

# Bestimmung von Reaktionswegen pentakoordinierter Metallkomplexe mit der Strukturkorrelationsmethode

Thomas Auf der Heyde\*

Professor Hans-Beat Bürgi gewidmet

Der Informationsgehalt von Kristallstrukturanalysen ist potentiell weitaus höher als man bei der Lektüre einer durchschnittlichen Kurzmitteilung über eine Strukturbestimmung vermuten könnte: Wenn genügend Strukturdaten eng verwandter Moleküle oder Molekülfragmente verfügbar sind, ist es möglich, geometrische Änderungen, die entlang bestimmter Reaktionswege ablaufen, für die interessierende Spezies im Detail zu erfassen. Diese geometrische Information wird aus einer Ähnlichkeitsanalyse von Strukturfragmenten in unterschiedlichen Kristallumgebungen durch ein Verfahren hergeleitet, das heu-

te als Strukturkorrelationsmethode bekannt ist. Diese Methode wurde erstmals vor zwanzig Jahren vorgestellt und seitdem bei einer Vielzahl chemischer Systeme angewendet, vor allem bei fünffach koordinierten Verbindungen. Vergleichende Analysen von Strukturen fünffach koordinierter Komplexe lieferten Informationen über so vertraute Mechanismen wie Substitutions- und Additions-/Eliminierungsreaktionen an tetraedrischen und quadratisch-planaren Komplexen und über intramolekulare Isomerisierungen fünffach koordinierter Verbindungen. Nach und nach hat sich die Strukturkorrelationsmetho-

de auch Techniken anderer Disziplinen bedient, insbesondere der Mathematik mit gruppentheoretischen Methoden und statistischen Verfahren mit mehreren unabhängigen Variablen, die sich als enorm wirkungsvolle Instrumente zur Untersuchung geometrisch komplexer Systeme erwiesen. Dieser Übersichtsartikel behandelt die Entwicklung der Strukturkorrelationsmethode und die der zusätzlich gewählten Techniken, wobei ein besonderer Schwerpunkt auf Untersuchungen an fünffach koordinierten Metallkomplexen liegt.

## 1. Einleitung<sup>[\*\*]</sup>

Ein sehr lästiger und gleichzeitig paradox erscheinender Mangel des gegenwärtig in der Chemie vorherrschenden Molekülkonzepts<sup>[1]</sup> ist das Fehlen von Techniken zur direkten Beobachtung von Änderungen, die im Verlauf einer chemischen Reaktion auf molekularer Ebene eintreten. In diesem Kontext werden beispielsweise die geometrischen Merkmale einer bestimmten Reaktion gewöhnlich aus dynamischen NMR- oder kinetischen Untersuchungen oder aus Messungen von Aktivierungsvolumina abgeleitet. In einigen Fällen können diese Merkmale auch ab initio berechnet werden, doch trotz der beispiellosen Entwicklung der Computertechnologie können die meisten realen Systeme quantenchemisch nicht adäquat behandelt werden<sup>[2]</sup>.

Obwohl die direkte *Beobachtung* eines Moleküls entlang einer definierten Reaktionskoordinate nicht möglich scheint, ist dessen *Visualisierung* letztlich doch erreichbar. Der Methode der

Strukturkorrelation liegt die Hypothese zugrunde<sup>[3,4]</sup>, daß sich die Strukturänderungen, die bei einem gegebenen Molekülfragment entlang eines definierten Reaktionsweges auftreten, in der graduellen Verzerrung oder statischen Deformation widerspiegeln, die bei diesem Fragment in einer Vielzahl von Kristallumgebungen sichtbar werden. Die verschiedenen Kristall- oder Molekülstrukturen bilden eine Reihe „eingefrorener Übergangszustände“ oder Momentaufnahmen entlang des Reaktionswegs, die, in der richtigen Reihenfolge betrachtet, gleichsam einen Film des Reaktionsablaufs ergeben.

Die Grundidee dieser Hypothese ist überraschend einfach. Kristallstrukturen sind stabile Anordnungen von Atomen – die ihnen entsprechenden Punkte auf der Born-Oppenheimer-Potentialhyperfläche werden sich konsequenterweise eher um lokale Potentialminima anhäufen – entweder um einen „Brunnen“, eine „Senke“ oder einen „Talpunkt“. Kristallstrukturen, die eng verwandte Molekülfragmente enthalten, entsprechen Punkten, die unterschiedlich weit von den Potentialminima entfernt sind, entlang Wegen minimaler Energie. In der richtigen Reihenfolge angeordnet, können diese Fragmente zur Beschreibung solcher Wege dienen; ihre statische Verzerrung spiegelt dann die entlang der Reaktionskoordinate erwartete wider. Diese Idee hat ihren Niederschlag in der Strukturkorrelationshypothese gefunden:

[\*] Dr. T. Auf der Heyde  
Department of Chemistry, University of Cape Town  
Rondebosch, Cape Town 7700 (Südafrika)  
Telefax: Int. + 21/650-3788

[\*\*] In dieser Übersicht wird durchgehend die Bezeichnung fünffach koordinierter Komplex anstelle der exakteren Bezeichnung „Komplexe mit fünffach koordiniertem Zentralatom“ verwendet.

*If a correlation can be found between two or more independent parameters describing the structure of a given structural fragment in a variety of environments, then the correlation function maps a minimum energy path in the corresponding parameter space*<sup>[4c]</sup>. Im Grunde genommen beinhaltet die Strukturkorrelationsmethode die Wahl eines geeigneten Datensatzes von Kristall- oder Molekülstrukturen<sup>[5]</sup>, die mit dem interessierenden Fragment nahe verwandt sind, und dann die Suche nach gegenseitigen Korrelationen (Ähnlichkeiten). In den zwanzig Jahren seit Erscheinen der Arbeit, in der erstmals die Idee der Strukturkorrelation vorgestellt worden war<sup>[3]</sup>, wurde diese Methode auf eine Vielzahl chemischer Systeme angewendet, einschließlich organischer, anorganischer, metallorganischer und Clusterverbindungen. Während dieser Zeit hat sich die Strukturkorrelation beträchtlich weiterentwickelt, wobei nun auch fortgeschrittene statistische Verfahren mit mehreren unabhängigen Variablen und Methoden der Gruppentheorie eingesetzt werden. Einige der früheren Studien wurden bereits zusammenfassend dargestellt<sup>[4a, b]</sup> und ein Buch, das auch spätere Arbeiten berücksichtigt und eine umfassende Aufstellung der Methoden enthält, die während dieser Zeit entwickelt wurden, ist kürzlich erschienen<sup>[6]</sup>.

Zweifellos ist die Verbindungsklasse, die am häufigsten und intensivsten mit der Strukturkorrelationsmethode untersucht wurde, die der pentakoordinierten Hauptgruppen- und Übergangsmetallverbindungen; die erste Arbeit auf diesem Gebiet befaßte sich mit fünffach koordinierten Cadmiumkomplexen<sup>[3]</sup>. Da diese Verbindungen so eingehend untersucht wurden, können anhand der verschiedenen Arbeiten aufschlußreiche historische Vergleiche angestellt werden: 1) In ihrer Gesamtheit zeigen sie die verschiedenen Entwicklungsstadien der Strukturkorrelationsmethode und weisen 2) darauf hin, wie es mit komplexeren Verfahren der Korrelationsanalyse gelang, das Verständnis über die Stereochemie der Pentakoordination bedeutend zu vertiefen. Diese Übersicht beschreibt Strukturkorrelationen pentakoordinierter Metallkomplexe<sup>[7]</sup> unter Berücksichtigung dieser beiden Aspekte. Arbeiten, die sich mit Nichtmetallverbindungen befassen<sup>[8]</sup>, werden hier nicht diskutiert, da sie weder zum hier Präsentierten entscheidend beitragen noch zusätzlich Licht auf die Entwicklung der Strukturkorrelationsmethode werfen. Wir beginnen mit einer kurzen Übersicht der für Strukturkorrelationen nützlichen Methoden<sup>[9]</sup>.

## 2. Die Strukturkorrelationsmethode

### 2.1. Darstellung molekularer Strukturen

Chemiker stellen Moleküle auf alle möglichen Arten dar<sup>[10]</sup>; für Zwecke der Strukturkorrelation hat sich ihre „Darstellung“ als Zahlensatz für die anschließende statistische Korrelationsanalyse am besten geeignet. Dies erzwingt einen bedeutenden konzeptionellen Sprung, derart, daß Moleküle, die einen bestimmten Datensatz umfassen, nicht länger als dreidimensionale Körper im kartesischen Raum betrachtet werden, sondern stattdessen als Punkte in einem multidimensionalen Raum, der von einem Satz von Parametern (oder Variablen) aufgespannt wird und mit dem sich die Molekülgeometrie definieren läßt. Gewöhnlich sind  $3N - 6$  solcher Parameter für die vollständige Beschreibung eines  $N$ -atomigen Fragments erforderlich<sup>[11]</sup>. Sowohl interne – d. h. Bindungswinkel und -längen – als auch äußere Koordinaten wie kristallographische Lageparameter können dazu dienen, aber in beinahe allen bislang veröffentlichten Arbeiten wurden die erstgenannten Koordinaten zur Beschreibung der Molekülgeometrie benutzt<sup>[12]</sup>. Bindungswinkel und -längen und andere entsprechende interne Koordinaten haben den Vorteil, daß sie einfach zu verwenden und zu visualisieren sind und der Intuition des Chemikers sehr nahe kommen; sie weisen jedoch mehrere Nachteile auf, die bei vergleichenden Studien zu systematischen Fehlern führen können. Erstens gibt es im allgemeinen nicht nur einen einzigen Satz von  $3N-6$  Parametern, der zur Beschreibung der Molekülstruktur gewählt werden kann, sondern mehrere, weshalb die Auswahl durch eine zufällige Bestimmung von Parametern beeinflusst wird. Aber die Wahl ist nicht immer leicht zu treffen, denn je größer das Molekül, umso größer ist die mögliche Zahl an Parametern<sup>[13]</sup>, und umso verwickelter und undurchsichtiger werden die geometrischen Verhältnisse untereinander; dies erschwert die Erkennung überflüssiger oder abhängiger Koordinaten. Zweitens sind in Kristallstrukturanalysen die internen Koordinaten nicht die ursprünglich verfeinerten Parameter, und deren Fehler werden nicht direkt abgeschätzt; ein Fehler in einer Koordinate kann mit Fehlern in anderen gekoppelt sein und es gibt keine Gewähr dafür, daß solch ein Effekt augenfällig wird. Schließlich sind die Parameter gewöhnlich nicht alle vom selben Typ oder



Thomas Auf der Heyde wurde 1958 in East London, Südafrika, geboren. Er studierte Chemie an der University of Cape Town (UCT) und arbeitete während seiner Studienzeit zwei Jahre als Research Assistant für Koordinationschemie bei D. A. Thornton. Nach seinem Honours Degree (1981) war er als Lecturer an der University of Western Cape (UWC) tätig. 1984 verbrachte er einige Monate in Bern bei H.-B. Bürgi. Sein Studium schloß er mit einem Masters Degree und der Promotion (1988) bei L. R. Nassimbeni an der UCT ab. Danach ging er wieder für einige Monate zu H.-B. Bürgi nach Bern und arbeitete anschließend bei F. H. Allen in Cambridge am Crystallographic Data Centre und bei K. Mislow in Princeton. Ende 1992 beendete er seine Tätigkeit als Associate Professor an der UWC und ist seitdem Gastprofessor an der UCT. Sein Forschungsinteresse gilt der Struktur von Molekülen, wozu Gebiete wie die Stereochemie von Koordinationsverbindungen, der Gewinn von Informationen über das dynamische Verhalten von Molekülen aus ihren Strukturen im Kristall und die Quantifizierung von Chiralität gehören.

Einheit (Maßstab), was eine Kovarianzanalyse ernsthaft stören kann.

Sollen beobachtete Molekülgeometrien mit denen eines idealisierten oder eines Bezugsmoleküls verglichen werden, leisten Deformationskoordinaten oder Symmetriekoordinaten (SCs), ursprünglich für die Schwingungsspektroskopie entwickelt, gute Dienste<sup>[14]</sup>. SCs sind Linearkombinationen interner Koordinaten, die gemäß den irreduziblen Darstellungen der Punktgruppe **G** des gewählten Bezugsmoleküls transformieren; ihre Ableitung wird in den meisten Lehrbüchern über angewandte Gruppentheorie beschrieben<sup>[15]</sup>. Sie sind mit den Normalkoordinaten und damit mit den Schwingungsmoden des Moleküls eng verwandt.

Betrachten wir beispielsweise die Analyse dreiatomiger Moleküle, mit der versucht werden soll, Deformationen in bezug auf ein Referenzmolekül  $XYX$  mit  $G = C_{2v}$  zu beschreiben; jedes dieser Moleküle wird vollständig durch zwei Bindungslängenkremente ( $r_1$  und  $r_2$ ) und das Bindungswinkelinkrement ( $\Delta\theta$ ) relativ zu den jeweiligen Bindungslängen und -winkeln der Bezugsstruktur beschrieben. Diese (inneren) Koordinaten transformieren wie  $2A_1 + B_2$  bei  $C_{2v}$ -Symmetrie; die zugehörigen SCs sind in Schema 1 angegeben.

$$\begin{aligned} S_1(A_1) &= \Delta\theta \\ S_2(A_1) &= (1/\sqrt{2})(r_1 + r_2) \\ S_3(B_2) &= (1/\sqrt{2})(r_1 - r_2) \end{aligned}$$

Schema 1.

Jedes gegebene Molekül wird durch einen definierten Punkt in dem (dreidimensionalen) Raum repräsentiert, der durch  $S_1$ ,  $S_2$  und  $S_3$  aufgespannt wird. Eine Verschiebung entlang der positiven  $S_1$ -Koordinate entspricht einer Öffnung des X-Y-X-Winkels bezogen auf den Wert der Referenzstruktur; eine Verschiebung entlang der  $S_2$ -Achse entspricht einer symmetrischen Streckung – sowohl  $r_1$  als auch  $r_2$  nehmen gleichzeitig zu oder ab –, während eine Verschiebung entlang  $S_3$  einer antisymmetrischen Streckung entspricht.

Im allgemeinen wird die Geometrie eines zu untersuchenden dreiatomigen Moleküls nicht mit der des Bezugsmoleküls übereinstimmen, und der Punkt, der dieses Molekül im durch die Symmetriekoordinaten aufgespannten Raum repräsentiert, nicht mit dem Ursprung zusammenfallen, der das unverzerrte Referenzmolekül repräsentiert. Jedoch können die Koordinaten des Bezugspunkts – gegeben durch dessen Verschiebung ( $d_i$ ) entlang der SCs ( $S_i$ ) – benutzt werden, um sowohl die *Art* der Verzerrung als auch deren *Ausmaß* zu bestimmen: 1) Eine Verschiebung entlang einer Symmetriekoordinate  $S_i$ , die als  $\Gamma_i$  unter **G** transformiert, würde zeigen, daß das entsprechende Molekül die Symmetrie des Bezugsmoleküls beibehalten hat<sup>[16]</sup>; 2) die gesamte Molekülverzerrung kann als Verschiebungsvektor  $D = d_i S_i$  dargestellt werden, der die gesamte Verschiebung des Punktes, der das Molekül repräsentiert, mißt. Die Entfernung zum Ursprung ist dabei ein Maß für die Deformation des gegebenen Moleküls verglichen mit der Referenzgeometrie.

Obwohl sich SCs für Strukturkorrelationen als äußerst nützlich erwiesen haben, können sie nicht in allen Fällen eingesetzt werden. Die Haupteinschränkung ist darin zu sehen, daß eine symmetrische Referenzstruktur ausgewählt werden muß – was

nicht immer möglich ist, insbesondere für große Moleküle –, und häufig fällt die Auswahl nicht leicht, beispielsweise bei sehr flexiblen Molekülen<sup>[17]</sup>.

## 2.2. Datenanalyse: statistische Methoden<sup>[18]</sup>

Ist das Koordinatensystem einmal gewählt und ein passender Datensatz zusammengestellt, der das interessierende Fragment und eng damit verwandte Fragmente in einer Vielzahl von Kristallumgebungen enthält<sup>[19, 20]</sup>, dann müssen die Daten standardisiert oder skaliert werden<sup>[21, 22]</sup>. Die anschließende Datenanalyse kann bequem in zwei Schritte aufgeteilt werden. Der erste beinhaltet die Analyse des Verhaltens charakteristischer geometrischer Parameter oder Paaren davon. Damit soll festgestellt werden, ob die Verteilung beobachteter Werte systematisch beeinflußt wird oder nicht, d. h. es soll überprüft werden, ob Umgebungseffekte auftreten. Für diese Analyse reichen gewöhnlich statistische Verfahren mit einer oder zwei unabhängigen Variablen aus. Der zweite Schritt beinhaltet die Berechnung der Gesamtverteilung der Molekülgeometrien, d. h. die Identifizierung der im Datensatz vorhandenen Konformationstypen. Dieser Schritt erfordert statistische Verfahren mit mehreren unabhängigen Variablen, da man sich an dieser Stelle mit vollständigen Darstellungen der Moleküle im  $(3N - 6)$ dimensionalen Parameterraum befaßt.

### 2.2.1. Statistische Verfahren mit einer oder zwei Variablen

In Ergänzung zu Positionskoordinaten oder Bindungsparametern liefern Röntgen- oder Elektronenbeugungsuntersuchungen geschätzte Standardabweichungen (estimated standard deviations, e.s.d.s), die einen Hinweis auf den mit einer bestimmten Beobachtung verbundenen experimentellen Fehler geben. Ein Vergleich dieser individuellen e.s.d.s mit der Probenvarianz kann sowohl auf experimentelle Fehler als auch auf Umgebungsfaktoren wie Kristallgitterdefekte oder geometrische Zwänge am zu untersuchenden Molekülfragment hinweisen, die vom restlichen Teil des Moleküls ausgehen können<sup>[23]</sup>. Wenn also eine bestimmte quadratische e.s.d. sehr viel größer als die Probenvarianz für einen gegebenen Parameter ist, so könnte dies ein Hinweis auf einen großen Meßfehler sein. Eine im Verhältnis zu den e.s.d.s große Probenvarianz deutet dagegen auf eine Strukturvarianz hin, was Anlaß zu weiteren Untersuchungen geben kann. Ein zweites Kriterium für experimentelle Fehler beruht auf der gewichteten Summe der quadratischen Abweichungen, die annähernd einer  $\chi^2$ -Verteilung folgen sollte, wenn Umgebungseffekte vernachlässigbar sind<sup>[24]</sup>. (Dieses Verfahren zeigt, ob die Beobachtungen untereinander so gut übereinstimmen, wie von deren e.s.d.s zu erwarten ist.)

