997**, *97*, 597 - 636.
- [⁷] a) G. H. Posner, "*An Introduction to Synthesis Using Organocopper Reagents*", Wiley: New York, **1980**.
b) G. H. Posner, *Pure Appl. Chem.*, **1978**, *50*, 709 - 716;
c) G. H. Posner, *Synthesis*, **1972**, 63 - 80;
d) G. H. Posner, *Synthesis*, **1987**, 325;
e) G. H. Posner, *Tetrahedron*, **1984**, *40*, 5005.
- [⁸] M. Reich, *Compt. Rend. Acad. Sci. Paris*, **1928**, *177*, 322 - 324.
- [⁹] a) H. Gilman, F. Schulze, *J. Am. Chem. Soc.*, **1925**, *47*, 2002 - 2005;
b) H. Gilman, J. M. Straley, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, **1936**, *55*, 821-34.
- [¹⁰] H. Gilman, R. G. Jones, L. A. Woods, *J. Org. Chem.*, **1952**, *17*, 1630-1634.
- [¹¹] a) H. O. House, J. S. Filippo, G. M. Whitesides, W. F. Fisher, R. W. Bashe, *J. Am. Chem. Soc.*, **1969**, *91*, 4871 - 4882;
b) H. O. House, M. J. Umen, *J. Org. Chem.*, **1973**, *38*, 3893 - 3901;
- [¹²] a) E. J. Corey, G. H. Posner, *J. Am. Chem. Soc.*, **1967**, *89*, 3911 - 3912;
b) E. J. Corey, G. H. Posner, *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, *90*, 5615 - 5616.
- [¹³] M. S. Kharasch, P. O. Toney, *J. Am. Chem. Soc.*, **1941**, *63*, 2308 - 2315.
- [¹⁴] E. J. Corey, J. A. Katzenellenbogen, N. W. Gilman, S. A. Roman, *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, *90*, 5618 - 5620.
- [¹⁵] a) G. Costa, G. Pellizer, F. Rubessa, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1964**, *26*, 961 - 964;
b) G. Costa, A. Camus, L. Gatti, N. Marsich, *J. Organomet. Chem.*, **1966**, *5*, 568 - 572;
c) G. Costa, A. Camus, N. Marsich, L. Gatti, *J. Organomet. Chem.*, **1967**, *8*, 339 - 346;
d) E. L. Muetterties, C. W. Alegranti, *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, *94*, 6386 - 6391;
e) A. Camus, N. Marsich, G. Nardin, L. Randaccio, *J. Organomet. Chem.*, **1973**, *60*, C39 - 42;
f) T. Ikariya, A. Yamamoto, *J. Organomet. Chem.*, **1974**, *72*, 145 - 151;
g) A. Miyashita, A. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **1977**, 1102 - 1108;

- h) A. Miyashita, T. Yamamoto, A. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **1977**, 1109 - 1117;
- i) L. M. Venanzi, *Pure & Appl. Chem.*, **1980**, 52, 1117 - 1129;
- j) A. Camus, N. Marsich, G. Pellizer, *J. Organomet. Chem.*, **1983**, 259, 367 - 377;
- k) H. Werner, H. Otto, T. Ngo-Khac, C. Burschka, *J. Organomet. Chem.*, **1984**, 262, 123 - 136;
- l) H. Malmberg, M. Nilsson, *Tetrahedron*, **1986**, 42, 3981 - 3986;
- m) A. H. Cowley, T. M. Elkins, R. A. Jones, C. M. Nunn, *Angew. Chem.*, **1988**, 100, 1396 - 1397; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1988**, 27, 1349 - 1350.
- n) P. S. Coan, K. Folting, J. C. Huffman, K. G. Caulton, *Organometallics*, **1989**, 8, 2724 - 2728.
- [16] M. John, *Diplomarbeit*, Marburg, **1999**
- [17] a) B. H. Lipshutz, J. A. Kozlowski, D. A. Parker, S. L. Nguyen, K. E. McCarthy, *J. Organomet. Chem.*, **1985**, 285, 437 - 447;
 b) S. H. Bertz, M. Eriksson, G. Miao, J. P. Snyder, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 10906 - 10907.
- [18] G. H. Posner, C. E. Whitten, J. J. Sterling, *J. Am. Chem. Soc.*, **1973**, 95, 7788 - 7800.
- [19] G. H. Posner, D. J. Brunelle, L. Sinoway, *Synthesis*, **1974**, 662 - 663.
- [20] J. P. Gorlier, L. Hamon, J. Levisalles, J. Wagnon, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1973**, 88.
- [21] B. H. Lipshutz, R. S. Wilhelm, D. M. Floyd, *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, 103, 7672 - 7674.
- [22] T. L. Macdonald, W. C. Still, *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, 97, 5280.
- [23] M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 8008 - 8014.
- [24] a) G. H. Posner, *Org. React.*, **1972**, 19, 1 - 113;
 b) G. H. Posner, *Org. React.*, **1975**, 22, 235 - 400.
- [25] E. J. Corey, G. H. Posner, *J. Am. Chem. Soc.*, **1967**, 89, 3911 - 3912.
- [26] a) G. M. Whitesides, W. F. Fischer, J. SanFilippo, R. W. Bashe, H. O. House, *J. Am. Chem. Soc.*, **1969**, 91, 4871 - 4882.
 b) C. R. Johnson, G. A. Dutra, *J. Am. Chem. Soc.*, **1973**, 95, 7777 - 7782.
- [27] C. R. Johnson, G. A. Dutra, *J. Am. Chem. Soc.*, **1973**, 95, 7783 - 7788.
- [28] S. H. Bertz, G. Dabbagh, A. M. Mujisce, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 631 - 636.
- [29] Y. Kondo, T. Matsudaira, J. Sato, N. Murata, T. Sakamoto, *Angew. Chem.*, **1996**, 108, 818 - 820.
- [30] E. Nakamura, S. Mori, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 8273 - 8274.
- [31] E. Nakamura, S. Mori, K. Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 4900 - 4910.
- [32] a) H. O. House, W. L. Respass, G. M. Whitesides, *J. Org. Chem.*, **1966**, 31, 3128 - 3141
 b) H. O. House, W. F. Fischer, *J. Org. Chem.*, **1968**, 33, 949 - 956.
- [33] R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1963**, 85, 3533 - 3539.
- [34] J. M. Lefour, A. Loupy, *Tetrahedron*, **1978**, 34, 12631 - 12644.

