

Anorganische Cp-Analoga



Eine neue Klasse potenzieller aromatischer Verbindungen: die metallzentrierten planaren Kationen $[\text{Fe}(\text{Sb}_5)]^+$ und $[\text{Fe}(\text{Bi}_5)]^{+**}$

Matthias Lein, Jan Frunzke und Gernot Frenking*

Theoretische Untersuchungen belegen, dass planare Verbindungen $\text{A}(\text{X}_n)$, in denen ein zentrales Atom A homoleptisch an einen fünf- oder sechsgliedrigen Ring gebunden ist, ungewöhnliche Bindungsverhältnisse haben, die mithilfe von Orbitalkorrelationsdiagrammen erklärt werden können.^[1–3] Besonders bemerkenswert ist der Bericht von Exner und Schleyer,^[3a] nach dem die D_{6h} -Form des CB_6^{2-} -Ions mit einem planar hexakoordinierten Kohlenstoffatom ein Minimum auf der Potentialhyperfläche (PHF) entspricht. Bei der Untersuchung der Molekülorbitale stellten sie fest, dass es sich um eine 6π -aromatische Spezies handelt, die als Ziel experimenteller Versuche vorgeschlagen

wurde.^[3a] Nach unserem Kenntnisstand ist dies das erste Beispiel eines 6π -Arens mit einem Atom im Zentrum des Rings.

Wir berichten hier nun über die Moleküle $[\text{Fe}(\text{E}_5)]^+$ ($\text{E} = \text{Sb}, \text{Bi}$), die ebenfalls ein an einen aromatischen cyclischen Liganden gebundenes Zentralatom enthalten, deren beispiellose Bindungsverhältnisse jedoch anders als im CB_6^{2-} -Ion sind. Die Entdeckung der planaren D_{5h} -Gleichgewichtsgeometrien von $[\text{Fe}(\text{Sb}_5)]^+$ und $[\text{Fe}(\text{Bi}_5)]^+$ ist das zufällige Ergebnis einer theoretischen Arbeit, in der wir die Strukturen und Bindungsverhältnisse der Heteroanaloga von Ferrocen, $[\text{Fe}(\text{E}_5)_2]$ ($\text{E} = \text{N}, \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$), untersuchten.^[4] Um die Natur der Eisen-Ligand-Wechselwirkung zu analysieren, haben wir die Geometrien der Fragmente $[\text{Fe}(\text{E}_5)]^+$ und $(\text{E}_5)^-$ optimiert.^[5] Die Berechnungen ergaben pyramidale C_{5v} -Geometrien für $[\text{Fe}(\text{E}_5)]^+$ ($\text{E} = \text{N}, \text{P}, \text{As}$). Die pyramidale Startstruktur von $[\text{Fe}(\text{Sb}_5)]^+$ kollabierte jedoch während der Geometrieoptimierung zu der in Abbildung 1 gezeigten planaren D_{5h} -Form. Die nachfolgende Berechnung von $[\text{Fe}(\text{Bi}_5)]^+$ führte ebenfalls zu einer planaren Geometrie. Beide D_{5h} -Strukturen entsprechen Minima auf der Singulett-PHF (Zahl der imaginären Frequenzen $i=0$).^[15] Eine Tabelle mit den theoretischen Schwingungsfrequenzen findet sich in den Hintergrundinformationen.

Die berechneten Fe-E-Abstände in $[\text{Fe}(\text{E}_5)]^+$ ($\text{E} = \text{Sb}, \text{Bi}$) sind recht klein, während die E-E-Bindungen sehr lang sind. Dies ergibt sich aus einem Vergleich der interatomaren Abstände von $[\text{Fe}(\text{E}_5)]^+$ mit den Werten für $[\text{Fe}(\text{E}_5)_2]$, die ebenfalls in Abbildung 1 dargestellt sind. Besonders bemerkenswert ist der Befund, dass die Fe-E-Bindungen in $[\text{Fe}(\text{E}_5)]^+$ um $>0.4 \text{ \AA}$ kürzer sind als in $[\text{Fe}(\text{E}_5)_2]$. Die berechneten Geometrien sind ein Indiz für starke $\text{Fe}-(\text{E}_5)^+$ -Wechselwirkungen.