Histogramme und zweidimensionale Streudiagramme können bei der Identifizierung von Häufungen von Datenpunkten oder Ausreißern sehr hilfreich sein, die von experimentellen Fehlern, ungewöhnlichen Strukturmerkmalen oder einer speziellen Molekülumgebung herrühren können. Mögliche lineare Korrelationen zwischen Paaren beobachteter Parameter können mit einer Kovarianzanalyse untersucht werden: Eine starke Korrelation läßt eine Reduzierung der Dimensionalität des Problems möglich erscheinen, da die zwei Parameter durch eine

Linearkombination von sich selbst adäquat dargestellt werden könnten. Aber da in den meisten Fällen  $3N - 6$  Parameter für eine Moleküldarstellung erforderlich sind, sollten üblicherweise statistische Verfahren mit mehreren unabhängigen Variablen angewendet werden.

### 2.2.2. Hauptkomponentenanalyse<sup>[25]</sup>

Eine Reduzierung der Dimensionalität des Problems ist im allgemeinen nur möglich, wenn vorher eine Hauptkomponentenanalyse (principal component analysis, PCA) durchgeführt wurde<sup>[9, 18, 22a, 26]</sup>. Anstelle den Datensatz in zweidimensionale Untersätze zu teilen – wie bei der Kovarianzanalyse oder bei Streudiagrammen – sucht die PCA gleichzeitig nach Korrelationen unter allen  $3N - 6$  Parametern, wobei Linearkombinationen hochkorrelierter Variablen extrahiert werden, die wiederum die größtmögliche Varianz der Probe beschreiben, die nächstgrößere (orthogonal zur ersten) usw. Die aufeinanderfolgenden Linearkombinationen werden Hauptkomponenten (PCs) genannt und erscheinen als Linearkombinationen der ursprünglichen Variablen ( $a, b, c, \dots$ ) [Gl. (1)].

$$PC_n = \lambda_1 a + \lambda_2 b + \lambda_3 c + \dots \quad (1)$$

$$n = 1, 2, \dots, 3N - 6$$

Die Variablen  $a, b, c, \dots$ , die in jeder definierten Hauptkomponente erscheinen, werden ihre Komponenten genannt, die Koeffizienten  $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \dots$  dagegen werden als Ladungen der Hauptkomponente bezeichnet, und diese geben die relative Bedeutung der entsprechenden Komponente an. Zusätzlich liefert die Technik den prozentualen Anteil jeder PC an der gesamten Probenvarianz, so daß es möglich ist, die Zahl der Dimensionen des Problems auf weniger als  $3N - 6$  zu reduzieren. Dazu wählt man nur die ersten  $k$  PCs ( $k < 3N - 6$ ), die zusammen beispielsweise 90 % der Varianz ausmachen können, und berücksichtigt die anderen nicht.

Mathematisch betrachtet führt man bei der PCA eine Eigenanalyse der Kovarianz oder der Korrelationsmatrix aus<sup>[27]</sup>. Dies entspricht einer Drehung der ursprünglich  $3N - 6$  orthogonalen Parameterachsen, die dabei in  $3N - 6$  neue Achsen, die PCs, übergehen, die entlang Richtungen maximaler Varianz liegen.

### 2.2.3. Clusteranalyse

Ziel der Clusteranalyse (CA) ist es, „ähnliche“ Punkte (Beobachtungen) und/oder Cluster im mehrdimensionalen Parameterraum so zusammenzufassen, daß Cluster von Datenpunkten erhalten werden, die etwas Gemeinsames aufweisen<sup>[9, 18, 22a, 28]</sup>. Clusteralgorithmen unterscheiden sich in den benutzten Kriterien zur Feststellung von Ähnlichkeiten und in den Überlegungen, die dem Zusammenfügen der Cluster zugrundeliegen. Man unterscheidet hierarchische und nicht-hierarchische Clusterbildung. Bei ersterer wird jede Beobachtung anfänglich entweder selbst als Cluster betrachtet und die ähnlichsten Cluster Schritt für Schritt zusammengefügt, bis alle Datenpunkte in einem großen Cluster sind, oder jeder Punkt wird anfänglich als Teil eines großen Clusters betrachtet, welcher dann in immer kleinere Cluster unterteilt wird, bis schließlich jede Beobachtung wie-

der in einem eigenen Cluster zu finden ist. Nicht-hierarchische Techniken teilen einen Datensatz entweder in eine bestimmte, vorher festgelegte Zahl ungeordneter Cluster oder in Cluster, die an einigen vom Anwender spezifizierten Plätzen im mehrdimensionalen Parameterraum lokalisiert sind; in beiden Fällen erfolgt die Aufteilung eher in einem einzigen Schritt als in einer hierarchischen Abfolge von Stufen.

Alle diese Methoden erfordern zu Beginn die Berechnung einer Ähnlichkeitsmatrix, deren Elemente Werte sind, die die Ähnlichkeit zwischen jedem Paar von Beobachtungen (Molekülstrukturen) im Datensatz anzeigen. Die Ähnlichkeit zweier Strukturen  $k$  und  $l$  wird im allgemeinen durch den Abstand  $d_{kl}$  zwischen deren repräsentativen Punkten gemessen [Gl. (2)], wobei  $x_{kj}$  der Wert für den  $j$ -sten Parameter der Beobachtung (Struktur)  $k$  ist. Für  $n = 2$  liefert Gleichung (2) den Euklidi-

$$d_{kl} = \left[ \sum_{j=1}^{3N-6} |x_{kj} - x_{lj}|^n \right]^{1/n} \quad (2)$$

schen Abstand in  $3N - 6$  Dimensionen, während für  $n = 1$  das resultierende Maß „City-block“-Metrik genannt wird. Wichtig ist, daß die für eine Clusteranalyse verwendeten Parameter, falls nicht standardisiert, passend skaliert sind, damit die Abstandsmessung die Beziehung zwischen repräsentativen Punkten im mehrdimensionalen Datenraum korrekt wiedergibt<sup>[29]</sup>.

Die CA ist weniger objektiv als die PCA, da der Anwender eine Reihe von Entscheidungen treffen muß, von denen jede das Ergebnis der CA beeinflussen könnte. Wenn das Ähnlichkeitskriterium einmal definiert ist, gibt es eine große Zahl verschiedener Verknüpfungskriterien – in welchem Stadium sind Cluster zu verknüpfen? – unter denen auszuwählen ist. Wegen der Vielzahl vom Anwender definierter Variablen in der CA hat es sich bewährt, wo immer möglich, mehrere Techniken zur Bildung von Clustern auf denselben Stammsatz von Daten anzuwenden.

### 2.3. Symmetriebetrachtungen

Für ein gegebenes Molekülfragment aus  $N$  Atomen gibt es im allgemeinen  $N!$  Permutationen der Atombezeichnungen des Molekülgerüsts. Das heißt, daß für jedes Molekül  $N!$  mögliche repräsentative Punkte im Parameterraum existieren<sup>[30]</sup>. Welche soll man wählen? Murray-Rust widmete sich diesem Problem und schlug zwei Wege zu seiner Lösung vor<sup>[23e]</sup>. Zum ersten Weg gehört die Entwicklung einer eindeutigen Nomenklatur, um sicherzustellen, daß jedes einzelne Molekül in exakt der selben Weise bezeichnet wird. In der Praxis mag das nicht immer möglich sein und darüber hinaus auch Konsequenzen für die statistische Auswertung haben, da wegen der einheitlichen Benennung die Verteilung der beobachteten Parameter verzerrt ist, also nicht die wahre Verteilung wiedergegeben wird.

Auf die Symmetrie des Referenzmoleküls bezieht man sich ausdrücklich bei einem zweiten Ansatz, der in großem Umfang bei Strukturkorrelationen angewendet wurde. Dazu werden alle symmetrieäquivalenten Permutationen der Atombezeichnungen im Molekülgerüst erzeugt, was dazu führt, daß für jeden repräsentativen Punkt alle symmetrieverwandten Punkte generiert werden, was einer Symmetrieerweiterung des Datensatzes gleichkommt, bei der jeder repräsentative Punkt entsprechend

den Symmetrioperationen der Referenzpunktgruppe **G** transformiert wird<sup>[31]</sup>. Das Verfahren der Symmetrienerweiterung vervielfacht zwar die Zahl der Datenpunkte um die Größenordnung von **G**, neue Daten werden jedoch nicht hinzugefügt, sondern lediglich die Bedeutung der Symmetrie in den Vordergrund gerückt, was ja stillschweigend durch die Verwendung der Punktgruppe **G** als Referenzgruppe vorausgesetzt ist. Überdies muß die Symmetrie, die ausführlich durch die Datenerweiterung dargestellt wird, in den Resultaten der PCA und CA wieder erscheinen und damit die Richtigkeit der Ergebnisse bestätigen.

### 3. Postulierte Reaktionswege für fünffach koordinierte Metallkomplexe

Komplexe des Typs  $ML_5$  ( $M$  = Metallatom,  $L$  = koordinierendes Ligandenatom) wurden als Zwischenstufen und/oder Übergangszustände für viele Ligandenaustauschreaktionen vierfach koordinierter Metallkomplexe postuliert und nachgewiesen<sup>[32]</sup>. Die Einteilung dieser Reaktionen in die drei Hauptgruppen nucleophile Substitution, elektrophile Substitution und oxidative Addition, gefolgt von reduktiver Eliminierung ist historisch bedingt. Schon bald wurde nämlich klar, daß zwischen vielen separat betrachteten Reaktionstypen eine Beziehung besteht<sup>[33]</sup>. Oft resultiert diese Beziehung aus geometrisch ähnlichen Reaktionswegen, die die Bildung einer fünffach koordinierten Spezies beinhalten. Diese könnte beispielsweise entweder ein echtes Intermediat einer assoziativen nucleophilen Substitution, ein früher Übergangszustand einer oxidativen Addition oder eine Solvens-koordinierte Spezies einer dissoziativen Substitution sein. So gesehen beinhalten dann viele, wenn nicht gar die meisten Reaktionen vierfach koordinierter Komplexe (Schema 2) auf einer bestimmten Stufe die Bildung einer fünffach koordinierten Spezies (Schema 2).



Schema 2.  $X, L$  = koordiniertes Ligandenatom,  $Y = X, L$  oder Solvensmolekül.

Abbildung 1 zeigt die Reaktionswege, die am häufigsten für mechanistische Erklärungen dieser Ligandenaustauschprozesse in Komplexen mit vierfach koordiniertem Zentralatom benutzt wurden. In einer rein geometrischen Betrachtungsweise zeigt Schritt A die Addition eines fünften Donoratoms an einen quadratisch-planaren Komplex oder die umgekehrte Reaktion (Eliminierung), wie sie bei  $d^8$ -Metallen auftreten könnte. Die Anfangsschritte dieses Reaktionspfades markieren fünffach koordinierte Komplexe, deren Metallatome nahe an der Basis einer quadratischen Pyramide (SQP) liegen; solche Konformere werden abgeflachte quadratische Pyramiden genannt (fSQP). Wenn das fünfte Ligandenatom stärker an das Metall gebunden ist, wird letzteres von der Basisebene der fSQP entfernt, woraus eine gestreckte SQP (eSQP) resultiert<sup>[34a]</sup>. Schritt B zeigt die Hälfte der intramolekularen Berry-Umlagerung<sup>[35]</sup>, wobei durch konzentriertes Abknicken des axialen Winkels und eines äquatorialen Winkels einer trigonalen Bipyramide (TBP) eine SQP entsteht<sup>[34b]</sup>. Der Berry-Mechanismus<sup>[36]</sup> wurde ursprünglich postuliert, um die Äquivalenz der NMR-Signale von axialen

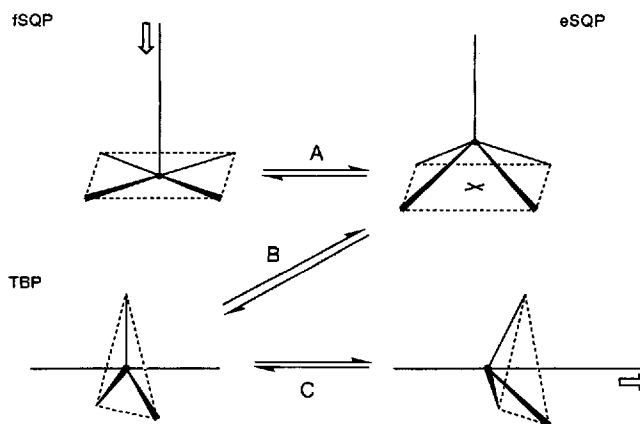


Abb. 1. Deformations- und Reaktionswege fünffach koordinierter Komplexe. fSQP = abgeflachte quadratische Pyramide, eSQP = gestreckte quadratische Pyramide, TBP = trigonale Bipyramide [34a]. Weg A beschreibt eine reversible Additions-/Eliminierungsreaktion an einem quadratisch-planaren Metallkomplex, Weg B stellt die Hälfte der Berry-Koordinate dar (Abb. 2), und Weg C zeigt eine reversible nucleophile Substitution an einem tetraedrisch umgebenen Zentrum.

und äquatorialen Fluoratomen in  $PF_5$  bei Raumtemperatur zu erklären, und er bietet einen Reaktionsweg<sup>[37, 38]</sup> für eine kontinuierliche Deformation von einer in eine andere TBP über ein SQP-Intermediat (Abb. 2). Schritt C schließlich beschreibt die

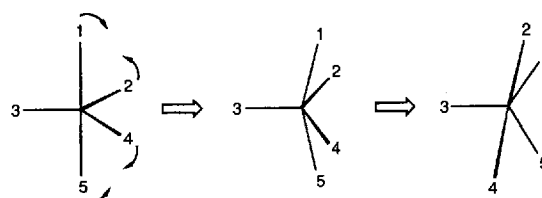


Abb. 2. Der intramolekulare Berry-Austausch. Die hier gezeigte Atomnummerierung wird in der gesamten Übersicht beibehalten.

Addition eines fünften Liganden an einen tetraedrischen Komplex unter Bildung einer TBP oder – umgekehrt – die Eliminierung; dieser Weg ist der  $S_N2$ -Reaktionskoordinate aus der Organischen Chemie äquivalent, und er ist für solche Metalle zu erwarten, die tetraedrische Komplexe bilden. Die zwei Strukturen höchster Symmetrie, die gewöhnlich als Referenzgeometrien für  $ML_5$ -Komplexe gewählt werden, sind die TBP ( $D_{3h}$ -Symmetrie) und die SQP ( $C_{4v}$ -Symmetrie); während die Winkel der TBP durch die Symmetrie festgelegt sind, können im Falle der SQP die Winkel zwischen *trans*-ständigen Liganden jeden Wert annehmen, solange diese Winkel zueinander gleich sind.

## 4. Aus Kristallstrukturen hergeleitete Reaktionswege

### 4.1. Grundlagen

Kurz nach Bürgis Veröffentlichung, in der erstmals das nun als Strukturkorrelationsmethode bekannte Konzept vorgestellt und angewendet wurde<sup>[3]</sup>, führten Muetterties und Guggenberger eine Studie über Fünffachkoordination durch. Dabei verfuhrten sie ebenfalls nach diesem neuen Konzept, konzentrierten sich aber auf einen anderen Deformationsweg<sup>[39]</sup>. In seiner Ar-

beit betrachtete Bürgi eine Reihe fünffach koordinierter Metallkomplexe mit im wesentlichen TBP-Konfiguration und leitete dann aus Korrelationen zwischen diesen Komplexen einen  $S_N2$ -Reaktionsweg (Weg C in Abb. 1) ab. Muetterties und Guggenberger dagegen untersuchten Umlagerungen, die von der TBP-Konfiguration wegfhhren, und formulierten einen Berry-Mechanismus für diesen Prozeß (Weg B in Abb. 1). Die in diesen beiden Arbeiten entwickelten Methoden schufen die Grundlagen für viele der nachfolgenden Strukturkorrelationsstudien an fünffach koordinierten Metall- (und Nichtmetall-) Komplexen, und wegen ihrer grundlegenden Bedeutung sollen diese nun etwas ausführlicher diskutiert werden.

#### 4.1.1. Bürgis Cadmium-Studie – der $S_N2$ -Weg

In der Originalarbeit wurden elf annähernd trigonal-bipyramidale Cadmiumkomplexe mit äquatorialen Thioglycolatligen und über Iod-, Schwefel- oder Sauerstoffatome koordinierende axiale Liganden untersucht. Die Koordinationspolyeder wurden einfach durch interne Koordinaten beschrieben, und Korrelationen wurden hauptsächlich anhand von Streudiagrammen analysiert. Die aussagekräftigsten Korrelationen waren zwischen der Verschiebung ( $\Delta z$ ) des zentralen Cadmiumatoms aus der Ebene der äquatorialen Liganden heraus und den Abstandsinkrementen<sup>[40]</sup> der zwei axialen Bindungen ( $\Delta x$ ,  $\Delta y$ ). Diese Korrelation ist in Abbildung 3 dargestellt. Die Ergebnisse werden als  $S_N2$ -Verzerrungskordinate äquivalent zu Schritt C (Abb. 1) erklärt: Ausgehend von einer nach  $C_{3v}$ -Symmetrie ver-

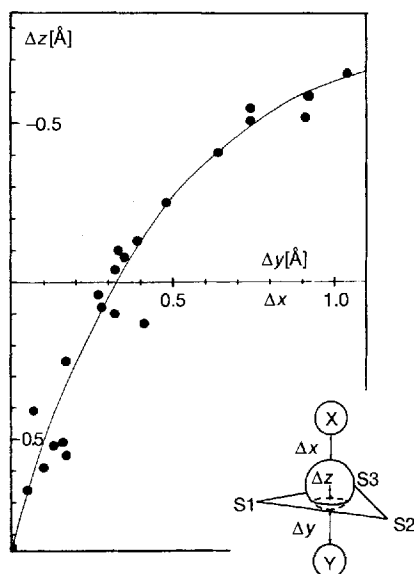


Abb. 3. Korrelation zwischen axialen Abstandsinkrementen ( $\Delta x$  oder  $\Delta y$ ) und Verschiebungen des Cd-Atoms aus der Ebene ( $\Delta z$ ). Die Verzerrung beschreibt eine  $S_N2$ -Koordinate, die äquivalent mit Schritt C in Abbildung 1 ist.

zerrten TBP, d. h. einer, die als Tetraeder mit einem fünften Liganden auf einer der Tetraederflächen betrachtet werden könnte, wird eine axiale Bindung ( $\Delta x$ ) länger und die andere ( $\Delta y$ ) kürzer, während das Metall gleichzeitig in die Äquatorebene der TBP hineingezogen wird. Bei dem Intermediat oder dem Übergangszustand sind die zwei axialen Bindungen bezug-

lich ihrer jeweiligen „Standardlängen“ um jeweils etwa 0.32 Ångström verlängert, bei einem exakt in der Äquatorebene liegenden Metallatom. Eine Analyse der mit den Bindungslangenanderungen einhergehenden Variation der internen Winkel zeigt die typische Bewegung eines „umklappenden Regenschirms“, mit der ein Tetraeder während einer klassischen organischen  $S_N2$ -Reaktion invertiert.

