

nenpaar des Ethers OMe_2 . Der in Gaussian 94 verfügbare Standardbasissatz 6-31G* (Doppel- ζ -Basissatz + d-Typ-Polarisierungsfunktion für Atome der ersten und zweiten Periode)^[14] wurde verwendet. Um die Verlässlichkeit dieses Basissatzes zu testen, haben wir Rechnungen mit dem erweiterten 6-31+G*-Basissatz, der diffuse sp-Typ-Funktionen für alle Atome der ersten Periode enthält, durchgeführt. Die Ergebnisse zeigen, dass die Änderung in der Energiedifferenz zwischen dem LD- und dem CI-Zustand (Anfangs- und Endpunkt des Reaktionsweges) kleiner als 8 kJ mol^{-1} ist. Die Reaktionskoordinaten wurden wie folgt berechnet: 1) Die konische Verdringung zwischen dem angeregten Zustand (S_1) und dem Grundzustand (S_0) wurde mit der in Gaussian 94 implementierten Methode optimiert. 2) Der S_1 -Relaxationsweg wurde ausgehend von der optimierten CI-Struktur unter Verwendung der IRD-Methode^[15, 16] berechnet. Der resultierende Weg ist in beiden Fällen barrierefrei und führt zur LD-Struktur. Für eine genauere Berechnung der energetischen Verhältnisse bewerteten wir diese erneut anhand einer Reihe von ausgewählten Punkten der Reaktionskoordinate auf dem Niveau der Multireferenz-Møller-Plesset-Störungstheorie (CASPT2)^[17] unter Verwendung des Programms MOLCAS-4.^[18]

- [14] Gaussian 94, Revision B.2, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 1995.
- [15] M. Garavelli, P. Celani, M. Fato, M. J. Bearpark, B. R. Smith, M. Olivucci, M. A. Robb, *J. Phys. Chem.* **1997**, *101*, 2023–2032.
- [16] P. Celani, M. A. Robb, M. Garavelli, F. Bernardi, M. Olivucci, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *243*, 1–8.
- [17] B. O. Roos, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 137–144.
- [18] MOLCAS, Version 4, K. Andersson, M. R. A. Blomberg, M. P. Fülscher, G. Karlstöm, R. Lundh, P.-Å. Malmqvist, P. Neogrády, J. Olsen, B. O. Roos, A. J. Sadlej, M. Schütz, L. Seijo, L. Serrano-Andrés, P. E. M. Siegbahn, P.-O. Widmark, Department of Theoretical Chemistry, University of Lund, Lund (Schweden), 1997.
- [19] B. O. Roos, K. Andersson, M. P. Fülscher, P.-Å. Malmqvist, L. Serrano-Andrés, K. Pierloot, M. Merchán in *Advances in Chemical Physics: New Methods in Computational Quantum Mechanics* (Hrsg.: I. Prigogine, S. A. Rice), Wiley, New York, 1996, S. 219.
- [20] M. Klessinger, *Pure Appl. Chem.* **1997**, *69*, 773.
- [21] M. Klessinger, P. Asmus, U. Kraatz, *Tetrahedron* **1975**, *31*, 517–521.
- [22] J. Saltiel, P. T. Shannon, O. C. Zafiriou, A. K. Uriarte, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 6799–6808.
- [23] N. C. Yang, M. H. Hui, D. M. Shold, N. J. Turro, R. R. Hautala, K. Dawes, J. C. Dalton, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 3023–3033.
- [24] J. Gersdorf, J. Mattay, H. Görner, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 1203–1209.
- [25] P. S. Engel, A. Kitamura, D. E. Keys, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 5015–5021.
- [26] Für den speziellen Fall singulettangeregter Azoalkane kann der Elektronentransfer ausgehend vom Exciplex aufgrund einer endergonischen Thermodynamik ($\Delta G_{\text{et}} = 20–40 \text{ kJ mol}^{-1}$)^[11, 12] nicht mit der strahlunglosen Desaktivierung konkurrieren. Wegen des geringen Anteils an Produktbildung (< 5%) erscheint es ebenfalls unwahrscheinlich, dass eine Wasserstoffübertragung innerhalb des Exciplexes, die für andere Systeme postuliert wurde,^[3, 7, 10] für Azoalkane eine Rolle spielt.