Um einen Einblick in die elektronische Struktur der Moleküle zu erhalten, haben wir zunächst die Molekülorbitale von $[\text{Fe}(\text{E}_5)]^+$ analysiert. Abbildung 2 zeigt die Konturliniendiagramme der besetzten Valenzorbitale von $[\text{Fe}(\text{Sb}_5)]^+$. Die Orbitale von $[\text{Fe}(\text{Bi}_5)]^+$ sind sehr ähnlich und werden daher nicht gezeigt. Von den besetzten Valenzorbitalen von $[\text{Fe}(\text{Sb}_5)]^+$ (D_{5h}) haben acht σ -Symmetrie und zwei π -Symmetrie. Das am höchste besetzte Orbital (HOMO, a_1') und das zweifach entartete HOMO–1 (e_2') sind nichtbindende σ -Orbitale, deren Elektronen im Wesentlichen als freie Elektronenpaare am Fe-Atom aufzufassen sind (Orbitale $3d_{z^2}$, $3d_{xy}$ und $3d_{x^2-y^2}$, wobei x und y die Molekülebene definieren). Das nachfolgende HOMO–2 (e_1') ist ein entartetes σ -Orbital mit Sb-Sb-Bindungscharakter für benachbarte Sb-Atome, wobei die Beiträge der p-Atomorbitale des Fe-Atoms vernachlässigbar klein sind. Das entartete HOMO–3 (e_1'') und das HOMO–4 (a_2'') sind π -Orbitale, die das typische Muster der Orbitale eines cyclischen Arens mit sechs π -Elektronen aufweisen. Das niedriger liegende HOMO–4 ist die vollständig bindende Kombination der Sb-p_z -Valenzorbitale mit vernachlässigbar kleinen Beiträgen von Fe-Atomorbitalen. Das HOMO–3 dagegen ist hauptsächlich ein Fe-Sb- π -bindendes Orbital mit großen Beiträgen der $3d_{xz}$ - und $3d_{yz}$ -Fe-Atomorbitale. Dieses einzigartige Bindungsmuster unterscheidet $[\text{Fe}(\text{Sb}_5)]^+$ und $[\text{Fe}(\text{Bi}_5)]^+$ von dem ebenfalls aromatischen Molekül CB_6^{2-} .^[3a] Dem Hauptgruppenelement

[*] Prof. Dr. G. Frenking, Dipl.-Chem. M. Lein, Dipl.-Chem. J. Frunzke
Fachbereich Chemie
Philipps-Universität Marburg
Hans-Meerwein-Straße, 35039 Marburg (Deutschland)
Fax: (+49) 6421-282-5566
E-mail: frenking@chemie.uni-marburg.de

[**] Theoretische Untersuchungen von anorganischen Verbindungen, Teil 23. Diese Arbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft und den Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Teil 22: D. S. Nemcsok, A. Kovács, V. M. Rayón, G. Frenking, *Organometallics* **2002**, 21, 5803.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

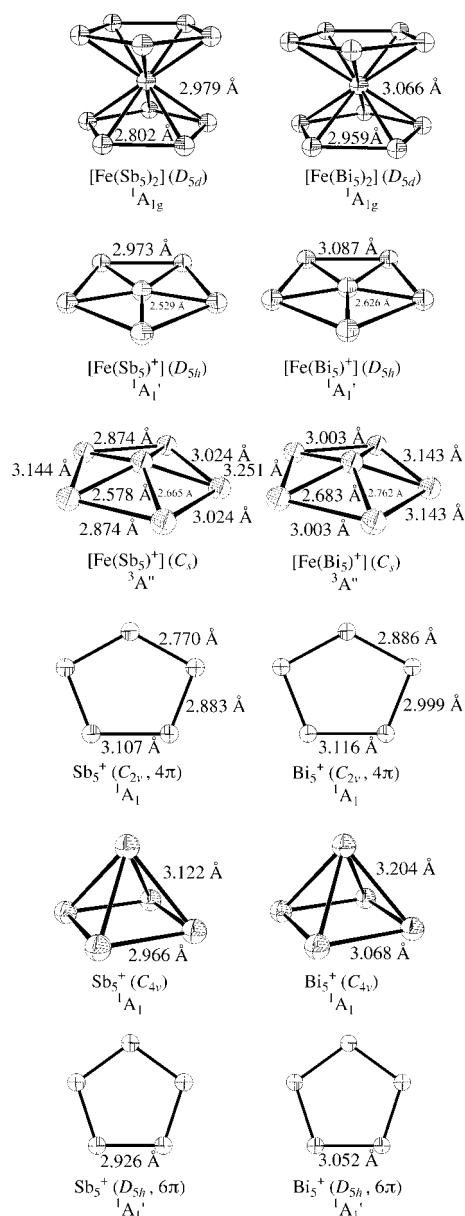


Abbildung 1. Auf dem BP86/TZ2P-Niveau berechnete Geometrien von $[\text{Fe}(\text{E}_5)_2]$, $[\text{Fe}(\text{E}_5)_2]^+$ und E_5^+ ($\text{E} = \text{Sb}, \text{Bi}$) mit Angabe der Symmetriegruppe und der elektronischen Konfiguration. Alle Strukturen entsprechen Minima auf der PHF, außer E_5^+ (D_{5h} , sechs π -Elektronen) mit zwei imaginären Schwingungsmoden.

Kohlenstoff als Zentralatom in letzterer Verbindung fehlen Valenzorbitale, die mit dem entarteten π -Orbital des Rings mischen können.