Ein analytischer Ausdruck [Gl. (3)], der dem von Pauling vorgeschlagenen [Gl. (4)]<sup>[41]</sup> entspricht, wurde zur Beschreibung einer Koordinate für die geometrische Verzerrung benutzt, entlang derer interatomare Abstandsänderungen  $\Delta d$  mit Bindungs-

$$\Delta x, \Delta y = g(\pm \Delta z) = -1.5 \lg [(\pm \Delta z + 0.84)/1.68] \quad (3)$$

$$\Delta d = C \lg n \quad 0 < n < 1 \quad (4)$$

zahlen  $n$  verknüpft sind. Auf der Basis dieses analytischen Ausdrucks konnte Bürgi zeigen, daß die Bindungszahl  $n$  direkt proportional  $\Delta z$  ist, und daß die Summe axialer Bindungszahlen ( $n_x$ ,  $n_y$ ) bei jedem Reaktionsstadium gleich eins ist, was impliziert, daß die Bindung zwischen eintretendem Liganden und Cadmium auf Kosten der Bindung zwischen Abgangsgruppe und dem Metall gestärkt wird. Die von Bürgi beobachteten Bindungsanderungen wurden von Burdett mit einem Angularoverlap-Modell berechnet, in welchem er Verzerrungen nach  $C_{3v}$ -Symmetrie von  $D_{3h}$ -symmetrischen  $ML_5$ -Fragmenten (entsprechend Schritt C, Abb. 1) modelliert, wie auch die gekoppelten Verzerrungen entlang der Wege A und B<sup>[42]</sup>. Trotz Widersprüchlichkeiten zwischen seinen berechneten Kurven und denen von Bürgi und anderen (siehe Lit.<sup>[42]</sup>), liefert Burdett eine ziemlich gute qualitative Beschreibung der beobachteten Bindungsverkurzungen und -verlängerungen.

Abgesehen von der Idee, Reaktionswege aus Kristallstrukturen herzuleiten, brachte Bürgi in der zu Beginn dieses Abschnitts erwähnten Arbeit auch zum erstenmal den Gedanken ein, Symmetriekoordinaten zur Beschreibung von Molekuldeformationen im Festkörper zu nutzen. Er schlug vor, die nucleophile Addition alternativ als Umkehrung der TBP-Umlagerung zu betrachten, ausgedrückt durch die in Schema 3 zusammengefaßten SCs, wobei  $\Delta \alpha_{nX}$ ,  $\Delta \alpha_{nY}$  die Abweichung des beobachteten Winkels zwischen dem  $n$ -ten äquatorialen Liganden und den axialen Ligan-

$$S_2(A'_1) = (\Delta y + \Delta x)/\sqrt{2}$$

$$S_3(A'_2) = (\Delta y - \Delta x)/\sqrt{2}$$

$$S_4(A'_2) = (\Delta \alpha_{1X} - \Delta \alpha_{1Y} + \Delta \alpha_{2X} - \Delta \alpha_{2Y} + \Delta \alpha_{3X} - \Delta \alpha_{3Y})/\sqrt{6}$$

Schema 3.

den, entweder X oder Y, von ihren Werten in der Referenzstruktur (der TBP) angibt. Abbildung 4 zeigt die Korrelation zwischen diesen Koordinaten für die elf Strukturen der Studie. Die geglätteten Kurven wurden durch Regression von Gleichung (2) und der entsprechenden Ausdrücke für die SCs erhalten und wie folgt gedeutet: Die Umlagerung der TBP wird durch antisymmetrische Streckung der axialen Bindungen ( $S_3$ , Abb. 4 oben) eingeleitet, die gekoppelt ist mit der Biegung der  $CdS_3$ -Gruppe aus der Ebene heraus ( $S_4$ ). Anfänglich – für  $S_3$ -Werte kleiner als etwa 0.2 Ångström – deformiert der Komplex kaum entlang der Koordinate der symmetrischen Streckung ( $S_2$ , Abb. 4, unten), jedoch wird diese Streckung mit fortschreitender Verformung immer ausgeprägter.

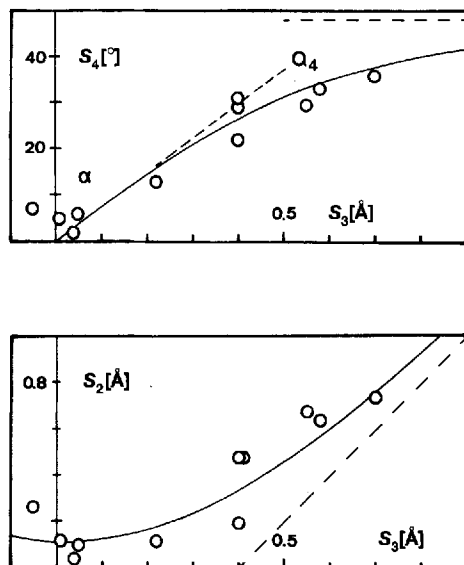


Abb. 4. Oben: Korrelationen zwischen den SCs  $S_3$  (XCdY, antisymmetrische Strecksschwingung) und  $S_4$  (CdS<sub>3</sub>, Biegeschwingung aus der Ebene); unten: Korrelationen zwischen  $S_3$  (XCdY, antisymmetrische Strecksschwingung) und  $S_2$  (XCdY, symmetrische Strecksschwingung). Die durchgezogenen Kurven wurden durch Regression erhalten.

Eine andere neue Idee, die in der Arbeit untersucht wurde, bestand in dem Versuch, die relative Größe der quadratischen und kubischen Kraftkonstanten für die Verdrängungsreaktion abzuschätzen. Dazu wurde die Reaktionskoordinate – die geglätteten Kurven in Abbildung 4 – mit Gleichungen modelliert, die eine Hauptachse des Ellipsoids der potentiellen Energie beschreiben; dazu wurden noch weitere Vereinfachungen gemacht. Dieses Konzept war zwar der Kritik ausgesetzt<sup>[43]</sup>, aber es gab zu der verführerischen Vorstellung Anlaß, Daten über die Topographie der Potentialhyperfläche des ML<sub>5</sub>-Fragments aus experimentellen (kristallographischen!) Informationen ableiten zu können, und dies zu einer Zeit, als solche Daten rechnerisch nur sehr schwer zu erhalten waren. Vor kurzem wurde dieser Idee erneut Aufmerksamkeit entgegengebracht<sup>[44, 45]</sup>; weitere Versuche, aus empirischen Daten Informationen über die Potentialhyperfläche fünffach koordinierter Metallkomplexe zu erhalten, gab es jedoch nicht.

#### 4.1.2. Muettertief und Guggenberger – die Berry-Umlagerung

Obwohl Bürgis Untersuchung zu überzeugenden Korrelationen führte, wurden dabei aufgrund der Annahme, daß die Komplexe letztlich alle näherungsweise mindestens C<sub>3v</sub>-Symmetrie haben, bestimmte Deformationen des Koordinationspolyeders vernachlässigt. Eine sorgfältige Analyse der Daten zeigt jedoch, daß einige dieser Komplexe ganz deutlich von dieser Symmetrie abweichen, und der Winkel zwischen axialen Liganden dabei bis herab zu 161° betragen kann. Muettertief und Guggenberger<sup>[39]</sup> setzten sich ausführlich mit diesem Problem *angenäherter* Konfigurationen auseinander<sup>[46]</sup>. Aus einer strukturellen Untersuchung einer Vielzahl von Komplexen erkannten sie eine „überraschende Übereinstimmung in der Gestalt“ derart, daß in Verbindungen vom Typ ML<sub>n</sub> die *n* koordinierenden Atome der Liganden im allgemeinen ein Polyeder aufspannen, in dem alle Flächen gleichseitige oder nahezu gleichseitige Dreiecke sind.

Sie fanden weiterhin, daß Polyeder, die nur aus Dreiecksflächen zusammengesetzt sind, zwar immer die energetisch günstigeren sind, es aber auch durchaus alternative Polyeder (polytope Isomere<sup>[47]</sup>) für alle Klassen von Komplexen mit *n* Ligandenatomen gibt, die gewöhnlich auch beobachtet werden und die aus den energetisch günstigeren Formen durch kleinere Biege-Streck-Schwingungen entstehen. ML<sub>5</sub>-Komplexe liegen bevorzugt als TBP vor; eine SQP bildet sich, wenn zwei benachbarte Dreiecksflächen der TBP in einer Vierecksfläche während der (Berry-)Polyederumlagerung coplanar werden. Als Formparameter schlugen Muettertief und Guggenberger Diederwinkel zwischen den Normalen benachbarter Polyederflächen vor, gekoppelt mit Winkeln, die das Metallzentrum und gegenüberliegende Ligandenatome einschließen. Nach Abbildung 2 verändert sich der Diederwinkel  $\delta_{24}$  zwischen den Normalen der Flächen 124 und 524, die sich die Kante 24 teilen, von 53.1 auf 0° bei Deformation der TBP zur SQP entlang der Berry-Koordinate. Dieser Austausch ist von einer gleichzeitigen Änderung der Winkel  $\theta_{15}$  (von 180° auf etwa 155°) und  $\theta_{24}$  (von 120° zu auch etwa 155°) begleitet. Durch Korrelation dieser drei Winkel konnten Muettertief und Guggenberger sieben fünffach koordinierte Komplexe mit sechs verschiedenen Zentralatomen<sup>[48]</sup> in einer Reihe anordnen, die glaubwürdig den Reaktionsweg der Berry-Umlagerung wiedergibt. Das dazugehörige Diagramm (Abb. 5) zeigt sehr anschaulich, wie die einzelnen Molekülstruk-

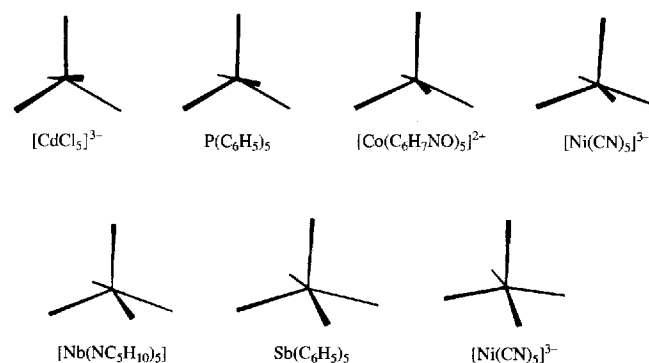


Abb. 5. Muettertief und Guggenbergers Anordnung fünffach koordinierter Komplexe illustriert den Berry-Mechanismus, d. h. den Übergang von D<sub>3h</sub>- zu C<sub>4v</sub>-Symmetrie.

turen einen „Film“ der Reaktion ergeben, wenn sie in der richtigen Reihenfolge angeordnet sind<sup>[49]</sup>.

#### 4.1.3. Erweiterung der Diederwinkelmethode

Nach Veröffentlichung der in den Abschnitten 4.1.1. und 4.1.2. diskutierten Arbeiten fanden fünffach koordinierte Metallkomplexe jahrelang nur wenig Beachtung. Nichtmetallverbindungen dagegen wurden intensiv untersucht<sup>[8]</sup>. Holmes und Deiters entwickelten Muettertief und Guggenbergers Diederwinkelmethode weiter und konnten damit quantitativ erfassen, wie weit sich ein bestimmtes Molekül entlang der TBP → SQP-Koordinate bewegt hat<sup>[50]</sup>. Anstelle sich (subjektiv) auf nur zwei oder drei der inneren Koordinaten zu konzentrieren, berücksichtigten Holmes und Deiters alle neun Diederwinkel in ihrem Formparameter<sup>[51]</sup>. Ihre Methode beruht auf der Ermittlung der Summe der

Unterschiede zwischen den Diederwinkeln  $\delta_{ij}(C)$  für jede Kante  $ij$  der beobachteten Strukturen  $C$  und den entsprechenden Winkeln der Referenzpolyeder ( $\delta_{ij}(SQP)$  oder  $\delta_{ij}(TBP)$ ). Für die die Berry-Umlagerung begleitenden konzentrierten, axialen und äquatorialen Biegungen sollte dann eine Auftragung von  $217.9^\circ - \Sigma_{ij}|\delta_{ij}(C) - \delta_{ij}(SQP)|$  gegen  $\Sigma_{ij}|\delta_{ij}(C) - \delta_{ij}(TBP)|$ , wobei  $217.9^\circ = \Sigma_{ij}|\delta_{ij}(TBP) - \delta_{ij}(SQP)|$  ist, theoretisch eine Gerade mit der Steigung eins und der Länge  $(217.9^\circ)^{1/2}$  liefern. Die prozentuale Verschiebung eines gegebenen Bezugspunkts entlang dieser Koordinate, d. h. die prozentuale Verschiebung der einzelnen Struktur entlang des TBP  $\rightarrow$  SQP-Wegs kann dann einfach als Teil der Länge dieser Linie ausgedrückt werden.

## 4.2. Anwendungen früherer Methoden

### 4.2.1. Nickelkomplexe

Die Strukturen von 78 fünffach koordinierten Nickelkomplexen wurden unter Beachtung ähnlicher Richtlinien wie in Abschnitt 4.1. untersucht<sup>[52]</sup>. Molekülgeometrien wurden durch interne Koordinaten beschrieben, Bindungslängen als Inkremente bezüglich der jeweiligen Standardbindungsängen ausgedrückt<sup>[40]</sup>, und Symmetriebetrachtungen, wie sie in Abschnitt 2.3 erwähnt sind, wurde keine besondere Bedeutung beigemessen. Diese Daten schlossen alle bis zu diesem Zeitpunkt in der Cambridge Structural Database erfaßten fünffach koordinierten Nickelkomplexe ein<sup>[19, 20]</sup>, mit Ausnahme von Allylkomplexen<sup>[53]</sup>. Streudiagramme zeigten, daß 34 Verbindungen eine Assoziationsreaktion an tetraedrischen Nickelkomplexen (Schritt C in Abb. 1) beschrieben, während die verbleibenden 44 Strukturen entlang einer Koordinate liegen, die eine Additionsreaktion an quadratisch-planar umgebenen Nickelzentren wiedergibt (Schritt A in Abb. 1). Dieses Ergebnis ist natürlich mit der Tatsache, daß vierfach koordinierte Nickelkomplexe sowohl tetraedrische als auch quadratisch-planare Konfiguration annehmen können, vereinbar, und Ligandensubstitutionen müssen daher an solchen Zentren notwendigerweise auf mindestens zum Teil unterschiedlichen Wegen verlaufen.

Eine Korrelation von Winkelparametern (Abb. 6) (Definition im rechten Teil von Abb. 6) ist geeignet, die Reaktionskoordinate quadratisch-planarer Komplexe zu beschreiben; das zugehörige Streudiagramm ist im linken Teil der Abbildung gezeigt. Die durchgezogene Linie entspricht dem theoretischen Deformationsweg für das im rechten Teil der Abbildung gezeigte Schema. Im Streudiagramm stehen die Punkte rechts unten für Verbindungen, die die Anfangsstadien von Schritt A (Abb. 1), also fSQPs darstellen, solche im Zentrum stellen eSQPs dar, die Punkte oben rechts und links TBP-Komplexe; der aufgesplante Teil der Koordinate entspricht dem Berry-Reaktionsweg. Die Daten sind recht gleichmäßig entlang der theoretischen Trajektorie verteilt, was vermuten läßt, daß nur ein sehr geringer Energieunterschied zwischen fSQP und eSQP besteht und daß die Aktivierungsbarriere für die gegenseitige Umwandlung sehr klein ist. Es ist jedoch nicht klar, wie die Streuung um die theoretische Koordinate zu interpretieren ist: Dieses Phänomen könnte von Strukturvariationen herrühren, die durch die verwendete Methode, die nur drei Geometrieparameter benutzt, nicht ange-

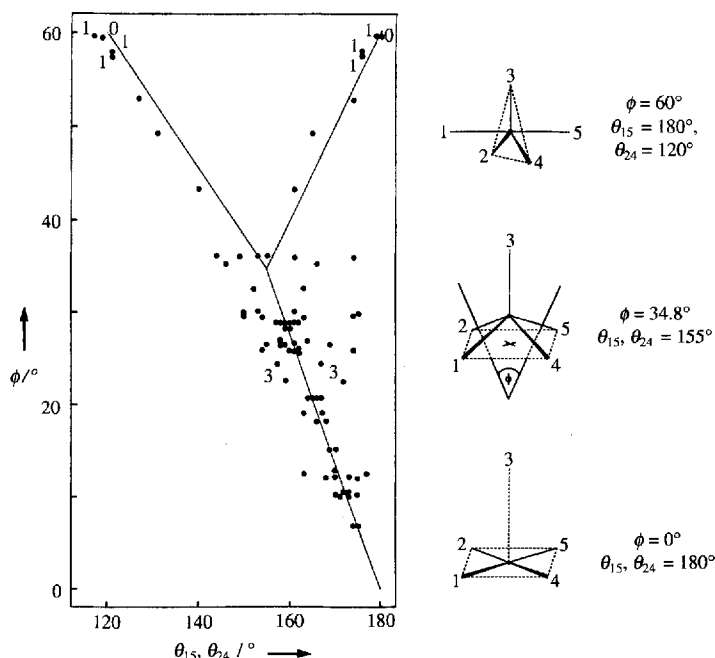


Abb. 6. Deformation von Nickelkomplexen beschrieben durch die Bindungswinkel  $\theta_{15}$ ,  $\theta_{24}$  und den Parameter  $\phi$  (Definition rechts im Diagramm). Punkte rechts unten repräsentieren fSQPs, Punkte im Zentrum eSQPs und Punkte oben rechts und oben links TBP-Konformer. Die durchgezogene Linie stellt die theoretische Koordinate für die rechts vom Streudiagramm gezeigte Deformation dar. Die Zahlen geben die Oxidationsstufen des Metalls an.

messen modelliert werden, und es sollte daher durch die Variablenauswahl beeinflusst werden.

