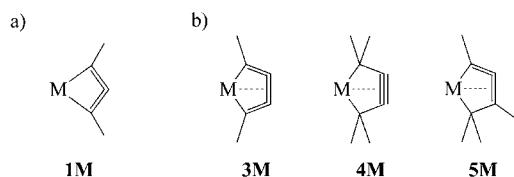


# Theoretische Studien zu einem viergliedrigen Metallacycloallen, stabilisiert durch eine ungewöhnliche Übergangsmetall-Kohlenstoff-Bindung\*\*

Subhendu Roy, Eluvathingal D. Jemmis,\* Axel Schulz,\* Torsten Beweries und Uwe Rosenthal\*

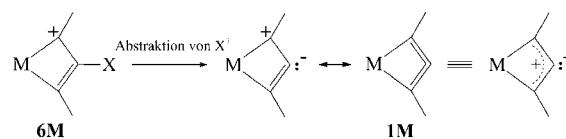
Professor Roald Hoffmann zum 75. Geburtstag gewidmet

Metallacylen wie Cycloallene, Cyclodiene, Cycloalkine oder Cyclocumulene spielen eine wichtige Rolle für eine Vielzahl von präparativen sowie katalytischen Anwendungen und sind darüber hinaus auch wegen ihrer ungewöhnlichen Strukturparameter und der Bindungssituation interessant.<sup>[1]</sup> Metallacyclobutadiene wurden vielfach beschrieben,<sup>[2]</sup> ungleich exotischer und in der Beschreibung anspruchsvoller sind jedoch die noch unbekannten 1-Metallacyclobuta-2,3-diene **1M** (viergliedrige Metallacycloallene des Typs  $MC_3R_2$ ; M = Ti, Zr, Hf; Schema 1 a), in denen das zentrale Kohlenstoffatom des  $MC_3$ -Rings unsubstituiert ist. Die berechnete Ringspannung im Kohlenstoffanalogen 1,2-Cyclobutadien beträgt 74.9 kcal mol<sup>-1</sup>, was die schwere präparative Zugänglichkeit solcher Moleküle widerspiegelt.<sup>[3]</sup> Schrock et al. erhielten zwei „Deprotiometallacyclobutadiene“,  $[Mo\{C_3(tBu)_2\}_2OCH(CF_3)_2]_2(py)_2$ <sup>[4a]</sup> (**2Mo**) und  $[CpW\{C_3(tBu)_2\}_2Cl]$ ,<sup>[4b]</sup> die sich unerwartet während der Metathese von terminalen Alkinen bildeten und mit dem Strukturmotiv von **1M** zu beschreiben sind. Der  $\eta^3$ -Phenylallenyl-Zirconocen-Komplex  $[Cp'_2Zr(CH_3)(\eta^3-C(Ph)=C=CH_2)]$ <sup>[5]</sup> zeigt eine ähnliche Struktur, trägt jedoch anders als in **1M** drei Substituenten an den terminalen Kohlenstoffatomen des  $C_3$ -Fragments. Die bemerkenswerte Stabilisierung reaktiver  $C_4$ -Einheiten durch



**Schema 1.** a) Ein viergliedriges Metallacycloallen (**1M**) und b) bekannte, ungewöhnliche, fünfgliedrige Metallacyclen (**3M**–**5M**).

Metalle der 4. Gruppe, z.B. in fünfgliedrigen Metallacyclogen (**3M**),<sup>[6a,c]</sup> Metallacyclopentinen (**4M**),<sup>[6b,c]</sup> und Metallacycloallenen (**5M**)<sup>[5c,6d]</sup> (Schema 1b) wurde vielfach beschrieben, wobei die Stabilisierung unter anderem durch Wechselwirkung des Metallzentrums sowohl mit den terminalen als auch mit den zentralen Kohlenstoffatomen erfolgt. Für die Isolierung von **1M** könnte die bereits für Metallacycloallyloide<sup>[7]</sup> (**6M**; Schema 2) beschriebene Stabilisierung des zentralen Kohlenstoffatoms durch Komplexierung von Bedeutung sein. Die Synthese einer Verbindung **1M** ausgehend von lithiierten Allenen ( $LiRC=C=CRLi$ ; R = Ph) und Metallocendichloriden  $[Cp'_2MCl_2]$  ( $Cp' = C_5H_5$ ,  $C_5Me_5$ ; M = Ti, Zr, Hf) war nicht erfolgreich, was uns zu einer theoretischen Untersuchung dieses Problems veranlasste.