Zusammenbruch der Korrelation zwischen Bindungslänge und Bindungsstärke – eine Fallstudie**

Martin Kaupp,* Bernhard Metz und Hermann Stoll

„Kürzere Bindungen sind stärkere Bindungen.“ Dies ist nach wie vor die Grundthese praktisch aller Interpretationen von Molekülstrukturen, z.B. bei der Analyse von kristallographischen Daten,^[1] formalisiert durch eine Vielzahl empirischer Korrelationen zwischen Bindungslänge und Bindungsstärke.^[2] Im letzten Jahrzehnt hat jedoch die Zahl der Fälle, in denen für kürzere Bindungen kleinere Bindungsenergien oder Kraftkonstanten gefunden wurden, langsam, aber stetig zugenommen. Die meisten Beispiele (siehe jedoch Lit. [3, 4]) stehen in Zusammenhang mit der Substitution durch sehr elektronegative Gruppen, wie Fluor. So verkürzt eine zunehmende Fluorsubstitution in den Reihen $\text{NH}_{3-n}\text{F}_n$ und $\text{OH}_{2-n}\text{F}_n$ die N-F- bzw. O-F-Bindungen, setzt aber scheinbar gleichzeitig die Kraftkonstanten und Dissoziationsenergien herab.^[5] Es wurde durch Rechnungen gezeigt, dass durch Fluorsubstitution in Blei(IV)-Verbindungen $\text{PbR}_{4-n}\text{F}_n$ ($\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3$) die Bindungen verkürzt, reduktive Eliminierungen aber erleichtert werden.^[6] Experimentell wurde gefunden, dass in den Titan-Phosphan-Komplexen $[\text{Ti}(2,4-\text{C}_6\text{H}_11)_2\text{PX}_3]$ die Ti-P-Bindungslängen und die Dissoziationsenergien in der Reihe $\text{X} = \text{CH}_3, \text{OC}_2\text{H}_5, \text{F}$ abnehmen.^[7] Dagegen nehmen anscheinend in einigen polyfluorierten Kohlenwasserstoffen die C-C-Bindungslängen und die Dissoziationsenergien mit zunehmender Fluorsubstitution zu.^[8]

Zweifelsohne sind systematische Untersuchungen erforderlich, die darauf abzielen herauszufinden, unter welchen Umständen und in welche Richtung Abweichungen von den üblichen Korrelationen zu erwarten sind. Wir berichten hier über eine auf hohem Ab-initio-Niveau durchgeführte Fallstudie zu Sn-Sn-Bindungslängen, -Dissoziationsenergien und -Kraftkonstanten in Distannan, Sn_2H_6 , und in mehreren seiner fluorsubstituierten Derivate. Diese spezielle Wahl der Modellsysteme hat mehrere Vorteile: 1) Eine homonukleare Bindung wird untersucht, und polare Bindungsbeiträge können damit minimiert oder, im Falle symmetrischer Substitution, eliminiert werden; 2) im Unterschied zu Verbindungen aus der ersten Achterperiode^[8] sollten komplizierende Effekte negativer Hyperkonjugation für die betrachteten Eigenschaften von untergeordneter Bedeutung sein; 3) die untersuchten Systeme sind noch hinreichend klein, um definitive Ergebnisse aus hochgenauen Coupled-cluster-Rechnungen mit erweiterten Basissätzen zu erhalten.^[9]

[*] Prof. Dr. M. Kaupp

Institut für Anorganische Chemie, Universität Würzburg
Am Hubland, 97074 Würzburg (Deutschland)

Fax: (+49) 0931-888-7135

E-mail: kaupp@mail.uni-wuerzburg.de

Dipl.-Math. B. Metz, Prof. Dr. H. Stoll

Institut für Theoretische Chemie, Universität Stuttgart
Pfaffenwaldring 55, 70569 Stuttgart (Deutschland)

