

*Beteiligung von äußeren oder inneren d-Orbitalen
an chemischen Bindungen.
Abhängigkeit verschiedener ab initio-MO-berechneter
Moleküleigenschaften von Polarisations-d-Orbitalen bei Schwefel-
und Phosphor-Verbindungen und von Valenz-d-Orbitalen bei
Eisen- oder Nickel-Verbindungen.*

DISSERTATION

der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität Tübingen

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

2001

vorgelegt von

Thomas Handel

Tag der mündlichen Prüfung: 12. Juni 2001

Dekan: Prof. Dr. H. Probst

1. Berichterstatter: Prof. Dr. G. Häfelinger

2. Berichterstatter: Prof. Dr. H. Oberhammer

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Organische Chemie der Eberhard-Karls-Universität in Tübingen unter der Anleitung von Prof. Dr. G. Häfelinger angefertigt.

Für die entscheidenden Impulse dieser Arbeit und für die Unterstützung und Geduld möchte ich mich recht herzlich bei meinem Doktorvater Professor Dr. Günther Häfelinger bedanken.

Bei meinen Kollegen T. Zuschneid, A. Neugebauer und Dr. N. Homschi möchte ich mich für das angenehme Arbeitsklima, sowie für ihre Mithilfe bei Problemen im wissenschaftlichen und im Computerbereich bedanken.

Herrn Prof. Dr. F. F. Seelig, Dr. W. Koch und Dr. D. Hoffmann möchte ich mich für die Vorlesungen und Übungen zur Quantenmechanik während meines Studiums bedanken.

Herrn B. Maier bedanke ich mich für die Einführung in die NMR-Messtechnik des AC250-NMR-Spektrometers.

Ganz besonders möchte ich mich bei der Studienstiftung „Gerhard Rösch“ für ein zweijähriges Stipendium bedanken.

Schließlich möchte ich mich bei meinen Eltern und Geschwistern, die mich so gut wie möglich unterstützen, bedanken.

Meinen Eltern

Inhaltsverzeichnis

	Einleitung und Problemstellung.....	1
I.	Theoretischer Teil	4
1.1	Schrödinger Gleichung	4
1.2	Born-Oppenheimer Näherung.....	4
1.3	Variationsprinzip.....	5
1.4	Die Slater-Determinante als antisymmetrische Zustandsfunktion.....	6
1.5	Der Hartree-Fock-Formalismus	6
1.6	Die Roothaan-Hall Gleichungen.....	9
1.7	Die MP2-Methode	10
1.8	Basissätze	11
1.9	Mullikensche Populationsanalyse (MPA).....	18
1.10	Dichtefunktional-Methoden	21
II.	Rechenmethoden und Basissätze	26
2.1	Verwendete Methoden	26
2.2	Verwendete Basissätze.....	26
III.	Allgemeiner Teil	28
3.1	Berechnete Verbindungen.....	28
3.2	Rechnungen und experimentelle Ergebnisse in der Literatur	29
3.3	CS-Verbindungen mit zweibindigem Schwefel	32
3.3.1	Berechnete Molekülgeometrien („geometrischer d-Orbitaleffekt“)	33
3.3.1.1	Berechnete Geometrien auf dem HF-Level	33
3.3.1.2	Berechnete Geometrien auf dem MP2-Level.....	36
3.3.1.3	Winkelvariationen an Schwefel	38
3.3.1.4	CC- und CH-Abstände	38
3.3.2	Energetische Betrachtungen („energetische d-Orbitaleffekt“)	40
3.3.2.1	HF-Gesamtenergien	40
3.3.2.2	d-Orbitaleffekt aus HF-Gesamtenergien.....	40
3.3.2.3	d-Orbitaleffekt aus MP2-Gesamtenergien	43

3.3.2.4	Bindungsenergien und additive Bindungsinkremente	45
3.3.2.5	Homodesmotische Reaktion	47
3.3.2.6	d-Orbitaleffekt aus Bindungsenergien	48
3.3.3	Molekülorbitale (d-Orbitalbeteiligungen).....	50
3.3.3.1	d-Orbitalbeteiligungen an S in den Molekülorbitalen mit π -Symmetrie	51
3.3.3.2	d-Orbitalbeteiligungen an S in den Molekülorbitalen mit σ -Symmetrie	54
3.3.3.3	Ladungsdichten aus der MPA-Analyse	56
3.3.3.4	Ionisierungsenergien und Elektronenaffinitäten	59
3.3.4	Dipolmomente.....	60
3.3.5	Schwingungsspektren	62
3.3.6	Einfluss des d-Exponenten auf die Gesamtenergie bei Thiophen und Furan	63
3.4	Heterocyclische Verbindungen (Fünfring-Heterocyclen)	65
3.4.1	Geometrischer d-Orbitaleffekt der optimierten Geometrien.....	65
3.4.2	Energetische Betrachtungen.....	68
3.4.2.1	Energetische d-Orbitaleffekt auf dem HF- und MP2-Level	68
3.4.2.1.1	Stabilisierung der Gesamtenergie in der HF-Näherung.....	69
3.4.2.1.2	Stabilisierung der Gesamtenergie bei der MP2-Methode	69
3.4.2.2	Bindungsenergien und Bindungsinkremente	71
3.4.3	Molekülorbitale.....	73
3.4.3.1	Molekülorbitale mit π -Symmetrie	73
3.4.3.2	Molekülorbitale mit σ -Symmetrie	75
3.4.4	Orbitalpopulationen	76
3.4.5	NMR-chemische Verschiebungen	78
3.4.5.1	^1H -NMR-chemische Verschiebungen.....	78
3.4.5.2	^{13}C -chemische Verschiebungen	83
3.4.5.3	^{31}P -chemische Verschiebungen.....	86
3.5	Normale und hypervalente SO- und SF-Verbindungen.....	87
3.5.1	Berechnete Geometrien.....	87
3.5.1.1	Berechnete Geometrien auf dem HF-Level	87
3.5.1.2	Berechnete Geometrien auf dem DFT (B3LYP)-Level.....	91

III

3.5.2	Energetische Betrachtungen.....	93
3.5.2.1	Stabilisierung der Gesamtenergie im HF-Fall	95
3.5.2.2	Stabilisierung der Gesamtenergie im DFT-Fall.....	95
3.5.2.3	Bindungsenergien	96
3.5.3	Molekülorbitale.....	97
3.5.4	Orbitalpopulationen und Dipolmomente	100
3.5.4.1	HF-Level	100
3.5.4.2	DFT-(B3LYP) Level.....	102
3.6	Metallkomplexe von Eisen und Nickel	103
3.6.1	Berechnete Molekülgeometrien	103
3.6.2	MO-Betrachtungen	105
3.6.2.1	Ferrol.....	105
3.6.2.2	Monodiiminkomplexe von Eisen und Nickel	109
3.6.2.3	Diiminkomplexe mit zwei Liganden und Ni[Glyoxim].....	112
3.6.2.4	[Fe(diimin) ₃] ²⁺	114
3.6.3	Metall-Ligand-Ladungsdichten.....	116
3.6.4	IR-aktive C=N-Schwingungen.....	117
IV.	Zusammenfassung der Ergebnisse	119
V.	Anhang (numerische Detailangaben)	123
VI.	Literatur	145

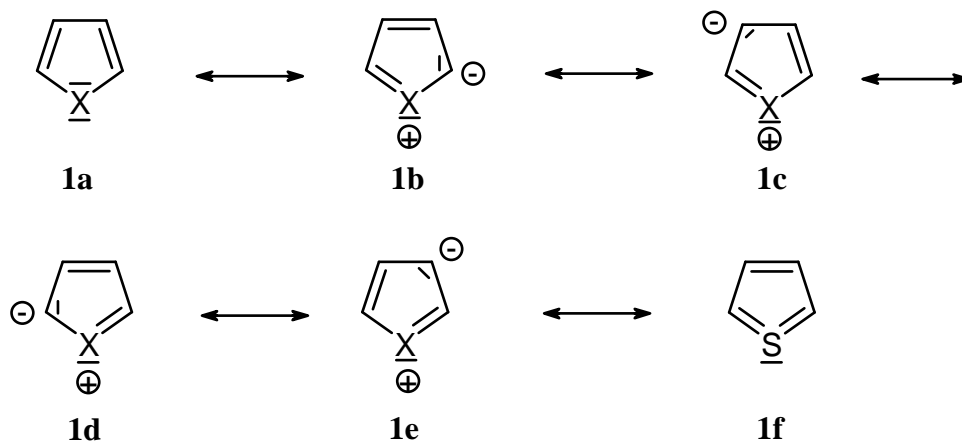
Einleitung

In ab initio MO-Berechnungen werden d-Orbitale auf zwei verschiedenen Arten angewandt: Zum einen können sie als Polarisationsfunktionen, z.B. für die Elemente der II. Periode (C, N, O, F), eingesetzt werden. Bei diesen Elementen sind die 3d-Funktionen energetisch zu hoch und besitzen eine um eins höhere Nebenquantenzahl l , als die, die zur Beschreibung des Grundzustandes dieser Elemente notwendig ist. Diese 3d-Funktionen werden als Polarisationsfunktionen bezeichnet.

Die zweite Anwendung ist die Verwendung der d-Orbitale als mögliche Valenzfunktionen. So spielen d-Orbitale bei den Elementen der III. Periode (Si, P, S) zur Oktetaufweitung der Valenzschale eine bedeutende Rolle. Bei den letzt genannten Elementen werden die 3d-Orbitale „äußere d-Orbitale“ genannt und sind nicht besetzt. Im Falle der Übergangsmetalle Sc bis Zn sind die 3d-Orbitale teilweise besetzt und werden als „innere d-Orbitale“ bezeichnet. Bei den Übergangsmetallen sind die d-Orbitale zur Beschreibung der Bindung essentiell, während die Bedeutung der „äußeren d-Orbitale“ der Hauptgruppenelemente der III. Periode umstritten ist.

Furan, Pyrrol und Thiophen, als elektronenreiche Heteroaromaten besitzen ein delokalisiertes π -System, in dem sich ein ungepaartes Elektronenpaar des Heteroatoms an dem aromatischen 6π -Elektronensystem beteiligt. Für Pyrrol und Furan werden die in Schema 1 dargestellten mesomeren Grenzstrukturen **1a–1e** verwendet. Die zusätzliche Grenzstruktur **1f** für Thiophen, in der ein Elektronendoppelt am Schwefel vorliegt, wurde erstmals von Schomaker und Pauling [1] vorgeschlagen.

Schema 1. Mesomerieformeln von Furan (X=O), Pyrrol (X=NH) und Thiophen (X=S).



Dieses Dezett kann nur durch ein oder zwei zusätzliche d_{π} -Orbitale am Schwefel formuliert werden. Erste HMO-Berechnungen ([2], [3]), in denen eine pd^2 -Hybridisierung des Schwefels angenommen wurde [4], überschätzen diesen Effekt. Das S-Atom besaß eine formale Äquivalenz zu einer Vinyleinheit (-CH=CH-).

In einer PPP-Berechnung [5], das ist eine semiempirische π -Elektronenberechnung unter Berücksichtigung von Elektron-Elektron-Wechselwirkungen, wurde Thiophen mit und ohne zwei d_{π} -Orbitale am Schwefel berechnet [6]. Die d-Orbitalbeteiligung erwies sich als gering, aber die d-Orbitale sind jedoch zur genaueren Beschreibung der elektronischen Eigenschaften von Bedeutung.

Erste ab initio Hartree-Fock Berechnungen [7] von Clark und Armstrong [8] ergaben eine geringe Bedeutung der d-Orbitale am Schwefel in Thiophen. Auch Gelius et al. [9], die ihre Thiophen-Berechnungen auf Ionisierungsenergien bezogen, fanden, dass die d-Orbitale an S eher als Polarisationsfunktionen anzusehen sind. Für verschiedene divalente Schwefelverbindungen berechneten Poirier et al. [10] mit dem 3-21G und 3-21G*-Basissatz molekulare Eigenschaften, wie z.B. die Gleichgewichtsgeometrie. Sie stellten fest, dass d-Polarisationsfunktionen an Schwefel erforderlich sind.

In einer Dichtefunktionalrechnung mit dem 6-31G*-Basissatz wurde die Hypervalenz des Schwefels an Schwefelheterocyclen von Fabian und Hess [11] untersucht. Das Ergebnis ihrer Untersuchung war, dass d-Orbitale nicht für die Hypervalenz des Schwefels verantwortlich waren.

Hoch aktuell ist, im Zusammenhang mit d-Orbitalen, dass erstmals ein d-Orbital im Cuprit (Cu_2O) sichtbar gemacht wurde [12]. Dort liegen lineare $[\text{OCuO}]^{3-}$ Hanteln vor, wobei im Kupfer eine Hybridisierung der energetisch ähnlichen $4s$ - und $3d_z^2$ -Orbitalen zu einem σ -artigen Orbital, d_{σ} , erfolgt. Eine berechnete Differenzdichte zwischen Cuprit und den Ionen $\text{Cu}^+/\text{O}^{2-}$ führt zu der Gestalt eines solchen d_{σ} -Orbitals an Kupfer. Der Identifikation dieser Differenzdichte mit einem Lehrbuchorbital wurde jedoch mit dem Argument, dass „Orbitale mathematische Konstruktionen ohne physikalischen Status“ sind, widersprochen [13].

Ausgehend von der d-Orbitalproblematik in Thiophen sollte in dieser Arbeit mit Hilfe von ab initio MO-Berechnungen die d-Orbitalbeteiligung an Schwefel in verschiedenen SC-, SO- und SF-Verbindungen (siehe Schemata 2, 4, 5) mit verschiedenen Basissätzen und verschiedenen Methoden (siehe Kapitel 2.2) untersucht werden. Neben Schwefel wurde auch die d-Orbitalbeteiligung des Phosphors betrachtet. Gegen Ende meiner Arbeit wurden Eisen und

Nickel-Verbindungen (siehe Schema 6), in denen d-Orbitale Valenzorbitale sind, hinzugenommen.