Der  $S_N2$ -Reaktionsweg wurde in umgekehrter Reihenfolge aufgezeichnet, also die Entfernung eines axialen Liganden aus einer TBP entlang der  $C_3$ -Achse. Dazu wurden die normalisierten Verschiebungsparameter  $s = (d_{eq} - 3z)/d_{eq}$  mit der Summe der Winkel am Metallatom jeweils entlang  $[\Sigma\theta_{1e}$ , Gl. (5)] und um die dreizählige Achse  $[\Sigma\theta_{ee}$ , Gl. (6)] beschrieben<sup>[54]</sup>.  $d_{eq}$  ist die durchschnittliche äquatoriale Bindungslänge,

$$\Sigma\theta_{1e} = \theta_{12} + \theta_{13} + \theta_{14} \quad (5)$$

$$\Sigma\theta_{ee} = \theta_{23} + \theta_{34} + \theta_{24} \quad (6)$$

$z$  die Verschiebung des Nickelatoms aus der äquatorialen Ebene, und Abbildung 7 zeigt das entsprechende Streudiagramm der 34 Komplexe, die zur Beschreibung dieses Wegs herangezogen wurden. Die durchgezogene Linie repräsentiert die theoretische Koordinate; Nickel(II)-Komplexe sind durch entsprechende Nummern im Diagramm markiert. Diese Komplexe nehmen im weiteren Verlauf des Dissoziationswegs auch die am weitesten vorgerückten Positionen ein, was darauf hinweisen mag, daß in den Fällen, wo die homolytische Bindungsspaltung zu Nickel(II)-Spezies führt, eine axiale Bindung in einer TBP spalten wird.

Schließlich bot der Berry-Mechanismus einen gangbaren Weg für intramolekularen Austausch in diesen Komplexen: Eine Auftragung von  $217.9^\circ - \Sigma_{ij}|\delta_{ij}(C) - \delta_{ij}(SQP)|$  gegen  $\Sigma_{ij}|\delta_{ij}(C) - \delta_{ij}(TBP)|$  zeigte eine brauchbare Annäherung der Strukturen an die Berry-Koordinate, dargestellt durch die durchgezogene Linie in Abbildung 8, in welcher der Ursprung einer TBP und das obere Ende der Geraden ( $217.9^\circ$ ,  $217.9^\circ$ ) einer SQP entspricht. Die recht gleichmäßige Anhäufung von Daten um beide Koordinatenenden herum läßt einen geringen Energieunter-



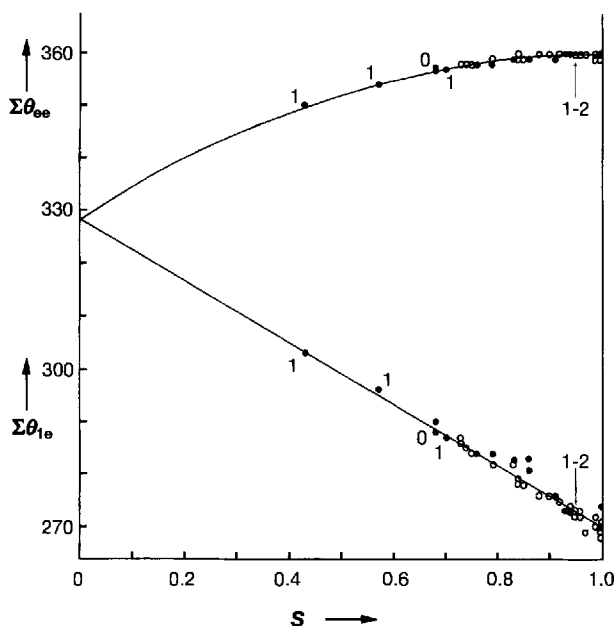


Abb. 7. Annäherung von Nickelverbindungen an die Koordinate für den Übergang von  $C_{3v}$ - zu  $T_d$ -Symmetrie (durchgezogene Linie), d. h. für die Umkehrung von Weg C (Abb. 1). Die Zahlen geben die Oxidationsstufen des Metalls an.  $\Sigma\theta_{ie}$  ist die Summe der Winkel  $[\circ]$  am Metall entlang der dreizähligen Achse [Gl. (5)],  $\Sigma\theta_{ee}$  die Summe der äquatorialen Winkel [Gl. (6)] und  $s$  ein normalisierter Verschiebungsparameter (siehe Text).

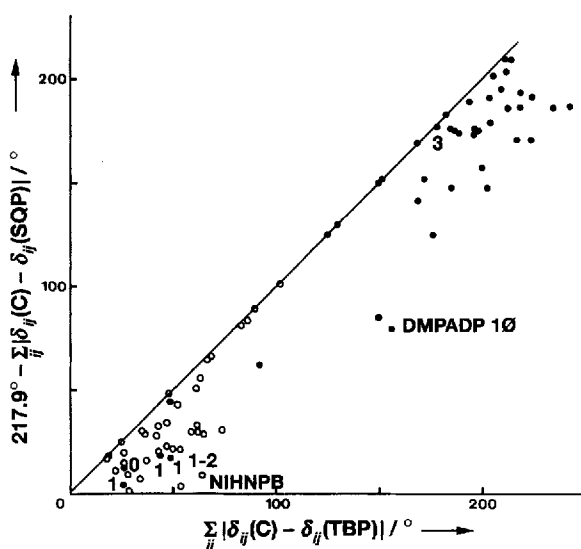


Abb. 8. Annäherung von Nickelkomplexen an die Berry-Koordinate (durchgezogene Linie). Gefüllte Kreise entsprechen Strukturen, die eine Assoziationsreaktion an quadratisch-planar umgebenem Nickel beschreiben, leere Kreise solchen, die das nicht tun. Die Zahlen geben die Oxidationsstufe des Metalls an. NIHNBP und DMPADP sind Ausreißer.

schied zwischen TBP und SQP vermuten – ein großer Unterschied würde vermutlich zu einer bevorzugten Anhäufung beobachteter Strukturen um das energieärmere Konformer führen. Die Dichte der Datenpunkte um das energiereichere Konformer wäre dann relativ gering. Die zwei Ausreißer können leicht durch spezielle, stark einschränkend wirkende strukturelle Besonderheiten erklärt werden, die diese Strukturen vom Reaktionsweg minimaler Energie entfernen.

Es gibt eine Reihe von Wegen zur Erklärung des Streudiagramms in Abbildung 8. In der Originalarbeit wurde vermutet,

daß Komplexe, die nicht die Assoziationsreaktion für quadratisch-planar umgebene Metallzentren beschreiben (leere Kreise) möglicherweise etwas weniger stark gestreut sind als diejenigen, die sie beschreiben (gefüllte Kreise). Dies leuchtet ein, da man aus geometrischer Sicht heraus argumentieren könnte, daß mit Strukturen, die in Richtung  $C_{3v}$ -Symmetrie verzerrt sind, d. h. solchen, die entlang Weg C (Abb. 1) liegen und näher am Ursprung in Abbildung 8, eher Berry-Austausch erfolgen würde als an fSQPs, die entlang Weg A (Abb. 1) und in Abbildung 8 oben rechts liegen. In der Tat stützt die Tatsache, daß fSQPs im Streudiagramm von Abbildung 6 unten rechts angeordnet sind, abseits der Berry-Koordinate, diese Vermutung. Eine gewisse Streuung ergibt sich das eine oder andere Mal wahrscheinlich aus den verschiedenen Kristallumgebungen. Ein weiterer Faktor, der alle Untersuchungen an fünffach koordinierten Komplexen erschwert, ist, daß die Geometrie der SQP im Gegensatz zur TBP nicht ausschließlich durch deren Symmetrie festgelegt ist. Bei der SQP verbleibt ein Freiheitsgrad dadurch, daß die Winkel, die das Metallzentrum und je zwei *trans*-ständige Ligandenatome in der Grundfläche einschließen (die „*trans*-basalen“ Winkel  $\theta_{15}$  und  $\theta_{24}$ ), in  $C_{4v}$ -Symmetrie jeden Wert annehmen können, solange sie gleich groß sind. Dies impliziert, daß der Wahl der „Referenz-SQP“ eine gewisse Willkür anhaftet, und damit auch den Werten für die Winkel, die in dieser Struktur auftreten werden. Dies hat natürlich auch Konsequenzen für die Berechnung von Holmes und Deiters Formparametern; insbesondere die Länge der Berry-Koordinate in Auftragungen wie in Abbildung 8 und die Koordinaten der repräsentativen Punkte in diesen Diagrammen würden davon berührt werden<sup>[55]</sup>.

#### 4.2.2. Zink-, Molybdän- und Eisenkomplexe

Streudiagramme und die Anwendung der Diederwinkelmethode auf eine Auswahl von 33 fünffach koordinierten Zinkverbindungen (dargestellt durch ihre internen Koordinaten) ermöglichte eine Beschreibung der Schritte B und C von Abbildung 1<sup>[56]</sup>. Die Ergebnisse ähneln den für die Cadmiumkomplexe und den für die 78 Nickelkomplexe erhaltenen, mit der Ausnahme, daß beim  $S_N2$ -Reaktionsweg das TBP-Intermediat als Folge von Richtungspräferenzen des Substitutionswegs verzerrt ist (mit einem axialen Winkel von etwa  $163^\circ$ ). Es gibt zwei Extremfälle für die Trajektorien der Annäherung des eintretenden Nucleophils (N) in bezug auf den  $ZnL_4$ -Tetraeder (Abb. 9): Für eine ideale „Flächen“-Annäherung (F) gäbe es einen N-Zn-L-Winkel von  $180^\circ$  und drei entsprechende Winkel von  $70.5^\circ$ , für einen idealen „Kanten“-Angriff (E) zwei Winkelpaare von je  $125.3$  und  $54.7^\circ$ . Abbildung 9 zeigt, daß sich das Nucleophil dem Tetraeder schräg in einer Weise nähert, die in der Mitte zwischen F und E liegt, und die beobachtete Verzerrung des Intermediats wohl eine Folge davon sein mag. Das Fehlen von Korrelationen für die mehr quadratisch-pyramidalen Konfigurationen des Datensatzes läßt vermuten, daß im Fall der  $Zn^{II}$ -Komplexe jede Dissoziation von den axialen Positionen einer TBP (Weg C in Abb. 1) erfolgen muß statt von der apicalen Position einer SQP (Weg A in Abb. 1): Berry-Deformation eines Komplexes hin zu einer SQP führt daher bezüglich einer Substitutionsreaktion in eine Sackgasse.

Eine Auswahl von 44 fünffach koordinierten Molybdänkomplexen wurde sehr ähnlich behandelt, und es wurden Koordinaten für eine  $S_N2$ -Reaktion und einen Berry-Austausch erhal-

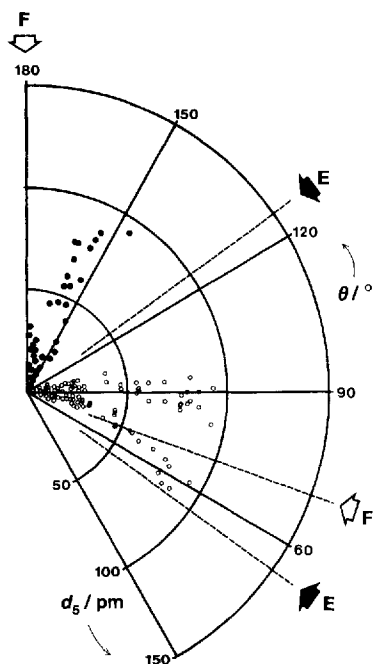


Abb. 9. Streudiagramm des Winkels des nucleophilen Angriffs gegen das Abstandskrement [40] der Bindung Zn-Nucleophil. Gefüllte Kreise stellen  $\theta_{15}$ , leere Kreise  $\theta_{25}$ ,  $\theta_{35}$  und  $\theta_{45}$  dar (Numerierung siehe Abb. 2). F = Flächenangriff, E = Kantenangriff.

zähliger Ligand), die zeigte, daß die meisten dieser Komplexe um die TBP-Konfiguration angehäuft sind, nicht reproduziert werden, obwohl eine gewisse Abweichung entlang der Berry-Koordinate beobachtet wurde<sup>[59]</sup>. Ziel der letztgenannten Studie war, zwischen geometrischen Verzerrungen und bestimmten Mößbauer-Parametern Korrelationen herzustellen, um das elektronische Verhalten dieser Komplexe zu ihrer Struktur in Beziehung zu setzen. Die Ergebnisse der Untersuchung führten die Autoren zur Vorhersage, daß axiale Liganden, deren  $\pi$ -Acceptorverhalten dem von CO ähnelt, den Berry-Mechanismus begünstigen, starke  $\sigma$ -Donorliganden dagegen einen intramolekularen Austausch behindern. Daten aus kinetischen und dynamischen NMR-Untersuchungen, die diese Überlegung stützen oder widerlegen, stehen noch aus.

#### 4.2.3. Kupferkomplexe

Kupfer(II)-Komplexe zeigen eine breite Vielfalt regulärer und nichtregulärer Stereochemie, was teilweise auf die fehlende sphärische Symmetrie dieses  $d^9$ -Metall-Ions zurückgeführt werden kann. Insbesondere ist es oft unmöglich, zwischen Penta- und Hexakoordination zu unterscheiden. Dies führte zu Versuchen<sup>[60]</sup>, diese Komplexe zu klassifizieren: Die Bezeichnung (4 + 2) wird verwendet, wenn vier kurze und zwei lange Bindungen vorliegen, die Bezeichnung (4 + 1 + 1\*), wenn vier kurze, eine lange und eine Bindung mittlerer Länge (1\*) vorliegen. Diese Konfigurationen können alternativ auch als gestörte  $ML_4$ - (4 + 2 oder 4 + 1 + 1\*), gestörte  $ML_5$ - (4 + 1 + 1\*) oder verzerrte  $ML_6$ -Geometrie (4 + 2 oder 4 + 1 + 1\*) betrachtet werden. Dieses Spektrum möglicher Strukturen läßt regelrecht dazu ein, Deformationswege zu erstellen. Aber solche Versuche

ten<sup>[57]</sup>. Eine Berry-Koordinate wurde auch durch eine Analyse von neun Strukturen des Typs  $[Fe(CO)_3P_2]$  erstellt<sup>[58]</sup> ( $P_2$  steht hier für einen zweizähligen oder zwei einzähligen Phosphanliganden). In diesem Fall wurden die Daten in Richtung  $C_3$ -Symmetrie erweitert, wobei 18 völlig gleichmäßig entlang des TBP  $\rightarrow$  SQP-Reaktionswegs verteilte Datenpunkte erhalten wurden, was wiederum eine niedrigere Energiebarriere für diese Deformation vermuten läßt; in der Tat sind zwei dieser Verbindungen sogar bis  $-80^\circ C$  fluktuierend. Dieses Ergebnis konnte bei einer Untersuchung von 12  $[Fe(CO)_4L]$ -Komplexen ( $L$  = ein-

können auch zu enttäuschenden Ergebnissen führen, da die Vielzahl an Konfigurationen möglicherweise auf eine flache Potentialhyperfläche hinweist, und Korrelationen in diesem Fall wohl nicht einfach zu erkennen sind. Im folgenden konzentrieren wir uns auf solche Komplexe, die klar als fünffach koordiniert identifizierbar sind.

Die Geometrie des Kations  $[Cu(bpy)_2Cl]^+$  ( $bpy$  = 2,2'-Bipyridin) ist näher an einer TBP; bei einer Serie von fünf Komplexen mit verschiedenen Anionen<sup>[60–63]</sup> tritt jedoch eine Verzerrung in Richtung SQP auf. Korrelationen zwischen einigen internen Parametern des  $CuN_4Cl$ -Chromophors führten Hathaway et al. zur Annahme, daß diese Strukturen eine TBP  $\rightarrow$  SQP-Umwandlung beschreiben. In bezug auf den Berry-Mechanismus gibt es drei mögliche Deformationen eines trigonal-bipyramidalen  $CuN_4Cl$ -Polyeders, von denen zwei äquivalent sind (Abb. 10).

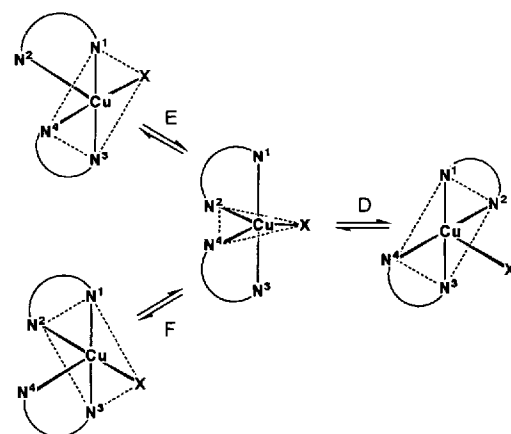


Abb. 10. Mögliche Deformationsarten des trigonal-bipyramidalen Komplexes  $[Cu(bpy)_2X]^+$ . Bei Weg D bleibt die  $C_{2v}$ -Symmetrie erhalten, bei den symmetrie-äquivalenten Wegen E und F nicht.

Die Daten für die fünf  $[Cu(bpy)_2Cl]^+$ -Komplexe schienen Weg E (oder äquivalent Weg F) zu beschreiben, nicht Weg D. Da die Verzerrung entlang Weg E nicht unter Erhaltung der  $C_2$ - oder  $C_{2v}$ -Symmetrie verläuft, betrachtete Hathaway die Deformation eher als Linearkombination der Normalschwingungsmoden eines trigonal-bipyramidalen  $[CuN_4Cl]^+$ -Ions und nicht als Berry-Mechanismus. Weg D verläuft unter Erhaltung der  $C_2$ -Symmetrie und kann daher „als Berry-Twist-Mechanismus“ betrachtet werden; der letztgenannte Weg trifft auf drei von vier  $[Cu(bpy)_2(OH_2)]^{2+}$ -Komplexe zu<sup>[61]</sup>.