**Schema 2.** Bildung von **1M** aus einem Metallacycloallyloidkomplex **6M**.

Hier berichten wir erstmals über theoretische Untersuchungen der Frage, ob eine Stabilisierung des ungewöhnlichen Strukturmotivs **1M** durch geeignete Substituenten in Verbindung mit einem Übergangsmetallfragment möglich sein könnte, womit auch die Bildung einer neuartigen M···C-Wechselwirkung zusammenhängen würde. Dieser Komplex ermöglicht darüber hinaus die Betrachtung des allgegenwärtigen und mitunter kontrovers diskutierten Begriffs der „chemischen Bindung“. Unsere Studien liefern einen kritischen Beitrag zu verschiedenen traditionellen Bindungsanalysen wie MO- und NBO-Analyse (NBO = natural bond orbital),<sup>[8]</sup> besonders im Hinblick auf diejenige chemische Bindung, die entscheidend für die Stabilität des Moleküls zu sein

[\*] S. Roy, Prof. Dr. E. D. Jemmis

Department of Inorganic and Physical Chemistry,  
Indian Institute of Science  
Bangalore-560012 (Indien)

Prof. Dr. E. D. Jemmis  
Indian Institute of Science Education and Research,  
Thiruvananthapuram  
CET Campus, TVM-695016 (Indien)  
E-Mail: jemmis@iisertvm.ac.in

Prof. Dr. A. Schulz  
Abteilung Anorganische Chemie, Institut für Chemie,  
Universität Rostock  
Albert-Einstein-Straße 3a, 18059 Rostock (Deutschland)  
E-Mail: axel.schulz@uni-rostock.de

Dr. T. Beweries, Prof. Dr. U. Rosenthal  
Leibniz-Institut für Katalyse e.V. an der  
Universität Rostock  
Albert-Einstein-Straße 29a, 18059 Rostock (Deutschland)  
E-Mail: uwe.rosenthal@catalysis.de

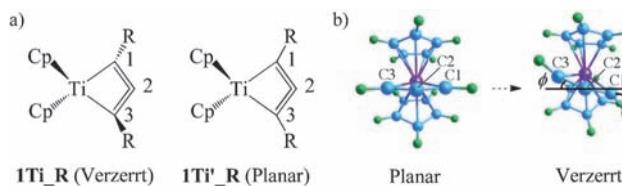
[\*\*] S.R. und E.D.J. danken dem SERC des IISc für die Rechenkapazitäten sowie dem DST (Neu-Delhi, Indien) für finanzielle Unterstützung (J. C. Bose Fellowship).

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201200148> zu finden.

scheint. Die Berechnung der Komplexe **1M\_R** ( $M = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$  in  $\{\text{Cp}_2\text{M}\}^{[9]}$ ) mit den Substituenten  $R = \text{H}, \text{Ph}, \text{CH}_3^{[*]}$  sowie mit einigen speziellen Substituenten wie  $R = \text{NH}_2, \text{NMe}_2, \text{Piperidino}, \text{NHC}$  und  $\text{CO}$  erfolgte auf dem BP86<sup>[10,11]</sup>/def2-SVP<sup>[12]</sup>-Niveau<sup>[13]</sup> mit dem Programm paketen Gaussian 03 und Gaussian 09.<sup>[14]</sup>

Die Stabilität der Wellenfunktion von Komplex **1Ti\_Ph** wurde in allen Fällen wegen der komplexen elektronischen Struktur des Moleküls geprüft. Soweit nicht anders angegeben, ist in den Komplexen der geschlossenschalige Singulettzustand gegenüber dem Tripletz- und dem offenschaligen Singulettzustand bevorzugt.