Es wurde der Effekt der d-Orbitale auf berechnete Moleküleigenschaften, wie optimierte Geometrien, Gesamt- und Bindungsenergien, Molekülorbitalbetrachtungen, numerische d-Orbitalbesetzungen aus der Mulliken-Populationsanalyse, Dipolmomente, Schwingungsspektren, sowie ^1H - und ^{13}C -Chemische Verschiebungen im Vergleich zu entsprechenden Berechnungen ohne d-Orbitalbeteiligung untersucht.

I. Theoretischer Teil

1.1 Schrödinger-Gleichung

Die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung, die für ein beliebiges Molekül angewandt wird, liefert eine Wellenfunktion Ψ , sowie die Energie E .

$$\underline{H}\Psi = E\Psi \quad 1.1.1$$

\underline{H} ist der Hamilton-Operator, der sich aus dem kinetischen Energieoperator \underline{T} und dem potentiellen Energieoperator \underline{V} zusammensetzt.

$$\underline{H} = \underline{T} + \underline{V} \quad 1.1.2$$

Der Hamilton-Operator für ein Mehrelektronensystem mit N Elektronen und M Kernen setzt sich aus fünf Termen zusammen. Diese sind die kinetische Energie der Elektronen und Kerne, die Elektron-Kern-Anziehung, sowie die elektrostatische Wechselwirkung der Elektronen und die der Kerne:

$$\underline{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \Delta_i - \frac{\hbar^2}{2} \sum_{k=1}^M \frac{\Delta_k}{M_k} - e^2 \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^M \frac{Z_k}{r_{ik}} + e^2 \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j>i}}^N \frac{1}{r_{ij}} + e^2 \sum_{k=1}^M \sum_{\substack{l=1 \\ l>k}}^M \frac{Z_k Z_l}{R_{kl}} \quad 1.1.3$$

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

1.2 Born-Oppenheimer Näherung

Da ein Nukleon viel schwerer ist, als ein Elektron, wird die Elektronenbewegung von der Kernbewegung separiert. Die elektronische Schrödinger-Gleichung lautet:

$$\underline{H}_e \Psi_e(\vec{r}, \vec{R}) = E_e(\vec{R}) \Psi_e(\vec{r}, \vec{R}) \quad 1.2.1$$

Mit dem Einfrieren der Kernbewegung wird eine Struktur im chemischen Sinne definiert. $E_e(\vec{R})$ hängt von der jeweiligen Kernanordnung ab. Die Gesamtenergie ergibt sich aus der Summe der Elektronischen Energie $E_e(\vec{R})$ und der für die entsprechende Kernanordnung konstanten Kernabstoßungsenergie (letzte Term in Gleichung 1.1.3).

Berechnet man für jede beliebige Kernanordnung die elektronische Energie, so kommt man zur Born-Oppenheimer (BO)-Hyperfläche. Diese Hyperfläche hängt in einem nichtlinearen Molekül von $3K-6$ inneren Freiheitsgraden ab. Aufgrund dieser Abhängigkeit ist es unmöglich, die gesamte Hyperfläche zu berechnen. Häufig werden nur stationäre Punkte der Hyperfläche (Minima, Maxima) benötigt. Minima stellen stabile Strukturen des betrachteten Moleküls dar. Maxima entsprechen Übergangszuständen.

Das mathematische Auffinden von Minima wird als Geometrieoptimierung bezeichnet. Hierzu kann beispielsweise die Ableitung der Energie nach den Kernkoordinaten (Gradientenverfahren) angewandt werden.

1.3 Variationsprinzip

Die Schrödinger-Gleichung kann durch Multiplikation von links mit ψ^* und Integration folgendermaßen umgeformt werden:

$$E = \frac{\int \Psi^* (H\Psi) dv}{\int \Psi^* \Psi dv} \quad 1.3.1$$

Abhängig vom betrachteten System werden geeignete ψ -Funktionen mit der entsprechenden Energie \hat{E}_0 gesucht, die eine Näherung für die exakte Grundzustandsenergie E_0 darstellt. Dabei gilt prinzipiell $\hat{E}_0 \geq E_0$. Das Gleichheitszeichen gilt nur, wenn die Versuchsfunktion der exakten Grundzustandsfunktion entspricht.

Als weitere Folgerung gilt, dass für verschiedene Versuchsfunktionen ψ , diejenige die beste ist, die den tiefsten Wert \hat{E}_0 liefert.

Setzt man z.B. für das H-Atom die Funktion $\exp(-\rho r^2)$ an, so wird ρ durch Ableitung der Energie $E(\rho)$ (nichtlineare Variation) nach der Minimumbedingung bestimmt. Dies führt jedoch zu keiner guten Energie. Die Funktion $\exp(-\rho r)$, jedoch, liefert einen anderen ρ -Wert und in diesem Fall die beste Energie, die der exakten Grundzustandsenergie entspricht.

In einem linearen Variationsansatz, indem die Versuchsfunktion ψ als Linearkombination von Atomorbitalen (linear combination of atomic orbitals = LCAO) ausgedrückt wird, werden die Atomorbitalkoeffizienten der Molekülorbitale, sowie deren Energien bestimmt. Ein sehr anschauliches Beispiel bildet das H_2^+ -Molekülion.

1.4 Die Slater-Determinante als antisymmetrische Zustandsfunktion

Mehrelektronensysteme werden im Hartree-Fock Modell in einer Slater-Determinante dargestellt.

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{bmatrix} \Phi_{1(1)} & \Phi_{1(2)} \cdots & \Phi_{1(N)} \\ \dots & \dots & \dots \\ \Phi_{N(1)} & \Phi_{N(2)} \cdots & \Phi_{N(N)} \end{bmatrix} \quad 1.4.1$$

Diese Funktion berücksichtigt, im Gegensatz zu einem einfachen Produkt von Eielektronenfunktionen die Ununterscheidbarkeit der Elektronen. Die Funktionen Φ werden als Spinorbitale bezeichnet.

Vertauscht man zwei Elektronen, so ändert ψ sein Vorzeichen, die Funktion ist antisymmetrisch.

Sind zwei Spinorbitale entgegen dem Pauli-Prinzip gleich, so sind in der Determinante zwei Zeilen gleich und die Determinante wird gleich null.

1.5 Der Hartree-Fock Formalismus [14]

In diesem Verfahren werden folgende Näherungen gemacht:

- Jedes Elektron bewegt sich in einem effektiven Potential, das von allen anderen Elektronen verursacht wird.
- Die Mehrelektronen-Schrödinger-Gleichung zerfällt in Eielektronengleichungen.
- Die Slater-Determinante (Ein-Determinantenansatz) mit dem niedrigsten Mittelwert der Gesamtenergie ist Näherung für die Grundzustandsfunktion (Variationsverfahren).
- Es wird ein LCAO-Ansatz verwendet, die Molekülorbitale ϕ_n werden als Linearkombination von Atomorbitalen angesetzt.

1.5.1 Energiemittelwert für eine Slater-Determinante

Setzt man eine Slater-Determinante ψ in Gleichung (1.3.1) ein, wobei der Nenner aufgrund der normierten Determinanten verschwindet, so erhält man:

$$E = \langle \Psi, \underline{H}\Psi \rangle$$

$$E = \sum_{k=1}^N I_k + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^N \sum_{\substack{l=1 \\ l \neq k}}^N |J_{kl} - K_{kl}| \quad 1.5.1.1$$

Ψ = Slater-Determinante

I_k = Einelektronenintegral

J_{kl} = Coulomb-Integral (Zweielektronenintegral)

K_{kl} = Austauschintegral (Zweielektronenintegral)

I_k bedeutet physikalisch den Mittelwert der kinetischen und der potentiellen Energie im Kernfeld für ein Elektron im Spinorbital Φ_k . Das Coulomb-Integral J_{kl} beschreibt die elektrostatische Wechselwirkung zwischen zwei Elektronen in den Spinorbitalen Φ_k und Φ_l . Das Austauschintegral K_{kl} hat kein klassisches Analogon. Es tritt nur aufgrund der Ununterscheidbarkeit der Elektronen auf (Vertauschung zweier Elektronen, daher der Name Austauschintegral) und ist nur bei Elektronen gleichen Spins ungleich null. Die Zweielektronenintegrale können sich über mehrere Atome, oder Zentren, erstrecken. Sind z. B. die Spinorbitale an vier Zentren lokalisiert, spricht man von Vierzentren-zweielektronenintegralen.

1.5.2 Die Hartree-Fock Gleichungen

Die Spinorbitale Φ_k werden optimiert, so dass die Energie in Gleichung (1.4.1.1) minimal wird. Die Spinorbitale müssen orthonormiert sein, d.h. sie müssen zueinander orthogonal und normiert sein.

$$\int \Phi_k \Phi_l dV = \delta_{kl} \begin{cases} k = l \rightarrow \delta_{kl} = 1 \\ k \neq l \rightarrow \delta_{kl} = 0 \end{cases} \quad 1.5.2.1$$

Die Variation der Spinorbitale führt mit einem großen mathematischen Aufwand auf die Hartree-Fock Gleichungen:

$$\left\{ \underline{h}(i) + \sum_{l=1}^N \left[\underline{J}_l(i) - \underline{K}_l(i) \right] \right\} \Psi_k(i) = \epsilon_k \Psi_k(i) \quad 1.5.2.2$$

$$\underline{f}(i) \Psi_k(i) = \epsilon_k \Psi_k(i)$$

$\underline{J}_l(i)$ = Coulomb-Operator

$\underline{K}_l(i)$ = Austauschoperator

$\underline{f}(i)$ = Fock-Operator

Die Spinorbitale mit den N niedrigsten Orbitalenergien bilden die Determinante des Grundzustandes. Da für die Berechnung des Fock-Operators bereits Spinorbitale benötigt

werden, müssen „Anfangsfunktionen“ (initial guess) vorgegeben werden, die dann solange variiert werden, bis keine Änderung in dem vorgegebenen Limit mehr erfolgt. Die Lösung erfolgt also iterativ.

1.5.3 Orbitalenergien – Koopmannssches Theorem [15]

Wird ein Elektron aus dem Spinorbital ψ_c entfernt so ergibt sich die Gesamtenergie des ionisierten Systems E_c zu:

$$E_c = \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq c}}^N I_k + \frac{1}{2} \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq c}}^N \sum_{\substack{l=1 \\ l \neq c}}^N |J_{kl} - K_{kl}| \quad 1.5.3.1$$

Die Ionisierungsenergie IP ergibt sich als Differenz des ionisierten und des neutralen Systems.

$$IP = E_c - E = -I_c - \sum_{\substack{l=1 \\ l \neq c}}^N |J_{cl} - K_{cl}| = -\epsilon_c \quad 1.5.3.2$$

Die Ionisierungsenergie aus dem Spinorbital ψ_c entspricht näherungsweise der negativen Orbitalenergie ϵ_c . Orbitalenergien, meist in e.V. angegeben, sind für bindende Molekülorbitale negativ und Ionisierungsenergien dagegen positiv.

1.5.4 RHF und UHF

Im UHF-Verfahren (unrestricted Hartree-Fock) werden im Unterschied zum RHF-Verfahren zwei getrennte Orbitalgruppen (DODS = different orbitals for different spins) für Elektronen mit α - und β -Spin verwendet, wobei diese auch unterschiedliche Orbitalenergien besitzen.

In dieser Arbeit wurden für Moleküle mit abgeschlossenen Schalen das RHF-Verfahren angewandt. Bei offenschaligen Systemen, wie z.B. die Berechnung der Atomenergien von C, N, O, P, und S, wurde die UHF-Methode verwendet.

1.6 Die Roothaan-Hall Gleichungen

Die Näherung, die Roothaan [16] und Hall [17] unabhängig voneinander konzipierten, besteht darin, dass die Molekülorbitale aus Atomorbitalen gebildet werden (LCAO = linear combination of atomic orbitals).

$$\Phi_n(i) = \sum_{\mu=1}^M c_{n\mu} \chi_{\mu}(i) \quad 1.6.1$$

Jedes molekulare Ortsorbital wird aus M atomaren Ortsorbitalen, den Basisfunktionen, gebildet, deren lineare Variationskoeffizienten $c_{n\mu}$ nach dem Variationsprinzip bestimmt werden müssen.

Setzt man Gleichung 1.6.1 in den Energiemittelwert der Slater-Determinante (Gleichung 1.4.1.1) ein, so erhält man in einem System mit abgeschlossener Schale (N/2 besetzte Ortsorbitale Φ) unter Verwendung der Kurzschreibweise $(\mu\nu, \rho\sigma)$ für die Zweielektronenintegrale folgenden Ausdruck:

$$E = \sum_{\mu=1}^M \sum_{\nu=1}^M P_{\mu\nu} \left\{ h_{\mu\nu} + \frac{1}{2} \sum_{\rho=1}^M \sum_{\sigma=1}^M P_{\rho\sigma} \left[(\mu\nu, \rho\sigma) - \frac{1}{2} (\mu\sigma, \rho\nu) \right] \right\} \quad 1.6.2$$

$$P_{\mu\nu} = 2 \sum_{n=1}^{N/2} c_{n\mu}^* c_{n\nu}$$

$$(\mu\nu, \rho\sigma) = \iint \chi_{\mu}^*(i) \chi_{\nu}(i) \frac{e^2}{r_{ij}} \chi_{\rho}^*(j) \chi_{\sigma}(j) dV_i dV_j$$

$$(\mu\sigma, \rho\nu) = \iint \chi_{\mu}^*(i) \chi_{\sigma}(i) \frac{e^2}{r_{ij}} \chi_{\rho}^*(j) \chi_{\nu}(j) dV_i dV_j$$

$P_{\mu\nu}$ = Dichtematrix

$h_{\mu\nu}$ = Einelektronenintegral

$(\mu\nu, \rho\sigma)$, $(\mu\sigma, \rho\nu)$ = Coulomb- und Austauschintegral in Kurzschreibweise.

