

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	XVII
-----------------------	------

Tabellenverzeichnis	XXIII
---------------------	-------

A Einleitung	1
A.1 Eisen-Tetrel Mehrfachbindungen	3
A.2 Metallalkylidenkomplexe in der Olefinmetathese	5
A.3 Metallalkylidinkomplexe in der Alkinmetathese	7
A.4 Metallazyklobutadiene	9
A.5 Ferrazyklobutadiene	11
A.6 Quantenchemie	14
A.6.1 Konfigurationswechselwirkung	16
A.6.2 Dichtefunktionaltheorie	17
A.6.3 Natürliche Bindungsortbitale	21
A.6.4 Baders Theorie der Atome in Molekülen	25
A.6.5 Die Elektronenlokalisierungsfunktion	28
A.7 Verwendete Strategien und Programme	32
A.7.1 Programme	32
A.7.2 Strategie	33
A.8 Zielsetzung	34

B 16VE Tricarbonyl-Ferrazyklobutadien-Kationen	37
B.1 Nomenklatur und Atomlabel	37
B.2 Wahl der Methode	38
B.3 Elektronische Struktur von 1-R⁺	44
B.3.1 Singulett-Triplett-Energiedifferenzen von 1-R⁺	44
B.3.2 <i>Kohn-Sham</i> -Orbitale	45
B.3.3 Natürliche Bindungsorbitale und Resonanztheorie	54
B.3.4 Topologische Analyse der Wellenfunktion	66
B.3.5 Elektronenlokalisierungsfunktion	73
B.4 Untersuchung der Potentialhyperfläche	78
B.4.1 Weitere Minima auf der PES	79
B.4.2 Der Ursprung des Faltwinkels	81
B.4.2.1 Relaxierter Hyperflächenscan	81
B.4.2.2 Bindungsbruchenergien	84
B.4.2.3 CO-Streckschwingungsfrequenzen	87
B.4.2.4 Ladungsfluss	88
B.4.2.5 Bader Analyse	91
B.4.2.6 Einfluss des 1,3-Didehydroallylliganden	94
B.4.3 Rotation der Carbonylliganden	102
B.4.4 Rotation um die C-N-Achsen	106
B.4.4.1 Rotation um die C1-N1- und C3-N3-Achsen	106
B.4.4.2 Rotation um die C2-N2-Achse	110
B.5 Spektroskopische Eigenschaften	114
B.5.1 Infrarotspektroskopie	114
B.5.2 UV-vis-Spektroskopie	117
B.6 Reaktivität geschlossenschaliger Ferrazyklobutadiene und Mechanismen123	
B.6.1 Nukleophile Additionen an Ferrazyklobutadiene	123
B.6.1.1 Addition von Hydridionen	124
B.6.1.2 Addition von Chloridionen	141

C	Monosubstituierte 16VE Ferrazyklobutadien-Kationen	147
C.1	Nomenklatur	147
C.2	Strukturen und Isomere monosubstituierter Ferrazyklobutadiene . . .	149
C.3	Bindungsdissoziationsenergien	159
C.4	Elektronische Struktur monosubstituierter Ferrazyklobutadiene	167
C.4.1	<i>Kohn-Sham</i> -Orbitale	167
C.4.2	Natürliche Bindungsorbitale	176
C.4.2.1	1-Me- PMe_3^+	176
C.4.2.2	1-Me- MeCN^+	180
C.4.2.3	1-Me- MeNC^+	183
C.4.2.4	1-Me- IME_4^+	184
C.4.3	Topologische Analyse der Wellenfunktion	187
C.4.4	Elektronenlokalisierungsfunktion	199
C.5	Spektroskopische Eigenschaften	202
C.5.1	Infrarotspektroskopie	202
C.5.2	UV-vis-Spektroskopie	207
C.5.2.1	1-Et- $\text{PMe}_3\text{-Ax.}^+$	211
C.5.2.2	1-Et- $\text{MeCN-}\ddot{\text{A}}\text{q.}^+$	214
C.5.2.3	1-Et- $\text{IME}_4\text{-Ax.}^+$	217
D	Offenschalige 17VE Ferrazyklobutadiene	221
D.1	Minimumstrukturen und Untersuchung der Potentialhyperfläche . . .	222
D.1.1	Potentialhyperflächenscan der Rotation um die C2-N2-Achse	225
D.2	Strukturen und Isomere substituierter Ferrazyklobutadien-Radikale .	228
D.3	Elektronische Struktur	236
D.3.1	<i>Kohn-Sham</i> -Orbitale	236
D.3.2	Natürliche Bindungsorbitale	237