Die energieminierte Struktur der Komplexe **1Ti\_R** mit  $R = \text{H}, \text{Ph}, \text{CH}_3$  nimmt eine verzerrte Anordnung ein, in der der  $\{\text{MC}_3\}$ -Ring aus der Halbierenden des  $\{\text{Cp}_2\text{M}\}$ -Winkels heraus zeigt. Darüber hinaus liegen die Substituenten  $R$  deutlich außerhalb der Ebene  $\text{M}-\text{C}1-\text{C}2-\text{C}3$  (Schema 3 a,b sowie Tabelle S1 der Hintergrundinformationen).



**Schema 3.** a) Energieminimierte Strukturen von Komplex **1Ti\_R** ( $R = \text{H}, \text{Ph}, \text{CH}_3$ ) und dem planaren Komplex **1Ti'\_R**. b) Planar gegenüber verzerrt:  $\phi$  gibt die Abweichung des  $\{\text{MC}_3\}$ -Rings von der Halbierenden  $\text{Cp}-\text{M}-\text{Cp}$  an,  $\delta$  die Abweichung der Substituenten  $R$  von der Ebene  $\text{M}-\text{C}1-\text{C}2-\text{C}3$  in **1Ti\_R**; blau C, lila M, grün R.

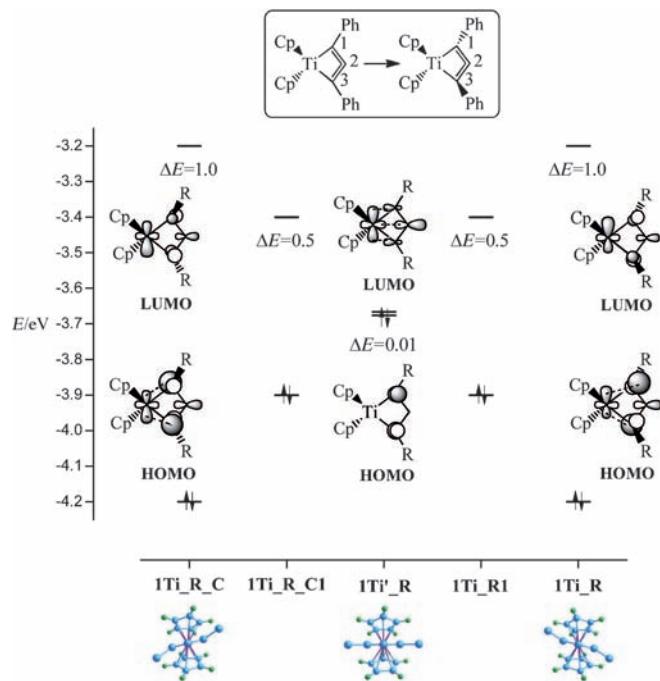
Die gespannte Struktur ohne Verzerrung des Rings (**1Ti'\_H**) entspricht einem Sattelpunkt 1. Ordnung, der energetisch  $20.0 \text{ kcal mol}^{-1}$  höher liegt als der energieminierte Komplex **1Ti\_H**. Der planare Triplettzustand von **1Ti\_H** ist gemäß Rechnungen um  $10.0 \text{ kcal mol}^{-1}$  instabiler als der Singulettzustand (für andere Komplexe siehe Tabelle S3 der Hintergrundinformationen). Eine FMO-Analyse<sup>[15]</sup> (FMO = fragment molecular orbital) wurde mit dem ADF2007.01-Programmpaket<sup>[16]</sup> für **1Ti\_Ph** zum besseren Verständnis der Wechselwirkungen im Komplex durchgeführt. Dazu wurde dieser in zwei Fragmente geteilt: das Metallfragment  $\{\text{Cp}_2\text{Ti}\}$ , in dem das Ti-Atom formal in der Oxidationsstufe +II mit zwei Valenzelektronen ( $d^2$ ) vorliegt, und die Alleneinheit  $\{\text{C}_3\text{R}_2\}$ . In **1Ti\_Ph** sind zwei MOs (HOMO und HOMO-2; Schema 4 sowie Wechselwirkungsdiagramm in Abbildung S1 der Hintergrundinformationen) für die Bildung der terminalen Ti-C-Bindungen verantwortlich. Diese sind mit einer berechneten Bindungslänge von  $2.202 \text{ \AA}$  im Bereich einer typischen Ti-C- $\sigma$ -Bindung (vgl.  $2.168 \text{ \AA}$  im berechneten Kom-