Die Dichtematrix lässt sich in Analogie zur π -Bindungsordnung in der HMO-Theorie am Beispiel von Ethen veranschaulichen.

$$\Psi_{HOMO,1} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_1 + \chi_2) \quad 1.6.3$$

$$P_{12} = 2c_{11}c_{12} = 1$$

Die Ableitung der Energie nach den Linearkoeffizienten $c_{n\mu}$ * führt als Minimumsbedingung auf die Roothaan-Hall-Gleichungen, die in Matrixschreibweise folgendermaßen formuliert werden:

$$FC = SCE \quad 1.6.4$$

F = Fock-Matrix, enthält Einelektronenintegrale ($h_{\mu\nu}$) und Zweielektronenintegrale (Elektronenwechselwirkungsintegrale).

C = Koeffizientenmatrix, enthält die Koeffizienten $c_{n\mu}$ für die MOs Φ_n ($n = 1 \dots, M$)

S = Überlappungsmatrix

E = Energiematrix, diagonal, enthält die Orbitalenergien ϵ_n ($n = 1 \dots, M$).

Die aus Gleichung (1.6.2) erhaltene Energie entspricht der elektronischen Energie. Durch Addition der Kernabstoßungsenergie (bei fester Kernanordnung, siehe BO-Näherung in Abschnitt 1.2) erhält man die Gesamtenergie. Da zur Lösung der Fock-Matrix die Koeffizienten $c_{n\mu}$ bereits erforderlich sind, müssen diese in einer ersten Annahme vorgegeben werden. Die Lösung erfolgt demnach iterativ.

Der Rechenaufwand hängt entscheidend von der Größe des verwendeten Basissatzes ab, der M atomare Ortsorbitale χ_μ ($\mu = 1 \dots, M$) enthält. Verwendet man einen unendlich großen Basissatz, so spricht man von dem HF-Limit.

1.7 Die MP2-Methode [18]

Im Hartree-Fock Bild bewegt sich jedes Elektron in einem gemittelten Feld, das von allen anderen (N-1) Elektronen erzeugt wird, d. h. sie bewegen sich unabhängig voneinander. Tatsächlich sind die Bewegungen der Elektronen voneinander abhängig oder korreliert. Die Differenz der Hartree-Fock Energie zur tiefer liegenden exakten Energie bezeichnet man als Korrelationsenergie.

In dieser Arbeit wurde als Verbesserung zur Hartree-Fock Methode, die MP2-Methode angewandt. Hier wird die Elektronenkorrelation als Störung betrachtet.

Man geht bei der Störungstheorie davon aus, dass die Störung sehr klein ist.

$$\underline{H} = \underline{H}^{(0)} + \lambda \underline{H}^{(1)} \quad 1.7.1$$

λ soll klein und ungleich Null sein. Die Wellenfunktionen und Energieeigenwerte werden in einer Potenzreihe angesetzt.

$$\begin{aligned} \Psi_n &= \Psi^{(0)} + \lambda \Psi^{(1)} + \lambda^2 \Psi^{(2)} + \lambda^3 \Psi^{(3)} + \dots \\ E_0 &= E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} + \lambda^3 E^{(3)} + \dots \end{aligned} \quad 1.7.2$$

Die Störfunktionen erhält man durch Entwicklung nach den ungestörten Funktionen. Die Potenzreihen werden in die Schrödinger-Gleichung eingesetzt und nach Potenzen von λ sortiert. Dadurch können die Energieeigenwerte $E^{(i)}$ des gestörten Systems berechnet werden. $E^{(0)}$ und $E^{(1)}$ entspricht der Energie der Hartree-Fock Rechnung. Die höheren Terme sind Beiträge zur Korrelationsenergie. Berücksichtigt man den $E^{(2)}$ -Term entspricht dies der MP2-Methode.

1.8 Basissätze

Für den LCAO-Ansatz müssen geeignete „Atomorbitale“, die Lösungsfunktionen einer HF-Rechnung darstellen, verwendet werden. Slater-Funktionen (STOs = Slater-type atomic functions) spiegeln das asymptotische Verhalten $r \rightarrow 0$ und $r \rightarrow \infty$ richtig wieder (siehe Abbildung 1).

$$\chi = N * r^{n-1} * e^{-\zeta r} * S_l^m(\vartheta, \varphi) \quad 1.8.1$$

N = Normierungskonstante

ζ = Ladung des Atomkerns

n, l, m = Quantenzahlen

$S_l^m(\vartheta, \varphi)$ = reelle Kugelflächenfunktion

Slater-Funktionen hängen von Kugelkoordinaten (r, ϑ, φ) ab und setzen sich aus dem Produkt einer Radial- und einer Winkelabhängigen Funktion zusammen. Ein Nachteil liegt in der schwierigen Berechnung der Mehrzentrenintegrale.

Eine Alternative bieten die kartesischen Gauß-Funktionen (GTOs = Gauss-type atomic functions), die jedoch für $r \rightarrow 0$ (keine Spitze) und für $r \rightarrow \infty$ (schneller Abfall, siehe Abbildung 1) eine Orbitalfunktion nicht gut wiedergeben.

$$\chi = N * x^u * y^v * z^w * e^{-\alpha r^2} \quad 1.8.2$$

In GAUSSIAN 98 [19] werden Gaußfunktionen verwendet. Die Gaußfunktionen in Gleichung (1.8.2) stellen Potenzen von x , y , und z multipliziert mit der Exponentialfunktion $\exp(-\alpha r^2)$ dar. Für $u + v + w = 2$ entstehen sechs d-Typ Funktionen [14, 20]:

$$g_{xx} = N * x^2 * e^{-\alpha r^2} \quad 1.8.3$$

$$g_{yy} = N * y^2 * e^{-\alpha r^2} \quad 1.8.4$$

$$g_{zz} = N * z^2 * e^{-\alpha r^2} \quad 1.8.5$$

$$g_{xz} = N * x * z * e^{-\alpha r^2} \quad 1.8.6$$

$$g_{yz} = N * y * z * e^{-\alpha r^2} \quad 1.8.7$$

$$g_{xy} = N * x * y * e^{-\alpha r^2} \quad 1.8.8$$

Die ersten drei Funktionen (Gleichungen (1.8.3 bis 1.8.5)) können linear kombiniert werden, so dass zwei Funktionen mit d-Symmetrie entstehen:

$$g_{3zz-rr} = \frac{1}{2}(2 * g_{zz} - g_{xx} - g_{yy}) \quad 1.8.9$$

$$g_{xx-yy} = \sqrt{\frac{3}{4}}(g_{xx} - g_{yy}) \quad 1.8.10$$

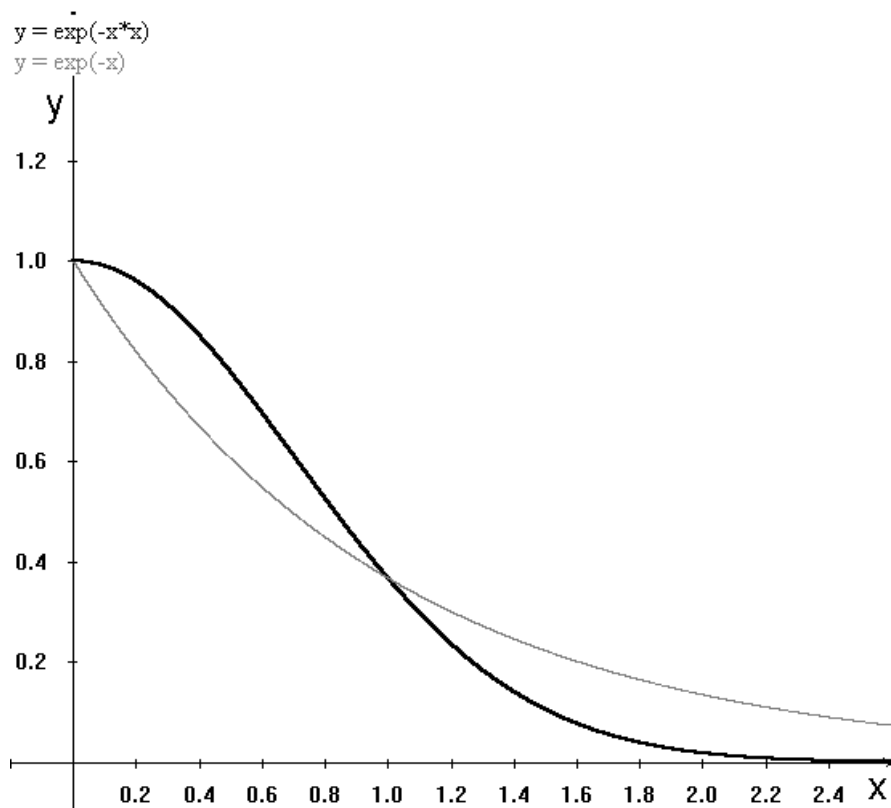
sowie eine Funktion mit s-Symmetrie:

$$g_{rr} = \sqrt{5}(g_{xx} + g_{yy} + g_{zz}) = \sqrt{5} * r^2 * e^{-\alpha r^2} \quad 1.8.11$$

Wird also mit sechs d-Typ Funktionen gerechnet, so wird zusätzlich eine s-Funktion mitberücksichtigt. In GAUSSIAN besteht die Möglichkeit, sowohl die kartesischen sechs d-Funktionen als auch die reinen fünf d-Funktionen zu verwenden (siehe Kapitel II. Rechenmethoden und Basissätze).

Die Winkeleigenschaften der reinen fünf d-Orbitale sind in Abbildung 2 graphisch dargestellt. Das entsprechende Aussehen der drei kartesischen d-Funktionen d_{x^2} , d_{y^2} und d_{z^2} befindet sich in Abbildung 3. Zwei Konturdiagramme von den $3d_{xy}$ - und $3d_{x^2-y^2}$ -Orbitalen sind in Abbildung 4a zu sehen.

Abbildung 1. Kurvenverlauf einer Slater-Funktion [$\exp(-x)$] und einer Gauß-Funktion [$\exp(-x^2)$].

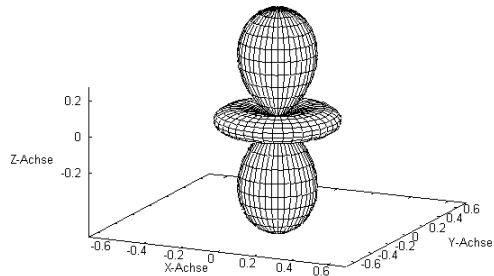


Ein Vorteil der Gaußfunktionen, besteht darin, dass Mehrzentrenintegrale einfacher berechnet werden können, da das Produkt zweier, an 2 verschiedenen Zentren liegenden Gaußfunktionen, wieder eine Gaußfunktion, die zwischen den beiden Zentren liegt, ergibt.

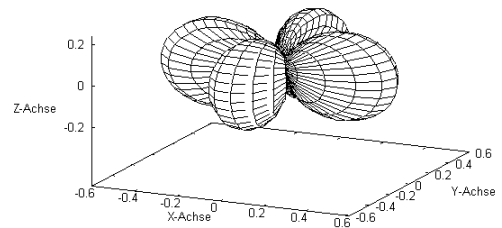
Um die Nachteile einer Gaußfunktionen auszugleichen, werden mehrere dieser einzelnen, primitiven, Funktionen linear kombiniert. Man bezeichnet dies auch als Kontraktion. So bedeutet STO-3G, dass eine Slater-Funktion, die ein bestimmtes Atomorbital beschreibt, durch eine kontrahierte Gaußfunktion dargestellt wird, die wiederum aus drei primitiven Gaußfunktionen zusammengesetzt ist. Ein Beispiel hierzu findet sich in Tabelle 1.

Abbildung 2. Winkeleigenschaften, reelle Kugelflächenfunktionen ($S_2^m(\vartheta, \varphi)$ mit $m = 0, \pm 1, \pm 2$, $N =$ Normierungskonstante, hier $N = 1$) der reinen fünf 3d-Orbitale Die Vorzeichen sind nicht aufgeführt [14], [21].

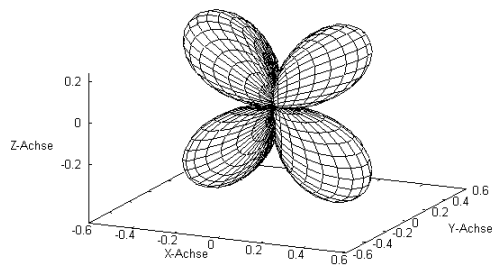
$$d_{z^2} : (N * (3 \cos^2 \vartheta - 1))$$



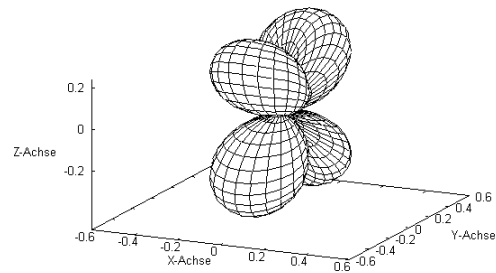
$$d_{x^2-y^2} : (N * (\sin^2 \vartheta \cos(2\varphi)))$$



$$d_{xz} : (N * \cos \vartheta \sin \vartheta \cos \varphi)$$



$$d_{yz} : (N * \cos \vartheta \sin \vartheta \sin \varphi)$$



$$d_{xy} : (N * \sin^2 \vartheta \sin(2\varphi))$$

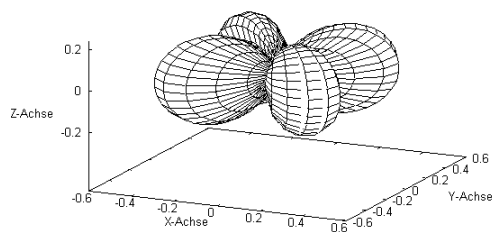
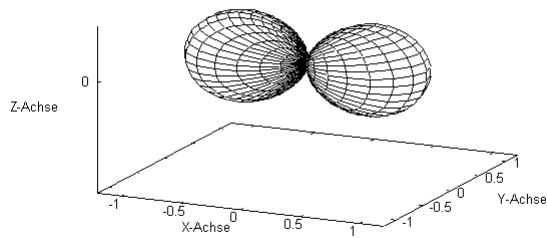
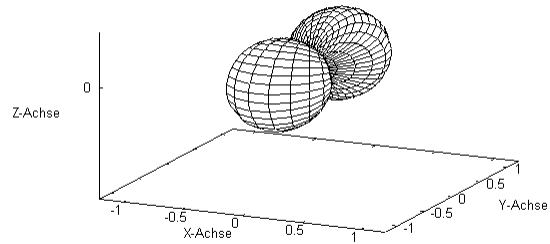


Abbildung 3. Winkeleigenschaften ($N =$ Normierungskonstante hier für $N = 1$) der drei kartesischen d-Typ GTOs d_{x^2} , d_{y^2} und d_{z^2} . Die Vorzeichen sind in allen drei Funktionen positiv.

$$\text{GTO } d_{x^2} : (N * \sin\vartheta \cos\varphi)^2$$



$$\text{GTO } d_{y^2} : (N * \sin\vartheta \sin\varphi)^2$$



$$\text{GTO } d_{z^2} : (N * \cos\vartheta)^2$$

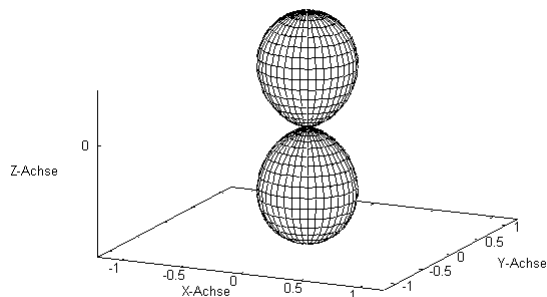


Tabelle 1. Anzahl der kontrahierten und primitiven Gaußfunktionen (GTF) in einer STO-3G Rechnung.