Die energetisch noch tiefer liegenden Orbitale HOMO–5 (e_2') und HOMO–6 (a_1') sind σ -bindend zwischen dem Fe-Atom und dem Sb_5^+ -Liganden. Sie haben Beiträge von den $3d_{xy}$ - und $3d_{x^2-y^2}$ - (HOMO–5) bzw. dem $4s$ -Fe-Atomorbital (HOMO–6). Die restlichen Valenzorbitale HOMO–7 (e_2'), HOMO–8 (e_1') und HOMO–9 (a_1') sind ligandenzentrierte Orbitale mit geringen Beiträgen der Fe-Atomorbitale.

Wir haben eine Energie-Zerfallsanalyse (EDA) von $[\text{Fe}(\text{Sb}_5)]^+$ und $[\text{Fe}(\text{Bi}_5)]^+$ durchgeführt, um einen tieferen und quantitativen Einblick in die Natur der Eisen-Ligand-

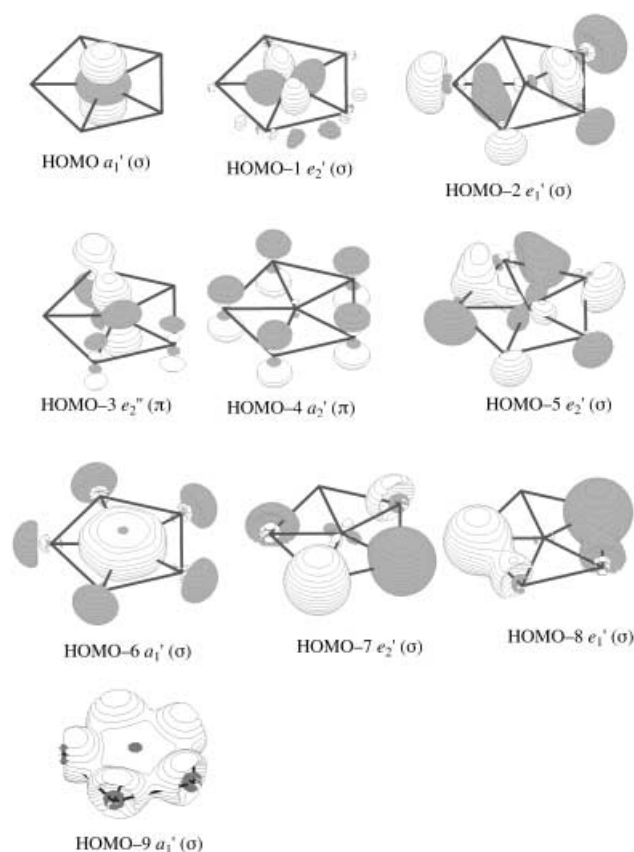


Abbildung 2. Konturliniendiagramme der besetzten Valenzorbitale von $[\text{Fe}(\text{Sb}_5)_2]^+$ (D_{5h}).

Bindungen zu erhalten.^[6] Die Zerlegung der Wechselwirkungsenergie in physikalisch interpretierbare Beiträge hat sich als eine äußerst nützliche Methode erwiesen, um die Frage nach den wichtigsten Beiträgen zur chemischen Bindung zwischen einem Donor und einem Acceptor zu beantworten, da die Stärke der kovalenten und der elektrostatischen (ionischen) Bindungsanteile in wohldefinierter Weise ermittelt werden kann. Auch die Anteile von σ - und π -Bindungen an der kovalenten Wechselwirkung können auf diese Weise berechnet werden.^[7] Die EDA-Ergebnisse von $[\text{Fe}(\text{Sb}_5)]^+$ und $[\text{Fe}(\text{Bi}_5)]^+$, bei denen als wechselwirkende Fragmente das Fe-Atom im elektronischen Referenzzustand (Rumpf) $18(4s)^2(3d_z)^2(3d_{xy})^2(3d_{x^2-y^2})^2$ und der Ligand E_5^+ mit sechs π -Elektronen gewählt wurden, sind in Tabelle 1 gezeigt.^[8]

Die Berechnungen ergeben eine sehr hohe Wechselwirkungsenergie zwischen Fe und E_5^+ in den elektronisch angeregten Referenzzuständen ($-297.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ für $\text{E} = \text{Sb}$ und $-286.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ für $\text{E} = \text{Bi}$). Die Fe- E_5^+ -Bindung ist in beiden Molekülen etwas stärker kovalent (55.3% für $\text{E} = \text{Sn}$, 52.1% für $\text{E} = \text{Bi}$) als elektrostatisch (44.7% für $\text{E} = \text{Sn}$, 47.9% für $\text{E} = \text{Bi}$). Der Anteil der π -Orbitale am kovalenten Term ΔE_{orb} , der hauptsächlich auf die e_1'' -Orbitale zurückgeht, ist hoch (41.9% für $\text{E} = \text{Sb}$ und 42.3% für $\text{E} = \text{Bi}$). Dies ist in Einklang mit der in Abbildung 2 gezeigten Gestalt des HOMO–3 (e_1''). Der größte Beitrag der σ -Orbitale zu ΔE_{orb} kommt von den a_1' -Orbitalen.