**Schema 4.** Wichtige MOs zur Beschreibung von **1Ti\_Ph**.

plex  $[\text{Cp}_2\text{TiMe}_2]$ ). Trotz der kleinen Abstände der  $\text{Ti}-\text{C}1/\text{C}3$  ( $2.202 \text{ \AA}$ ) und  $\text{Ti}-\text{C}2$ -Bindungen ( $2.211 \text{ \AA}$ ) findet sich kein MO, das einer ausgeprägten  $\text{Ti} \cdots \text{C}2$ -Wechselwirkung entspricht. Auch war es nicht möglich, anders als in Schema 2 impliziert, in **1Ti\_Ph** ein freies Elektronenpaar an  $\text{C}2$  zu lokalisieren.  $\text{C}1-\text{C}2$  und  $\text{C}2-\text{C}3$  haben jeweils zwei bindende Orbitale, ein  $\sigma$ - und ein  $\pi$ -Orbital mit hohen Besetzungen (Tabelle S4 der Hintergrundinformationen).

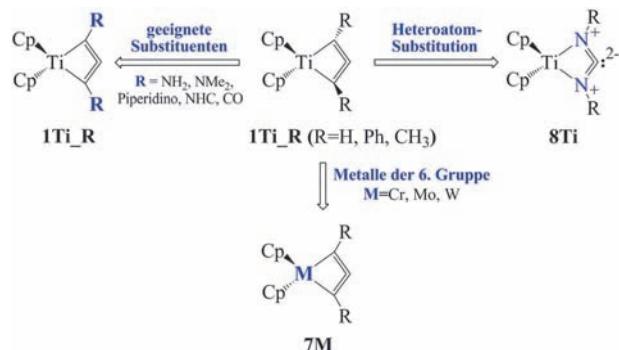
Das Korrelationsdiagramm (Abbildung 1) zwischen der planaren und verzerrten Struktur von **1Ti\_Ph** zeigt, dass der planare Komplex **1Ti'\_Ph** einen sehr kleinen HOMO-LUMO-Unterschied aufweist und aus diesem Grund einer Strukturverzerrung unterliegt, die zur Mischung dieser MOs und damit zur größeren Stabilisierung des verzerrten Komplexes **1Ti\_Ph** führt.<sup>[18]</sup> Herauszuhauen ist, dass das Metallzentrum in der planaren Struktur effektiv mit dem zentralen Kohlenstoff  $\text{C}2$  wechselwirken kann (LUMO; Abbildung 1). Dieses MO muss jedoch zur Stabilisierung der planaren Struktur **1Ti'\_Ph** mit zwei Elektronen gefüllt werden. Der



**Abbildung 1.** Korrelationsdiagramm zwischen der planaren Struktur **1Ti'\_R** und der abgewinkelten Struktur **1Ti\_R** ( $R = \text{Ph}$ ). Die Variation der HOMO- und LUMO-Energie ist als Funktion der Verzerrung im Komplex **1Ti\_R** (auf beiden Seiten) dargestellt. **1Ti\_R\_C** bezieht sich auf das andere Konformer des Komplexes **1Ti\_R**. **1Ti\_R1** und **1Ti\_R\_C1** sind Intermediates.<sup>[17]</sup>

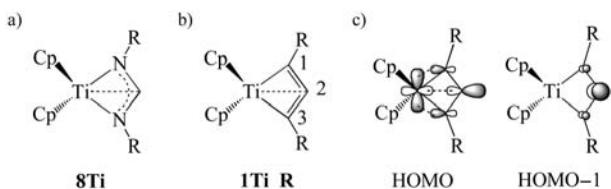
[\*] Bezeichnungen der Strukturen **1Ti\_R**: Die Substituenten an  $\text{C}1$  und  $\text{C}3$  werden durch  $\text{R}$  wiedergegeben, z. B. entspricht **1Ti\_CH3**,  $[\text{Cp}_2\text{TiC}_3(\text{CH}_3)_2]$  ( $\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5$ );  $\text{R} = \text{H}, \text{Ph}, \text{CH}_3, \text{NH}_2, \text{NMe}_2, \text{Piperidino}, \text{NHC}, \text{CO}$  (NHC = N-heterocyclisches Carben, hier Imidazol-2-yilden).