Extended-Hückel-Molekülorbitalrechnungen wurden dann zur Abschätzung der relativen Gesamtenergie eines  $[Cu(NH_3)_4Cl]^+$ -Ions als Funktion eines der N-Cu-N-Winkel, definiert als  $\alpha_3$  (äquivalent mit Winkel N2-Cu-N4 in Abb. 10) benutzt<sup>[62, 63]</sup>. Das resultierende Energieprofil ist in Abbildung 11 gezeigt. In die Kurve eingetragen sind die  $\alpha_3$ -Werte für die Chlorokomplexe (Kreuze) und die Aquakomplexe (Kreise). Das Diagramm sollte nicht so interpretiert werden, daß hier beobachtete  $\alpha_3$ -Werte und die Energie des Komplexes miteinander korreliert werden, es leistet jedoch gute Dienste bei der Veranschaulichung eines möglichen Zugangs zu empirischen Potentialhyperflächen: Wenn eine ausreichend große Auswahl an Komplexen vorliegt, könnte die Datenverteilungsdichte entlang der Reaktionskoordinate modelliert werden und daraus vielleicht Information über die To-

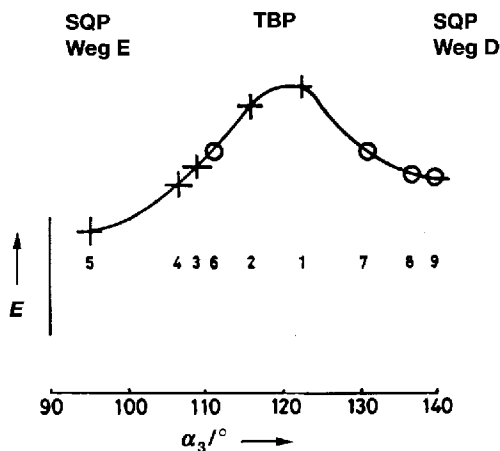


Abb. 11. Aus Extended-Hückel-Rechnungen erhaltenes Energieprofil für den Modellkomplex  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}]^+$  als Funktion des  $\text{N}_2\text{-Cu-N}_4$ -Winkels ( $\alpha_3$ ) von Abbildung 10. Die Kreuze markieren die beobachteten  $\alpha_3$ -Werte für  $[\text{Cu}(\text{bpy})_2\text{X}]^+$ -Komplexe mit  $\text{X} = \text{Cl}$ , die Kreise solche mit  $\text{X} = \text{OH}_2$ .

pographie der Energiesenke (oder den Reaktionsweg minimaler Energie) erhalten werden. In diesem Fall ergaben die Berechnungen jedoch, daß die TBP eine leicht höhere Energie als die SQP aufweist, auch wenn die meisten Strukturen näher an der TBP als an der SQP sind; vielleicht veranschaulicht dies die Tatsache, daß die Energiehyperflächen für die verschiedenen beobachteten Strukturen und die Modellverbindung sich deutlich unterscheiden, auch wenn die Komplexe ähnlich zusammengesetzt sind<sup>[43]</sup>. Im Anschluß an die zuvor diskutierten Arbeiten wurden Ergebnisse dynamischer NMR-Untersuchungen an  $[\text{Cu}(\text{bpy})_2\text{X}]^+$ -Ionen ( $\text{X} = \text{Cl}$  oder  $\text{I}$ ) vorgestellt, und es wurde gezeigt, daß diese Komplexe nicht fluktuierend sind<sup>[64]</sup>; in Anbetracht dieser Ergebnisse ist es nicht klar, wie die in früheren Arbeiten erhaltenen Strukturkorrelationen für diese Moleküle zu interpretieren sind. In einer weiteren Arbeit schlugen Hathaway et al. vor, drei ähnliche Komplexe mit dem  $\text{CuN}_5$ -Chromophor als stationäre Punkte entlang des Berry-Wegs zu betrachten, jedoch sind zu diesem System keine weiteren Arbeiten erschienen<sup>[65]</sup>. Alle bislang in diesem Abschnitt diskutierten Untersuchungen hatten den Nachteil, daß sie von einer nur sehr begrenzten Zahl von Strukturen ausgingen und die daraus gezogenen Schlüsse – soweit es welche gibt – daher mit einer gewissen Vorsicht zu betrachten sind.

In einer davon unabhängigen Arbeit<sup>[66]</sup> wurde kurz auf eine Hauptkomponentenanalyse (PCA) von 26  $[\text{CuL}_2\text{X}]$ -Komplexen ( $\text{L} = \text{bpy}$  oder 1,10-Phenanthrolin ( $\text{phen}$ )) eingegangen, die zeigte, daß die Strukturänderungen dieser Verbindungen im wesentlichen in einer Fläche des analysierten 15dimensionalen Datenraums<sup>[67]</sup> liegen. Die Ebene wird von zwei Achsen aufgespannt. Diese entsprechen den Eigenvektoren der beiden in Abbildung 10 gezeigten Deformationen, d. h. dem symmetrischen (Berry-)Weg (Weg D) und der asymmetrischen (Nicht-Berry-)Deformation (Weg E). Hathaways Folgerung, daß Strukturen dieses Komplextyps im Sinne dieser zwei Deformationswege diskutiert werden können, wurde daher durch die PCA bestätigt. In einer Arbeit aus neuerer Zeit<sup>[68]</sup> wird vermutet, daß der tatsächliche Deformationsweg solcher Komplexe zwischen den symmetrieäquivalenten Wegen E und F liegt. Im letztgenannten Fall wurden 36 bpy- und phen-Komplexe auf der Basis ihrer

internen Koordinaten analysiert; dabei wurde besonderes Augenmerk den äquatorialen Winkeln am Metallatom geschenkt. Die daraus gezogenen Schlußfolgerungen über die Art des Deformationswegs sind jedoch möglicherweise etwas fragwürdig, wenn man gewisse Probleme bei der geometrischen Analyse in Betracht zieht<sup>[69]</sup>. In leichtem Widerspruch zur obigen Vermutung folgte aus der Arbeit auch, daß  $[\text{CuL}_2\text{X}]$ -Komplexe nicht ohne weiteres über die symmetrische Deformation zu einer SQP verzerren, wohl aber über Weg E. Diese Beobachtung wurde dadurch erklärt, daß die  $\text{CuL}_2$ -Chromophore aufgrund sterischer Hinderung zwischen den Wasserstoffatomen in Nähe der Pyridin-Stickstoffatome nicht planar sein können, was entlang Weg D der Fall wäre.

Die hier diskutierten Untersuchungen an fünffach koordinierten Kupferkomplexen hatten gerade die Spitze des Eisbergs an verfügbaren Daten zum Gegenstand: Knapp 40 ausgewählte Komplexe wurden untersucht. Es scheint, als erfordere die Vielschichtigkeit des Problems – wie die zum Teil widersprüchlichen Ergebnisse und Folgerungen der verschiedenen Studien zeigen – die Anwendung wesentlich ausgereifterer Analysemethoden als den bislang bei diesen Strukturen angewendeten.

#### 4.3. Anwendung von statistischen Verfahren mit mehreren unabhängigen Variablen: $d^8$ -Metallkomplexe

Die bis heute vielleicht umfassendste Analyse eines  $\text{ML}_5$ -Systems ist eine Untersuchung, bei der ein Datensatz mit statistischen Verfahren mit mehreren unabhängigen Variablen untersucht wurde, der 196 fünffach koordinierte  $d^8$ -Komplexe enthält, wobei als Zentralatome Nickel, Palladium, Platin, Rhodium und Iridium fungieren<sup>[70, 71]</sup>. Bindungslängen wurden als Inkremente ausgedrückt<sup>[40]</sup>, und alle Winkel auf die ungefähre Dimension der durchschnittlichen Bindungslänge im Datensatz skaliert<sup>[21]</sup>. Die Koordinationsgeometrien wurden durch einen vollständigen Satz von Symmetriekoordinaten für sowohl TBP- als auch SQP-Konfigurationen wiedergegeben. Jedes  $\text{ML}_5$ -Fragment wurde auf diese Weise durch einen Punkt in zwei verschiedenen 12dimensionalen Parameterräumen repräsentiert: Dem T-Raum, wo jede Struktur auf eine TBP bezogen ist, und dem S-Raum, wo jede auf eine SQP bezogen ist. Das Neue dieser Analyse ist, daß kein „idealer“ Wert für die *trans*-basalen Winkel ( $\theta_{15}$  und  $\theta_{24}$ , Abb. 2) der Referenz-SQP vorgegeben werden muß, da für die Berechnung der SCs ein Wert für diese Winkel nicht nötig ist: Selbst wenn es die Inkremente  $r$  oder die Abweichungen  $\Delta$  der beobachteten von den Referenzwerten sind, die in den SC-Ausdrücken erscheinen (siehe Abschnitt 2.1.), heben sich die Referenzwerte für alle außer für die totalsymmetrischen Darstellungen auf<sup>[72, 73]</sup>. Das Problem der Bezeichnung der Atome (siehe Abschnitt 2.3.) wurde ausführlich diskutiert, und es wurde gezeigt, wie die 120 (= 5!) möglichen Permutationen der Bezeichnungen zu 10 und 15 Gruppen aus 12 bzw. 8 „permutationsäquivalenten“ Isomeren führen, zu Strukturen mit identischen Längen, aber verschiedenen Orientierungen des Gesamtverzerrungsvektors (Abschnitt 2.1.), d. h. sie werden in gleicher Weise aus der Referenz-TBP oder -SQP deformiert, mit ihren Atombezeichnungen entsprechend der Symmetrie der Referenz-Punktgruppe permutiert.

Für beide Räume wurden die Daten symmetriert (D<sub>3h</sub>- und C<sub>4v</sub>-Symmetrie), was zu 2352 und 1568 Datenpunkten im T- bzw. S-Raum führte. Statistische Verfahren mit einer oder zwei unabhängigen Variablen (Analyse der Varianz und Kovarianz) legten die Bedeutung von Deformationen entlang der Wege B und C (Abb. 1) für Daten im T-Raum nahe, während im S-Raum Deformationen entlang der Wege A und B vorherrschten.

Die resultierenden 12dimensionalen Datenverteilungen wurden dann sowohl mit hierarchischer als auch nicht-hierarchischer Clusteranalyse (CA) untersucht, wobei der Euklidische Abstand als Maß für die Ähnlichkeit gewählt wurde. Die Methode der nicht-hierarchischen CA beinhaltet eine Einteilung des Datensatzes in eine bestimmte Zahl von Clustern, die vom Benutzer vorgegeben wurde, während die hierarchische CA „Wards-Methode“ verwendet<sup>[74]</sup>. Die „ideale“-Zahl von Clustern ergab sich in den ersten Untersuchungen dieser Art oft aus dem Zufall heraus; eine Lösung dieses Problems brachte jedoch bald die Verwendung des Symmetriekriteriums: Die Symmetrie der Datenverteilung, die durch die Symmetrienerweiterung festgelegt wird, muß in den Ergebnissen der CA wieder auftauchen. Ein zusätzliches Kriterium, das geltend gemacht werden konnte, weil zwei verschiedene Algorithmen für die Clusterbildung verwendet wurden, war, daß die Einteilung der Datenpunkte bei beiden Methoden identisch oder zumindest fast identisch sein mußte<sup>[75]</sup>. Vier Cluster wurden in beiden Räumen identifiziert (Abb. 12): Im T-Raum wird ein zentraler Cluster (T3), der eine ideale TBP repräsentiert, von drei identischen Clustern (T1, T2, T4) umgeben, wobei die Konfiguration, die sich im Zentrum dieser Cluster befindet (Archetyp), eine verzerrte SQP repräsentiert.

Die drei durch diese Cluster repräsentierten SQPs entsprechen interessanterweise den SQPs, die abwechselnd aus der zentralen TBP (Cluster T3) mit Hilfe des Berry-Mechanismus erhalten werden könnten. Im S-Raum häufen sich die Daten um einen fSQP- und einen eSQP-Archetyp (S2 bzw. S4) sowie auch um zwei permutationsäquivalente TBP-Archetypen (S1, S3), wobei letztere den beiden TBPs entsprechen, die idealerweise aus der eSQP gebildet werden könnten. Man beachte, wie die Symmetrie der Datenverteilung die Symmetrie der Referenzpunktgruppen wiedergibt.

Bemerkenswerterweise ergab die Untersuchung eine hohe Homogenität der Cluster. Histogramme, die den Abstand jeder Beobachtung vom Clusterzentrum zeigen, wiesen in den meisten Fällen nicht mehr als zwei oder drei Ausreißer auf, und für alle diese konnte man begründen, warum sie an den Rändern der Cluster erschienen: In einigen Fällen waren die Punkte Strukturen zuzuordnen, die Intermediate zwischen SQP und TBP oder fSQP und eSQP darstellten, während in anderen Fällen besondere Struktureigenschaften die Verbindungen vom Weg minimaler Energie abweichen ließen.

Instruktiv ist der Vergleich zwischen den Streudiagrammen für die Additionsreaktion an einem quadratisch-planar umgebenen Nickelzentrum aus einer früheren Arbeit<sup>[52]</sup> (Abb. 6) und dem entsprechenden Diagramm der hier diskutierten Untersuchung (Abb. 12, rechts). In der früheren Arbeit, bei der nur drei geometrische Parameter zur Analyse verwendet wurden, ist eine Unterscheidung zwischen eSQP und fSQP nur schwer möglich; der Clusteralgorithmus dagegen war in der Lage, die Gruppe der Strukturen, die in Richtung quadratisch-pyramidal tendieren,

automatisch in zwei Klassen zu unterteilen. Dies spricht eindeutig für die Leistungsfähigkeit dieses Analyseverfahrens, da die Unterscheidung zwischen diesen beiden Formen auf der Basis einer rein graphischen Analyse willkürlich wäre: Die repräsentativen Punkte für die eSQP und die fSQP unterscheiden sich wahrscheinlich nur durch eine sehr niedrige Potentialbarriere auf der Born-Oppenheimer-Potentialhyperfläche für das ML<sub>5</sub>-Fragment, und man kann davon ausgehen, daß die Streuung beobachteter Molekülstrukturen um diese Punkte groß und diffus ist und die Grenzen zwischen den zwei Verteilungen fließend sind. Rein graphische Techniken sollten daher wohl kaum als Verfahren zur Unterscheidung genügen. Dies wird deutlich, wenn man die durchschnittlichen Ausmaße<sup>[76]</sup> von S2 und S4 (0.697 Å bzw. 0.932 Å) mit dem gegenseitigen Abstand (0.833 Å) vergleicht – möglicherweise durchdringen sich die Anhäufungen von Datenpunkten gegenseitig. Trotz dieser Tatsache gelingt es mit dem statistischen Verfahren offensichtlich, die Positionen der archetypischen Konfigurationen irgendwo im Zentrum der Wolke von Datenpunkten, die sie umgibt, festzulegen.

Die Hauptkomponentenanalyse bewirkt keine drastische Reduktion der Dimensionalität des Problems, sie liefert jedoch chemisch

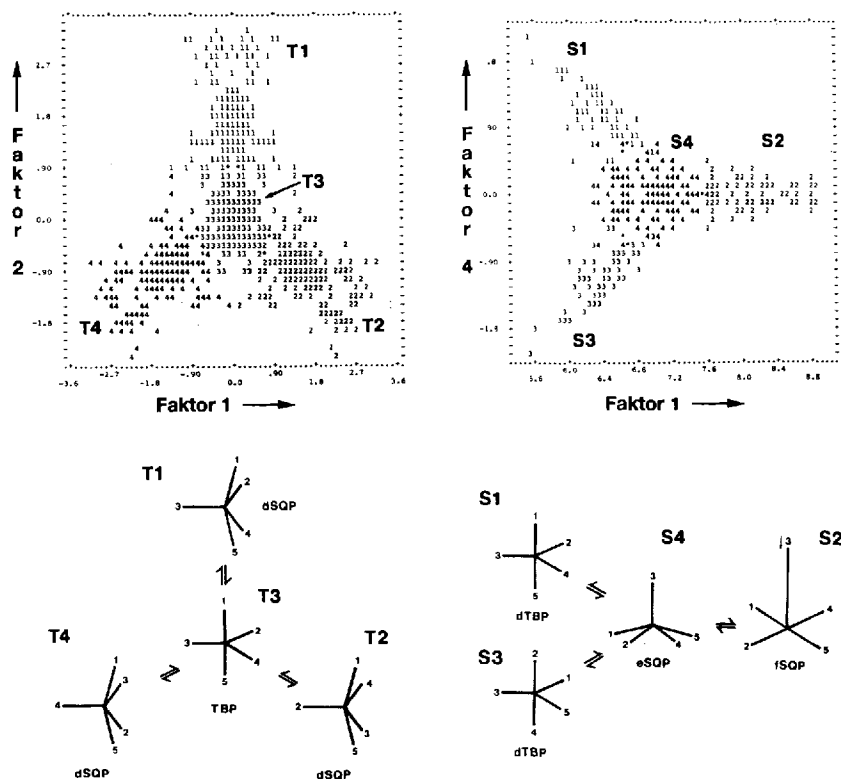


Abb. 12. Ergebnisse der Clusteranalyse von d<sup>8</sup>-Metallkomplexen. Das linke Streudiagramm zeigt die im T-Raum gebildeten Cluster, das rechte die im S-Raum gebildeten. Unter jedem Streudiagramm ist eine qualitative Interpretation der Cluster-Archetypen und der Deformationen gezeigt, mit der sie sich ineinander umwandeln lassen.

sinnvolle Ergebnisse. Für die TBP sind die zwei wichtigsten Verzerrungen die  $S_N2$ - und die Berry-Deformationen (Schritte C bzw. B in Abb. 1) entsprechend 15 bzw. 24% der Varianz. Die eSQP verzerrt sowohl entlang des Additions-/Eliminierungswegs (Schritt A, 14%) als auch entlang der Berry-Koordinate (12%). Interessanterweise beschreibt die fSQP im Gegensatz hierzu nur anfängliche Stadien der Additions-/Eliminierungsreaktion (14%), und es wurde keine Verzerrung entlang des Berry-Wegs gefunden. Bei dieser Analyse spielten auch Symmetriebetrachtungen eine wichtige Rolle, da nur SCs identischer Symmetrie zusammen in der gleichen PC erschienen. Man betrachte beispielsweise die ersten zwei PCs für die eSQP [Gl. (7a, b)], wobei die SCs ( $S_i$ ) wie in Abbildung 13 definiert sind.

$$PC1 = 0.888 S_1 - 0.879 S_2 + 0.879 S_3 \quad (7a)$$

$$PC2 = 0.837 S_4 + 0.837 S_5 \quad (7b)$$

Die SC-Komponenten der PC1, die die Additions-/Eliminierungsdeformation beschreibt, haben alle  $A_1$ -Symmetrie; die der PC2, die die Berry-Koordinate beschreibt, alle  $B_1$ -Symmetrie, d. h. es tritt keine Vermischung von Symmetrien auf.