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Tabelle 1 zeigt die berechneten Sn-Sn-Bindungslängen, Dissoziationsenergien und Kraftkonstanten.^[9] Wir werden uns auf die CCSD-Daten konzentrieren, da die verfügbaren Rechnerressourcen CCSD(T)-Rechnungen auf diesem Basisatzniveau nicht mehr für alle Systeme erlaubten (die erhaltenen Daten lassen erkennen, dass Beiträge von Drei-fachanregungen die Schlussfolgerungen nicht ändern). Abbildung 1 zeigt klar, dass Bindungslängen und Dissoziations-

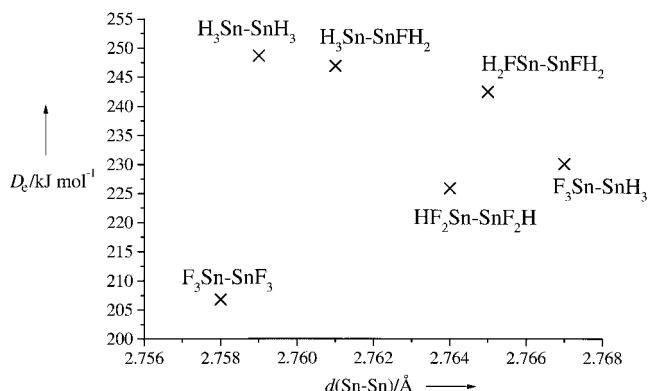


Abbildung 1. Auftragung der CCSD-Dissoziationsenergien D_e gegen die CCSD-Bindungslängen d .

energien nicht miteinander korrelieren. Während die Dissoziationsenergien mit zunehmender Fluorsubstitution deutlich abnehmen, ändern sich die Bindungslängen sehr wenig und in nichtmonotoner Weise. Reorganisationsenergien der Kerngerüste der Fragmente machen hierbei nur wenige kJ mol^{-1} aus (siehe Tabelle 1). Die elektronische Reorganisation der Monomere ist natürlich signifikant. Es scheint jedoch, dass der Zusammenbruch der Korrelation zwischen Bindungslänge und Bindungsstärke überwiegend auf die intrinsischen Eigenschaften der Sn-Sn-Bindung in den Dimeren zurückzuführen ist (siehe unten).

Der Bereich der Kraftkonstanten ist wesentlich kleiner (ca. 8%) als derjenige der Dissoziationsenergien (ca. 20%) und wird auf dem CCSD(T)-Niveau noch weiter eingeengt. Abbildung 2 zeigt, dass für die symmetrischen Systeme größere Dissoziationsenergien von *kleineren* Kraftkonstanten begleitet werden. Interessanterweise weist das unsymmetrische $\text{F}_3\text{Sn-SnH}_3$ bei weitem die kleinste Kraftkonstante auf, trotz seiner eher mittleren Dissoziationsenergie. Wegen dieses intuitiv kaum vorhersagbaren Verhaltens lässt sich auch keine Korrelation zwischen Kraftkonstanten und Bindungslängen feststellen (siehe Tabelle 1).

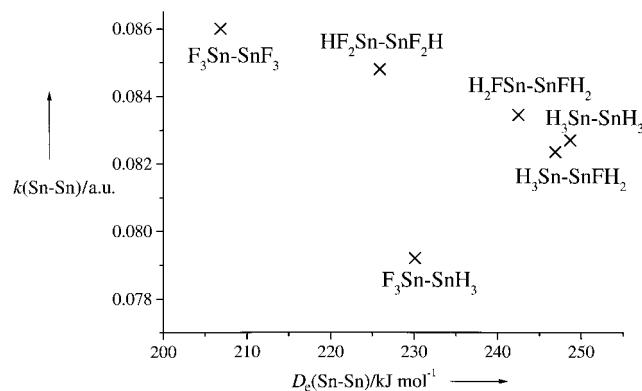


Abbildung 2. Auftragung der CCSD-Kraftkonstanten k gegen die CCSD-Dissoziationsenergien D_e .