Tabelle 1: Ergebnisse der EDA von $[\text{Fe}(\text{Sb}_5)]^+$ und $[\text{Fe}(\text{Bi}_5)]^+$ mit den Fragmenten $\text{Fe}((3s)^2(3d)^6)$ und $\text{E}_5^+(6\pi)$ (Energien in kcal mol^{-1}). Berechnete atomare Partialladung q (in Einheiten der Elementarladung e) nach Hirshfeld.^[9]

	$[\text{Fe}(\text{Sb}_5)]^+$	$[\text{Fe}(\text{Bi}_5)]^+$
ΔE_{int}	−297.6	−286.9
ΔE_{Pauli}	493.8	413.9
ΔE_{elstat}	−353.6 (44.7%) ^[a]	−335.8 (47.9%) ^[a]
ΔE_{orb}	−437.8 (55.3%) ^[a]	−365.1 (52.1%) ^[a]
$\Delta a_1'$	−170.1 (38.9%) ^[b]	−139.4 (38.2%) ^[b]
$\Delta a_2'$	0.0	0.0
$\Delta e_1'$	−23.0 (5.3%) ^[b]	−15.8 (4.3%) ^[b]
$\Delta e_2'$	−61.4 (14.0%) ^[b]	−55.6 (15.2%) ^[b]
$\Delta a_1''$	0.0	0.0
$\Delta a_2''$	−13.2 (3.0%) ^[b]	−6.2 (1.7%) ^[b]
$\Delta e_1''$	−170.1 (38.9%) ^[b]	−148.1 (40.6%) ^[b]
$\Delta e_2''$	0.0	0.0
ΔE_0	−254.5 (58.1%) ^[b]	−210.8 (57.7%) ^[b]
ΔE_{π}	−183.3 (41.9%) ^[b]	−154.3 (42.3%) ^[b]
$q(\text{Fe})$	−0.31	−0.29
$q(\text{E})$	+0.26	+0.26

[a] Prozentualer Anteil an der gesamten anziehenden Wechselwirkung $\Delta E_{\text{elstat}} + \Delta E_{\text{orb}}$. [b] Prozentualer Anteil an der gesamten Orbitalwechselwirkung ΔE_{orb} .

Wie groß ist die thermodynamische Stabilität der planaren Kationen $[\text{Fe}(\text{Sb}_5)]^+$ und $[\text{Fe}(\text{Bi}_5)]^+$ bezogen auf die Dissoziation in Fe und E_5^+ im elektronischen Grundzustand? Da die für die Berechnung verwendeten wechselwirkenden Fragmente im elektronisch angeregten Zustand sind, ist die thermodynamische Stabilität der $[\text{Fe}(\text{E}_5)]^+$ -Spezies noch ungeklärt. In Tabelle 2 sind berechnete Energien von Ligandenaustauschreaktionen der Kationen gezeigt, die zu $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ und E_5^+ in unterschiedlichen Zuständen führen. Die erste Reaktion, die den freien Liganden E_5^+ im elektronisch angeregten Referenzzustand mit D_{5h} -Symmetrie und sechs π -Elektronen liefert, ist für $\text{E} = \text{Sb}$ und Bi ($D_0 = -24.4$ bzw. $-34.5 \text{ kcal mol}^{-1}$) exotherm. Die experimentell bestimmte Bindungsenergie aller CO-Liganden in $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ ist $D_0 = 150.1 \text{ kcal mol}^{-1}$.^[21] Daraus ergeben sich für die Bindungsenergien eines Fe-Atoms im ^5D -Grundzustand mit dem elektronisch angeregten Liganden E_5^+ (D_{5h} ,

Tabelle 2: Auf dem BP86/TZ2P-Niveau berechnete Reaktionsenergien [kcal mol^{-1}]. Die für die Nullpunktsschwingung korrigierten Werte D_0 sind in Klammern angegeben.