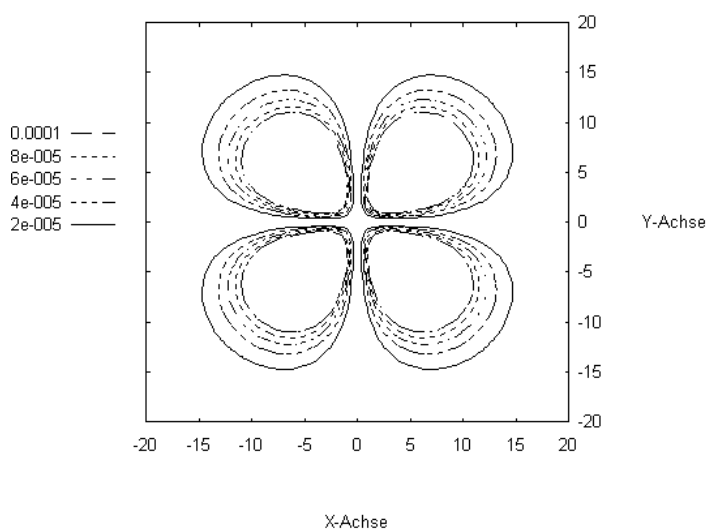
	Kontrahierte GTF	Primitive GTF
S	9	27
H ₂ S	11	33
CH ₃ SH	18	54

Im Falle des STO-3G-Basissatzes handelt es sich um einen minimalen Basissatz, das heißt pro besetztes und unbesetztes Atomorbital mit gleicher Hauptquantenzahl, wird eine Basisfunktion verwendet. Verwendet man zwei Basisfunktionen, spricht man von einem Double-Zeta-Basissatz, usw. .

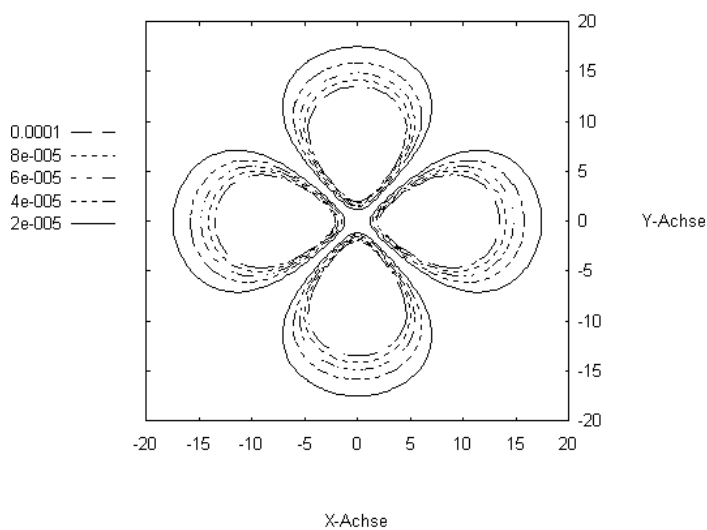
Bei Split-Valenz-Basissätzen werden die inneren Atomorbitale durch eine minimale Basis und die äußeren Valenzorbitale durch einen Double-Zeta-Basissatz beschrieben. Dies hat denjenigen Grund, dass die Valenzorbitale zur Beschreibung der chemischen Bindung größeren Einfluss besitzen.

Abbildung 4a. Konturdiagramm der Wahrscheinlichkeitsdichte ($[(R(r) \cdot Y(\vartheta, \varphi))]^2$) des $3d_{xy}$ - und $3d_{x^2-y^2}$ -Orbitals.

$3d_{xy}$ -Orbital:



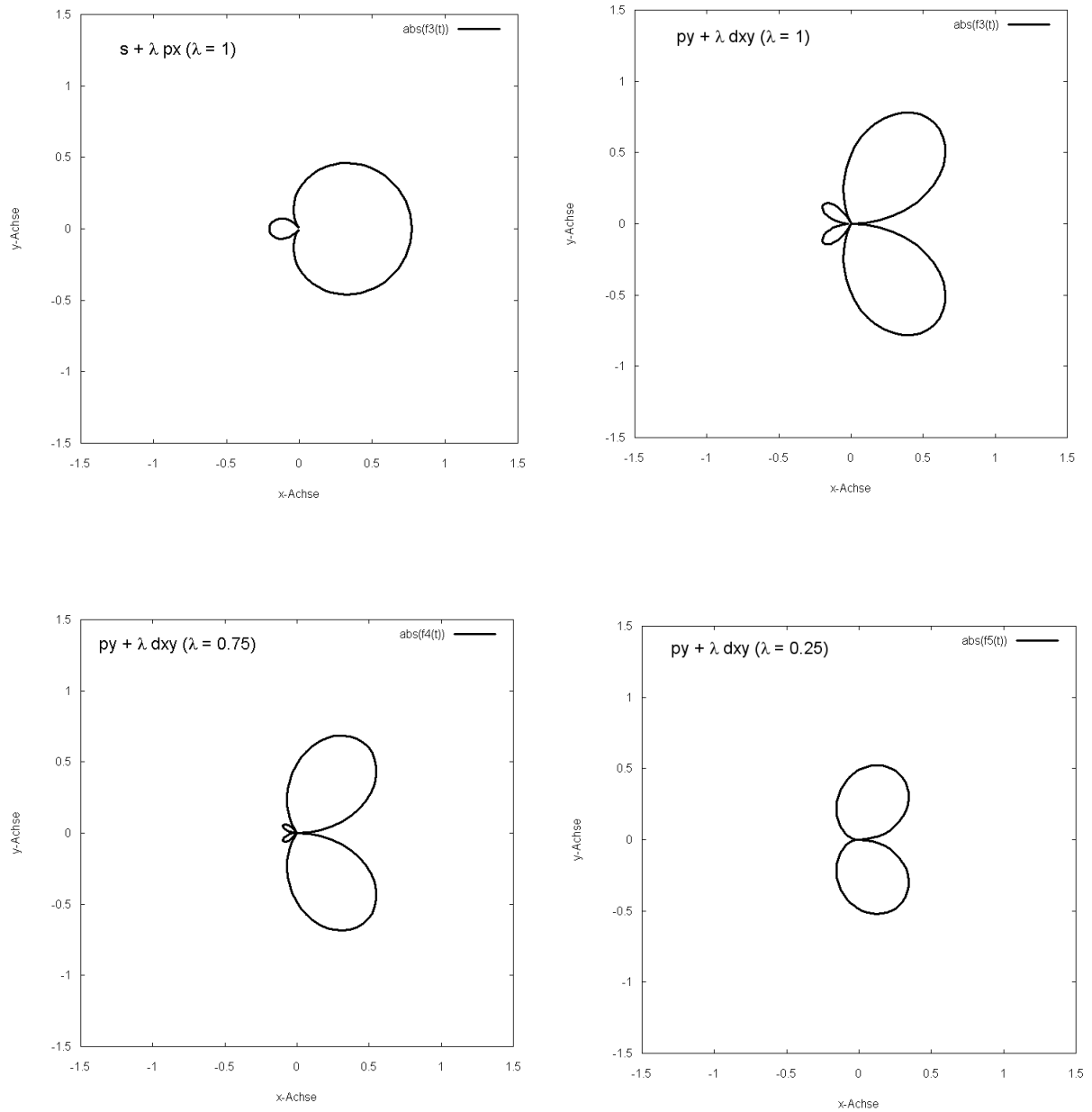
$3d_{x^2-y^2}$ -Orbital:



Zum Abschluss dieses Abschnitts wird noch kurz auf die Funktion der d-Orbitale als Polarisationsfunktionen hingewiesen. Ist die Ladungsverteilung um ein Atom nicht mehr sphärisch bzw. kugelsymmetrisch, wie dies vor allem in polaren Molekülen vorliegt, benötigt man zusätzliche Funktionen in den Basissätzen, die eine Polarisation herstellen. d-Orbitale können s-Orbitale und p-Orbitale polarisieren [22]. Bei p-Orbitalen unterscheidet man zwei Fälle: So ergibt die Polarisation eines in Bindungsrichtung orientierten p_z -Orbitals mit einem

d_{z^2} -Orbital ($p_z + \lambda d_{z^2}$) ein polarisiertes p_σ -Orbital. Entsprechend wird ein senkrecht zur Bindungsrichtung orientiertes p_π -Orbital durch ein d_π -Orbital ($p_\pi + \lambda d_\pi$) in Richtung der π -Bindungsachse polarisiert (s. Abbildung 4b).

Abbildung 4b. Polarisationsarten. a) Polarisation einer s-Funktion durch eine p_x -Funktion ($s + \lambda p_x$ mit $\lambda = 1$). b) Polarisation einer p_y -Funktion durch eine d_{xy} -Funktion ($p_y + \lambda d_{xy}$ mit $\lambda = 1, 0.75$ und 0.25).



1.9 Mullikensche Populationsanalyse (MPA)

Eine Populationsanalyse ermöglicht die Bestimmung von Partialladungen von den in einem Molekül enthaltenen Atomen.

Da es hierfür keine messbaren Observablen gibt, sind die Berechnungen von Partialladungen an Atomen rein willkürlich. Beispiele hierfür sind Baders „atoms in molecules“ [23], die „natural bond orbital“ (NBO)-Analyse von Weinhold et al. [24] und die Mullikensche Populationsanalyse [25]. Die MPA-Analyse wurde in dieser Arbeit ausschließlich angewandt. Ein Molekülorbital ψ sei orthonormiert, so dass das Quadrat integriert über den Raum Eins ergibt:

$$\int \psi_i^2 dV = \sum_{k=1}^n c_{ik}^2 \int \chi_k^2 dV + \sum_{k=1}^n \sum_{l=1}^n c_{ik} c_{il} \int \chi_k \chi_l dV = \sum_{k=1}^n c_{ik}^2 + \sum_{k=1}^n \sum_{l=1}^n c_{ik} c_{il} S_{kl} = 1 \quad 1.9.1$$

Da es sich um eine Überlappungsbasis handelt ist $S_{kl} \neq 0$.

In der MPA-Analyse werden Brutto-, Netto- und Überlappungspopulationen definiert. Die Bruttoorbitalpopulation n_k ergibt sich zu:

$$n_k = \sum_{i=1}^n b_i c_{ik}^2 + \sum_{i=1}^n b_i \sum_{l=1}^n c_{ik} c_{il} S_{kl} \quad 1.9.2$$

Summiert man über alle Bruttoorbitalpopulationen (Summation über alle zu einem Atom A gehörenden AOs χ_k), so erhält man die Bruttoatompopulation q_A .

$$q_A = \sum n_k \quad 1.9.3$$

Durch Differenzbildung der Bruttoatompopulation q_A mit der Elektronenanzahl des Neutralatoms ergibt sich die Bruttoladung Δq_A (z.B. für S: $\Delta q_S = 16 - q_S$).

Der erste Term von Gleichung (1.9.2) entspricht der Nettopopulation. Der zweite Term stellt die Hälfte der Überlappungspopulation dar. Die Überlappungspopulation zwischen zwei Zentren wird jeweils zur Hälfte dem einen Zentrum und die andere Hälfte dem anderen Zentrum zugeordnet. Dies ist für die MPA-Analyse charakteristisch.