Was ist der Grund für die schwächeren, teilweise aber sogar kürzeren Bindungen der fluorsubstituierten Spezies? Es wurde bereits gezeigt, dass Fluorsubstituenten elektronische Ladung vom Zentralatom – in diesem Fall Sn – abziehen und dabei dessen effektive Größe vermindern. Gleichzeitig werden die Größen der s- und p-Orbitale des Zinnatoms relativ zueinander noch unterschiedlicher gemacht, als sie bereits zuvor waren.^[6] Als Folge werden die „Hybridisierungsdefekte“^[10] noch ausgeprägter: Die p-Orbitale sind zu groß, um mit den kompakten s-Orbitalen effektiv zu hybridisieren. Daher können sie nicht effizient zur kovalenten Bindung beitragen. Dies schwächt die Sn-Sn-Bindung, aber auch die Sn-H- und die Sn-F-Bindungen.^[6] Abbildung 3 zeigt, dass der relative p-Charakter der für die homonukleare Bindung (und auch für die anderen Bindungen zu Sn, siehe Abbildung 4) verwendeten Hybridorbitale tatsächlich mit zunehmender Ladung abnimmt. Bindungen mit weniger ausgeprägter Hybridisierung sind schwächer, und die Dissoziationsenergien nehmen daher ab (Abbildung 3). Die Bindungen werden allerdings nicht länger, da der Effekt durch die verringerte Größe und den damit verbundenen größeren s-Charakter des Sn-Atoms kompensiert, teilweise sogar überkompensiert wird. Man würde erwarten, dass eine Schwächung der Bindungen auch die Kraftkonstanten vermindert. Die verringerte Größe des Zentralatoms kann aber auch hier einen Effekt in die entgegengesetzte Richtung bewirken.

Abbildung 4 zeigt das p/s-Hybridisierungsverhältnis der maßgeblichen lokalisierten MOs. In den Dimeren nehmen Hybridisierungsdefekte mit zunehmender Fluorsubstitution deutlich zu, nicht nur für die Sn-Sn-Bindungen (siehe auch

Tabelle 1. Sn-Sn-Bindungslängen d , homolytische Dissoziationsenergien D_e und Kraftkonstanten k für $\text{Sn}_2\text{H}_{6-n}\text{F}_n$ ^[a]

Verb.	d [Å]		D_e [kJ mol ⁻¹] ^[b]		k [10 ⁻² a.u.] ^[c]	
	CCSD	CCSD(T)	CCSD	CCSD(T)	CCSD	CCSD(T)
$\text{H}_3\text{Sn-SnH}_3$	2.759	2.758	248.7 (250.9)	256.4 (258.5)	8.26–8.28	8.13–8.15
$\text{H}_2\text{FSn-SnFH}_2$	2.765	2.767	242.5 (245.4)	249.1 (251.9)	8.34–8.35	8.13–8.14
$\text{HF}_2\text{Sn-SnF}_2\text{H}$	2.764	2.767	226.0 (230.0)	231.5 (236.3)	8.47–8.49	8.17–8.18
$\text{F}_3\text{Sn-SnF}_3$	2.758	–	206.8 (208.6)	–	8.59–8.61	–
$\text{F}_3\text{Sn-SnH}_3$	2.767	–	230.1 (235.1)	–	7.91–7.93	–
$\text{H}_3\text{Sn-SnFH}_2$	2.761	2.761	246.9 (249.1)	253.9 (256.0)	8.23–8.24	8.08–8.09

[a] Bindungswinkel, Sn-H- und Sn-F-Abstände sowie Monomerstrukturen auf MP2-Niveau optimiert. [b] Zahlen in Klammern berechnet für Monomere mit den eingefrorenen Strukturparametern der Dimere. [c] Angesichts der inhärenten Unsicherheiten der Anpassungsprozedur ist ein Wertebereich angegeben.