D.3.2.1	2-Me- PMe_3	242
D.3.2.2	2-Me-MeCN	243
D.3.2.3	2-Me-MeNC	244
D.3.2.4	2-Me- IMe_4	245
D.3.3	Topologische Analyse der Wellenfunktion	245
D.3.4	Elektronenlokalisierungsfunktion	254
D.3.5	Spindichten und Elektronenspinresonanz-Spektroskopie	257
D.4	Bindungsbruch- und dissoziationsenergien	264
D.5	Spektroskopische Eigenschaften	266
D.5.1	IR-Spektroskopie	267
D.5.2	UV-vis-Spektroskopie	271
D.5.2.1	2-Et- PMe_3	275
D.5.2.2	2-Et- IMe_4	277
E	Offenschalige 15VE Ferrazyklobutadien-Dikationen	283
E.1	Strukturen und Isomere	284
E.2	Elektronische Struktur	288
E.2.1	<i>Kohn-Sham</i> -Orbitale	288
E.2.2	Natürliche Bindungorbitale	291
E.2.3	Topologische Analyse der Elektronendichte	294
E.2.4	Spindichten und ESR-Spektroskopie	298
E.3	Spektroskopische Eigenschaften	304
E.3.1	IR-Spektroskopie	304
F	Photochemie der Ferrazyklobutadiene	307
F.1	14VE Ferrazyklobutadiene	308
F.2	Koordinierte Ferrazyklobutadiene	314
F.2.1	Dichlormethan-Addukte	315
F.2.2	Tetrafluoroborat-Addukte	318

G	18VE Ferrazyklobutadien-Anionen	321
G.1	Mögliche Isomere des 18VE Anions	321
G.1.1	IR-Spektroskopie	326
G.1.2	<i>Kohn-Sham</i> -Orbitale	327
G.1.3	Topologische Analyse der Wellenfunktion	333
H	Metallazyklobutadiene der späten Übergangsmetalle	337
H.1	Cobaltazyklobutadiene	337
H.2	Nickelazyklobutadiene	339
H.2.1	Dicarbonyl-Nickelazyklobutadiene	341
I	Zusammenfassung	343
J	Ausblick	353
K	Anhang	359
K.1	Berechnete Strukturen	359
K.1.1	1-R ⁺	359
K.1.2	1-R-PMe ₃ -Ax. ⁺	360
K.1.3	1-R-PMe ₃ -Äq. ⁺	361
K.1.4	1-R-PPh ₃ -Ax. ⁺	362
K.1.5	1-R-PPh ₃ -Äq. ⁺	363
K.1.6	1-R-MeCN-Ax. ⁺	364
K.1.7	1-R-MeCN-Äq. ⁺	365
K.1.8	1-R-MeNC-Ax. ⁺	366
K.1.9	1-R-MeNC-Äq. ⁺	367
K.1.10	1-R-IMe ₄ -Ax. ⁺	368
K.1.11	1-R-IMe ₄ -Äq. ⁺	369
K.1.12	1-R-NO ⁺ -Ax. ²⁺	370

K.1.13	1-R-NO ⁺ -Äq. ²⁺	371
K.1.14	1-R-CH ₂ Cl ₂ -Ax. ⁺	372
K.1.15	1-R-CH ₂ Cl ₂ -Äq. ⁺	373
K.1.16	1-R-BF ₄ -Ax.	374
K.1.17	1-R-BF ₄ -Äq.	375
K.1.18	1-R-TS-CO _{rot} ⁺	376
K.1.19	1-R-TS-CN- α_{rot} ⁺	377
K.1.20	1-R-TS-CN- β_{rot} ⁺	378
K.1.21	2-R	379
K.1.22	2-R-PM ₃ -Ax.	380
K.1.23	2-R-PM ₃ -Äq.	381
K.1.24	2-R-PPh ₃ -Ax.	382
K.1.25	2-R-PPh ₃ -Äq.	383
K.1.26	2-R-MeCN-Ax.	384
K.1.27	2-R-MeCN-Äq.	385
K.1.28	2-R-MeNC-Ax.	386
K.1.29	2-R-MeNC-Äq.	387
K.1.30	2-R-IM ₄ -Ax.	388
K.1.31	2-R-IM ₄ -Äq.	389
K.1.32	2CO-Ax.-Äq.	390
K.2	NBO und NRT-Ergebnisse	391
K.3	Verwendete Abkürzungen	407
K.4	Liste der Veröffentlichungen	409
K.4.1	Veröffentlichungen in Fachzeitschriften	409
K.4.2	Posterbeiträge auf Tagungen	409
K.4.3	Öffentliche Vorträge	411
K.5	Lebenslauf	412
K.6	Selbständigkeitserklärung	413