Für zwei AOs χ_k und χ_l wäre die Überlappungspopulation:

$$n_{kl} = 2 \sum_{i=1}^n b_i c_{ik} c_{il} S_{kl} \quad 1.9.4$$

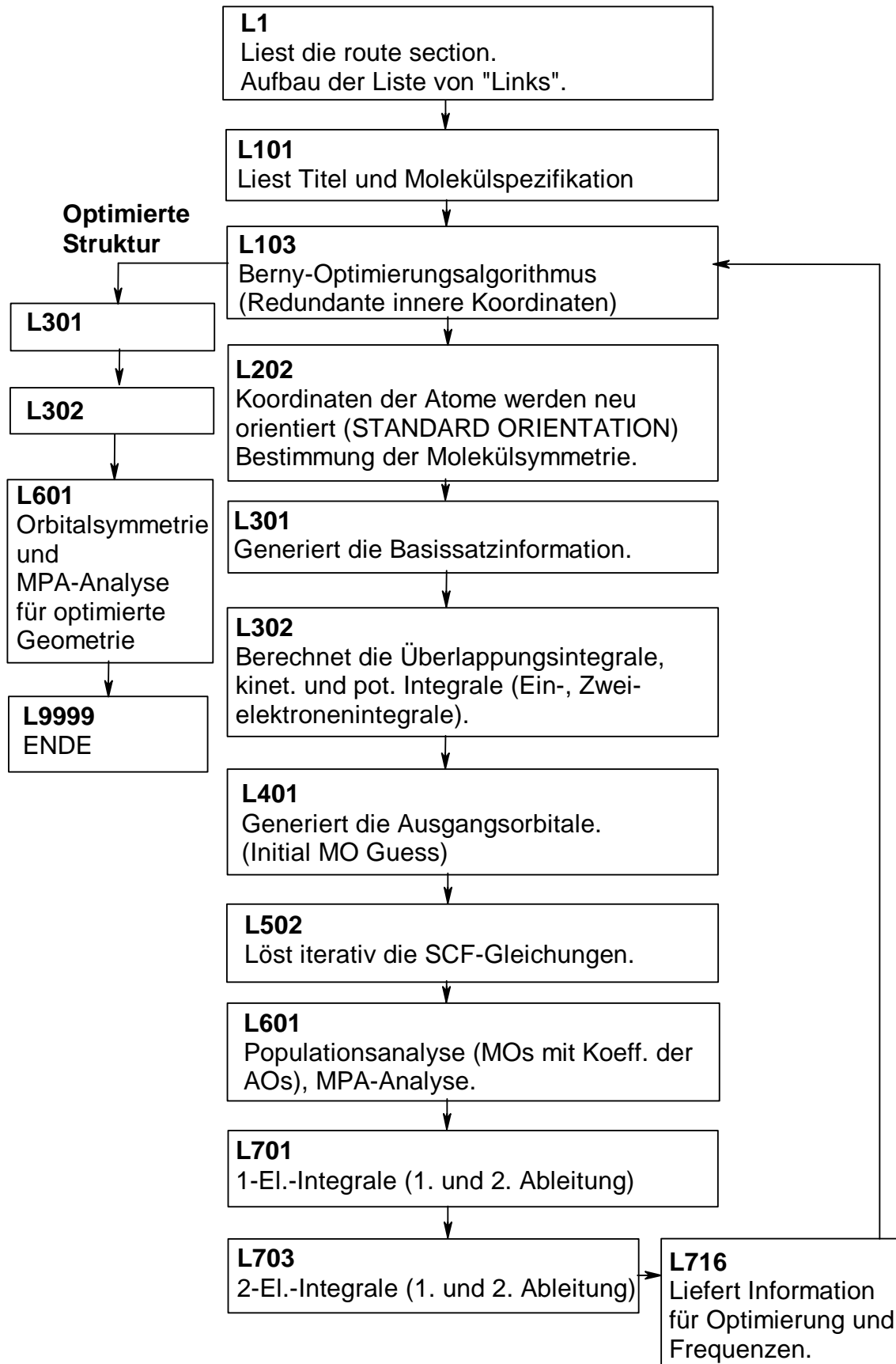
Summiert man Gleichung (1.9.4) bezüglich aller Orbitale zweier Atome A und B auf, so ergibt sich die Atomüberlappungspopulation q_{AB} .

Tabelle 2. Beispiel einer MPA-Analyse für H₂S (HF/STO-3G, Optimierte Parameter: $r(\text{HS}) = 1.3288 \text{ \AA}$, $\alpha(\text{HSH}) = 92.52^\circ$).

Atom	Orbital	n_k	q_S	q_H	Δq_S	Δq_H	q_{SH}
S	1S	1.99990	15.92795	1.03602	0.07205	-0.03602	0.27517
	2S	1.99633					
	2PX	2.00000					
	2PY	1.97801					
	2PZ	1.98330					
	3S	1.84182					
	3PX	2.00000					
	3PY	0.90061					
	3PZ	1.22798					
	H	1S	1.03602				
H	1S	1.03602					

Der Ablauf einer SCF-Rechnung mit anschließender Populationsanalyse und Optimierung in GAUSSIAN wird in Abbildung 5 schematisch dargestellt.

Abbildung 5. Schema einer SCF-Rechnung in GAUSSIAN.



1.10 Dichtefunktional-Methoden

1.10.1 Was ist ein Funktional?

Eine Funktion ordnet jedem Element x eindeutig ein Element y zu. Ein Funktional ist einfach ausgedrückt, eine Funktion einer Funktion [26].

$$x \xrightarrow{f(x)} y \quad 1.10.1.1$$

$$f(x) \xrightarrow{F[f(x)]} y \quad 1.10.1.2$$

y ist jeweils eine Zahl. Ein einfaches Beispiel wäre hierzu:

1.10.1.3

$$f(x) = x^2 + 1$$

$$F(f) = \int_0^1 [f(x)]^2 dx = \int_0^1 (x^4 + 2x^2 + 1) dx = \left[\frac{x^5}{5} + 2\frac{x^3}{3} + x \right]_0^1 = \frac{1}{5} + \frac{2}{3} + 1 = \frac{28}{15}$$

In der DFT-Methode ist die Energie E_0 ein Funktional der Elektronendichte ρ .

1.10.2 Die Elektronendichte und die Paardichte [27]

Die Elektronendichte $\rho(\underline{r})$ ist eine nichtnegative Funktion, die von drei räumlichen Koordinaten abhängt. Die Integration der Elektronendichte ergibt die Gesamtelektronenzahl N . Bei unendlichem Abstand wird sie 0.

$$\rho(\vec{r}_1) = N \int \dots \int |\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N)|^2 ds_1, d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_N \quad 1.10.2.1$$

Gleichung (1.10.2.1) ist das Produkt aus N Integralen mit N Einzelwahrscheinlichkeiten.

Es bedeutet $\rho(\underline{r}_1)$, dass sich irgend ein Elektron innerhalb des Volumenelementes $d\underline{r}_1$ befindet.

Die Elektronendichte ist eine Observable, d.h. man kann sie messen. In einem Molekül zeigt sie ein Maximum an jeder Position eines Atoms und einen exponentiellen Abfall für große Abstände von allen Kernen.

Die Paardichte ρ_2 enthält alle Informationen über die Elektronenkorrelation.

$$\rho_2(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = N(N-1) \int \dots \int |\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N)|^2 d\vec{x}_3 \dots d\vec{x}_N \quad 1.10.2.2$$

Sie wird null, wenn zwei Elektronen am gleichen Ort mit dem gleichen Spin gefunden werden. Dies ist eine Folge des Pauli-Prinzips. Dies gilt nicht für Elektronen mit unterschiedlichem Spin.

1.10.3 Die Hohenberg-Kohn Theoreme

Hohenberg und Kohn stellten zwei Theoreme auf [28a]. Das erste Theorem besagt, dass die Grundzustandsenergie E_0 ein Funktional der Grundzustandselektronendichte ρ_0 ist.

$$\rho_0 = \{N, Z_A, R_A\} \Rightarrow \Psi_0 \Rightarrow E_0 \quad 1.10.3.1$$

$$E_0[\rho] = T[\rho_0] + E_{ee}[\rho_0] + E_{Ne}[\rho_0] \quad 1.10.3.2$$

$T[\rho_0]$ = kinetische Energie

$E_{ee}[\rho_0]$ = Elektron-Elektron-Abstoßung

$E_{Ne}[\rho_0]$ = Externes Potential (Kern-Elektron-Anziehung)

Die ersten zwei Terme in Gleichung (1.10.3.2) sind systemunabhängig, der dritte Term ist systemabhängig.

Das zweite Hohenberg-Kohn-Theorem entspricht dem Variationsprinzip. Eine vorgegebene Versuchsdichte liefert eine Energie, die oberhalb der wahren Grundzustandsenergie E_0 liegt. Außerdem muss die Versuchsdichte die Randbedingungen erfüllen, d.h. die Integration der Dichte liefert N Elektronen und die Dichte muss größer oder gleich null sein.

$$E_0 \leq E[\tilde{\rho}] \quad 1.10.3.3$$

Man erhält die Grundzustandsenergie E_0 nur dann, wenn die exakte Grundzustandsdichte ρ_0 in Gleichung (1.10.3.2) eingesetzt wird.

1.10.4 Die Kohn-Sham-Gleichungen [28b]

Die Grundzustandsenergie kann wie folgt geschrieben werden:

$$E_0 = \min_{\rho \rightarrow N} (F[\rho] + \int \rho(\vec{r}) V_{Ne} dr) \quad 1.10.4.1$$

$F[\rho]$ = universelles Funktional

Das universelle Funktional $F[\rho]$ enthält die kinetische Energie, die klassische Coulomb-Wechselwirkung, die nichtklassische Selbstwechselwirkung, den Austausch (Antisymmetrie) und Korrelationseffekte.

Kohn und Sham schlugen vor, die kinetische Energie eines nichtwechselwirkenden Referenzsystems zu verwenden. Dieses Referenzsystem, das durch eine Slater-Determinante, analog zum HF-Modell dargestellt wird, enthält ein lokales Potential $V_S(\underline{r})$. Die kinetische Energie entspricht nicht der kinetischen Energie des wechselwirkenden Systems.

Diesem Mangel wurde folgendermaßen Rechnung getragen:

$$F[\rho(\vec{r})] = T_S[\rho(\vec{r})] + J[\rho(\vec{r})] + E_{XC}[\rho(\vec{r})] \quad 1.10.4.2$$

$T_S[\rho]$ = kinetische Energie

$J[\rho]$ = klassische elektrostatische Elektron-Elektron-Abstoßungsenergie

$E_{XC}[\rho]$ = Austausch-Korrelationsenergie

Die Austausch-Korrelationsenergie enthält alle Größen, die unbekannt sind und ist somit die große Unbekannte.

Der Energieausdruck für das wechselwirkende reale System ergibt sich zu:

$$E[\rho(\vec{r})] = T_S[\rho] + J[\rho] + E_{XC}[\rho] + E_{Ne}[\rho] \quad 1.10.4.3$$

$T_S[\rho]$ = kinetische Energie des nichtwechselwirkenden Referenzsystems. Der Index S bedeutet, dass die kinetische Energie aus einer Slater-Determinante berechnet wird.

Die Orbitale des nichtwechselwirkenden Systems werden mit den Einelektronengleichungen, den Kohn-Sham-Gleichungen, ermittelt.

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}(\vec{r}_1)\right)\phi_i = \epsilon_i\phi_i \quad 1.10.4.4$$

V_{eff} = effektives lokales Potential

φ_i = Kohn-Sham-Orbitale

ε_i = Energie der Kohn-Sham-Orbitale

Das effektive Potential V_{eff} muss so justiert werden, dass die Elektronendichte des nichtwechselwirkenden Systems der realen Elektronendichte entspricht.

Die Kohn-Sham-Orbitale, als Lösung des nichtwechselwirkenden Systems, liefern durch Quadrierung die Elektronendichte. Da das effektive Potential von der Elektronendichte bereits abhängig ist, muss es vorgegeben werden, so dass die Kohn-Sham-Gleichungen iterativ gelöst werden. Mit der erhaltenen Grundzustandsdichte erhält man dann mit dem Energieausdruck in Gleichung (1.10.4.3) die Grundzustandsenergie.

1.10.5 Lokale Dichte und Gradientennäherungen

Für das Austausch-Korrelationsfunktional E_{XC} müssen passende Ausdrücke gefunden werden. Es wurde ein einheitliches Elektronengas, bei dem die Elektronenzahl N und das Volumen unendlich groß ist, die Dichte jedoch konstant bleibt ($N \rightarrow \infty$, $V \rightarrow \infty$, $\rho = \text{konstant}$) eingeführt. Dieses Modell ist sehr geeignet für ein ideales Metall (z.B. Natrium), nicht jedoch für Moleküle, in denen es variierende Dichten gibt. Das einheitliche Elektronengas ist in der DFT-Methode dennoch beliebt, weil die exakte Form des Austausch- und Korrelationsfunktionals bekannt ist. Wird dieses Funktional für die Austauschenergie verwendet so spricht man von der LDA-Approximation (local density approximation). Diese Näherung liefert Ergebnisse, die fast besser als die der HF-Methode sind. Besonders erfolgreich ist sie für molekulare Eigenschaften (z.B. Gleichgewichtsstrukturen). Für Bindungsenergien ist sie wenig geeignet [27].

Gradientenmethoden enthalten den Gradienten $\nabla\rho(\underline{r})$. Der Inhomogenität des Elektronengases wird damit Rechnung getragen. Solche Funktionale können folgendermaßen aussehen:

$$E_{XC}^{GGA}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int f(\rho_\alpha, \rho_\beta, \nabla\rho_\alpha, \nabla\rho_\beta) d\vec{r} \quad 1.10.5.1$$

GGA = generalised gradient approximations

Ein Beispiel hierfür wäre das LYP-Funktional von Lee, Yang und Parr [29].

1.10.6 Das Hybrid-Funktional B3LYP

E^{XC} wird gewöhnlich in zwei Teile, einem Austauschfunktional und einem Korrelationsfunktional, aufgeteilt.

$$E_{\text{XC}} = E_{\text{X}}^{\text{exact}} + E_{\text{C}}^{\text{KS}} \quad 1.10.6.1$$

Ein Hybridfunktional ist ein Funktional, das für den Austausch eine Mischung des DFT- und HF-Austausches verwendet und eine DFT-Korrelation berücksichtigt.

Ein Beispiel hierfür ist das in dieser Arbeit ausschließlich angewandte 3-Parameter-Funktional B3LYP [30].

II. Rechenmethoden und Basissätze

2.1 Verwendete Methoden

Sämtliche Strukturen der berechneten Verbindungen wurden mit der Hartree-Fock Methode optimiert.

Die MP2-Methode [18] wurde für die Minima der CS-Verbindungen, sowie für verschiedene Metallkomplexe angewandt. Aufgrund des zeitlichen Rechenaufwandes wurden nicht alle Moleküle, bzw. die verschiedenen Konformere, die Übergangszustände sind, berechnet.

Für besonders elektronenreiche Systeme, wie die SF- und SO-Verbindungen, sowie die Metallkomplexe, wurde die Dichtefunktionalmethode mit dem Hybridfunktional B3LYP [30], angewandt.