- [35] a) C. Ouannes, G. Dressaire, Y. Langlois, *Tetrahedron Lett.*, **1977**, *10*, 815 - 818;
b) S. H. Bertz, C. P. Gibson, G. Dabbagh, *Organometallics*, **1988**, *7*, 227 - 232.
- [36] a) E. J. Corey, N. W. Boaz, *Tetrahedron Lett.*, **1985**, *26*, 6015 - 6018;
b) C. Ullenius, B. Christenson, *Pure Appl. Chem.*, **1988**, *60*, 57 - 64.
- [37] a) S. H. Bertz, R. A. J. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, *111*, 8276 - 8277;
b) A. S. Vellekoop, R. A. J. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, 2902 - 2913;
c) K. Nilsson, C. Ullenius, N. Krause, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 4194 - 4195;
d) N. Krause, R. Wagner, A. Gerold, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, 381 - 382.
- [38] T. M. Barnhart, H. Huang, J. E. Penner-Hahn, *J. Org. Chem.*, **1995**, *60*, 4310 - 4311.
- [39] a) R. G. Salomon, J. K. Kochi, *J. Organomet. Chem.*, **1972**, *43*, C7 - 10;
b) R. G. Salomon, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.*, **1973**, *95*, 1889 - 1897;
c) R. G. Salomon, J. K. Kochi, *J. Organomet. Chem.*, **1974**, *64*, 135 - 143.
- [40] S. R. Krauss, S. G. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, *103*, 141 - 148.
- [41] a) A. E. Dorigo, J. Wanner, P. v. R. Schleyer, *Angew. Chem.*, **1995**, *107*, 492 - 494; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1995**, *34*, 476 - 478.
b) J. P. Snyder, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 11025 - 11026.
- [42] a) E. J. Corey, N. W. Boaz, *Tetrahedron Lett.*, **1985**, *26*, 6019 - 6022;
b) B. H. Lipshutz, S. H. Dimcock, B. James, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 9283 - 9284;
c) S. H. Bertz, G. Miao, B. E. Rossiter, J.P. Snyder, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 11023 - 11024.
- [43] M. Eriksson, A. Johansson, M. Nilsson, T. Olsson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 10904 - 10905.
- [44] B. H. Lipshutz, R. S. Wilhelm, J. A. Kozlowski, *J. Org. Chem.*, **1984**, *49*, 3938 - 3942.
- [45] S. H. Bertz, G. Miao, M. Eriksson, *Chem. Commun.*, **1996**, 815 - 816.
- [46] G. Hallnemo, C. Ullenius, *Tetrahedron*, **1983**, *39*, 1621 - 1625.
- [47] R. G. Pearson, C. D. Gregory, *J. Am. Chem. Soc.*, **1976**, *98*, 4098 - 4104.
- [48] a) M. van Klaveren, F. Lambert, D. J. F. M. Eijkelkamp, D. M. Grove, G. v. Koten, *Tetrahedron Lett.*, **1994**, *35*, 6135 - 6178;
b) N. Seewald, K.D. Hiller, B. Helmreich, *Liebigs Ann.*, **1995**, 925 - 928;
c) M. Kanai, K. Tamioka, *Tetrahedron Lett.*, **1995**, *36*, 4275 - 4278;
d) Y. Nakagawa, M. Kanai, Y. Nagaoka, K. Tamioka, *Tetrahedron Lett.*, **1996**, *37*, 7805 - 7808;
e) A. H. M. de Vries, A. Meetsma, B. L. Feringa, *Angew. Chem.*, **1996**, *108*, 2526 - 2528; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1996**, *35*, 2374 - 2376;
f) A.K.H. Knöbel, I.H. Escher, A. Pfaltz, *Synlett*, **1997**, 1429 - 1431;
g) N. Krause, A. Gerold, *Angew. Chem.*, **1997**, *109*, 195 - 213; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1997**, *36*, 186 - 204.
h) N. Krause, *Angew. Chem.*, **1998**, *110*, 295 - 297; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1998**, *37*, 283 - 285;