Nr.	Reaktion	$\text{E} = \text{Sb}$	$\text{E} = \text{Bi}$
1	$[\text{Fe}(\text{E}_5)]^+ + 5 \text{ CO} \rightarrow [\text{Fe}(\text{CO})_5] + \text{E}_5^+ (6\pi, D_{5h})^{\text{[a]}}$	−37.5 (−24.4)	−47.9 (−34.5)
2	$[\text{Fe}(\text{E}_5)]^+ + 5 \text{ CO} \rightarrow [\text{Fe}(\text{CO})_5] + \text{E}_5^+ (4\pi, C_{2v})^{\text{[b]}}$	−111.8 (−99.4)	−123.1 (−110.6)
3	$[\text{Fe}(\text{E}_5)]^+ + 5 \text{ CO} \rightarrow [\text{Fe}(\text{CO})_5] + \text{E}_5^+ (C_{4v})^{\text{[c]}}$	−146.5 (−133.8)	−167.9 (−155.1)

[a] Kein Energieminimum ($i=2$). [b] Energieminimum ($i=0$). [c] Globales Energieminimum, pyramidale Struktur ($i=0$).

sechs π -Elektronen) die berechneten Werte 125.7 ($\text{E} = \text{Sb}$) und 115.6 kcal mol^{-1} ($\text{E} = \text{Bi}$). Die Spezies E_5^+ (D_{5h} , sechs π -Elektronen) entsprechen jedoch keinen Minima auf der PHF, sondern Sattelpunkten zweiter Ordnung ($i=2$). Die energetisch günstigste planare Form von E_5^+ hat C_{2v} -Symmetrie (vier π -Elektronen).^[10] Die Werte in Tabelle 2 zeigen, dass die zu E_5^+ (C_{2v} , vier π -Elektronen) führende Ligandenaustauschreaktion 2 erheblich stärker exotherm ist als Reaktion 1. Die berechneten Reaktionsenergien der ersten Reaktion und die gesamte Bindungsenergie von $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ ergeben für die Dissoziation von $[\text{Fe}(\text{E}_5)]^+$ zu E_5^+ und Fe im elektronischen Grundzustand die Reaktionsenergien $D_0 = 50.7$ ($\text{E} = \text{Sb}$) und 39.5 kcal mol^{-1} ($\text{E} = \text{Bi}$). Das planare Isomer von E_5^+ entspricht nicht dem globalen Energieminimum. Die stabilsten Strukturen von Sb_5^+ und Bi_5^+ sind die in Abbildung 1 gezeigten quadratisch-planaren Spezies mit C_{4v} -Symmetrie.^[10] Die zur C_{4v} -Form von E_5^+ führende Ligandenaustauschreaktion 3 (Tabelle 2) ist mit 133.8 ($\text{E} = \text{Sb}$) und 155.1 kcal mol^{-1} ($\text{E} = \text{Bi}$) exotherm. Nach den Rechnungen ist $[\text{Fe}(\text{Sb}_5)]^+$ thermodynamisch 16.3 kcal mol^{-1} stabiler relativ als seine Fragmente Fe und Sb_5^+ in der energetisch günstigsten Form, während $[\text{Fe}(\text{Bi}_5)]^+$ $-5.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ instabiler ist als seine Fragmente Fe und Bi_5^+ in der energetisch günstigsten Form. Allerdings sollte die Dissoziation von $[\text{Fe}(\text{E}_5)]^+$ in Fe und die C_{4v} -Form von E_5^+ wegen der notwendigen Umlagerung des Liganden eine signifikante Energiebarriere haben.

Ein im Zentrum eines aromatischen Rings gebundenes Atom könnte wegen des Ringstroms der π -Elektronen eine ungewöhnliche NMR-chemische Verschiebung haben. Schleyer et al. haben NMR-chemische Verschiebungen für am Zentrum eines aromatischen Rings gebundene Atome berechnet und dabei festgestellt, dass die theoretischen Werte als Sonde für das Ausmaß der Aromatizität genutzt werden können.^[11] Die NICS(Nuclear Independent Chemical Shifts)-Werte wurden jedoch unter der Annahme berechnet, dass kein Atom im Ringzentrum vorhanden ist. Uns interessierten die Ergebnisse für ein Atom, das nicht nur im Zentrum eines aromatischen Rings liegt, sondern außerdem noch durch eine starke π -Bindung an das aromatische System gebunden ist. In diesem Zusammenhang sei daran erinnert, dass das ^{57}Fe -NMR-Signal von Ferrocen $[\text{FeCp}_2]$ relativ zu $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ um $\delta = 1532 \text{ ppm}$ sehr stark paramagnetisch verschoben ist.^[12] Es ist denkbar, dass ein Fe-Atom im Zentrum eines aromatischen Rings noch stärker entschirmt ist.