Die meisten Rechnungen wurden auf einer Octane Workstation von Silicon Graphics mit dem Programm GAUSSIAN 94 und später mit GAUSSIAN 98 gerechnet. Zusätzlich konnte die Linux-Version von GAUSSIAN an einem Pentium II mit 233 MHz verwendet werden.

2.2 Verwendete Basissätze

Der Effekt der d-Orbitale wird durch Vergleich von Basissätzen, die zum einen d-Orbitale am Heteroatom (N, O, F, S, P) verwenden, oder zum anderen diese Funktionen nicht berücksichtigen. Dies wurde zuerst mit den minimalen Basissätzen STO-3G [31] und STO-3G* durchgeführt. STO-3G* verwendet die reinen fünf d-Funktionen ($d_{x^2-y^2}$, d_{z^2} , d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}) nur an S bzw. P und nicht an C oder N. In dieser Arbeit wird der Basissatz STO-3G* als STO-3G (5D) bezeichnet. Der d-Exponent beträgt für S 0.39.

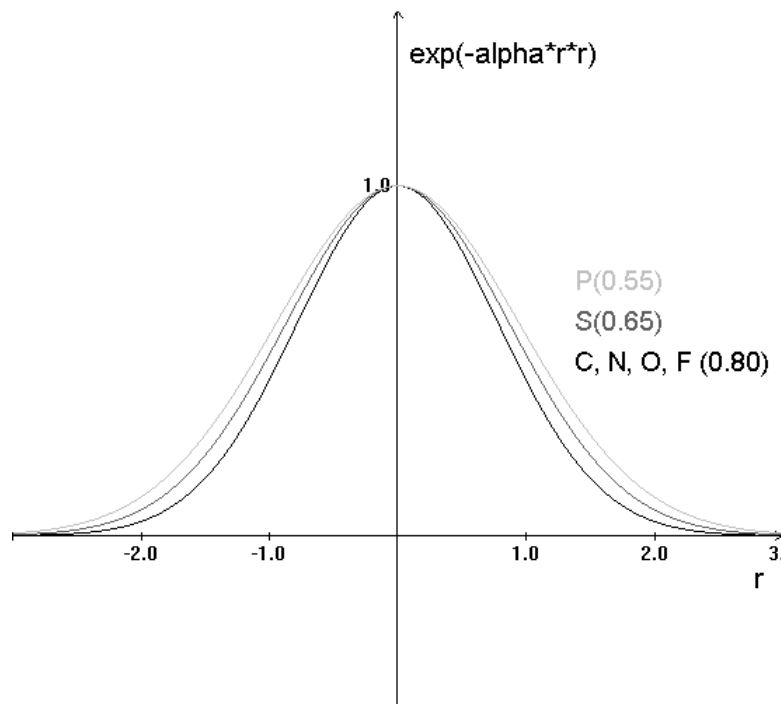
Als zweites wurde der 3-21G-Basissatz [32] mit den 3-21G (5D)- und 3-21G*-Basissätzen verglichen. Der 3-21G (5D)-Basissatz verwendet, analog dem STO-3G (5D)-Basissatz, die reinen fünf d-Funktionen an S bzw. P. Der 3-21G* = 3-21G (6D)-Basissatz verwendet die reinen sechs kartesischen d-Funktionen (d_{x^2} , d_{y^2} , d_{z^2} , d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}) ausschließlich an S bzw. P. Die d-Exponenten betragen 0.55 für P und 0.65 für S.

Weiterhin wurden die Resultate des 6-31G-Basissatzes [33] mit den Ergebnissen von drei verschiedenen, mit d-Orbitalen ausgestatteten Basissätzen verglichen: 6-31G (5D), 6-31G (6D) und 6-31G*. 6-31G (5D) und 6-31G (6D) sind analog den Basissätzen 3-21G (5D) und 3-21G (6D) definiert. Im Falle des 6-31G*-Basissatzes besitzen alle Atome der II. und III. Periode („heavy atoms“) sechs kartesische d-Funktionen. Die d-Exponenten betragen für Schwefel 0.65, für Phosphor 0.55, für Silizium 0.45 und für Kohlenstoff, Sauerstoff und Fluor

0.80. Im Falle von Furan enthalten die Basissätze 6-31G (5D) und 6-31G (6D) fünf bzw. sechs d-Funktionen nur am Sauerstoff.

Im Falle der MP2-Methode werden nur Rechnungen mit dem 6-31G-Basissatz betrachtet [34]. In den Übergangsmetallen Fe und Ni sind die d-Orbitale Valenzfunktionen. Der Basissatz 6-31G berücksichtigt zwei Sätze von jeweils sechs kartesischen Split-Valenz d-Funktionen, während der 6-31G*-Basissatz die sieben f-Funktionen als Polarisationsfunktionen hinzunimmt.

Abbildung 6. Auswirkung der d-Exponenten α_d auf die radiale Ausdehnung der d-Funktionen in den Elementen C, N, O, F (jeweils 0.8), S (0.65) und P (0.55).



III. Allgemeiner Teil

3.1 Berechnete Verbindungen

Die in dieser Arbeit berechneten Moleküle sind in den Schemata 2 bis 6 zusammengestellt.

Der d-Orbitaleffekt wurde zuerst an einer Reihe von divalenten organischen Schwefelverbindungen, mit unterschiedlich an C gebundenem Schwefel untersucht. Diese Verbindungen **2** bis **11** sind einschließlich Furan (**12**) in Schema 2 auf Seite 31 aufgelistet. Schwefelwasserstoff (**2**), als ein Molekül ohne CS-Bindung wurde auch noch mitberücksichtigt. Moleküle, die eine C_{sp^3} -S-Bindung besitzen, liegen in den Konformeren **3 a-b** von Methylsulfid und **4 a-c** von Dimethylsulfid vor. Syn und Anti-Vinylmercaptan **5 a** und **5 b**, sowie die Konformere von Divinylsulfid **7 a-d** sind Beispielmoleküle, die eine C_{sp^2} -S-Bindung enthalten. Methylvinylsulfid (**6**) hat sowohl eine C_{sp^2} -S-Bindung, als auch eine C_{sp^3} -S-Bindung. Als Beispiel für ein aromatische System, in dem Schwefel enthalten ist, wurde Thiophen (**8**) gewählt und mit dem sauerstoffanalogen Furan (**12**) verglichen. Für die Untersuchung der d-Orbitalbeteiligung in einer SC-Doppelbindung wurden Thioformaldehyd (**9**) und Schwefelkohlenstoff (**10**) berechnet. Ein Beispiel für eine partielle SC-Dreifachbindung stellt Kohlenstoffmonosulfid (**11**) dar.

An Thiophen (**8**) und Furan (**12**) schlossen sich noch weitere Heterocyclen an (siehe Schema 4, Seite 64). 1,2,5-Thiadiazol (**13**) wurde mit Thiophen (**8**) verglichen. In **13** wurden die CH-Gruppen in α -Stellung durch Stickstoff ersetzt. Stickstoff ist elektronegativer als Kohlenstoff, so dass dies die d-Orbitalbeteiligung an Schwefel beeinflussen könnte.

1-H-Phosphol (**17 a** (C_s , pyramidal) und **17 b** (C_{2v} , planar) wurde mit Pyrrol (**16**) in ähnlicher Weise wie Thiophen (**8**) zu Furan (**12**) verglichen. In 1-Me-Phosphol (**18**) wurde hauptsächlich der Einfluss der d-Orbitale am Phosphor auf die Genauigkeit der berechneten NMR-chemischen Verschiebungen betrachtet. Mit den Oxiden des Thiophens **14** bis **15** erfolgte ein weiterer Vergleich mit Thiophen (**8**). Die Bedeutung der d-Orbitale am Si wurde anhand des Si-Carbens **20** im Vergleich zum entsprechenden C-Carben **19** verglichen. Die in Schema 5 (Seite 86) aufgeführten SO- und SF-Verbindungen **21** bis **26** wurden als Vertreter solcher Schwefelverbindungen herangezogen, in denen Schwefel an stark elektronegative Atome gebunden ist. SO_2 (**22**), SO_3 (**23**), SF_4 (**25**) und SF_6 (**26**) sind hypervalente Schwefelverbindungen, in denen, im Vergleich zu den organischen divalenten Schwefelverbindungen, eine stärkere d-Orbitalbeteiligung zu erwarten ist.

d-Orbitale als Valenzorbitale liegen in den Komplexen des Eisens und des Nickels vor (Schema 6, Seite 102). Hierzu wurde Ferrol (**28**), ohne den Ligand CO an Eisen, und mehrere Diiminkomplexe von Eisen und Nickel **29** bis **33** berechnet, von denen nur der Komplex **31** als Tris-(glyoxal-bis-N-methylimin)-Eisen(II)-Chelat [35] existiert. Es wurde bei der Berechnung auf Methylgruppen am Stickstoff verzichtet, da diese für die Eisen-Ligand-Bindung ohne Bedeutung sind. Ein real existierender Komplex des Nickels stellt Nickel[Glyoxim] (**34**) [36] dar. Der schwerlösliche Komplex findet in der quantitativen Nickelbestimmung eine Rolle.

3.2 Rechnungen und experimentelle Ergebnisse in der Literatur

Die Berechnungen zur d-Orbitalbeteiligung im Thiophen, sowie in weiteren organischen CS-Verbindungen wurde bereits in der Einleitung beschrieben.

Palmer und Findlay [37] untersuchten mit ab initio Berechnungen (LCGO = Linearkombination von Gaussorbitalen) die Rolle der 3d-Orbitale im 1-H-Phosphol (C_s , **17 a** und C_{2v} , **17 b**) im Vergleich zu Pyrrol (**16**). Sie berücksichtigten eine planare und eine pyramidale Form. Die geringe Resonanzenergie deutet daraufhin, dass 1-H-Phosphol nicht planar ist und Diencharakter besitzt. W. von Niessen et al. [38] untersuchten mit einer ab initio Berechnung die elektronische Struktur, insbesondere die Ionisierungspotentiale von 1-H-Phosphol. Die Geometrie wurde als planar angenommen. An Phosphor wurden zwar d-Funktionen verwendet, diesen Funktionen wurden allerdings keine große Bedeutung zugeschrieben. 1-H-Phosphol wurde durch 1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie bei $-90^\circ C$ in C_4D_8O von Charrier und Mathey [39] erstmals charakterisiert. Interessant ist dabei, dass die Kopplungskonstante $^3J(H_P-H_\alpha)$ null beträgt, so dass nach der Karplus-Gleichung der Diederwinkel H-C-P-H 90° betragen müsste und als Folge der Phosphor eine pyramidale Umgebung aufweisen sollte.

Den Vergleich von Thiophen (**8**) mit Thiophenoxid (C_s , **14 a** und C_{2v} , **14 b**) und Thiophen-1,1-dioxid (**15**) führten Palmer und Findlay [40] durch. Die steigende Bedeutung der d-Orbitale in dieser Reihe konnte mit der Besetzung dieser Orbitale, die bei Thiophen-1,1-dioxid (**15**) am größten ist, festgestellt werden. Die Synthese und die vollständige Charakterisierung von Thiophen-1,1-dioxid, insbesondere das 1H - und ^{13}C -Spektrum, das bei $-40^\circ C$ in $CDCl_3$ aufgenommen wurde, ist erst kürzlich veröffentlicht [41].

Von den Modellcarbenen **19** und **20** sind solche mit Tertiärbutyl-Resten anstelle von H am N bekannt. Wanzlick nahm erstmals bei der Synthese von Tetraaminoethylenen Carbene als Intermediate an [42].

Ähnliche Untersuchungen wurden an Schwefel-Fluor- und an Schwefel-Sauerstoff-Verbindungen vorgenommen. Roos und Siegbahn [43] führten ab initio HF-Berechnungen an SO_2 (**22**) durch. Die 3d-Orbitale sind für die Beschreibung der Bindungsverhältnisse wichtig. Die Überlappungspopulation zwischen S und O steigt bei Mitberücksichtigung dieser Funktionen stark an. Dies wird durch eine d- π -Rückbindung erklärt.

In SO_3 (**23**) sind zur korrekten Beschreibung der elektronischen Struktur und speziell zur Identifikation der Molekülorbitale d-Orbitale an S und an O erforderlich [44].

Thomson [45] berechnete mit der ab initio Hartree-Fock Methode unter Verwendung einer Gaussbasis die elektronische Struktur von SF_2 (**24**). Den d-Exponent von Schwefel optimierte er zu $\alpha_{3d} = 0.75$. Für Fluor wurde ein d-Exponent von 0.9 verwendet. In SF_6 (**26**) führt die Berücksichtigung der d-Orbitale zu einer Energieerniedrigung der e_g - und t_{2g} -Orbitale [46]. d-Orbitale sind für die energetische Reihenfolge der Molekülorbitale wichtig und spielen in Bezug auf Photoelektronenspektren eine Rolle.

In einer umfassenden ab initio Hartree-Fock Untersuchung an hypervalenten und normalen Valenzverbindungen von Schwefel-, Phosphor- und Chlorverbindungen [47] wurde der Effekt der d-Funktionen zum einen am Zentralatom und dann an allen Atomen untersucht. Obwohl d-Funktionen einen größeren Anteil in hypervalenten Verbindungen haben, gibt es keinen wesentlichen Unterschied im Vergleich zu den normalen Valenzverbindungen. Die Variation der d-Exponenten wirkt sich auf die Geometrie aus. So wird z.B. beim SO_2 (**22**) die Bindungslängenvariation stärker von den d-Funktionen beeinflusst, als die Bindungswinkelvariation.

Von theoretischem Interesse sind auch Diiminkomplexe, wie z. B. der Eisen-Chelatkomplex **31**. Die Synthese des Tris-(glyoxal-bis-N-methylimin)-Eisen(II)-Komplexes wurde von Krumholz [35] durchgeführt. Die Diiminkomplexe zeigen als farbige Verbindungen eine Absorptionsbande im sichtbaren Bereich („Diiminbande“) Dies wurde experimentell und theoretisch als Charge-Transfer-Übergang ($d_\pi \rightarrow \pi^*$ (Ligand)) [48] ermittelt.