- i) B. L. Feringa, M. Pineschi, L. A. Arnold, R. Imbos, A. H. M. de Vries, *Angew. Chem.*, **1997**, *109*, 2733 - 2736; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1997**, *36*, 2620 - 2623.
- [49] a) B. H. Lipshutz, *Acc. Chem. Res.*, **1997**, *30*, 277 - 282;
 b) B. H. Lipshutz, J. A. Sclafani, T. Takanami, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 4021 - 4022;
 c) G. Hareau-Vittini, S. Hikichi, F. Sato, *Angew. Chem.*, **1998**, *110*, 2221 - 2223; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1998**, *37*, 2099 - 2101;
 d) K. Nilsson, T. Andersson, C. Ullenius, A. Gerold, N. Krause, *Chem. Eur. J.*, **1998**, *4*, 2051 - 2058;
 e) K. Yamamoto, H. Ogura, J. Jukuta, H. Inoue, K. Hamada, Y. Sugiyama, S. Yamada, *J. Org. Chem.*, **1998**, *63*, 4449 - 4458.
- [50] P. Knochel, M. J. Rozema, C. E. Tucker, C. Retherford, M. T. Furlong, S. AchyutaRao, *Pure Appl. Chem.*, **1992**, *64*, 361 - 369.
- [51] M. Eriksson, A. Hjelmencrantz, M. Nilsson, T. Olsson, *Tetrahedron*, **1995**, *51*, 12631 - 12644.
- [52] a) S. I. Khan, P. G. Edwards, H. S. H. Zuan, R. Bau, *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, *107*, 1682;
 b) G. v. Koten, D. M. Knotter, W. J. J. Smeets, D. M. Grove, A. L. Spek, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 3400.
- [53] G.v. Koten, M. D. Janssen, D. M. Grove, A. L. Spek, "XVth International conference on organometallic chemistry", **1994**, Royal society of chemistry, Book of abstracts, OC9.
- [54] G. v. Koten, J. T. B. H. Jastrzebski, *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, *107*, 697 - 698.
- [55] G. v. Koten, J. T. B. H. Jastrzebski, M. Konijn, C. H. Stam, *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, *104*, 5490.
- [56] J. Strähle, J. Beck, *Angew. Chem.*, **1985**, *97*, 419 - 420; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1985**, *24*, 409 - 410.
- [57] E. R. Corey, J. E. O'Conner, G. A. Janusonis, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1968**, 445 - 446.
- [58] G. v. Koten, J. G. Noltes, A. J. Leusink, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1970**, 1107 - 1108.
- [59] R. Mason, G. v. Koten, J. G. Noltes, I. S. M. Guss, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1972**, 446 - 447.
- [60] J. A. J. Jarvis, M. F. Lappert, B. T. Kilbourn, R. Pearce, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1973**, 475 - 476.
- [61] Cambridge structural database, update: Oktober **1999**
- [62] C. Elschenbroich, A. Salzer, "Organometallic chemistry", 3. Aufl., Teubner: Stuttgart, **1988**, S. 99.
- [63] a) R. Hoffmann, K. Mehrotra, *Inorg. Chem.*, **1978**, *17*, 2187 - 2189;
 b) R. Hoffmann, A. Dedieu, *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, *100*, 2074.
- [64] a) R. I. Papasergio, C. L. Raston, A. H. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1987**, 3085;
 b) R. I. Papasergio, C. L. Raston, A. H. White, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1983**, 1419.
- [65] A. Cumus, N. Marsich, G. Nadin, L. Randaccio, *J. Organomet. Chem.*, **1973**, *74*, C23.
- [66] G. v. Koten, J. G. Noltes, "Fundamental research in homogeneous catalysis", Ed. M. Tsutsui, R. Ugo, Plenum Press: New York, **1979**, Vol. 3, S. 953.
- [67] E. Wehman et al., *J. Organomet. Chem.*, **1987**, *325*, 293.