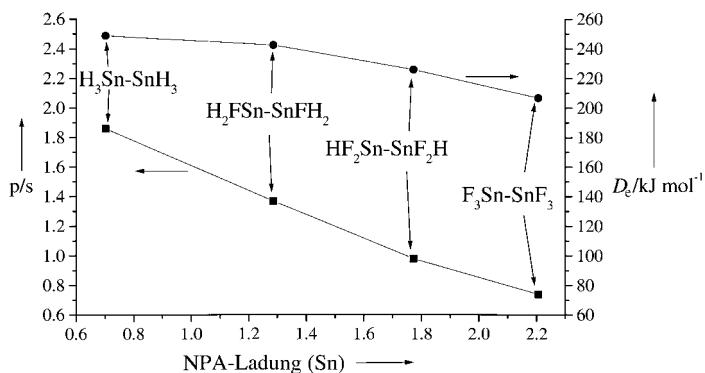


Abbildung 3. Abhängigkeit des p/s-Hybridisierungsverhältnisses (■) der Sn-Sn-bindenden natürlichen lokalisierten Molekülorbitale (NLMOs) und der Dissoziationsenergien (●) von den aus natürlichen Populationsanalysen (NPA) erhaltenen Sn-Partialladungen für die symmetrisch substituierten Distannane. Bindungsanalysen für HF-Wellenfunktionen an MP2-optimierten Strukturen; CCSD-Dissoziationsenergien aus Tabelle 1.

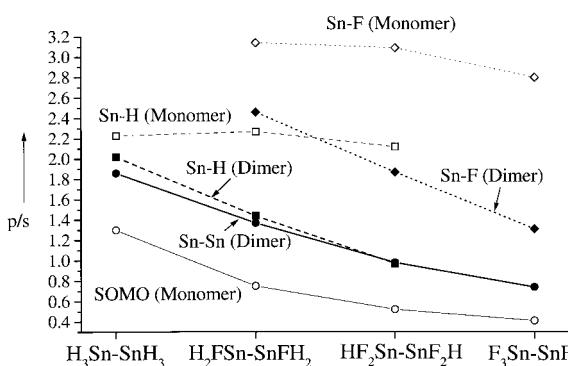


Abbildung 4. Änderungen des p/s-Hybridisierungsverhältnisses verschiedener NLMOs bei Sn-Sn-Bindungsdissociation. Bindungsanalysen für HF-Wellenfunktionen an MP2-optimierten Strukturen; Mittelwert der α - und β -NLMOs für die Monomere.

Abbildung 3), sondern auch für die Sn-H- und die Sn-F-Bindungen. In den Monomeren kann sich der s-Charakter mehr im einfach besetzten Orbital (SOMO) konzentrieren. Der Einfluss der Fluorsubstitution auf die Sn-H- und die Sn-F-Bindungen (siehe die entsprechenden NLMO-Hybridisierungen) ist daher hier weit weniger ausgeprägt als in den Dimeren. Da Hybridisierungsdefekte direkt mit der Bindungsstärke zusammenhängen, wird deutlich, dass es weitgehend Änderungen der Bindung in den Dimeren sind, die die beobachteten Trends in den Dissoziationsenergien verursachen. Unsere Bindungsanalysen bestätigen außerdem, dass Delokalisierungseffekte von untergeordneter Bedeutung sind. Die betrachtete Distannanreihe liefert daher einen besonders klaren Fall, in dem Hybridisierungsdefekte direkt für das beobachtete Fehlen der Korrelation zwischen Bindungslängen, Kraftkonstanten und Dissoziationsenergien verantwortlich sind.

Eingegangen am 18. August 2000 [Z15657]

[1] Die angenommene Korrelation mit der Bindungsstärke ist eine Hauptmotivation, genaue interatomare Abstände zu messen. Die implizite Annahme einer Korrelation zwischen Bindungslänge und Bindungsstärke kann man in praktisch jedem Lehrbuch sowie in unzählbaren wissenschaftlichen Arbeiten finden.