Pionierarbeiten auf dem Gebiet der Berechnung von ^{57}Fe -NMR-chemischen Verschiebungen mit der SOS-DFPT-Methode (Sum-Over-States Density-Functional Perturbation Theory) stammen von Bühl et al.^[13] Bühl konnte zeigen, dass die berechneten ^{57}Fe -NMR-chemischen Verschiebungen von Eisenkomplexen gut mit gemessenen Werten korrelieren, dass aber der Wert der Regressionsgeraden zwischen theoretischen und experimentellen Werten sehr stark davon abhängt, ob Hybridfunktionale anstelle von reinen gradientenkorrigierten Funktionalen für die Austausch- und Korrelationswechselwirkung eingesetzt werden.^[13b] Dies gilt ganz besonders für das ^{57}Fe -NMR-Signal von Ferrocen, das auf dem BP86-Niveau als zu stark entschirmt berechnet wird. Eine bessere Korrelation wird bei Verwendung des B3LYP-GIAO-Ansatzes erzielt.^[13,14]

In Tabelle 3 sind die mit dem BP86/GIAO- und dem B3LYP/GIAO-Ansatz berechneten Werte der ^{57}Fe -NMR-chemischen Verschiebungen von $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$, $[\text{FeCp}_2]$, $[\text{Fe}(\text{Sb}_5)]^+$ und $[\text{Fe}(\text{Bi}_5)]^+$ angegeben. Für $[\text{Fe}(\text{Bi}_5)]^+$ ist nur der BP86/GIAO-Wert aufgeführt, da die Rechnung mit B3LYP/GIAO nicht konvergierte. Die auf $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ bezo-

Tabelle 3: Berechnete und experimentelle ^{57}Fe -NMR-chemische Verschiebungen in ppm.

	BP86/QZ4P/GIAO		B3LYP/TZP/GIAO		exp. ^[12]
	σ	δ	σ	δ	δ
$[\text{Fe}(\text{Sb}_5)]^+$	-17487	15642	-19091	16479	
$[\text{Fe}(\text{Bi}_5)]^+$	-20692	18847	n.k. ^[a]		
$[\text{FeCp}_2]$	-2711	866	-4324	1613	1532
$[\text{Fe}(\text{CO})_5]$	-1845	0	-2612	0	0

[a] Nicht konvergiert.

gene relative Verschiebung von $[\text{FeCp}_2]$ auf dem BP86/GIAO-Niveau ($\delta = 866$ ppm) ist deutlich niedriger als der experimentelle Wert ($\delta = 1532$ ppm). Eine wesentlich bessere Übereinstimmung mit dem Experiment wird mit B3LYP/GIAO erhalten ($\delta = 1613$ ppm). Alle Rechnungen sagen voraus, dass die ^{57}Fe -NMR-Signale der neuen aromatischen Komplexe $[\text{Fe}(\text{Sb}_5)]^+$ und $[\text{Fe}(\text{Bi}_5)]^+$ zu drastisch höheren δ -Werten verschoben sind, d.h. dass der Eisenkern stark entschirmt ist (BP86/GIAO: $\delta[\text{Fe}(\text{Sb}_5)]^+ = 15642$, $\delta[\text{Fe}(\text{Bi}_5)]^+ = 18847$ ppm; B3LYP/GIAO: $\delta[\text{Fe}(\text{Sb}_5)]^+ = 16479$ ppm). Daraus folgt, dass in experimentellen NMR-Untersuchungen dieser Verbindungen die Mess-Skalen auf ungewöhnliche Werte ausgerichtet sein müssen.

Bis jetzt haben wir nur über die elektronischen Singulett-Zustände von $[\text{Fe}(\text{Sb}_5)]^+$ und $[\text{Fe}(\text{Bi}_5)]^+$ berichtet. Wir haben auch vorläufige Berechnungen der Triplett-Zustände durchgeführt. Geometrieoptimierungen mit erzwungener D_{5h} -Geometrie ergaben auf dem BP86-Niveau Strukturen, die 0.8 (E=Sb) und 3.5 kcal mol $^{-1}$ (E=Bi) niedriger in der Energie sind als die Singulett-Zustände von $[\text{Fe}(\text{E}_5)]^+$. Frequenzberechnungen ergaben jedoch, dass es sich bei diesen Strukturen nicht um Minima auf der PHF handelt. Die Suche nach Triplett-Minima von $[\text{Fe}(\text{Sb}_5)]^+$ und $[\text{Fe}(\text{Bi}_5)]^+$ führt zu leicht pyramidalen Strukturen mit C_s -Symmetrie ($^3A''$ in Abbildung 1; die vollständigen Geometrien sind als Hintergrundinformation erhältlich). Letztere sind 4.1 bzw. 6.4 kcal mol $^{-1}$ niedriger in der Energie als die planaren Singulett-Minima. Weiterführende Rechnungen haben wir nicht durchgeführt, da eine zuverlässige theoretische Untersuchung der Triplett-Zustände von $[\text{Fe}(\text{Sb}_5)]^+$ und $[\text{Fe}(\text{Bi}_5)]^+$ aufwendige Mehrdeterminantenmethoden erfordert. Dies ist für uns nicht möglich, da der aktive Raum einer MCSCF-Rechnung (Multiconfiguration Self-Consistent Field) alle Valenzorbitale des Fe-Atoms und des Sb_5 -Liganden einschließen sollte und nicht auf die π -Orbitale beschränkt werden kann.