- [68] P. P. Power, M. M. Olmstaed, X. He, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 9668.
- [69] J. Strähle, R. Lingnau, *Angew. Chem.*, **1988**, *100*, 409 - 410; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1988**, *27*, 436 - 437.
- [70] a) G. v. Koten, E. Wehman, J.T.B.H. Jastrzebski, D.M. Knotter, C.H. Stam, *Organometallics*, **1989**, *8*, 94;
b) A. Haaland, K. Rypdal, H.P. Verne, W. Scherer, W.R. Thiel, *Angew. Chem.*, **1994**, *106*, 2515; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1994**, *33*, 2443.
- [71] W. J. J. Smeets, A. L. Spek, *Acta Crystallogr., Sect. C*, **1987**, *43*, 870.
- [72] G. Boche, M. John, C. Auel, C. Behrens, M. Marsch, F. Bosold, R. Geschwind, P. R. Rajamohanan, *Publikation in Vorbereitung*, **1999**.
- [73] P. P. Power, C.-S. Hwang, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 6409 - 6410.
- [74] G. v. Koten, C. M. P. Kronenburg, A. L. Spek, J. T. B. H. Jastrzebski, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 9688 - 9689.
- [75] N. Krause, *Angew. Chem.*, **1999**, *111*, 83 - 85
- [76] a) S. H. Bertz, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, *112*, 4031 - 4032;
b) S. H. Bertz, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, 5470 - 5471.
- [77] S. Berger, T. A. Mobley, F. Müller, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 1333 - 1334.
- [78] a) T. Stemmler, J.E. Penner-Hahn, P. Knochel, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 348 - 350;
b) T. M. Barnhart, H. Huang, J. E. Penner-Hahn, *J. Org. Chem.*, **1995**, *60*, 4310 - 4311;
c) T. L. Stemmler, T.M. Barnhart, J. E. Penner-Hahn, C.E. Tucker, P. Knochel, M. Böhme, G. Frenking, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 12489 - 12497.
- [79] J. E. Penner-Hahn, J. P. Snyder, K. Alvarez, H. Huang, T. M. Barnhart, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 8808 - 8816.
- [80] a) J. P. Snyder, D. P. Spangler, J. R. Behling, B. E. Rossiter, *J. Org. Chem.*, **1994**, *59*, 2665 - 2667;
b) J. P. Snyder, S.H. Bertz, *J. Org. Chem.*, **1995**, *60*, 4312 - 4313.
- [81] P. P. Power, M. M. Olmstead, H. Hope, J. Sandell, X. Xu, *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, *107*, 4337 - 4338.
- [82] P. Leoni, M. Pasquali, C. A. Ghilardi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1983**, 240 - 241
- [83] C. Eaborn, P. B. Hitchcock, J. D. Smith, A.C. Sullivan, *J. Organomet. Chem.*, **1984**, *263*, C23 - C25.
- [84] C. Eaborn, A. J. Edwards, M. A. Paver, P. R. Raithby, M. A. Rennie, C. A. Russell, D. S. Wright, *Organometallics*, **1994**, *13*, 4967 - 4972.
- [85] E. Weiss, N. P. Lorenzen, *Angew. Chem.*, **1990**, *102*, 322 - 324; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1990**, *29*, 300 - 302.
- [86] P. P. Power, M. M. Olmstead, *Organometallics*, **1990**, *9*, 1720 - 1722.

- [87] M. John, C. Auel, C. Behrens, M. Marsch, K. Harms, F. Bosold, R. M. Gschwind, P. R. Rajamohanan, G. Boche, *Chemistry - A European Journal*, **2000**, *6*, 3060-3068.
- [88] R. Gschwind, C. Auel, C. Behrens, *Persönliche Mitteilung*, **1999**.
- [89] a) B. H. Lipshutz, *Synthesis*, **1987**, 325 - 341;
 b) B. H. Lipshutz, *Synlett*, **1990**, 119 - 128;
 c) B. H. Lipshutz, S. Sengupta, *Org. React.*, **1992**, *41*, 135 - 631;
 d) B. H. Lipshutz, "Organometallics in Synthesis", Ed. M. Schlosser, Wiley: Chichester, **1994**. S. 283 - 382;
 e) B.H. Lipshutz, "Advances in Metal-Organic Chemistry", Vol. 4, Ed. L.S. Liebeskind, JAI Press: Greenwich, CT, USA, **1995**, S. 1 - 64.
- [90] a) S. H. Bertz, G. Miao, B. E. Rossiter, J. P. Snyder, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 11023 - 11024;
 b) S. H. Bertz, G. Miao, M. Eriksson, *Chem. Commun.*, **1996**, 815 - 816;
 c) S. H. Bertz, M. Eriksson, G. Miao, J. P. Snyder, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 10906 - 10907;
 d) S. H. Bertz, A. Chopra, M. Eriksson, C. A. Ogle, P. Seagle, *Chem. Eur. J.*, **1999**, *5*, 2680 - 2691.
- [91] S. Mori, E. Nakamura, *Chem. Eur. J.*, **1999**, *5*, 1534 - 1543.
- [92] F. A. Cotton, X. Feng, D. J. Timmons, *Inorg. Chem.*, **1998**, *37*, 4066 - 4069.
- [93] J. A. Ibers, S. Otsuka, T. Yamagata, T. H. Tulip, T. Yoshida, *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, *100*, 2063 - 2073.
- [94] J. Strähle in **3**, S. 357 - 372.
- [95] F. A. Cotton, M. Matusz, R. Poli, X. Feng, *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, *110*, 7077 - 7083.
- [96] H. Schmidbaur, A. M. Aly, G. Bowmaker, P. Bissinger, N. Rösch, u.a. nicht namentlich in **3**, S.
- [97] M. Laing, *Educ. Chem.*, **1993**, 160 - 163.
- [98] H. Schmidbauer, F. Scherbaum, A. Grohmann, B. Huber, C. Krüger, *Angew. Chem.*, **1988**, *100*, 1602;
Angew. Chem. Int. Ed. Engl., **1988**, *27*, 1544.
- [99] M. Meyer, S. Gamborotta, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *Organometallics*, **1989**, *8*, 1067
- [100] H. Schmidbaur, S. Hofreiter, M. Paul, *Natur*, **1995**, *377*, 503.
- [101] H. Schmidbaur, *Gold Bull.*, **1990**, *23*, 11 - 20.
- [102] a) P.G. Jones, *Gold Bull.*, **1981**, *14*, 102; **1983**, *16*, 114; **1986**, *19*, 46;
 b) H. Schmidbaur, T. Pollok, R. Herr, F. E. Wagner, R. Bau, J. Riede, G. Müller, *Organometallics*, **1986**, *5*, 866;
 c) H. Schmidbaur, A. Wohlleben, U. Schubert, G. Huttner, *Chem. Ber.*, **1977**, *110*, 2751.
- [103] a) W. Ludwig, W. Meyer, *Helv. Chim. Acta*, **1983**, *65*, 934;
 b) W. Bensch, M. Prelati, W. Ludwig, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1986**, 1762;
- [104] H. Schmidbaur, G. Müller, W. Graf, *Angew. Chem.*, **1988**, *100*, 439 - 441; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1988**, *27*, 417 - 419.