- [2] Zwei Beispiele: M. L. Huggins, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 4126; P. Politzer, S. Ranganathan, *Chem. Phys. Lett.* **1986**, *124*, 527, zit. Lit. Bindungslängen werden auch häufig mit Kraftkonstanten korreliert; siehe z.B.: R. M. Badger, *J. Chem. Phys.* **1934**, *2*, 710; W. Gordy, *J. Chem. Phys.* **1946**, *14*, 305.
- [3] Es ist schon lange bekannt, dass bei Monoionisierung der Alkalidimere deren Bindungslängen und Bindungsenergien zunehmen (siehe z. B.: W. Müller, W. Meyer, *J. Chem. Phys.* **1984**, *80*, 3311, zit. Lit.).
- [4] Die (formalen) Doppelbindungen in Disilenen sind kürzer, aber schwächer als die Einfachbindungen in den entsprechenden Disilananen. Dasselbe gilt für die schwereren Homologen des Siliciums (siehe z. B.: H. Jacobsen, T. Ziegler, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3667, zit. Lit.).
- [5] Siehe z. B.: D. Christen, O. D. Gupta, J. Kadel, R. L. Kirchmeier, H. G. Mack, H. Oberhammer, J. M. Shreeve, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9131; P. Politzer, D. Habibollahzadeh, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 7659.
- [6] M. Kaupp, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1061.
- [7] R. D. Ernst, J. W. Freeman, L. Stahl, D. R. Wilson, A. M. Arif, B. Nuber, M. L. Ziegler, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5075.
- [8] Siehe z. B.: J. M. Martell, R. J. Boyd, Z. Shi, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 7208; B. E. Smart in *Molecular Structures and Energetics*, Vol. 3 (Hrsg.: J. F. Liebmann, A. Greenberg), VCH, Weinheim, **1986**, S. 141–189, zit. Lit.
- [9] a) Wir verwendeten ein modernes quasirelativistisches „Small-core“ (22-Valenzelektronen)-Pseudopotential und einen erweiterten (12s12p9d3f)/[6s6p4d3f]-Valenzzbasissatz für Sn,^[9b] zusammen mit erweiterten (11s6p2d)/[5s4p2d]- und (6s3p1d)/[4s3p1d]-Allelektronen-Basisätzen für F bzw. H.^[9c] Die Strukturen der Monomere und Dimere wurden zunächst auf dem MP2-Niveau mit dem Programm Gaussian 98^[9d] optimiert. Nachfolgend wurden die Sn-Sn-Abstände numerisch auf dem Coupled-cluster-single/double-excitation(CCSD)-Niveau sowie teilweise auf dem CCSD(T)-Niveau (d. h. mit störungstheoretischer Behandlung der Dreifachanregungen) optimiert, wobei die anderen Freiheitsgrade sowie die Monomerstrukturen an ihren MP2-Werten festgehalten wurden (an fünf äquidistante Punkte in Intervallen von ca. 0.02–0.04 Å um den Gleichgewichtsabstand wurde ein Polynom angepasst, um das Minimum und die Kraftkonstante zu bestimmen). Hierzu wurde das Programm MOLPRO^[9e] eingesetzt. Offenschalige Fragmente wurden auf dem RCCSD-, RCCSD(T)- und UMP2-Niveau berechnet. Natürliche Populations- und Hybridisierungsanalysen (A. E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899) verwendeten die MP2-optimierten Strukturen, die Hartree-Fock(HF)-Dichten sowie die im Gaussian-98-Programm implementierten Unterprogramme. Wir haben uns auf ethanartige, gestaffelte Strukturen beschränkt. Eine detailliertere Untersuchung der Energiehyperflächen dieser Systeme liegt außerhalb des Rahmens dieser Arbeit. b) B. Metz, H. Stoll, M. Dolg, *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 2563. c) Diese Basissätze wurden von der aug-cc-pVTZ-Basis abgeleitet (T. H. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 1007; R. A. Kendall, T. H. Dunning, Jr., R. J. Harrison, *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 6796), aber im Polarisationsraum abgeschnitten. d) Gaussian 98, Revision A.7, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Lui, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, **1998**. e) MOLPRO ist ein Paket von Ab-initio-Programmen, geschrieben von H.-J. Werner und P. J. Knowles, mit Beiträgen von R. D. Amos, A. Berning, D. L. Cooper, M. J. O. Deegan, A. J. Dobbyn, F. Eckert, C. Hampel, G. Hetzer, T. Leininger, R. Lindh, A. W. Lloyd, W. Meyer, M. E. Mura, A. Nicklass, P. Palmieri, K. Peterson, R. Pitzer, P. Pulay, G. Rauhut, M. Schuetz, H. Stoll, A. J. Stone und T. Thorsteinsson.
- [10] W. Kutzelnigg, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 262; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 272.