Übergang zum dianionischen Komplex **1Ti''\_Ph**, der zwei weitere Elektronen trägt, zeigt, dass dieser planar ist. Prinzipiell gibt es verschiedene Möglichkeiten, einem Neutralkomplex des Typs **1Ti\_R** zwei Elektronen zur Verfügung zu stellen: a) Nutzung von Metallen der 6. Gruppe (Komplex **7M**), b) Substitution durch zwei Stickstoffatome unter Bildung eines Heterometallcycloallens (**8Ti**) und c) Nutzung geeigneter Substituenten, die **1Ti\_R** zwei Elektronen liefern können ( $R = NH_2, NMe_2, \text{Piperidino}, \text{NHC}, \text{CO}$ ; Schema 5).



**Schema 5.** Möglichkeiten der Transformation des verzerrten Komplexes **1Ti\_R** in planare Spezies.

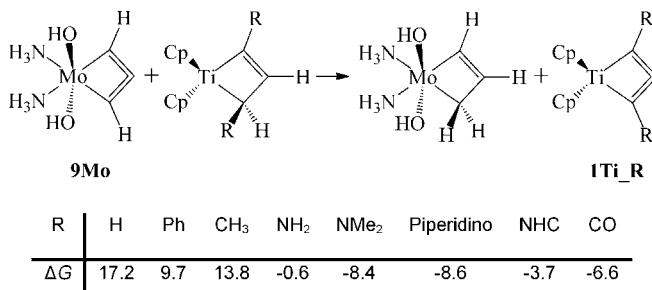
Experimentelle Hinweise zur ersten Möglichkeit der Stabilisierung findet man in den bereits eingangs erwähnten Molybdän(**2Mo**)- und Wolframkomplexen. Unsere theoretische Studie liefert also eine Erklärung zur Bildung dieser Verbindungen während der Alkinmetathese. Außerdem berichteten wir kürzlich über Ti-NCN-Metallacyclen (**8Ti**; Schema 6a), die mit einer zweiten  $\{\text{Cp}_2\text{Ti}\}$ -Einheit zu einem zweikernigen Titanocenkomplex dimerisieren.<sup>[19]</sup>



**Schema 6.** a) **8Ti** ( $R = \text{Cyclohexyl}$ ) und b) **1Ti\_R** ( $R = NH_2, NMe_2, \text{Piperidino}, \text{NHC}, \text{CO}$ ). c) Wichtige MOs von **1Ti\_Pip**.

Die isodesmische Austauschgleichung ausgehend vom bekannten Modellkomplex **9Mo**,<sup>[20]</sup> die zur Feststellung der thermodynamischen Machbarkeit der Komplexe **1Ti\_R** mit  $R = H, \text{Ph}, \text{CH}_3$  durchgeführt wurde, zeigt, dass die entsprechenden Reaktionen endergonisch sind, was mit unseren experimentellen Befunden übereinstimmt (Schema 7).

Die Berechnung der Komplexe **1Ti\_R** mit den Substituenten  $R = NH_2, NMe_2, \text{Piperidino}, \text{NHC}, \text{CO}$ , die zwei Elektronen mehr als  $R = H, \text{Ph}, \text{CH}_3$  zur Verfügung stellen



**Schema 7.** Isodesmische Austauschreaktionen für **1Ti\_R** ( $R = H, \text{Ph}, \text{CH}_3, \text{NH}_2, \text{NMe}_2, \text{Piperidino}, \text{NHC}, \text{CO}$ ) und  $\Delta G$ -Werte [ $\text{kcal mol}^{-1}$ ] (BP86/def2-SVP).

können, zeigt eine planare Struktur des Metallacyclus (Schema 6b).