- [105] a) A. L. Balch, V. J. Calalano, M. M. Olmstead, *Inorg. Chem.*, **1990**, 29, 585;
b) A. L. Balch, E. Y. Fung, M. M. Olmstead, *Inorg. Chem.*, **1990**, 29, 3203.
- [106] a) C. King, J. C. Wang, S. Wang, M. N. I. Khan, J. P. Fackler Jr., *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 1672;
b) C. King, M. N. I. Khan, R. J. Staples, J. P. Fackler, Jr., *Inorg. Chem.*, **1992**, 31, 3236;
c) J. P. Fackler Jr., B. Assmann, K. Angermaier, H. Schmidbaur, *Inorg. Chem.*, **1993**, 34, 75;
d) Z. Assefa, B. G. McBurnett, R. J. Staples, J. P. Fackler Jr., *Inorg. Chem.*, **1993**, 34, 4965;
e) J. M. Forward, D. Bohmann, J. P. Fackler Jr., R. J. Staples, *Inorg. Chem.*, **1995**, 34, 6330.
- [107] T. M. McCleskey, H. B. Gray, *Inorg. Chem.*, **1992**, 31, 1733.
- [108] a) C.-M. Che, H. L. Kwong, V. W. W. Yam, C. K. Cho, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1989**, 855;
b) V. W. W. Yam, T. F. Lai, C.-M. Che, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1990**, 3747;
c) H. Xiao, K. K. Cheung, C. X. Guo, C.-M. Che, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1994**, 1867.
- [109] a) V. W. W. Yam, W.-K. Lee, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1993**, 2097;
b) H. K. Yip, A. Schier, J. Riede, H. Schmidbaur, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1994**, 2333.
- [110] L. H. Gade, *Angew. Chem.*, **1997**, 109, 1219 - 1221; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1997**, 36, 1171 - 1173.
- [111] a) V. J. Catalano, H. M. Kar, J. Garnas, *Angew. Chem.*, **1999**, 111, 2083 - 2086; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1999**, 38, 1979 - 1982;
b) X.-M. Chen, M.-L. Tong, B.-H. Ye, L.-N. Ji, *Angew. Chem.*, **1999**, 111, 2377 - 2379; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1999**, 38, 2237 - 2240.
- [112] J. P. Fackler, C. King, J.-C. Wang, M. N. I. Khan, *Inorg. Chem.*, **1989**, 28, 2145 - 2149.
- [113] D. L. Phillips, K. H. Leung, M.-C. Tse, C.-M. Che, V. M. Miskowski, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 4799 - 4803.
- [114] M. A. Mansour, R. Eisenberg, R. J. Lachicotte, H. J. Gysling, W. B. Connick, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 1329 - 1330.
- [115] A. L. Balch, M. M. Olmstead, J. C. Vickery, E. Y. Fung, *Angew. Chem.*, **1997**, 109, 1227 - 1229; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1997**, 36, 1179 - 1181.
- [116] R. Hoffmann, S. Alvarez, Y. Jiang, *Inorg. Chem.*, **1985**, 24, 749 - 757.
- [117] P. Pyykkö, Y. Zhao, *Angew. Chem.*, **1991**, 103, 622 - 623.
- [118] a) P. Pyykkö, F. Mendizabal, *Inorg. Chem.*, **1998**, 37, 3018 - 3025;
b) P. Pyykkö, T. Tamm, *Organometallics*, **1998**, 17, 4842 - 4852.
- [119] a) K. S. Pitzer, *Acc. Chem. Res.*, **1979**, 12, 271 - 281;
b) P. Pyykkö, J. P. Desclaux, *Acc. Chem. Res.*, **1979**, 12, 276 - 281;
c) P. Pyykkö, *Chem. Rev.*, **1988**, 88, 563 - 594;
d) B. A. Heß, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **1997**, 101, 1 - 10.
- [120] M. Jansen, *Angew. Chem.*, **1987**, 99, 1136 - 1149; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1987**, 26, 1043 - 1054.