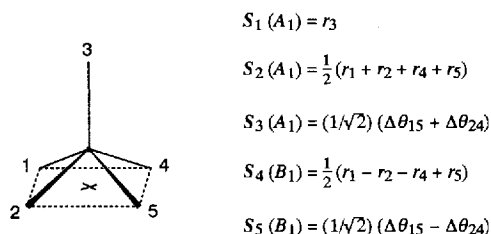


Abb. 13. Beispiele einiger zur Repräsentation beobachteter fünffach koordinierter Komplexe verwendeter SCs. Die gezeigten SCs sind für die SQP-Referenzgeometrie mit der gezeigten Atomnumerierung hergeleitet; ihre Symmetrien sind in Klammern angegeben.

Aus chemischer Sicht waren diese Ergebnisse recht aufschlußreich: 1) Die Tatsache, daß die im TBP-Cluster enthaltenen Strukturen entlang der  $S_N2$ -Koordinate verzerren, legt nahe, daß fünffach koordinierte Rhodium- und Iridiumkomplexe, welche in diesen Clustern merklich vertreten sind, über einen  $S_N2$ -Mechanismus unter Bildung eines (kurzlebigen) tetraedrischen Intermediats dissoziieren, auch wenn dies nicht aus der Reaktivität ihrer (quadratisch-planaren) vierfach koordinierten Komplexe hervorgehen mag; 2) die fSQP spielt bei der Darstellung der Berry-Koordinate keine Rolle, was darauf hinweisen könnte, daß in fluktuierenden fünffach koordinierten Platin- und Palladiumkomplexen – die grundsätzlich in diesem Cluster repräsentiert sind – andere Mechanismen ablaufen, oder aber ihre Koordinationssphäre zumindest beträchtlich zu einer eSQP verzerrt ist, ehe dieser Mechanismus einsetzen kann. Dies könnte der Grund dafür sein, daß es keine eindeutigen experimentellen Befunde gibt, die auf Berry-Fluktualität in Komplexen dieser Metalle hinweisen<sup>[70c]</sup>.

## 5. Vergleich struktureller Ergebnisse mit theoretischen Modellen

Ab-initio-Rechnungen an den in dieser Übersicht diskutierten Verbindungen sind erst seit kurzem durchführbar, und bis

jetzt sind keine echten Vergleiche zwischen diesem theoretischen Ansatz und den Ergebnissen der Strukturanalysen möglich. Untersuchungen, die sich einfacherer theoretischer Modelle bedienen, sind jedoch verfügbar. Kepert et al. entwickelten ein einfaches Abstoßungsmodell, in welchem die Donoratome der Liganden als Punktladungen auf der Oberfläche einer starren Kugel mit dem Metall in deren Zentrum betrachtet werden<sup>[77]</sup>. Der Hauptzweck dieses Modells ist die Klassifizierung, Vereinfachung und Vorhersage der Stereochemie von  $[ML_x]$ -Komplexen (L ist ein-, zwei- oder dreizählig für  $x = 1, 2$  bzw. 3). Für Verbindungen der Zusammensetzung  $[ML_5]$  beispielsweise lassen sich die Daten – sowohl für Übergangsmetall- als auch für Nicht-Übergangsmetallzentren – in zwei Kategorien einteilen: Solche, die TBP  $\rightarrow$  SQP-Übergänge darstellen und solche, die statt dessen im wesentlichen eine Deformation beschreiben, die die Dissoziation des apikalen Liganden einer SQP nachahmt<sup>[77, 78]</sup>. Dieses Ergebnis wurde später<sup>[52]</sup> durch die Analyse von 78 fünffach koordinierten Nickelkomplexen (Abschnitt 4.2.1.) bestätigt, wo etwas weniger als die Hälfte der Komplexe entlang Weg B und C (Abb. 1) zu finden waren, während der Rest Weg A und B (Abb. 1) beschreibt.

In ihrer Untersuchung von  $[ML_5]$ -Komplexen definieren Favas und Kepert<sup>[78]</sup> eine Achse in der TBP so, daß die Winkel zwischen dieser Achse und jedem der Ligandatome A, B und C alle gleich sind; die Winkel  $\phi_D$  und  $\phi_E$  werden dann zwischen dieser Achse und den Bindungen zu D bzw. E gemessen. Abbildung 14 zeigt die Potentialhyperfläche für  $[ML_5]$ -Komplexe mit

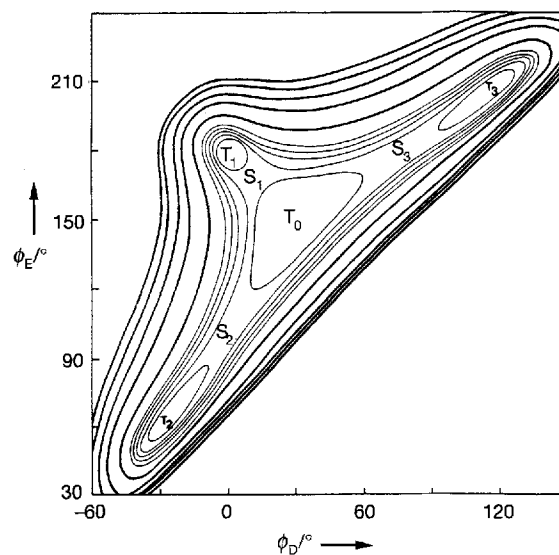


Abb. 14. Potentialhyperfläche für  $[ML_5]$ -Komplexe.  $T_0$ ,  $T_1$ ,  $T_2$  und  $T_3$  repräsentieren TBP-Konformere, die über SQP-Intermediate, repräsentiert durch  $S_1$ ,  $S_2$  und  $S_3$ , ineinander umgewandelt werden können. Die Winkelparameter  $\phi_D$  und  $\phi_E$  sind im Text beschrieben.

$C_s$ -Symmetrie, projiziert auf die  $\phi_D/\phi_E$ -Ebene. Die Positionen für die TBPs und SQPs sind durch T bzw. S angegeben, und die Potentialhyperfläche ist symmetrisch bezüglich der Gerade  $\phi_E = 180^\circ - \phi_D$ .

Die Topographie dieser Potentialhyperfläche spiegelt sich in einem Streudiagramm (Abb. 15, links) aus Strukturdaten von 33 Zinkkomplexen (Abschnitt 4.2.2.) wider, in dem die Daten

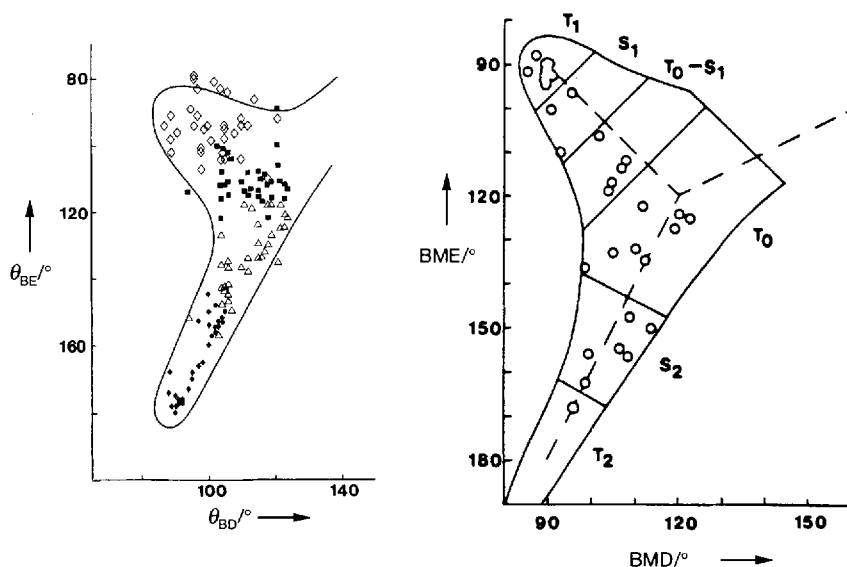


Abb. 15. Links: Streudiagramm der Bindungswinkel  $\theta_{23}$  (äquivalent zu  $\theta_{BE}$ ) und  $\theta_{24}$  (Atomnummerierung siehe Abb. 2) für 33 Zinkkomplexe [56]. Die Symbole repräsentierten unterschiedliche Permutationen der Atombezeichnungen des gleichen Molekülgerüsts. Rechts: Die selben Winkeldaten für 51 gemischte  $[MA_2B_3]$ -Komplexe (A, B = einzähniger Ligand) [78]. Man beachte die Ähnlichkeit zwischen den Umhüllenden der Verteilungen dieser Diagramme und denen der Potentialhyperfläche in Abbildung 14.

auf eine Ebene projiziert wurden, die beinahe äquivalent zur  $\phi_D/\phi_E$ -Ebene ist, die jedoch anhand der Bindungswinkel in den Strukturen<sup>[56]</sup> definiert wurde.

Im Falle von Komplexen des Typs  $[MA_2B_3]$  mit einzähnigen Liganden A und B hat die Potentialhyperfläche ähnliche allgemeine Eigenschaften wie die Potentialhyperfläche von Abbildung 14, jedoch hängen die relativen Energien der stereochemisch verschiedenen TBPs und SQPs, d. h. die Potentialminima ( $T_0, T_1, T_2, T_3$ ) und die Sattelpunkte ( $S_1, S_2, S_3$ ), von der relativen Länge der M-A- und M-B-Bindungen ab, und daher ist es im Rahmen dieses Modells nicht möglich, nur eine einzige Potentialhyperfläche zu erhalten. Trotzdem gibt eine Auftragung der Winkeldaten von 51 derartigen Komplexen<sup>[78]</sup> den groben Umriss der Potentialhyperfläche für diese  $[ML_5]$ -Komplexe wieder (Abb. 15, rechts)<sup>[79]</sup>. Eine entsprechende Analyse von 16  $[ML^3L_2]$ -Komplexen mit einer Vielzahl von Übergangsmetall- und Nicht-Übergangsmetallzentren lieferte eine empirische Beschreibung einer stereochemischen Umwandlung zweier verzerrter TBPs über ein SQP-Intermediat, das  $C_s$ -Symmetrie beibehält<sup>[80]</sup>. Der Prozeß ist zum Berry-Mechanismus nicht äquivalent und hat kein erkennbares Gegenstück in bereits postulierten Reaktionsmechanismen von  $[ML_5]$ -Komplexen. Trotzdem liegen die Daten teilweise entlang von Mulden in der Potentialhyperfläche dieses Systems, die sich aus Keperts Modell ergab. Schließlich wurde der Grad der quadratisch-pyramidalen Verzerrung von elf  $[Cu(\text{planar-}L^3)L_2]$ -Komplexen mit der Diederwinkelmethode von Muetterties und Guggenberger (Abschnitt 4.1.2.) analysiert und quantifiziert, und die Datenverteilung der Potentialhyperfläche dieses Systems wurde Keperts Modell gegenübergestellt<sup>[81]</sup>. Ein Vergleich der Ergebnisse zeigte, daß die Abfolge der Komplexe entlang der TBP  $\rightarrow$  SQP-Koordinate bei Verwendung des Ansatzes von Muetterties und Guggenberger ähnlich der Reihenfolge war, die aus Keperts Modell hervorging.

Lange wurde vermutet, daß die Geometrie von  $ML_5$ -Konformern von der d-Elektronenkonfiguration des Metalls abhängt<sup>[82, 83]</sup>; speziell die „Flachheit“ der SQP und die Verhältnisse von apicalen zu basalen und von axialen zu äquatorialen Bindungslängen<sup>[84]</sup> in der SQP bzw. der TBP werden durch diesen Faktor beeinflusst. Auf der Basis einer Extended-Hückel-Molekülorbitalanalyse eines  $[PtL_5]^{3-}$ -Modells und unter Berücksichtigung von lediglich der  $\sigma$ -Bindungsstärke<sup>[85]</sup> sagten Rossi und Hoffmann<sup>[83]</sup> vorher, daß die apicale Bindung in einem quadratisch-pyramidalen  $d^8$ -Komplex länger als die basalen Bindungen sein sollte, bei der korrespondierenden TBP dagegen sollten die axialen Bindungen kürzer als die äquatorialen sein. Eine empirische Analyse von Holmes<sup>[86, 87]</sup> stützte dieses Vorhersagen; er wählte für seine Untersuchungen jedoch jeweils nur eine geringe Zahl von Komplexen aus<sup>[88]</sup>. Die statistische Analyse mit mehreren unabhängigen Variablen (Abschnitt 4.3.), ergab um  $0.030 \text{ \AA}$  über den Referenzwert hinaus ver-

längerte durchschnittliche axiale Bindungen in der TBP, während die äquatorialen Bindungen um  $0.025 \text{ \AA}$  kürzer waren, was im Gegensatz zu sowohl früheren empirischen Analysen als auch zu den theoretischen Vorhersagen stand. Im Falle der SQP stimmten die Ergebnisse für den größeren Datensatz mit denen von Holmes und mit denen der Vorhersage überein: Im Falle der eSQP ist die apicale Bindung um  $0.030 \text{ \AA}$  länger und die basalen Bindungen um  $0.008 \text{ \AA}$  kürzer als die Referenzwerte, während die fSQP eine apicale Bindung aufweist, die im Durchschnitt um  $0.692 \text{ \AA}$  länger und deren basale Bindungen um  $0.165 \text{ \AA}$  kürzer als ihre Standardlängen sind.

Nach Rossis und Hoffmanns Berechnungen beträgt der „ideale“ *trans*-basale Bindungswinkel ( $\theta_{ib}$ ) für eine SQP mit einem  $d^8$ -Metallzentrum  $164^\circ$ , ihr Modell berücksichtigt jedoch nicht den Spinzustand. Holmes unterteilte in seiner Analyse Verbindungen, von denen der Spinzustand bekannt war, in Low-spin- und High-spin-Komplexe (14 bzw. 9 Verbindungen) und zeigte, daß Low-spin-Komplexe die fSQP-Konfiguration (Durchschnitt  $\theta_{ib} = 173^\circ$ ) bevorzugen, High-spin-Komplexe dagegen die eSQP Konfiguration (Durchschnitt  $\theta_{ib} = 161^\circ$ ). Die statistische Analyse mit mehreren unabhängigen Variablen lieferte  $\theta_{ib} = 171^\circ$  für die fSQP (Cluster S2 in Abb. 12; 39 Strukturen) und  $\theta_{ib} = 163^\circ$  für die eSQP (S4; 88 Strukturen), es war jedoch nicht möglich, diese Werte mit dem Spinzustand zu korrelieren, da der Spin der meisten Strukturen des Datensatzes nicht bekannt ist. Ergänzend sagte Holmes voraus, daß bei High-spin- $d^8$ -Komplexen die SQP- gegenüber der TBP-Konfiguration bevorzugt sein sollte; seine Daten schienen mit dieser Behauptung übereinzustimmen. In der etwas jüngeren Untersuchung (Abschnitt 4.3.) war die Zahl der als SQP klassifizierten Verbindungen annähernd doppelt so hoch wie die der als TBP klassifizierten, und bei Betrachtung der jeweiligen Zentralmetalle wird deutlich, daß diese Tendenz bei den Elementen der zweiten und dritten Reihe stärker ausgeprägt ist, da diese eher einen

Low-spin-Zustand einnehmen als Nickel. Wie so oft sind ohne genauere Kenntnis der Spinzustände der Komplexe verlässliche Aussagen zum konformativen Verhalten verschiedener Spinzustände nur beschränkt möglich.

## 6. Unterscheidung zwischen Reaktionsmechanismen: Metallcluster-Umlagerungen

In vorangegangenen Abschnitten haben wir uns mit Komplexen befaßt, bei denen das zentrale Metallatom von fünf Ligand-Donoratomen umgeben ist. Wir wollen nun einen Metallcluster betrachten, wo die Metallatome zwar nicht fünffach koordiniert sind, das Clustergerüst jedoch eine Polyederstruktur annimmt, wie sie von fünffach koordinierten Metallkomplexen her bekannt ist. Metallcluster aus trigonal-bipyramidalen  $M_2Ru_3$ -Fragmenten ( $M = Cu, Ag, Au$ ) zeigen in Lösung dynamisches Verhalten, wobei die Metallatome der TBP intramolekular ihre Plätze wechseln<sup>[89]</sup>. Ohne jegliche geometrische Information über die Umlagerungswege stellten Rodger und Johnson drei Hypothesen für mögliche Mechanismen solcher Polyederumlagerungen auf<sup>[90]</sup>. Sie postulierten, daß es nur zwei mögliche Mechanismen<sup>[91]</sup> für den Platzwechsel in fünfatomigen Clustern gibt: Der erste verläuft schrittweise unter Spaltung und nachfolgender Bildung einer Polyederkante mit einem kantenverbrückten tetraedrischen Intermediat, während der zweite einen konzertierten Prozeß und – ähnlich wie der Berry-Mechanismus – ein SQP-Intermediat beinhaltet. Die beiden alternativen Mechanismen sind in Abbildung 16 gezeigt.

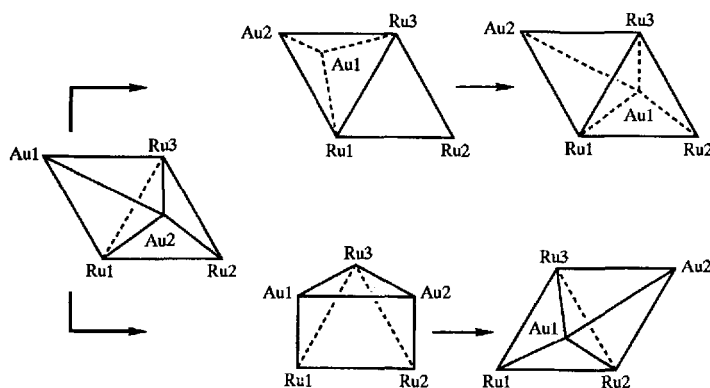


Abb. 16. Mögliche Mechanismen für den Platzwechsel in  $Au_2Ru_3$ -Clustern. Oben: stufenweiser Mechanismus mit kantenverbrücktem Intermediat; unten: Berry-Prozeß. Die Molekülfragmente wurden anhand der Längen der neun Kanten, der links gezeigten TBP und anhand des Abstands  $Au1-Ru2$  definiert.