Die deutliche Verkürzung der Ti-C-Bindungen, die sich in diesen planaren Verbindungen im Bereich von 2.072 bis 2.081 Å befinden (vgl. 2.202 Å in **1Ti\_Ph**), kann auf die Besetzung des HOMO der Komplexe zurückgeführt werden (Schema 6c). Dieses umfasst zusätzlich zum Vorhandensein eines Orbitals des Typs HOMO-2 (Schema 4) die gleichphasige Wechselwirkung des Metall-d-Orbitals mit den p-Orbitalen der terminalen Kohlenstoffatome C1 und C3.

Es war möglich, in **1Ti\_Pip** ( $\text{Pip} = \text{Piperidino}$ ) das besetzte MO (HOMO; Schema 6c), das für eine Wechselwirkung zwischen dem Titanatom und C2 verantwortlich ist, zu lokalisieren ( $Ti \cdots C2 = 2.242 \text{ \AA}$ ). Die NBO-Analyse stützt diesen Befund einer Ti-C2-Bindung, mit einer Population von 80.9 % mit den Anteilen 0.297 Ti(d) + 0.703 C2(p). Der Wiberg-Bindungsindex (WBI) der Ti-C2-Bindung beträgt 0.603 (vgl. 0.840 für die terminalen Ti-C-Bindungen); diese Wechselwirkung ist entscheidend für die Stabilität des ungewöhnlichen viergliedrigen Metallacyclus. Weiterhin weist die deutliche Absenkung der NBO-Ladung am Titanzentrum von 0.98 e in **1Ti\_Ph** auf 0.15 e in **1Ti\_Pip** auf eine Delokalisierung der Ladung zwischen Ti und C2 im zweiten Komplex hin, ein weiterer Hinweis auf das Vorliegen einer transannularen Bindung.

Die durchschnittliche C-C-Bindungslänge der Alleneinheit in **1Ti\_Pip** von 1.378 Å ist deutlich größer als der für Allene typische Abstand von 1.307 Å.<sup>[21]</sup> Grund hierfür ist die Piperidinogruppe, die als  $\pi$ -Donor Elektronendichte in die p-Orbitale von C1 und C3 verschiebt. Dies führt zu einer Störung des  $\pi$ -Systems der Alleneinheit durch Polarisation der  $\pi$ -Bindungen in Richtung des zentralen Kohlenstoffatoms. Dieser Effekt wurde bereits früher von Bertrand et al. in einem viergliedrigen carbocyclischen Allen mit cyclischen Aminsubstituenten beobachtet.<sup>[22]</sup> Das dadurch abgewinkelte C-C-C-Gerüst wurde bereits früher bei Verbindungen der schwereren Homologen der 14. Gruppe mit schwachen  $\pi$ -Bindungen beobachtet (Si=Si=Si 136.58°<sup>[23a]</sup>, Ge=Ge=Ge 122.68°<sup>[23b]</sup>).<sup>[23c]</sup> Das HOMO, das eine deutliche Wechselwirkung zwischen dem Metallzentrum und C2 anzeigt, und das HOMO-1, das nichtbindend ist, haben größere Beiträge des zentralen Kohlenstoffatoms C2 (Schema 6c). Das  $\pi$ -MO, das an C2 einen großen Koeffizienten aufweist, enthält gemäß

NBO-Analyse ein freies Elektronenpaar. In **1Ti\_NHC** führt die Beteiligung der  $\pi$ -Elektronen des NHC, die sich in Konjugation mit den p-Orbitalen an C1 und C3 befinden, zu einer Störung des  $\pi$ -Systems der Alleneinheit und damit auch in diesem Fall zur Aufweitung der C-C-Bindungen.

Erwähnenswert ist, dass diese Komplexe am zentralen Kohlenstoffatom C2 nicht die typische Reaktivität von Biradikalen oder Carbenen aufweisen, was die Chancen einer Isolierung solcher Verbindungen erhöhen sollte. Die berechneten NICS-Werte (NICS = nucleus independent chemical shift)<sup>[24]</sup> im Zentrum des Rings, NICS(0), sowie 1 Å über der Ringebene, NICS(1), betragen in **1Ti\_Pip** –27.0 bzw. –14.0 (vgl. Benzol: NICS(0): –8.5 sowie NICS(1): –10.7; gleiches Niveau BP86/def2-SVP). Diese Daten legen eine In-plane-Aromatizität des {MC<sub>3</sub>}-Rings nahe. Die außergewöhnliche elektronische Situation an C2 könnte den Komplexen interessante chemische Eigenschaften verleihen.