- [121] M. G. Brodbeck, *Dissertation*, Tübingen, **1990**.
- [122] a) E. R. Corey, J. E. O'Conner, G. A. Janusonis, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1968**, 445 - 446;
b) J. Strähle, E. Hartmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1990**, 31, 583;
c) J. Strähle, E. Hartmann, *Z. Naturforsch.*, **1988**, 43b, 818.
- [123] a) J. Strähle, R. Schmid, *Z. Naturforsch.*, **1989**, 44b, 105;
b) J. Strähle, J. Beck, *Angew. Chem.*, **1985**, 97, 419 - 420; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1985**, 24, 409 - 410.
c) J. Strähle, I. Schröter-Schmid, *Z. Naturforsch.*, **1990**, 45b.
- [124] J. M. Zuo, M. Kim, M. O'Keeffe, J. C. H. Spence, *Nature*, **1999**, 421, 49 - 52.
- [125] W. H. E. Schwarz, S.-G. Wang, *Angew. Chem.*, **2000**, 112, 1827 - 1832; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2000**, 39, 1757 - 1761.
- [126] R. Ahlrichs, C. Kölmel, *J. Phys. Chem.*, **1990**, 94, 5536 - 5542.
- [127] a) L. E. Orgel, "Stereochemistry of metals of the B sub-group. Part I, ions with filled d-electron shells.", *J. Chem. Soc.*, **1958**, 4186 - 4190;
b) P. Marksteiner, P. Blaha, K. Schwarz, "Electronic structure and binding mechanism of Cu₂O", *Z. Phys. B*, **1986**, 64, 119 - 127.
- [128] M. Bénard, J.-M. Poblet, *Chem. Commun.*, **1998**, 1179 - 1180.
- [129] I. Dance, C. Horn, D. Craig, M. Scudder, G. Bowmaker, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 10549 - 10550.
- [130] S. Alvarez, X.-Y. Liu, F. Mota, P. Alemany, J. J. Novoa, *Chem. Commun.*, **1998**, 1149 - 1150.
- [131] T. Tsukihara, H. Aoyama, E. Yamashita, T. Tomizaki, H. Yamaguchi, K. Shinzawa-Itoh, R. Nakashima, R. Yaono, S. Yoshikawa, *Science*, **1996**, 272, 1136 - 1144.
- [132] R. F. W. Bader, "Atoms in Molecules. A Quantum Theory", Clarendon Press: Oxford, **1990**.
- [133] H.-J. Werner, N. Runeberg, M. Schütz, *J. Chem. Phys.*, **1999**, 110, 7210 - 7215;
- [134] a) R. Ditchfield, W. J. Hehre, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, **1971**, 54, 724;
b) W. J. Hehre, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, **1972**, 56, 2257;
c) P. C. Hariharan, J. A. Pople, *Mol. Phys.*, **1974**, 27, 209;
d) M. S. Gordon, *Chem. Phys. Lett.*, **1980**, 76, 163;
e) P. C. Hariharan, J. A. Pople, *Theo. Chim. Acta*, **1973**, 28, 213
f) T. Clark, J. Chandrasekhar, G. W. Spitznagel, P. v. R. Schleyer, *J. Comp. Chem.*, **1983**, 4, 294;
g) M. J. Frisch, J. A. Pople, J. S. Binkley, "Self-Consistent Molecular Orbital Methods 25: Supplementary Functions for Gaussian Basis Sets", *J. Chem. Phys.*, **1984**, 80, 3265.
- [135] a) M. Dolg, U. Wendig, H. Stoll, H. Preuss, *J. Chem. Phys.*, **1987**, 86, 866.
b) A. Bergner, M. Dolg, W. Kuechle, H. Stoll, H. Preuss, *Mol. Phys.* **1993**, 80, 1431.
- [136] a) D. E. Woon, T. H. Dunning Jr., *J. Chem Phys.*, **1993**, 98, 1358;
b) R. A. Kendall, T. H. Dunning Jr., R. J. Harrison, *J. Chem Phys.*, **1992**, 96, 6796;