Eine Untersuchung<sup>[92]</sup> der Strukturen von 19  $Au_2Ru_3$ -Einheiten in Clustern mit Carbonyl-, Phosphan- und  $\mu_3$ -verbrückenden Liganden wie S und COMe zeigte, daß der Platzwechsel am wahrscheinlichsten über einen Berry-Prozeß erfolgt. Anhand der Strukturdaten konnten tetraedrische, kantenverbrückte Intermediate und der alternative Turnstile-Mechanismus<sup>[37, 38]</sup> ausgeschlossen werden. Die Daten, bestehend aus interatomaren Abständen sowie ausgewählten Bindungs- und Diederwinkeln, wurden gemäß der  $C_s$ -Symmetriegruppe idealisierter TBP- und SQP-Cluster symmetriert, und zur Analyse wurden auch statistische Verfahren mit mehreren unabhängigen Varia-

blen und Streudiagramme eingesetzt. Ein Diederwinkeldiagramm, in dem der Diederwinkel zwischen den Ebenen  $Au1-Ru1-Au2$  und  $Ru2-Ru1-Au2$  (Abb. 16) – äquivalent dem Diederwinkel  $\delta_{24}$  in Abschnitt 4.1.2. und in Abbildung 2 – gegen die entsprechenden Bindungswinkel  $\theta_{15}$  und  $\theta_{24}$  aufgetragen ist, zeigt die typische „V-förmige“ Berry-Koordinate (Abb. 17). Be-

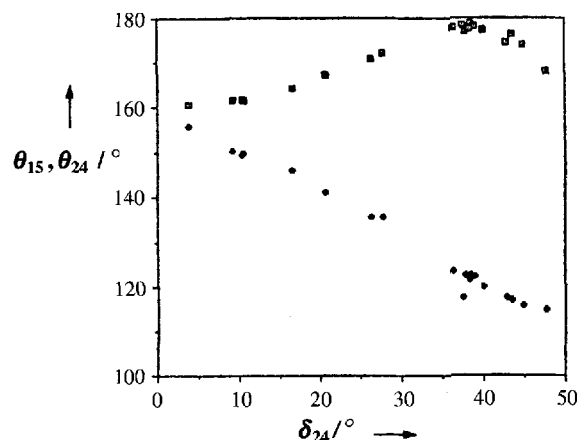


Abb. 17. Auftragung der Diederwinkel von  $Au_2Ru_3$ -Clustern. Die Winkel  $\delta_{24}$  und  $\theta_{15}, \theta_{24}$  sind im Text beschrieben.

stätigt wurde der Berry-Mechanismus durch die PCA, die eine PC ergab, die 92% der Varianz in den zehn Metall-Metall-Abständen, die zur Beschreibung der Fragmente (Abb. 16) gewählt wurden, abdeckte; als Hauptkomponenten dieser PC wurden die symmetrischäquivalenten Abstände  $Au1-Ru2$  und  $Au2-Ru1$  ermittelt. Der postulierte Mechanismus ist völlig in Einklang mit den Ergebnissen von NMR-Untersuchungen über das dynamische Verhalten dieser Cluster in Lösung<sup>[89]</sup>.

## 7. Zusammenfassung und Ausblick

Rückblickend läßt sich sagen, daß die Strukturkorrelationsuntersuchungen an fünffach koordinierten Komplexen im großen und ganzen Hypothesen über den wahrscheinlichen geometrischen Verlauf der Reaktionswege von  $ML_5$ - oder  $(ML_4 + L)$ -Systemen erhärteten, die auf (indirekten) Beweisen aus Studien in Lösung basierten. Während Untersuchungen, die sich einfacher zwei- oder dreidimensionaler Analysemethoden bedienen, unser Verständnis über die Mechanismen wohl nicht deutlich vertieft haben – auch wenn sie die Strukturkorrelationshypothese stützten – zeigte die multidimensionale Analyse geometrische Einzelheiten auf, die vermuten lassen, daß unser Wissen über diese Reaktionsmechanismen noch nicht vollständig ist. Hier ist ein Einsatz von Techniken mit besserer Zeitauflösung gefordert. Offen sind Fragen beispielsweise nach der Gültigkeit des Berry-Mechanismus für Isomerisierungen an Platin- und Palladiumkomplexen oder nach der möglichen Existenz kurzlebiger tetraedrischer Rhodium- und Iridiumkomplexe als Intermediate bei Substitutionsreaktionen an quadratisch-planaren Komplexen dieser Metalle. Erneut zu untersuchen wäre auch, ob theoretische Vorhersagen<sup>[83]</sup> bezüglich der Bindungsverhältnisse axial zu äquatorial und apical zu basal und experimentelle Befunde<sup>[70]</sup> miteinander korrespondieren.

Die Strukturkorrelationsmethode selbst wurde noch nicht bei allen Verbindungen der Zusammensetzung  $ML_5$  angewendet, wie das Beispiel fñnfach koordinierter Kupferkomplexe zeigt. Ein weiteres sehr reizvolles Gebiet wäre eine Analyse bevorzugter Anordnungen verschiedener Ligandentypen<sup>[93]</sup> – insbesondere bei  $d^8$ -Metallkomplexen könnte dies möglicherweise Informationen über den *trans*-Effekt in quadratisch-planaren Komplexen liefern –, da fñnfach koordinierte Intermediate oft für mechanistische Deutungen dieses Phänomens herangezogen werden. In der Zukunft wird man sich möglicherweise mehr darauf konzentrieren, Information über die Energie zusammen mit geometrischen Einzelheiten zu erhalten. Dazu werden kinetische und strukturelle Daten miteinander kombiniert und individuelle Reaktionsprofile erstellt<sup>[45]</sup>. Künftige Arbeiten könnten auch von der erheblich gesteigerten Rechnerleistung von Supercomputern profitieren, und Ergebnisse struktureller Untersuchungen könnten mit denen von ab-initio-Rechnungen an einigen der hier diskutierten Systeme verglichen werden. Damit sollten sich Resultate aus Strukturkorrelationsuntersuchungen bei der Optimierung von Molecular-Modelling-Software einsetzen lassen: Die durchschnittlichen Geometrien aus Strukturkorrelationsuntersuchungen entsprechen zumindest lokalen Potentialminima und können daher hilfreich bei der Suche nach den energieärmsten Konformationen sein<sup>[94]</sup>.

Ich möchte – ohne eine Antwort geben zu können, aber in der Hoffnung, daß dies zu weiteren Untersuchungen auf diesem Gebiet anregt – mit etwas schließen, was mir als grundlegender Widerspruch erscheint. Es gibt nicht nur einen molekularen Hamilton-Operator für die Reihe der  $[ML_5]$ -Komplexe, und folglich kann es so etwas wie eine Potentialhyperfläche für dieses „System“ nicht geben. Aber was ist dann der Grund dafür, daß diese Komplexe so übereinstimmende Korrelationen zeigen, wenn das einzige, was sie gemeinsam haben, das Metallatom, umgeben von  $n$  koordinierten Ligandatomen, ist?

*Ich danke dem Chemistry Department der University of Cape Town für die Gelegenheit, das zu tun, wovon die meisten Chemiker nur träumen können – unvollendete Manuskripte fertigzustellen.*

Eingegangen am 7. Juni 1993 [A 2]  
Übersetzt von Dr. Eleonore Pöll, Ismaning

- [1] Mit diesem Ansatz ist es möglich, ein Molekül mit den klassischen Konzepten von Gestalt und Struktur darzustellen, d. h. als Ensemble von Kernen, die mit kleinen Amplituden um wohldefinierte Positionen im Raum schwingen. Aus dieser Vorstellung erwächst die Möglichkeit, ein Molekül durch ein Modell zu beschreiben, in dem die Kernpositionen im zeitlichen Mittel mit wohldefinierten Punkten im Raum zusammenfallen. Ungeachtet des Erfolgs dieser Molekültheorie sollte nicht vergessen werden, daß sie ihren Ursprung in der Born-Oppenheimer-Näherung des molekularen Hamilton-Operators hat, gemäß derer Elektronen- und Kernbewegungen separiert und letztere weitgehend vernachlässigt werden, und daß es auch (andere) Molekültheorien gibt, die zu nichtklassischen Deutungen und Modellen führen: S. J. Weininger, *J. Chem. Educ.* **1984**, *61*, 939–944; R. G. Wooley, *ibid.* **1985**, *62*, 1083–1084; R. G. Wooley, *New Sci.* **1988**, *22*, 53–57; A. Amann, W. Gans, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 277–285; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 268–276; A. Amann, S. Afr. *J. Chem.* **1992**, *45*, 29–38; J. C. A. Boeyens, *Struct. Bonding (Berlin)* **1985**, *63*, 65–101.
- [2] a) D. G. Truhlar, R. Steckler, M. S. Gordon, *Chem. Rev.* **1987**, *87*, 217–236; b) W. F. van Gunstercn, H. J. C. Berendsen, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1020–1052; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 992–1023.
- [3] H.-B. Bürgi, *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 2321–2326.
- [4] a) H.-B. Bürgi, *Angew. Chem.* **1975**, *87*, 461–474; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, *14*, 460–473; b) H.-B. Bürgi, J. D. Dunitz, *Acc. Chem. Res.* **1983**, *16*, 153–161; c) P. Murray-Rust, H.-B. Bürgi, J. D. Dunitz, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 921–922.

- [5] Im weiteren Verlauf dieser Übersicht werden solche Strukturen einheitlich als „molekulare Strukturen“ bezeichnet.
- [6] *Structure Correlation* (Hrsg.: H.-B. Bürgi, J. D. Dunitz), VCH, Weinheim, **1993**.
- [7] Übergangsmetalle einschließlich Zink und Cadmium.
- [8] Antimonverbindungen: R. R. Holmes, R. O. Day, V. Chandrasekhar, J. M. Holmes, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 163–168; Germaniumverbindungen: A. O. Mozchukhin, A. A. Macharashvili, V. E. Shklover, Yu. T. Struchkov, A. G. Shipov, V. N. Sergeev, S. A. Artamkin, S. V. Pestunovich, Yu. I. Baukov, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *408*, 305–322; Siliciumverbindungen: M. J. Barrow, E. A. V. Ebsworth, M. M. Harding, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 1838–1844; F. Liebau, *Inorg. Chim. Acta* **1984**, *89*, 1–7; R. R. Holmes, R. O. Day, V. Chandrasekhar, J. J. Harland, J. M. Holmes, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 2016–2020; G. Klebe, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *332*, 35–46; A. A. Macharashvili, V. E. Shklover, Y. T. Struchkov, G. I. Oleneva, E. P. Kramarova, A. G. Shipov, Yu. I. Baukov, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 683–685; G. Klebe, *Struct. Chem.* **1990**, *1*, 597–616; R. R. Holmes, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 17–31; V. F. Sidorkin, V. V. Vladimirov, M. G. Voronkov, V. A. Pestunovich, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **1991**, *228*, 1–9; K. Tamao, T. Hayashi, Y. Ito, M. Shiro, *Organometallics* **1992**, *11*, 2099–2114; Phosphorverbindungen: R. R. Holmes, *Acc. Chem. Res.* **1979**, *12*, 257–276; Zinnverbindungen: D. Britton, J. D. Dunitz, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 2971–2979; U. Kolb, M. Dräger, B. Joussema, *Organometallics* **1991**, *10*, 2737–2742; S. A. Jackson, O. Eisenstein, J. D. Martin, A. A. Albeniz, R. H. Crabtree, *ibid.* **1991**, *10*, 3062–3069; siehe auch Lit. [6], Kap. 8, für eine weiterführende Übersicht über Silicium- und Germaniumverbindungen.
- [9] Umfassendere Übersichten: a) Lit. [6] Kap. 1, 2, und 4; b) T. Auf der Heyde, *S. Afr. J. Chem.*, im Druck.
- [10] Beispielsweise Strukturdiagramme, chemische Formeln, Bindungslängen und -winkel. Übersicht mit instruktiven Bildbeispielen: R. Hoffmann, P. Laszlo, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1–17; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1–16.
- [11] Bei bestimmten Vorgaben, die beispielsweise aus Symmetriebetrachtungen oder aus der Beschränkung auf bestimmte geometrische Parameter resultieren, kann es möglich sein, die Zahl der  $3N - 6$  Freiheitsgrade zu reduzieren. Wird beispielsweise einem fünfatomigen Molekülfragment  $T_d$ -Symmetrie auferlegt, so verringert sich die Zahl der erforderlichen Parameter von neun auf eins (die Bindungslänge): J. D. Dunitz, *X-Ray Analysis and the Structure of Organic Molecules*, Cornell University Press, Ithaca, **1979**, Kap. 9.
- [12] Beispiel für eine Strukturkorrelationsanalyse mit Positionskoordinaten: P. Murray-Rust, J. Raftery, *J. Mol. Graphics* **1985**, *3*, 50–59.
- [13] Beispielsweise ist die Zahl innerer Abstände mit  $N(N - 1)/2$  sehr viel größer als die der Freiheitsgrade ( $3N - 6$ ).
- [14] a) P. Murray-Rust, H.-B. Bürgi, J. D. Dunitz, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1978**, *34*, 1787–1793; b) P. Murray-Rust, H.-B. Bürgi, J. D. Dunitz, *ibid.* **1979**, *35*, 703–713.
- [15] a) F. A. Cotton, *Chemical Applications of Group Theory*, 3. Aufl., Wiley, New York, **1990**; b) S. F. A. Kettle, *Symmetry and Structure*, Wiley, Chichester, **1985**; c) E. B. Wilson, J. C. Decius, P. C. Cross, *Molecular Vibrations – The Theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra*, McGraw-Hill, London, **1955**; d) D. Wald, *Gruppentheorie für Chemiker*, 1. Aufl., VCH, Weinheim, **1985**.
- [16] Mit Bezug auf den im Text erwähnten Fall würden alle Moleküle, dessen repräsentative Punkte exakt auf die  $S_1$ - oder  $S_2$ -Koordinaten fallen, exakt  $C_{2v}$ -Symmetrie aufweisen, da diese Koordinaten in  $A_1$  transformieren. Anders ausgedrückt: irgendein solches Molekül würde sich von der Referenzstruktur nur in seinen Bindungswinkeln ( $S_1$ ) oder den Längen der zwei X-Y-Bindungen unterscheiden (jede wird um den gleichen Betrag verkürzt oder verlängert;  $S_2$ ); bei beiden Deformationen bleibt die  $C_{2v}$ -Symmetrie erhalten.
- [17] In solchen Fällen scheint es erforderlich, sich auf die Gruppentheorie „nicht-starrer“ Moleküle zu beziehen: H. C. Longuet-Higgins, *Mol. Phys.* **1963**, *6*, 445–460; H. Frei, A. Bauder, H. H. Günthard, *Top. Curr. Chem.* **1977**, *81*, 1–97; R. L. Flurry, *J. Chem. Educ.* **1984**, *61*, 663–665.
- [18] Für Strukturkorrelationsuntersuchungen geeignete statistische Methoden wurden diskutiert in T. P. E. Auf der Heyde, *J. Chem. Educ.* **1990**, *67*, 461–469 und den Literaturhinweisen in Lit. [9].
- [19] Unentbehrliches Werkzeug in diesem Stadium ist die Cambridge Structural Database [20], die kristallographische Daten einer Vielzahl organischer und metallorganischer Verbindungen enthält, oder die Inorganic Crystal Structure Database [G. Bergerhoff, R. Hundt, R. Sievers, I. D. Brown, *J. Chem. Int. Comput. Sci.* **1983**, *23*, 66–69], die Daten anorganischer Strukturen enthält. Die Datenbanken geben dem Benutzer die Möglichkeit, ein Suchfragment zu definieren, und sie rufen dann alle Kristallstrukturen mit diesem Fragment ab. Bei der Wahl des Suchfragments sollte man einen klugen Kompromiß eingehen zwischen einer zu eng gefaßten Definition, die das Auffinden von Strukturdaten ausschließt, deren Verzerrungen von größtem Interesse und Wichtigkeit sind, und einer Definition, die so weit gefaßt ist, daß sie Fragmente berücksichtigt, die nichts zur Analyse beitragen – vom zeitlichen Aufwand einmal ganz abgesehen.
- [20] a) F. H. Allen, O. Kennard, R. Taylor, *Acc. Chem. Res.* **1983**, *16*, 146–153; b) *Cambridge Structural Database (CSD) User Manual, Version 4.2*, Crystallographic Data Centre, Cambridge, **1990**.