In den Chelatkomplexen formen die $3d_\pi$ -Orbitale (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}) mit den p_π -Orbitalen der Liganden ein delokalisiertes π -System, das alle drei Ringe verbindet [49].

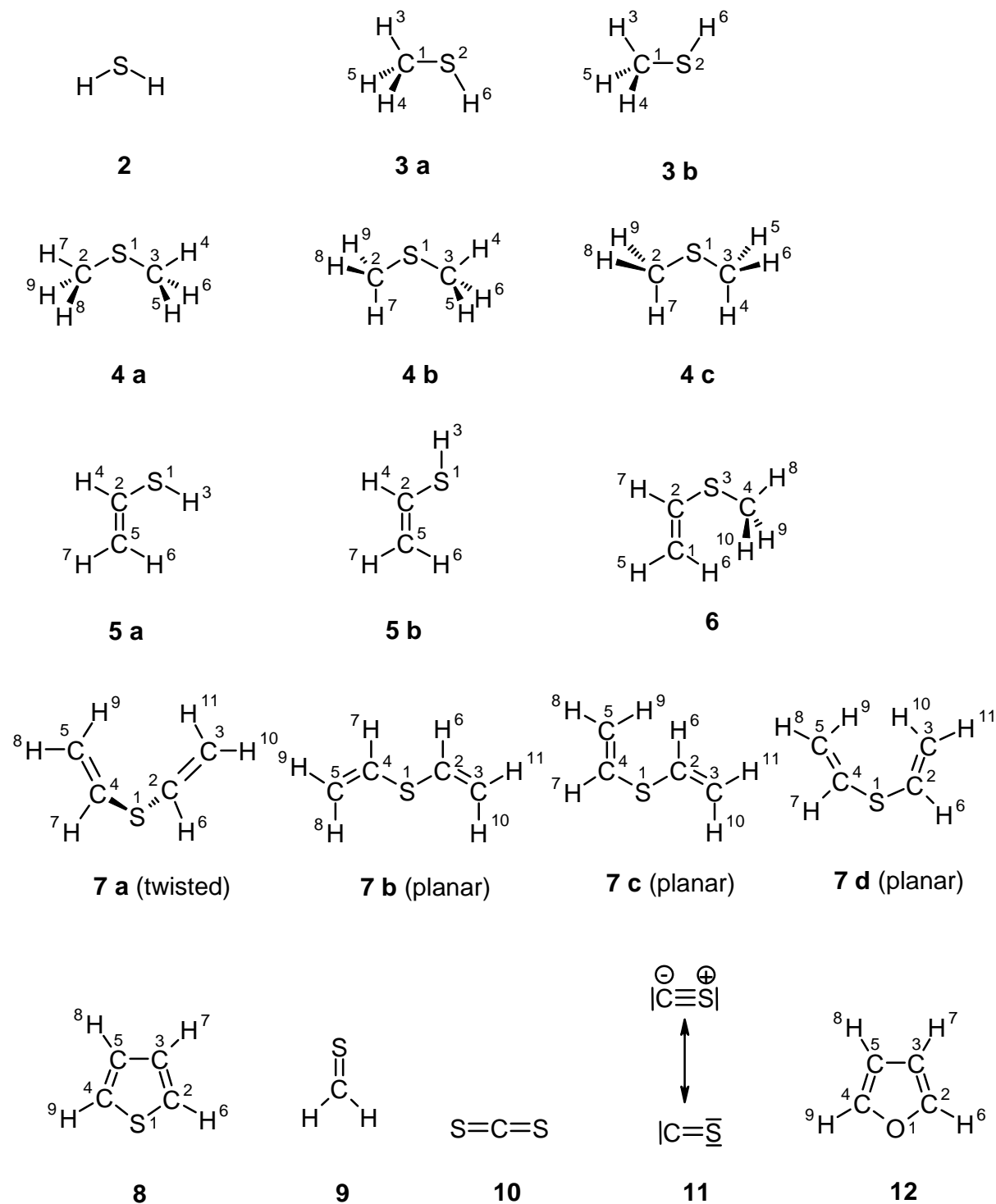
CNDO/2 Berechnungen zur elektronischen Struktur eines Mono-Diimin-Cobalt(III)-Komplex wurde von Reinhold et al. [50] durchgeführt. Die Metallladung wurde als Größe zur

Abschätzung der Rückbindung des Metalls zum Liganden verwendet. Der Ladungstransfer erfolgt aus den d_{π} - bzw. p_{π} -Orbitalen des Metalls. Mit Hilfe der Wibergschen Bindungsindizes wird eine Abnahme der CN-Bindungsordnung bei Komplexbildung gefunden.

Kaltsoyannis [51] diskutiert die elektronische Struktur von $\text{Co}(\text{dab})_2$ ($\text{dab} = 1,4\text{-Diazabutadien}$, **27**) mit Dichtefunktionalmethoden. Er ordnet die Valenzmolekülorbitale in Anteile von Cobalt, hierzu gehört das 4s- und die 3d-Orbitale von Cobalt, und in Anteile des Liganden ein.

3.3 CS-Verbindungen mit zweibindigem Schwefel

Schema 2. Molekulare Strukturen mit den in GAUSSIAN verwendeten Atom-Nummerierungen der CS-Verbindungen **2** bis **11** und Furan (**12**). Die verschiedenen Konformere **3a-b**, **4a-c**, und **5a-b** wurden in der Reihe abnehmender Stabilität angeordnet. Die erste Formel entspricht dem stabilsten Konformer.



3.3.1 Berechnete Molekülgeometrien

3.3.1.1 Berechnete Geometrien auf dem HF-Level

In Tabelle I im Anhang sind die optimierten Abstände und Winkel der in Schema 2 gezeigten Verbindungen **2** bis **12** aufgelistet. Die Hartree-Fock Berechnungen wurden mit den Basissätzen STO-3G, 3-21G und 6-31G durchgeführt, wobei jeder Basissatz mit verschiedenen Sätzen von d-Orbitalen ergänzt wurde (siehe Kapitel 2.2 Basissätze). Es erfolgt ein Vergleich mit den entsprechenden experimentellen Werten. Die hinzugefügten d-Orbitale an S bewirken für jeden Bindungstyp eine Bindungsverkürzung, die zu einer besseren Übereinstimmung mit den experimentellen CS-Abständen führt. Die Ergebnisse der linearen Regressionen der berechneten (x) gegen die experimentellen CS-Abstände (y) für die HF- und MP2-Berechnungen sind in Tabelle 3 aufgeführt. Die 6-31G Berechnungen sind graphisch in Abbildung 7 dargestellt.

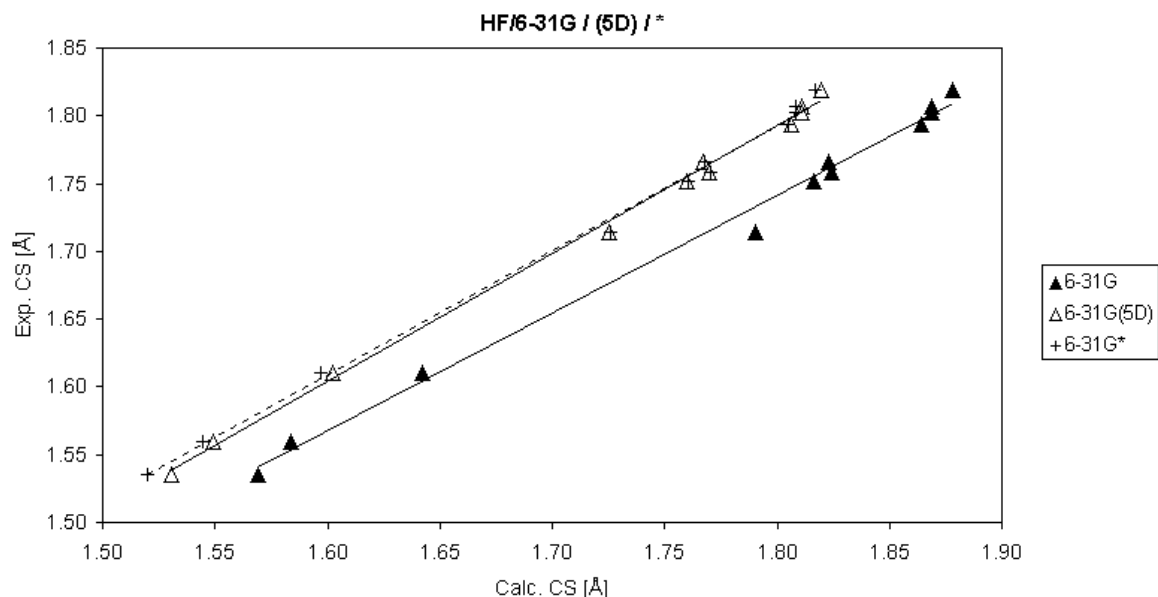
Tabelle 3. Statistische Parameter der linearen Regression ($y = mx + b$) zwischen berechneten (x) und experimentellen (y) CS-Bindungslängen für 11 Wertepaare.

Level	Basissatz	Steigung (m)	Achsenabschnitt (b) [Å]	SD [Å] ^a	R ^b
HF	STO-3G	0.9120	0.1584	0.0143	0.9913
	STO-3G (5D)	0.9034	0.1922	0.0106	0.9952
	3-21G	0.8136	0.2698	0.0085	0.9969
	3-21G (5D)	0.8984	0.1730	0.0056	0.9987
	3-21G (6D)	0.9137	0.1482	0.0055	0.9987
	6-31G	0.8704	0.1745	0.0085	0.9969
	6-31G (5D)	0.9436	0.0939	0.0055	0.9987
	6-31G (6D)	0.9472	0.0884	0.0061	0.9984
	6-31G*	0.9215	0.1344	0.0065	0.9982
	MP2	6-31G	0.9256	0.0504	0.0088
6-31G(5D)		1.0073	-0.0342	0.0062	0.9984
6-31G(6D)		1.0105	-0.0394	0.0062	0.9984
6-31G*		1.0226	-0.0423	0.0044	0.9992

^a SD = Standardabweichung der Regression.

^b R = linearer Korrelationskoeffizient.

Abbildung 7. Lineare Regression von berechneten (x) und experimentellen (y) CS-Bindungsängen [Å] für die Minimumstrukturen **3a**, **4a**, **5a**, **6**, **7a**, und **8** bis **11** auf dem HF-Level.



Die Verbesserung, die durch das Hinzufügen der d-Funktionen resultiert, wird quantitativ durch den Regressionskoeffizienten R und durch die Standardabweichung (SD) der linearen Regression in Tabelle 3 angezeigt. Am wichtigsten ist im Hartree-Fock Fall das Hinzufügen von fünf d-Orbitalen (5D) am Schwefel. Werden stattdessen sechs d-Orbitale verwendet, erzielt man statistisch das gleiche Ergebnis für 3-21G ($R = 0.9987$, obwohl Steigung und Achsenabschnitt numerisch verändert sind) und eine leichte Verschlechterung von R in der 6-31G Reihe. Zusätzliche Polarisationsfunktionen am Kohlenstoff (6-31G*) zeigen eine weitere Abnahme von R (0.9982) und eine Verschlechterung der Standardabweichung.

Die Abnahme der CS-Bindungsängen bei Hinzufügen von d-Orbitalen wird in dieser Arbeit als „geometrischer d-Orbitaleffekt“ bezeichnet. Die Bindungsverkürzungen aus den HF-Berechnungen sind in Tabelle 4 aufgelistet.

Die durchschnittlichen Verkürzungen der SH-Abstände sind -0.011 \AA für STO-3G, -0.026 \AA für 3-21G und -0.027 \AA für 6-31G. In der 6-31G-Reihe ist diese Verkürzung mit 2% bezogen auf die mit dem 6-31G-Basissatz berechnete SH-Bindungsänge unabhängig von der Anzahl und der Art der d-Orbitale, die an der SH-Bindung über eine σ -Bindung beteiligt sein können. Die berechneten Abnahmen (Δ) der C_{sp^3} -S- und C_{sp^2} -S-Bindungsängen sind dagegen weniger regelmäßig. Sie variieren bei den Split-Valenz-Basissätzen in dem Bereich von -0.055 \AA bis -0.071 \AA .

Tabelle 4. Auf dem HF-Level berechnete quantitative Abnahme der Bindungslänge [Å] am Heteroatom, die durch Hinzufügen von d-Funktionen resultiert (geometrischer d-Orbitaleffekt).

Es bedeuten: $\Delta[\text{STO-3G (5D)}] = r[\text{STO-3G (5D)}] - r[\text{STO-3G}]$
und andere Basissätze entsprechend.