Die Berechnungen der isodesmischen Austauschgleichungen lassen darauf schließen, dass die Komplexe **1Ti\_R** mit R = NH<sub>2</sub>, NMe<sub>2</sub>, Piperidino, NHC, CO vom energetischen Standpunkt her stabil sein sollten (Schema 7); die Reaktionen sind deutlich exergonisch für R = NMe<sub>2</sub>, Piperidino, NHC, CO. Die erhöhte Stabilität dieser Systeme kann auf die Besetzung des in der Ringebene liegenden MO (HOMO, Schema 6c) zurückgeführt werden, was wiederum planare Strukturen mit den entscheidenden Ti–C2-Wechselwirkungen zur Folge hat. Erwähnenswert ist, dass die Bildung der Ti-C2-Bindung in den planaren Komplexen **1Ti\_R** (Schema 6b; vgl. stabile 18-Elektronen-Komplexe [Cp<sub>2</sub>ML<sub>3</sub>]<sup>[25]</sup> M = d<sup>0</sup>-Übergangsmetall, L =  $\sigma$ -Donorligand) formal eine stabile 18-Elektronen-Konfiguration erzeugt, ein weiterer Anhaltspunkt für die Stabilität dieser Spezies. Umgekehrt führt die Abwesenheit dieser Ti-C2-Bindung zu einem elektronisch eher ungünstigen 16-Elektronen-Komplex. Die kürzlich beschriebene Synthese und Charakterisierung eines viergliedrigen carbocyclischen Allens mit cyclischen Aminsubstituenten<sup>[22]</sup> lässt darauf schließen, dass Komplexe vom Typ **1Ti\_R** experimentell zugänglich sein könnten.

Wir haben anhand umfassender theoretischer Untersuchungen gezeigt, dass Metalle der 4. Gruppe exotische, viergliedrige Metallacycloallene durch eine besondere Wechselwirkung des Metallzentrums mit dem zentralen Kohlenstoffatom des {MC<sub>3</sub>}-Rings und durch starke terminale M-C-Bindungen stabilisieren können. Substituenten, die in der Lage sind, zwei Elektronen zu liefern (z. B. NMe<sub>2</sub>, Piperidino sowie NHCs) sollten zu einer signifikanten Stabilisierung und somit theoretisch zur präparativen Zugänglichkeit der Komplexe führen. Die Existenz der wesentlichen M-C2-Bindung im {MC<sub>3</sub>}-Ring wurde mithilfe einer MO- und NBO-Analyse sowie durch die erhöhte Stabilität dieser Verbindungen belegt.