Das wichtigste Ergebnis dieser Arbeit ist die Vorhersage, dass es eine neue Klasse von Übergangsmetall-zentrierten aromatischen Verbindungen gibt, welche starke π -Bindungen zwischen dem aromatischen Ring und den $d(\pi)$ -Atomorbitalen des Metalls aufweisen. Die Moleküle $[\text{Fe}(\text{Sb}_5)]^+$ und

$[\text{Fe}(\text{Bi}_5)]^+$ sind die ersten Beispiele dieser Klasse mit der allgemeinen Formel $[\text{TM}(\text{E}_n)]^q$. Die Variation von TM, E, n und q sollte zu weiteren metallzentrierten aromatischen Verbindungen führen.

Eingegangen am 4. September 2002 [Z50102]

Stichwörter: Antimon · Aromatizität · Bindungstheorie · Dichtefunktionalrechnungen · Eisen

- [1] a) R. Ahlrichs, D. Fenske, H. Oesen, U. Schneider, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 312; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 323; b) H. Tang, D. M. Hoffman, T. A. Albright, H. Deng, R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1682; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1616; c) In den beiden Veröffentlichungen wird auch über Verbindungen mit einem Übergangsmetallatom im Zentrum eines planaren cyclischen Liganden berichtet. Anders als bei den hier beschriebenen Molekülen sind deren cyclische Liganden elektronisch abgesättigt.
- [2] a) F.-W. Cheung, Z. Lin, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1933; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1847; b) Z. Xu, Z. Lin, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 1815; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 1686; c) Z. Xu, Z. Lin, *Chem. Eur. J.* **1998**, 4, 28.
- [3] a) K. Exner, P. von R. Schleyer, *Science* **2000**, 290, 1937; b) R. W. A. Havenith, P. W. Fowler, E. Steiner, *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 1068.
- [4] a) M. Lein, J. Frunzke, A. Y. Timoshkin, G. Frenking, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 4155; b) J. Frunzke, M. Lein, G. Frenking, *Organometallics* **2002**, 21, 3351.
- [5] Die Geometrieoptimierungen wurden mit gradientenkori-gierten DFT-Rechnungen (BP86)^[16] und unkontrahierten Slater-Orbitalen als Basisfunktionen durchgeführt.^[17] Relativistische Effekte sind mit der „Zero-Order-Regular-Approximation“- (ZORA)-Methode erfasst.^[18] Der Basissatz für das Fe-Atom hat Triple- ζ -Qualität und ist mit einem Satz von sechs p-Funktionen erweitert. Für die Hauptgruppenelemente wurden Triple- ζ -Basissätze eingesetzt, die um zwei Sätze von d-Polarisations-funktionen erweitert waren. Für die $(n-1)s^2$ - und $(n-1)p^6$ -Rumpfelektronen der Hauptgruppenelemente und die $(1s2s2p)^{10}$ -Rumpfelektronen des Fe-Atoms wurde die „Frozen-Core“-Näherung verwendet.^[19a] Ein Hilfsbasissatz von s-, p-, d-, f- und g-Slaterfunktionen wurde zur Anpassung der molekularen Dichteverteilung und für die genaue Darstellung der Coulomb- und Austauschpotentiale in jedem SCF-Zyklus eingesetzt.^[19b] Alle Rechnungen wurden mit dem Programmpaket ADF durchgeführt.^[20]
- [6] a) K. Morokuma, *J. Chem. Phys.* **1971**, 55, 1236; b) T. Ziegler, A. Rauk, *Theor. Chim. Acta* **1977**, 46, 1.
- [7] a) A. Diefenbach, F. M. Bickelhaupt, G. Frenking, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 6449; b) J. Uddin, G. Frenking, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 1683; c) M. Doerr, G. Frenking, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 843; d) Y. Chen, G. Frenking, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2001**, 434; e) C. Loschen, K. Voigt, J. Frunzke, A. Diefenbach, M. Diedenhofen, G. Frenking, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 1294; f) G. Frenking, K. Wichmann, N. Fröhlich, J. Grobe, W. Golla, D. L. Van, B. Krebs, M. Läge, *Organometallics* **2002**, 21, 2921; g) V. M. Rayón, G. Frenking, *Chem. Eur. J.*, **2002**, 8, 4693; h) G. Frenking, K. Wichmann, N. Fröhlich, C. Loschen, M. Lein, J. Frunzke, V. M. Rayón, *Coord. Chem. Rev.*, im Druck.
- [8] Die Wahl der elektronischen Zustände der wechselwirkenden Fragmente erfolgte aufgrund der Form der besetzten Orbitale. Die Wahl wird auch durch die nach der Hirshfeld-Methode^[9] berechneten atomaren Partialladungen q (Tabelle 1) gestützt. Eine mögliche Alternative wären die Fragmente

$\text{Fe}^{2+}((\text{Rumpf})^{18}(4s)^0(3d_z)^2(3d_{xy})^2(3d_{x^2-y^2})^2)$ und E_5^- als wechselwirkende Teilchen. Dies würde jedoch eine künstliche Ladungsseparierung ergeben.