- c) T. H. Dunning Jr., *J. Chem. Phys.*, **1989**, *90*, 1007;
- d) K. A. Peterson, D. E. Woon, T. H. Dunning Jr., *J. Chem Phys.*, **1994**, *100*, 7410;
- e) A. Wilson, T. van Mourik, T. H. Dunning, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **1997**, *388*, 339;
- f) E. R. Davidson, *Chem Phys. Lett.*, **1996**, *220*, 514.
- [137] a) Gaussian 94, Revision D.4, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, and J. A. Pople, *Gaussian Inc.*, Pittsburgh PA, © **1995**.
- b) Gaussian 98, Revision A.7, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, and J. A. Pople, *Gaussian Inc.*, Pittsburgh PA, © **1998**.
- [138] E. Keller, *Schakal 92*, Kristallographisches Institut der Universität Freiburg, © **1992**
- [139] Microcal Origin™: Version 4.1 / 5.0, *Microcal Software Inc.*, Northampton USA, © **1991 - 1997**
- [140] K.P. Huber, G. Herzberg, "*Molecular Spectra and Molecular Structure Constants of Diatomic Molecules*", Van Nostrand: New York, **1979**.
- [141] HW3 - ECP und Valenzbasissatz wie von P. J. Hay, W. R. Wadt in *J.Chem.Phys.*, **1985**, *82*, 299 - 310 beschrieben, HW3+2f entspricht HW3 erweitert um zwei f-Funktionen, Koeffizienten: $\alpha_1 = 3.70$; $\alpha_2 = 0.24$.
- [142] T. L. Windus, *J. Chem. Phys.*, **1998**, *109*, 1223
- [143] C. W. Bauschlicher, S. R. Langhoff, *J. Chem. Phys.*, **1986**, *84*, 4485 - 4488.
- [144] a) C. W. Bauschlicher, S. R. Langhoff, H. Partridge, L. A. Barnes, *J. Chem. Phys.*, **1989**, *91*, 2399;
b) C. W. Bauschlicher, M. Rosi, L. A. Barnes, *J. Chem. Phys.*, **1990**, *93*, 609.
- [145] H. Gilman, R. G. Jones, L. A. Woods, *J. Org. Chem.*, **1952**, *17*, 1630 - 1634.
- [146] K. G. Caulton, J. C. Huffman, K. Folting, P. S. Coan, *Organometallics*, **1989**, *8*, 2724 - 2728.
- [147] a) G. Frenking, I. Antes, *Organometallics*, **1995**, *14*, 4263 - 4268;
b) I. Antes, *Diplomarbeit*, Marburg, **1994**.
- [148] P. B. Armentrout, B.L. Kickel, "*Organometallic Ion Chemistry*", Ed. S. B. Freiser, Kluwer: Dodrecht, **1994**.

- [149] a) Cu-Basis: Kontraktion (14s/11p/6d/f)/[8s/6p/4d/f] ; A. J. H. Wachters, *J. Chem. Phys.*, **1970**, *52*, 1033;
 b) P. J. Hay, *J. Chem. Phys.*, **1977**, *66*, 4377;
 c) R. F. Stewart, , *J. Chem. Phys.*, **1970**, *52*, 431;
 d) C-Basis: Kontraktion (13s/8p/6d)/[4s/3p/d] H-Basis: (8s/6p)/[3s/p] ; F. B. v. Duijneveldt, *Research report RJ 945*, IBM, San Jose, California, **1971** ; R. Ahlrichs, P. R. Taylor, *J. Chim. Phys.*, **1981**, *78*, 315.
- [150] R. A. Flurer, K. L. Busch, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, 3656 - 3667.
- [151] P. P. Power, M. M. Olmstead, X. He, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 9668.
- [152] a) D. B. Rogers, R. D. Shannon, C. T. Prewitt, J. L. Gillson, *Inorg. Chem.*, **1971**, *10*, 723;
 b) N. Kijima, K. Tanaka, F. Maruma, *Acta Crystallogr. Sect. B* **39**, **1983**, 569;
 c) H. Bilz, *Cryst. Lattice Defects Amorphous Mater.*, **1985**, *12*, 31.
- [153] H. L. Aalten, G. van Koten, K. Goubitz, C.H. Stam, *Organometallics*, **1989**, *8*, 2293.
- [154] G. v. Koten, D. Nobel, A. L. Spek, *Angew. Chem.*, **1989**, *101*, 211; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1989**, *28*, 208.
- [155] G. v. Koten, D. M. Grove, W. J. J. Smeets, A. L. Spek, B. Lenders, P. v. d. Sluis, *Organometallics*, **1991**, *10*, 786.
- [156] G. v. Koten, D. M. Grove, W. J. J. Smeets, A. L. Spek, D. M. Knotter, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 3400.
- [157] G. v. Koten, J. G. Noltes, R. W. M. ten Hoedt, A. L. Spek, J.C. Schoone, *J. Organomet. Chem.*, **1982**, *225*, 365.
- [158] a) W. B. Jensen, "*The Lewis Acid-Base Concept -An Overview*", Wiley & Sons: New York, **1980**;
 b) G. N. Lewis, "*Valence and the Structure of Atoms and Molecules*"; The Chemical Catalog Co. Inc.; New York, **1923**.
- [159] a) I. Flemming, T. W. Newton, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, **1984**, 1805 - 1808;
 b) I. Flemming, J. D. Kilburn, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1986**, 305 - 306;
 c) I. Flemming, F. J. Pulido, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1986**, 1010 - 1011
 d) M. Lautens, R. K. Belter, A. J. Lough, *J. Org. Chem.*, **1992**, *57*, 422 - 424;
 e) B. H. Lipshutz, D. C. Reuters, E. L. Ellworth, *J. Org. Chem.*, **1989**, *54*, 4975 - 4977;
 f) J. P. Marino, M. V. M. Edmonds, P. J. Stengel, A. R. M. Oliveira, J. T. B. Ferreira, *Tetrahedron Lett.*, **1990**, *31*, 7253 - 7256;
 g) J. A. Cabezas, A. C. Oehlschlager, *Synthesis*, **1994**, 432 - 442; sowie dort zitierte Literatur.
- [160] E. Nakamura, M. Yamanaka, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 8941 -8942.
- [161] N. Krause, "*Metallorganische Chemie*", Spektrum akademischer Verlag: Heidelberg, **1996**. S. 175.
- [162] F. Jensen, "*Introduction to computational chemistry*", J. Wiley & Sons: Chichester, **1999**, Kap. 5.
- [163] A. Haaland, *Angew. Chem.*, **1989**, *101*, 1017-1032.