- [21] Beispielsweise sind Winkel- und Abstandsmessungen nicht direkt vergleichbar. Winkel können auf Abstände skaliert werden, indem sie als radiale Verschiebung  $\alpha$  auf einem Kreis, dessen Radius  $r$  gleich der durchschnittlichen Bindungslänge im Datensatz ist, ausgedrückt werden:  $\alpha = 2\pi r(\theta/360^\circ)$ . Alternativ können die Daten auf Varianz eins um den Mittelwert 0 standardisiert werden mit Hilfe der z-Transformation; für andere geeignete Skalierungs- und/oder Standardisierungsverfahren siehe Lit. [22]. Ein Beispiel der z-Transformation, angewendet auf kristallographische Daten einer Strukturkorrelationsstudie: R. Taylor, *J. Mol. Graphics* **1986**, *4*, 123–131.
- [22] a) D. L. Massart, B. G. M. Vandeginste, S. N. Deming, Y. Michotte, L. Kaufman, *Chemometrics*, Elsevier, Amsterdam, **1988**; b) R. L. Anderson, *Practical Statistics for Analytical Chemists*, Reinhold, New York, **1987**; c) R. M. Bethea, B. S. Duran, T. L. Boullion, *Statistical Methods for Engineers and Scientists*, Dekker, New York, **1975**; d) R. Caulett, R. Boddy, *Statistics for Analytical Chemists*, Chapman and Hall, London, **1983**.
- [23] a) P. Murray-Rust, W. D. S. Motherwell, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1978**, *34*, 2518–2526; b) P. Murray-Rust, R. Bland, *ibid.* **1978**, *34*, 2527–2533; c) P. Murray-Rust, W. D. S. Motherwell, *ibid.* **1978**, *34*, 2534–2546; d) *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 4374–4376; e) P. Murray-Rust, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1982**, *38*, 2765–2771; f) P. Murray-Rust, J. Raftery, *J. Mol. Graphics* **1985**, *3*, 60–68.
- [24] R. Taylor, O. Kennard, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1983**, *39*, 517–525.
- [25] Die Hauptkomponentenanalyse wird oft als Faktoranalyse betrachtet, eine zwar verwandte, aber doch unterschiedliche Methode: C. Chatfield, A. J. Collins, *Introduction to Multivariate Analysis*, Chapman and Hall, London, **1980**.
- [26] E. R. Malinowski, D. G. Howerly, *Factor Analysis in Chemistry*, Wiley, New York, **1980**.
- [27] Die Matrix (E), bestehend aus normierten Eigenvektoren, wird mit der Diagonalmatrix ( $A^{1/2}$ ) der Quadratwurzel der Eigenwerte multipliziert:  $P = E \cdot A^{1/2}$ . Die PCs werden dann aus den Spalten der resultierenden  $(3N - 6) \times (3N - 6)$ -Matrix (P) erhalten, während der mit jedem PC verknüpfte Eigenwert den Anteil an der Varianz der gesamten Probe durch diesen PC darstellt.
- [28] D. L. Massart, L. Kaufman, *The Interpretation of Analytical Chemical Data by the Use of Cluster Analysis*, Wiley, New York, **1983**; J. Zupan, *Clustering of Large Data Sets*, Research Studies Press (Wiley), Chichester, **1982**.
- [29] Beispielsweise können zwei ansonsten identische Strukturen in einer besonderen Bindungslänge um 0.5 Å differieren; ein anderes Paar weicht lediglich in einem Bindungswinkel um  $10^\circ$  voneinander ab. Ohne geeignete Skalierung oder Standardisierung werden die repräsentativen Punkte für das erste Paar näher beieinander liegen als die des zweiten Paares, obwohl sich die Moleküle des ersten Paares chemisch mehr als die des zweiten Paares voneinander unterscheiden.
- [30] Kristallographisch betrachtet entspricht dies dem Problem, sicherzustellen, daß alle für ein gegebenes Molekül aufgeführten Atome sich möglichst innerhalb der gleichen asymmetrischen Einheit befinden und nicht über symmetrieäquivalente Positionen über das Kristallgitter verteilt werden, was zu einem nicht zusammenhängenden Molekül führt.
- [31] Für den in Abschnitt 2.1. diskutierten Fall dreiatomiger Moleküle beispielsweise bedeutet dies, daß für eine gegebene Struktur vier Punkte erzeugt werden, einer für jede der vier Symmetrioperationen der Punktgruppe ( $C_{2v}$ ). In diesem Fall jedoch erzeugen die Permutationen für die Operationen  $E$  und  $\sigma(xy)$  wegen der Planarität der Moleküle die gleichen Koordinaten für die repräsentativen Punkte; dasselbe trifft auf die Permutationen zu, die aus den Operationen  $C_2$  und  $\sigma'(yz)$  hervorgehen. Die Punkte sind alle gleichweit vom Ursprung entfernt, d. h. bezüglich des Referenzmoleküls gleich verzerrt, da sie symmetrieäquivalente Permutationen der Bezeichnungen der Atome des gleichen Molekülgerüsts darstellen.
- [32] Siehe beispielsweise: a) F. Basolo, R. G. Pearson, *Mechanisms of Inorganic Reactions*, 2. Aufl., Wiley New York, **1967**; b) G. K. Anderson, R. J. Cross, *Chem. Soc. Rev.* **1989**, *9*, 185–215; c) *Mechanisms of Inorganic and Organometallic Reactions*, Vol. 2 (Hrsg.: M. V. Twigg), Plenum, New York, **1984**; d) R. J. Cross, *Adv. Inorg. Chem.* **1989**, *34*, 219–292.
- [33] G. K. Anderson, R. J. Cross, *Acc. Chem. Res.* **1984**, *17*, 67–74; R. J. Cross, *Chem. Soc. Rev.* **1985**, *14*, 197–223; R. J. Cross in Lit. [32c], Kap. 5.
- [34] a) Wenn natürlich in dem vierwertigen Komplex nicht alle Liganden identisch sind, ist die Symmetrie der SQP niedriger (als  $C_{4v}$ ). Die Bezeichnung SQP impliziert dann, daß alle apical-äquatorialen Winkel nur annähernd gleich sind. b) Die SQP  $\rightarrow$  TBP-Umlagerung impliziert, daß Paare gegenüberliegender apical-äquatorialer Winkel während des Prozesses annähernd gleich bleiben.
- [35] R. S. Berry, *J. Chem. Phys.* **1960**, *32*, 933–938.
- [36] Die Berry-Deformation wurde unpassend als „Pseudorotation“ bezeichnet; dieser Ausdruck war Arbeiten über die Puckerbewegung von Cyclopentan (Umwandlungen der Envelope-Konformationen ineinander) entliehen (J. E. Kilpatrick, K. S. Pitzer, R. Spitzer, *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, *69*, 2483–2488). In diesem Fall steht der Ausdruck für einen Prozeß mit konstanter Energie, bei dem sich die Atome senkrecht zur Richtung der Pseudorotation bewegen. Schon 1970 wies Muetterties darauf hin, daß „the terminology is imprecise and should be dropped“ (siehe Fußnote [44] in E. L. Muetterties, *Acc. Chem. Res.* **1970**, *3*, 266–273).
- [37] Ein anderer für derartige intramolekulare Austauschprozesse vorgeschlagener Mechanismus ist die Turnstile-Umlagerung [38]. So zeigen zwei unabhängige ab-initio-Untersuchungen, eine an der Modellverbindung  $\text{PH}_3$  (J. A. Altmann, K. Yates, I. G. Csizmadia, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 1450–1454) und die andere an  $\text{PF}_3$  (P. Russegger, J. Brickmann, *Chem. Phys. Lett.* **1975**, *30*, 276–278), daß dieser Mechanismus eine beträchtlich höhere Aktivierungsenergie erfordert und auch keinen im strengen Sinn unterschiedlichen Reaktionspfad darstellt, aber als Verzerrung weg vom Reaktionsweg minimaler Energie der Berry-Koordinate betrachtet werden kann. Beide Studien kommen zum Schluß, daß ein Turnstile-Mechanismus nur für strukturell eingeschränkte Systeme realisiert wird und daß der echte Sattelpunkt dem quadratisch-planaren Intermediat mit  $C_{4v}$ -Symmetrie entspricht. Im weiteren richten wir unsere Aufmerksamkeit auf den Berry-Prozeß und nehmen nur da auf den Turnstile-Mechanismus Bezug, wo in der diskutierten Studie ausdrücklich darauf hingewiesen wird.
- [38] I. Ugi, D. Marquarding, H. Klusacek, P. Gillespie, F. Ramirez, *Acc. Chem. Res.* **1971**, *4*, 288–296.
- [39] E. L. Muetterties, L. J. Guggenberger, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 1748–1756.
- [40] Das Inkrement der beobachteten Bindungslänge zwischen zwei Atomen A und B ist relativ zur Länge einer kovalenten „Standard“-Bindung A–B festgelegt. Standardbindungslängen können Tabellen wie den von L. Pauling gesammelten entnommen werden: siehe L. Pauling, *The Nature of The Chemical Bond*, 3. Aufl., Cornell University Press, Ithaca, **1960**. Die Natur der chemischen Bindung, 3. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim, **1968**. Ein umfassender Satz von Bindungslängen wurde kürzlich zusammengestellt: A. G. Orpen, L. Brammer, F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, R. Taylor, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1989**, S1–S83; F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1987**, S1–S19.
- [41] L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, *69*, 542–553.
- [42] J. K. Burdett, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 1024–1030.
- [43] Sofern die Reaktionskoordinaten aus einer Korrelationsanalyse aller den Datensatz bildenden Strukturen erhalten werden, liegt dieser Art von Näherung die Annahme zugrunde, (siehe auch Lit. [44]), daß die Potentialhyperfläche jeder beobachteten Struktur exakt dieselbe Topographie hat. Dies ist eine offensichtlich unhaltbare Annahme, wenn man die Palette voneinander abweichender Verbindungen betrachtet; Bürgi und Dunitz haben die Unzulänglichkeiten dieser Näherung inzwischen diskutiert: H.-B. Bürgi, J. D. Dunitz, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1988**, *44*, 445–448.
- [44] F. Pavelcik, E. Luptakova, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1990**, *55*, 1427–1434.
- [45] H.-B. Bürgi, K. C. Dubler-Steudle, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4953–4957.
- [46] Sie beklagen sich über die „irksame phrase...“ the molecule is a distorted trigonal bipyramid „... encumbered with imprecise English and often encountered in structural papers“ [Hervorhebung durch den Autor], gestanden aber ein, diese Sprache selbst zu benutzen.
- [47] Der Ausdruck „polytopal isomer“ wurde 1969 von Muetterties geprägt (E. L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 1636–1643), und er bezeichnet eine Klasse von Stereoisomeren „of idealized polygons or polyhedra whose vertices are defined by the ligand atom positions in coordination compounds“.
- [48] Cadmium, Phosphor, Cobalt, Nickel, Niob und Antimon.
- [49] Dieses Diagramm hat sogar Einzug in ein Lehrbuch der Anorganischen Chemie gehalten; siehe J. E. Huheey, *Inorganic Chemistry*, 2. Aufl., Harper and Row, New York, **1979**, S. 196.
- [50] R. R. Holmes, J. A. Deiters, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 3318–3326.
- [51] Eine Kritik, die man hier vorbringen könnte, ist, daß die neun Diederwinkel, die durch die Gestalt des TBP-Polyeders definiert werden, nicht alle voneinander unabhängig sind.
- [52] T. P. E. Auf der Heyde, L. R. Nassimbeni, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 4525–4532.
- [53] Allylkomplexe wurden in allen hier betrachteten Arbeiten nicht diskutiert, da es bei solchen Strukturen schwierig ist, ein bestimmtes Atom oder einen bestimmten Punkt als Koordinationsstelle zu identifizieren.
- [54] A. Gleizes, A. Kerkeni, M. Dartiguenave, Y. Dartiguenave, H. F. Klein, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 2372–2391.
- [55] In diesem Fall wurde für den trans-basalen Winkel ein Wert von  $105^\circ$  angenommen. Dies entspricht dem Wert, wenn das Metallatom sich im Schwerpunkt einer quadratischen  $L_5$ -Pyramide befindet.
- [56] T. P. E. Auf der Heyde, L. R. Nassimbeni, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1984**, *40*, 582–590.
- [57] D. Liao, H. Fu, Y. Tang, *Wuli Huaxue Xuebao* **1987**, *3*, 449–452; *Chem. Abstr.* **1988**, *108*, 119883.
- [58] C. P. Casey, G. T. Whiteker, C. F. Campana, D. R. Powell, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 3376–3381.
- [59] G. H. M. Dias, M. K. Morigaki, *Polyhedron* **1992**, *11*, 1629–1636.
- [60] B. J. Hathaway, *Coord. Chem. Rev.* **1982**, *41*, 423–487.
- [61] a) W. D. Harrison, D. M. Kennedy, M. Power, R. Sheahan, B. J. Hathaway, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1981**, 1556–1564; b) S. Tyagi, B. J. Hathaway, *ibid.* **1981**, 2029–2033.
- [62] B. J. Hathaway, *Struct. Bonding (Berlin)* **1984**, *57*, 55–118.
- [63] W. D. Harrison, D. M. Kennedy, B. J. Hathaway, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1981**, *17*, 87–90.
- [64] S. Tyagi, B. J. Hathaway, S. Kremer, H. Strätmeier, D. Reinen, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1984**, 2087–2091.

- [65] N. J. Ray, L. Hulett, R. Sheahan, B. J. Hathaway, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1981**, 1463–1469.
- [66] E. Müller, C. Piguet, G. Bernardinelli, A. F. Williams, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 849–855.
- [67] Diese Darstellung enthält 15 Parameter (5 Abstände und 10 Winkel), von denen aber nur 12 unabhängig sind.
- [68] O. Carugo, C. B. Castellani, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1990**, 2895–2902.
- [69] Das Hauptproblem dieser Studie besteht in der Konzeption des Parameterraums, der bezogen auf „three co-planar axes at  $120^\circ$ “ definiert ist und als ein orthogonaler „dreidimensionaler“ Raum behandelt wird. Die drei Achsen sind durch die Unterschiede zwischen beobachteten Winkeln und Werten, die sie in einer hypothetischen SQP annehmen würden, definiert, und jede Achse entspricht einer unterschiedlichen Permutation der Ligandbezeichnungen im Komplex. Es ist nicht klar, daß die drei coplanaren Achsen wirklich unabhängige Koordinaten darstellen und zudem wird – im hypothetischen Fall eines beobachteten Komplexes, der exakt die gleiche Geometrie wie die Referenz-SQP aufweist – der Nenner im Formparameter Null, was zu einem schlecht definierten Parameterraum führt.
- [70] a) T. P. E. Auf der Heyde, H.-B. Bürgi, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 3960–3969, 3970–3981, 3982–3989.
- [71] Die Daten wurden der Juli-Version 1984 der CSD [20] entnommen und umfaßten 113 Nickel-, 15 Palladium-, 9 Platin-, 28 Rhodium- und 31 Iridiumkomplexe.
- [72] Bezüglich der SCs aus Abschnitt 2.1 würde sich beispielsweise die Länge der Referenzbindung (bei der Berechnung des Abstandsinkrements [40]) in  $S_3$ , die wie  $B_2$  transformiert, aufheben, jedoch nicht in  $S_2$ , die totalsymmetrisch ist ( $A_1$ ).
- [73] Die Tatsache, daß keine „ideale“ SQP definiert werden muß, bedeutet jedoch auch, daß kein einzelner repräsentativer Punkt für dieses Konformer im entsprechenden 12dimensionalen Parameterraum existiert. Dafür liegen alle erlaubten SQPs mit  $C_{4v}$ -Symmetrie entlang einer durchgehenden Linie, die den einen Freiheitsgrad, den diese Symmetrie der SQP erlaubt (siehe Abschnitt 3.), widerspiegelt.
- [74] L. Nørskov-Lauritsen, H. B. Bürgi, *J. Comput. Chem.* **1985**, *6*, 216–228.
- [75] Eine gegebene Struktur, deren repräsentativer Punkt zusammen mit den Punkten für alle anderen SQPs im Datensatz auftritt, sollte unabhängig vom verwendeten Algorithmus generell auf diese Weise klassifiziert werden.
- [76] Die Größe ist als durchschnittlicher Abstand [Å] der Clusterpunkte vom Zentrum des Clusters definiert.
- [77] D. L. Kepert, *Inorganic Stereochemistry*, Springer, Berlin, **1982**, zit. Lit.
- [78] M. C. Favas, D. L. Kepert, *Prog. Inorg. Chem.* **1980**, *27*, 325–463.
- [79] Die Winkel BME und BMD sind in derselben Ebene der Strukturen definiert wie die Winkel  $\phi_O$  und  $\phi_E$ ; die zwei Paare von Winkelparametern sind daher geometrisch verwandt.
- [80] D. L. Kepert, E. S. Kucharski, A. H. White, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1980**, 1932–1938.
- [81] J. L. Mesa, M. I. Arriortua, L. Lezama, J. L. Pizarro, T. Rojo, D. Beltran, *Polyhedron* **1988**, *7*, 1383–1388.
- [82] a) R. J. Gillespie, *J. Chem. Soc.* **1963**, 4679–4685; b) J. K. Burdett, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1978**, *21*, 113–134.
- [83] A. R. Rossi, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 365–374.
- [84] In Einklang mit der Verwendung dieser Bezeichnungen in unseren früheren Arbeiten [70], sprechen wir von der *apicalen* Bindung in einer SQP und den *axialen* Bindungen in einer TBP.
- [85] Rossie und Hoffmann berücksichtigen in ihren Analysen auch  $\pi$ -Donor- und  $\pi$ -Acceptoreffekte. Die meisten der in dieser Übersicht betrachteten Komplexe enthalten jedoch Liganden, deren  $\pi$ -Bindungseigenschaften äußerst schwach ausgeprägt sind (siehe Lit. [53]), und daher werden diese Effekte an dieser Stelle nicht diskutiert.
- [86] In diesen Arbeiten [87] präsentiert Holmes eine umfassende Übersicht seiner Strukturuntersuchungen, insbesondere an Verbindungen, die fünffach koordinierten Phosphor oder andere fünffach koordinierte Hauptgruppenelemente enthalten sowie auch eine Zusammenstellung von Untersuchungen an fünffach koordinierten Übergangsmetallkomplexen. Er vergleicht die beobachteten mit den von Rossi und Hoffmann vorhergesagten Strukturen [83] für eine Vielzahl verschiedener d-Orbitalkonfigurationen und interpretiert die beobachteten Konformationen im Sinne nichtbindender abstoßender Wechselwirkungen zwischen den Elektronen in d-Orbitalen und den Bindungselektronen.
- [87] a) R. R. Holmes, *Prog. Inorg. Chem.* **1984**, *32*, 119–235; b) R. R. Holmes, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 3745–3750.
- [88] 28 Nickel-, 4 Platin-, 5 Iridium- und 7 Rhodiumkomplexe.
- [89] Siehe beispielsweise C. P. Blaxill, S. S. D. Brown, J. C. Frankland, I. D. Salter, V. Sik, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, 2039–2047, zit. Lit.; S. S. D. Brown, I. D. Salter, V. Sik, I. J. Colquhoun, W. McFarlane, P. A. Bates, M. D. Hursthouse, M. Murray, *ibid.* **1988**, 2177–2185; L. J. Farrugia, M. J. Freeman, M. Green, A. G. Orpen, F. G. A. Stone, I. D. Salter, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *249*, 273–288.
- [90] A. Rodger, B. F. G. Johnson, *Polyhedron* **1988**, *7*, 1107–1120.
- [91] Siehe auch D. Britton, J. D. Dunitz, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 3836.
- [92] A. G. Orpen, I. D. Salter, *Organometallics* **1991**, *10*, 111–117.
- [93] Wie beeinflussen die  $\pi$ - und  $\sigma$ -Bindungseigenschaften der Liganden ihre Positionen in der TBP und SQP und in welcher Beziehung stehen sie zur Stereochemie der Komplexe? Solch eine Analyse würde Algorithmen erfordern, die mit diskreten, nicht mit kontinuierlichen Variablen umgehen können (für die verschiedenen Plätze oder unterschiedlichen Ligandenarten). So wurde beispielsweise der Einfluß des  $\sigma$ -Donorvermögens auf die dynamische Stereochemie des Komplexes  $[\text{Ni}(\text{CH}_3)_2\text{A}_3]$ , bei dem A ein schwächerer  $\sigma$ -Donor als  $\text{CH}_3$  ist, untersucht: K. Tatsumi, A. Nakamura, S. Komiya, A. Yamamoto, T. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 8181–8188.
- [94] A. Vedani, D. W. Huhta, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4759–4767.

# Nur Kopieren ist teurer...

... und zudem mühsamer! Diplomanden und Doktoranden können als studentische Mitglieder der GDCh die "Angewandte" für ca. Fünfmarkachtzig (DM 5.80!!) pro Heft druckfrisch frei Haus erhalten. Das sind weniger als sechs Pfennige pro Seite!

## Interessiert?

Dann rufen Sie doch einfach bei Beate Geiß an (Tel. 06201/606-199) oder schicken Sie ihr ein Fax (06201/606-184). Aber natürlich können Sie ihr auch schreiben:

**VCH-Leserservice, Postfach 10 11 61, 69451 Weinheim**