- [9] F. Hirshfeld, *Isr. J. Chem.* **1977**, 16, 198.
- [10] Unsere Berechnungen von E_5^+ sind in Einklang mit einer früheren theoretischen Untersuchung von Sb_5^+ , nach der die planare C_{2v} -Form ein Energieminimum und die quadratisch-pyramidale C_{4v} -Struktur wahrscheinlich dem globalen Energieminimum entspricht: V. Sundararajan, V. Kumar, *J. Chem. Phys.* **1995**, 102, 9631.
- [11] P. von R. Schleyer, C. Maerker, A. Dransfeld, H. J. Jiao, N. Hommes, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 6317.
- [12] R. Benn in *Transition Metal Nuclear Magnetic Resonance* (Hrsg.: P. S. Pregosin), Elsevier, Amsterdam, **1991**, S. 103.
- [13] a) M. Bühl, O. L. Malkina, V. G. Malkin, *Helv. Chim. Acta* **1996**, 79, 741; b) M. Bühl, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, 267, 251.
- [14] M. Kaupp, V. G. Malkin, O. L. Malkina in *Encyclopedia of Computational Chemistry*, Vol. 3 (Hrsg.: P. von R. Schleyer, N. L. Allinger, T. Clark, J. Gasteiger, P. A. Kollmann, H. F. Schaefer III, P. R. Schreiner), Wiley, New York, **1998**, S. 1857.
- [15] Wir haben auch die Geometrien von $[\text{Fe}(\text{N}_5)]^+$, $[\text{Fe}(\text{P}_5)]^+$ und $[\text{Fe}(\text{As}_5)]^+$ mit einer planaren D_{5h} -Symmetrie optimiert. Die berechneten Strukturen sind 237.4 ($[\text{Fe}(\text{N}_5)]^+$, $i=5$), 54.8 ($[\text{Fe}(\text{P}_5)]^+$, $i=3$) und 24.5 kcal mol⁻¹ ($[\text{Fe}(\text{As}_5)]^+$, $i=3$) höher in der Energie als die pyramidalen Gleichgewichtsstrukturen.
- [16] a) A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, 38, 3098; b) J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, 33, 8822.
- [17] J. G. Snijders, E. J. Baerends, P. Vernooijs, *At. Data Nucl. Data Tables* **1982**, 26, 483.
- [18] a) C. Chang, M. Pelissier, P. Durand, *Phys. Scr.* **1986**, 34, 394; b) J.-L. Heully, I. Lindgren, E. Lindroth, S. Lundquist, A.-M. Martensson-Pendrill, *J. Phys. B* **1986**, 19, 2799; c) E. van Lenthe, E. J. Baerends, J. G. Snijders, *J. Chem. Phys.* **1993**, 99, 4597; d) E. van Lenthe, E. J. Baerends, J. G. Snijders, *J. Chem. Phys.* **1996**, 105, 6505; e) E. van Lenthe, R. van Leeuwen, E. J. Baerends, J. G. Snijders, *Int. J. Quantum Chem.* **1996**, 57, 281.
- [19] a) E. J. Baerends, D. E. Ellis, P. Ros, *Chem. Phys.* **1973**, 2, 41; b) J. Krijn, E. J. Baerends, *Fit Functions in the HFS-Method*, Internal Report, Vrije Universiteit Amsterdam, **1984**.
- [20] a) F. M. Bickelhaupt, E. J. Baerends, *Rev. Comput. Chem.* **2000**, 15, 1; b) G. te Velde, F. M. Bickelhaupt, E. J. Baerends, S. J. A. van Gisbergen, C. Fonseca Guerra, J. G. Snijders, T. Ziegler, *J. Comput. Chem.* **2001**, 22, 931.
- [21] Der Wert $D_0 = 150.1$ kcal mol⁻¹ für die gesamte Metall-Ligand-Dissoziationsenergie von $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ wurde aus den neuesten experimentellen Bildungsenthalpien ermittelt: $\Delta H_f^0(\text{Fe}(\text{CO})_5) = -187.1$ kcal mol⁻¹,^[22a] $\Delta H_f^0(\text{CO}) = -27.2$ kcal mol⁻¹ und $\Delta H_f^0(\text{Fe}) = 99$ kcal mol⁻¹.^[22b]
- [22] a) K. Norwood, A. Ali, G. D. Flesch, C. Y. Ng, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 7502; b) S. G. Lias, J. E. Bartmess, J. F. Liebman, J. L. Holmes, R. D. Levin, W. G. Mallard, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1988**, 17, Suppl. 1.