[164] CDA :

- a) S. Dapprich, G. Frenking, *Angew. Chem.*, **1995**, *107*, 383 - 386; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1995**, *34*, 354;
- b) S. Dapprich, G. Frenking, *J. Phys. Chem.*, **1995**, *99*, 9352;
- c) S. Dapprich, *Dissertation*, Marburg, **1995**;

Morokuma Aufteilungsschema:

K. Morokuma, *Acc. Chem. Res.*, **1977**, *10*, 294 - sowie dort zitierte Literatur.

NBO :

- a) A. E. Reed, R. B. Weinstock, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 735
- b) A. E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899.
- c) A. E. Reed, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 1736.

Andere nicht zitierte Literatur.

[165] a) E. N. Guryanova, I. P. Goldshtein, I. P. Romm, "*The Donor-Akzeptor Bond*", Wiley & Sons: New York, **1975**;

b) V. Gutmann, "*The Donor-Acceptor Approach to Molecular Interactions*", Plenum Press: New York, **1978**.

[166] a) R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1963**, *85*, 3533 - 3539;

b) R. G. Pearson, J. Songstad, *J. Am. Chem. Soc.*, **1967**, *89*, 1827 - 1836;

c) R. G. Pearson, "*Hard and Soft Acids and Bases*", Hutchinson and Ross: Strousburg, **1973**;

d) R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, *107*, 6801 - 6806;

e) R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, *108*, 6109 - 6114;

f) I. Flemming, "*Grenzorbitale und Reaktionen organischer Verbindungen*", VCH: Weinheim, **1990**;

g) D. F. Shriver, P. W. Atkins, C.H. Langford, "*Anorganische Chemie - Ein weiterführendes Lehrbuch*", VCH: Weinheim, **1992**;

h) J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, "*Inorganic Chemistry - Principles of structure and reactivity*", 4th edition, Harper Collins, **1993**.

[167] G. Klopman, "*Chemical Reactivity and Reaction Paths*", Wiley: New York, **1974**.

[168] H. Hermann, *Diplomarbeit*, Marburg, **1997**.

[169] F. B. van Duijneveldt, J. D. C. M. van Duijneveldt-van de Rijdt, J. H. van Lenthe, *Chem. Rev.*, **1994**, *94*, 1873.

[170] T. H. Dunning, Jr., *J. Phys. Chem.*, **1989**, *90*, 1007 - 1023.

[171] a) J. Almlöf, P. R. Taylor, *J. Chem. Phys.*, **1987**, *86*, 4070;

b) J. Almlöf, T. Helgaker, P.R. Taylor, *J. Chem. Phys.*, **1988**, *92*, 3029.

[172] D. Perreault, V. M. Miskowski, A. Michel, W. P. Schaefer, P. D. Harvey, *Inorg. Chem.*, **1992**, *31*, 695 - 702.

[173] a) R. M. Badger, *J. Chem. Phys.*, **1934**, *2*, 128 ; **1935**, *3*, 710;

b) V. M. Miskowski, R. F. Dallinger, G. G. Christoph, D. E. Morris, G. H. Spies, W. H. Woodruff, *Inorg. Chem.*, **1987**, *16*, 2127;

c) S.D. Conradson, A.P. Sattelberger, W.H. Woodruff, *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, *110*, 1309.

- [174] D. R. Hershbach, V. W. Laurie, *J. Chem. Phys.*, **1961**, *35*, 458.
- [175] a) H. B. Gary, P. D. Harvey, *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, *110*, 4391;
b) H. B. Gary, F. Adar, P. D. Harvey, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, *111*, 1312;
c) P. D. Harvey, *Coord. Chem. Rev.*, **1996**, *163*, 175;
d) P. D. Harvey, K.T. Aye, K. Hierso, E. Isabel, I. Lognot, Y. Mugnier, F. D. Rochon, *Inorg. Chem.*, **1994**, *33*, 5981 - 5982.
- [176] P. Pyykkö, J. Li, N. Runeberg, *Chem. Phys. Letters*, **1994**, *218*, 133 - 138.