Eingegangen am 7. Januar 2012

Online veröffentlicht am 23. April 2012

**Stichwörter:** Cycloallene · Dichtefunktionaltheorie · Elektronische Struktur · Metallacyclen · Übergangsmetalle

- [1] a) U. Rosenthal, V. V. Burlakov, M. A. Bach, T. Beweries, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 719; b) N. Suzuki, D. Hashizume, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 1307.
- [2] C. H. Suresh, G. Frenking, *Organometallics* **2010**, *29*, 4766, zit. Lit.
- [3] Die berechnete Energie für die partielle Hydrierung (BP86/def2-SVP) von 1,2-Cyclobutadien wird als Maß für die Ringspannung in den viergliedrigen Ringen herangezogen (Schema S1 der Hintergrundinformationen).
- [4] a) L. G. McCullough, R. R. Schrock, J. C. Dewan, J. C. Murdzek, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 5987; b) L. G. McCullough, M. L. Listemann, R. R. Schrock, M. R. Churchill, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 6729.
- [5] a) P. W. Blosser, J. C. Gallucci, A. Wojcicki, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2994; b) A. Wojcicki, *Inorg. Chem. Commun.* **2002**, *5*, 82; c) S. Roy, E. D. Jemmis, M. Ruhmann, A. Schulz, K. Kaleta, T. Beweries, U. Rosenthal, *Organometallics* **2011**, *30*, 2670.
- [6] a) U. Rosenthal, A. Ohff, W. Baumann, R. Kempe, A. Tillack, V. V. Burlakov, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1678; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1605; b) N. Suzuki, M. Nishiura, Y. Wakatsuki, *Science* **2002**, *295*, 660; c) E. D. Jemmis, A. K. Phukan, H. Jiao, U. Rosenthal, *Organometallics* **2003**, *22*, 4958; d) J. Ugolotti, G. Kehr, R. Fröhlich, S. Grimme, G. Erker, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 1996.
- [7] a) D. B. Werz, G. Klatt, J. A. Raskatov, H. Köppel, R. Gleiter, *Organometallics* **2009**, *28*, 1675; b) E. D. Jemmis, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 2570.
- [8] A. E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899.
- [9] Hier wird nur die Analyse von Komplex **1Ti\_R** ausführlich diskutiert. Ähnliche Analysen der Komplexe **1M\_R** (M = Zr, Hf) sollen später als Full Paper veröffentlicht werden.
- [10] a) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648; b) A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098; c) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785.
- [11] P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822.
- [12] A. Schaefer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571.
- [13] Die Art der stationären Punkte wurde durch Berechnungen der Schwingungsfrequenz auf demselben Niveau bestimmt. Soweit nicht anders erwähnt, wurden alle Komplexe als Minima auf der Potentialhyperfläche lokalisiert.
- [14] a) Gaussian09, Revision A.02, M. J. Frisch, et al., Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2009**; b) Gaussian03: M. J. Frisch, *Gaussian03*, Revision D.01; Gaussian, Inc. Wallingford, CT, **2004**; Details in den Hintergrundinformationen.
- [15] a) R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.* **1963**, *39*, 1397; b) R. Hoffmann, W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.* **1962**, *36*, 2179; c) H. Fujimoto, R. Hoffmann, *J. Phys. Chem.* **1974**, *78*, 1167.
- [16] a) ADF2007.01, SCM, Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, Amsterdam, Niederlande, <http://www.scm.com>; b) G. te Velde, F. M. Bickelhaupt, S. J. A. v. Gisbergen, C. Fonseca-Guerra, E. J. Baerends, J. G. Snijders, T. Ziegler, *J. Comput. Chem.* **2001**, *22*, 931.
- [17] Single-point-Rechnungen wurden für **1Ti'\_R**, **1Ti\_R1** und **1Ti\_R\_C1** durchgeführt, da Versuche zur Energieminimierung dieser Strukturen zu den verzerrten Komplexen führten.
- [18] a) H. A. Jahn, E. Teller, *Proc. R. Soc.* **1937**, *A161*, 220; b) T. A. Albright, J. K. Burdett, M.-H. Whangbo, *Orbital Interactions In Chemistry*, Wiley, New York, **1985**, S. 95–97.
- [19] O. Theilmann, M. Ruhmann, A. Villinger, A. Schulz, W. W. Seidel, K. Kaleta, T. Beweries, P. Arndt, U. Rosenthal, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 9469; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 9282.
- [20] Der Modellkomplex **9Mo** wird durch Austausch der -OCH-(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Gruppen sowie des Pyridinliganden gegen -OH-Gruppen bzw. -NH<sub>3</sub>-Liganden in Komplex **2Mo** gebildet. Zur Verringerung der Rechenkosten wurde R = H gesetzt (Schema 7).

- [21] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1987**, S1.
- [22] M. Melaimi, P. Parameswaran, B. Donnadieu, G. Frenking, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 4886; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 4792.
- [23] a) S. Ishida, T. Iwamoto, C. Kabuto, M. Kira, *Nature* **2003**, *421*, 725; b) T. Iwamoto, H. Masuda, C. Kabuto, M. Kira, *Organometallics* **2005**, *24*, 197; c) O. Kaufhold, F. E. Hahn, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 4122; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4057.
- [24] a) P. von R. Schleyer, C. Maerker, A. Dransfeld, H. Jiao, N. J. R. van Eikema Hommes, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6317; b) P. von R. Schleyer, M. Manoharan, Z.-X. Wang, B. Kiran, H. Jiao, R. Puchta, N. J. R. van Eikema Hommes, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 2465.
- [25] J. W. Lauher, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 1729.