% = $(\Delta[6-31\text{G (5D)}] / r[6-31\text{G}]) \cdot 100$ bzw. $(\Delta[6-31\text{G (6D)}] / r[6-31\text{G}]) \cdot 100$
bzw. $(\Delta[6-31\text{G}^*] / r[6-31\text{G}]) \cdot 100$

Typ	Verb.	$\Delta[\text{STO-3G (5D)}]$	$\Delta[3-21\text{G (5D)}]$	$\Delta[3-21\text{G (6D)}]$	$\Delta[6-31\text{G (5D)}]$	%	$\Delta[6-31\text{G (6D)}]$	%	$\Delta[6-31\text{G}^*]$	%
S-H	2	-0.011	-0.025	-0.024	-0.027	2.0	-0.027	2.0	-0.027	2.0
	3 a	-0.010	-0.026	-0.025	-0.028	2.1	-0.028	2.1	-0.028	2.1
	3 b	-0.011	-0.026	-0.025	-0.028	2.0	-0.028	2.0	-0.027	2.0
	5 a	-0.010	-0.025	-0.025	-0.027	2.0	-0.027	2.0	-0.027	2.0
	5 b	-0.011	-0.026	-0.026	-0.028	2.0	-0.028	2.0	-0.027	2.0
	Mittel	-0.011	-0.026	-0.025	-0.027	2.0	-0.027	2.0	-0.027	2.0
S-C _{sp3}	3 a	-0.015	-0.069	-0.072	-0.058	3.1	-0.059	3.1	-0.062	3.3
	3 b	-0.014	-0.068	-0.072	-0.058	3.1	-0.059	3.1	-0.060	3.2
	4 a	-0.016	-0.069	-0.072	-0.058	3.1	-0.059	3.1	-0.060	3.2
	4 b	-0.013	-0.067	-0.070	-0.057	3.0	-0.057	3.0	-0.058	3.1
	4 c	-0.014	-0.066	-0.070	-0.055	3.0	-0.056	3.0	-0.058	3.1
	6	-0.016	-0.069	-0.073	-0.058	3.1	-0.058	3.1	-0.060	3.2
	Mittel	-0.015	-0.068	-0.071	-0.057	3.1	-0.058	3.1	-0.060	3.2
S-C _{sp2}	5 a	-0.021	-0.064	-0.066	-0.056	3.1	-0.061	3.3	-0.055	3.0
	5 b	-0.022	-0.065	-0.067	-0.057	3.1	-0.057	3.1	-0.056	3.1
	6	-0.023	-0.065	-0.067	-0.056	3.1	-0.056	3.1	-0.056	3.1
	7 a	-0.022	-0.063	-0.065	-0.054	3.0	-0.055	3.0	-0.054	2.9
	7 b	-0.023	-0.066	-0.067	-0.056	3.1	-0.056	3.1	-0.055	3.0
	7 c (SC₂)	-0.023	-0.065	-0.067	-0.056	3.1	-0.056	3.1	-0.054	3.0
	7 c (SC₄)	-0.024	-0.066	-0.067	-0.056	3.1	-0.057	3.1	-0.055	3.0
	7 d	-0.025	-0.066	-0.068	-0.057	3.1	-0.057	3.1	-0.055	3.0
Mittel	-0.023	-0.065	-0.067	-0.056	3.1	-0.057	3.1	-0.055	3.0	
S=C	9	-0.023	-0.045	-0.044	-0.040	2.4	-0.039	2.4	-0.045	2.7
	10	-0.017	-0.039	-0.037	-0.035	2.2	-0.035	2.2	-0.040	2.5
	11	-0.024	-0.042	-0.040	-0.038	2.4	-0.038	2.4	-0.049	3.2
	Mittel	-0.021	-0.042	-0.041	-0.038	2.4	-0.038	2.3	-0.045	2.8
SC (arom)	8	-0.039	-0.073	-0.075	-0.065	3.6	-0.065	3.6	-0.064	3.6
CO (arom)	12				-0.014	1.0	-0.015	1.1	-0.029	2.1

Für Schwefeldoppelbindungen, die in den Verbindungen **9** bis **11** vorkommen, liegen die Verkürzungen für die 6-31G-Serie in dem Bereich von -0.038 \AA (= 2.3 %) und -0.045 \AA (= 2.8 %). Der geometrische d-Orbitaleffekt stellt bei Thiophen (**8**) in jeder Basissatz-Reihe mit einer maximalen Verkürzung der CS-Länge von -0.065 \AA (= 3.6 %) in der 6-31G-Reihe, eine

Ausnahme dar. Die entsprechenden 6-31G-Basissätze in Furan (**12**) führen dagegen zu einer wesentlich geringeren Verkürzung der CO-Bindungslänge. Sie beträgt -0.015 \AA ($= 1.1 \%$) für 6-31G (5D) und 6-31G (6D), bzw. -0.029 \AA ($= 2.1 \%$) für zusätzliche Polarisationsfunktionen am Kohlenstoff (6-31G*).

3.3.1.2 Berechnete Geometrien auf dem MP2-Level

Die Ergebnisse der MP2-Rechnung müssten aufgrund der Berücksichtigung von Korrelationseffekten zuverlässiger sein. Die mit der MP2-Methode berechneten geometrischen Parameter der Verbindungen **2** bis **12** sind im Anhang in Tabelle II aufgelistet. Für diese Methode wurde ausschließlich die 6-31G Reihe angewandt. Die entsprechenden Bindungsverkürzungen, die wie im HF-Fall durch Hinzufügen der d-Funktionen an S und O bzw. an allen Schweratomen (6-31G*) entsteht, ist quantitativ in Tabelle 5 aufgeführt.

Die berechnete SH-Bindungsverkürzung von -0.036 \AA ($= 2.6 \%$) ist unabhängig von der Art der verwendeten d-Orbitale und im Vergleich zu den HF-Ergebnissen größer (-0.027 \AA).

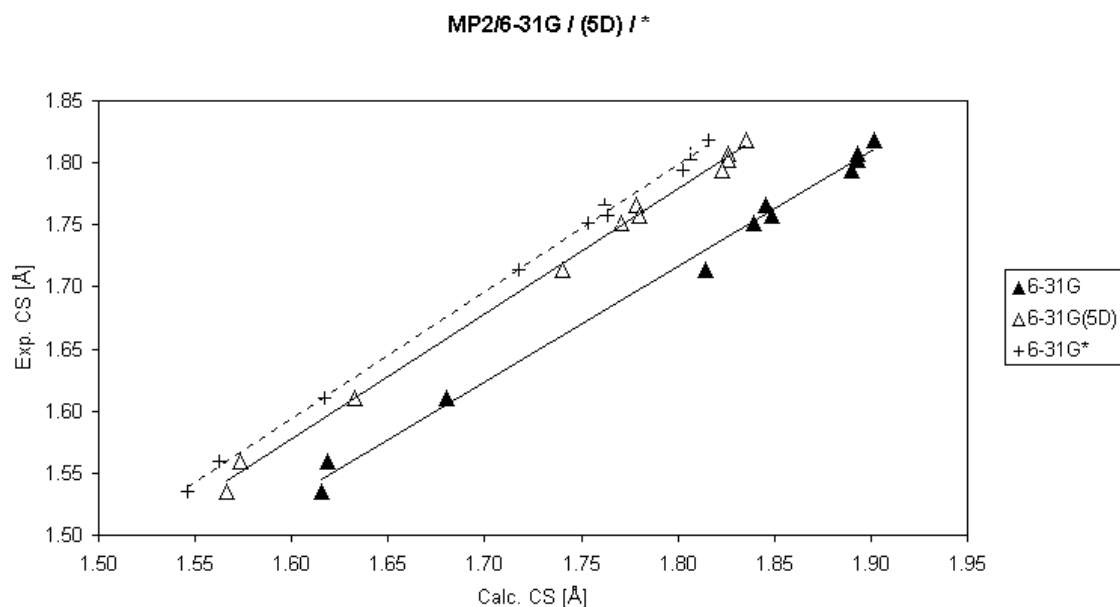
Die Verkürzungen der C_{sp^3} -S- und C_{sp^2} -S-Bindungslängen wird mit der Anzahl an zusätzlichen d-Orbitalen größer und die Werte liegen um -0.07 \AA ($= 3.5 \%$) ähnlich, jedoch größer als in den HF-Rechnungen. Die Abstandsverkürzungen in den CS-Mehrfachbindungen liegen bei -0.05 \AA ($= 2.9 \%$) wiederholt kleiner im Vergleich zur CS-Einfachbindung. Die Daten in Tabelle 5 zeigen erneut für Thiophen (**8**) einen besonderen geometrischen d-Orbitaleffekt, der wesentlich größer als in Furan (**12**) ist. Die größte Verkürzung in **8** liegt bei -0.097 \AA ($= 5.3 \%$) für die 6-31G*-Berechnung.

Die statistischen Daten der linearen Regression mit experimentellen Abständen befinden sich in Tabelle 3. Die Vergrößerung des Basissatzes in der 6-31G-Reihe zeigt eine Verbesserung von R und SD, wobei diese beiden Größen in den (5D) und (6D)-Basissätzen ähnlich sind ($R = 0.9984$ für beide Basissätze). Die MP2/6-31G*-Berechnungen mit d-Polarisationsfunktionen liefern die statistisch besten Ergebnisse, die deutlich von den beiden anderen d-Basissätzen abweicht. Die Verbesserung kann man sehr gut in Abbildung 8 sehen. Die Regressionsgleichungen in Tabelle 3 können dazu verwendet werden, um berechnete CS-Bindungslängen zu korrigieren und um eine präzisere Vorhersage, bzw. eine bessere Kontrolle von experimentellen Werten zu erhalten. Die Standardabweichungen zwischen 0.009 \AA und 0.004 \AA liegen nahe den experimentellen Fehlergrenzen. Ähnliche Korrelationen wurden für CC- [52] und CH-Abstände [53] durchgeführt.

Tabelle 5. Auf dem MP2-Level berechnete quantitative Abnahme der Bindungslänge [Å] am Heteroatom, die durch Hinzufügen von d-Orbitalen resultiert. Zur Erklärung siehe Tabelle 4.

Typ	Verb.	$\Delta[6-31G(5D)]$	%	$\Delta[6-31G(6D)]$	%	$\Delta[6-31G^*]$	%
S-H	2	-0.036	2.6	-0.035	2.6	-0.035	2.6
	3 a	-0.037	2.7	-0.037	2.7	-0.037	2.7
	5 a	-0.036	2.6	-0.036	2.6	-0.036	2.6
	Mittel	-0.036	2.6	-0.036	2.6	-0.036	2.6
S-C _{sp3}	3 a	-0.066	3.5	-0.067	3.5	-0.086	4.5
	4 a	-0.067	3.5	-0.068	3.6	-0.087	4.6
	6	-0.067	3.5	-0.067	3.6	-0.087	4.6
	Mittel	-0.067	3.5	-0.067	3.5	-0.086	4.6
S-C _{sp2}	5 a	-0.067	3.6	-0.067	3.6	-0.083	4.5
	6	-0.069	3.7	-0.069	3.8	-0.086	4.7
	7 a	-0.068	3.7	-0.069	3.7	-0.085	4.6
	Mittel	-0.068	3.7	-0.068	3.7	-0.085	4.6
S=C	9	-0.048	2.8	-0.048	2.8	-0.063	3.7
	10	-0.045	2.8	-0.045	2.8	-0.056	3.5
	11	-0.049	3.0	-0.049	3.0	-0.069	4.3
	Mittel	-0.047	2.9	-0.047	2.9	-0.063	3.8
SC (arom)	8	-0.074	4.1	-0.075	4.1	-0.097	5.3
OC (arom)	12	-0.026	1.8	-0.026	1.9	-0.050	3.5

Abbildung 8. Lineare Regression von berechneten (x) und experimentellen (y) CS-Bindungslängen [Å] für die Minimumsstrukturen **3 a**, **4 a**, **5 a**, **6**, **7 a**, und **8** bis **11** auf dem MP2-Level.



3.3.1.3 Winkelvariationen an Schwefel

Die mit der HF- und MP2-Methode berechneten Auswirkungen der d-Orbitale auf die Winkel an S befinden sich in Tabelle 6. Die Winkel an S zu H werden generell durch Hinzufügen der d-Orbitale um -0.3° bis -0.5° gestaucht, während die CSC-Winkel gestreckt werden. Die CSC-Aufweitungen in der 6-31G-Serie der Verbindungen **4** bis **7** betragen in den HF-Berechnungen 0.3° (= 0.4 %). Die entsprechenden Aufweitungen, die mit der MP2-Methode berechnet wurden, betragen für die Verbindungen **4** bis **7** 0.6° bis 1.2° (= 0.7 bis 1.2 %). In Thiophen (**8**) wird erneut die größte Winkelaufweitung von 1.88 - 2.02° (2.1 bis 2.3 %) im HF-Fall und 2.44 - 2.57° (2.7 bis 2.9 %) im MP2-Fall ermittelt. In Furan (**12**) wird der COC-Winkel in der HF-Rechnung um -0.5° (= 0.5 %) verringert und in der MP2-Rechnung um 0.36° (= 0.3 %) aufgeweitet. Diese Effekte sind deutlich geringer, als beim Thiophen. Die Berechnungen der CSC-Winkel, in denen fünf bzw. sechs d-Orbitale an Schwefel verwendet werden, ergeben für die Schwefelverbindungen **4**, **6**, **7** und **8** eine bessere Übereinstimmung mit dem experimentellen CSC-Winkel. Sechs weitere Polarisationsfunktionen an C (6-31G*) ergeben dagegen keine weitere Verbesserung des berechneten CSC-Winkels.

3.3.1.4 CC- und CH-Abstände

Die CH-Abstände werden durch zusätzliche d-Orbitale am S verlängert. C=C-Doppelbindungen, die in Konjugation zur CS-Bindung stehen, werden als Kompensation zur CS-Bindungsverkürzung, verlängert. Jedoch werden in dem 6-31G*-Basissatz alle CC-Bindungen verkürzt. Die formale C^3C^5 -Einfachbindung in Thiophen (**8**) (Schema 2) wird durch zusätzliche d-Orbitale an S verkürzt. Dies deutet auf eine kleine Beteiligung der mesomeren Grenzstruktur **1f** in Schema 1 hin.

Tabelle 6. Auf dem HF- und MP2-Level berechnete quantitative Variation der Bindungswinkel [°] am Heteroatom, die durch Hinzufügen von d-Funktionen resultiert.

Es bedeuten: $\Delta[\text{STO-3G (5D)}] = \alpha[\text{STO-3G (5D)}] - \alpha[\text{STO-3G}]$
und andere Basissätze entsprechend.

% = $(\Delta[6-31\text{G (5D)}] / \alpha[6-31\text{G}]) * 100$ bzw.

$(\Delta[6-31\text{G (6D)}] / \alpha[6-31\text{G}]) * 100$ bzw. $(\Delta[6-31\text{G}^*] / \alpha[6-31\text{G}]) * 100$

	Typ	Verb.	$\Delta[\text{STO-3G (5D)}]$	$\Delta[3-21\text{G (5D)}]$	$\Delta[3-21\text{G (6D)}]$	$\Delta[6-31\text{G (5D)}]$	%	$\Delta[6-31\text{G (6D)}]$	%	$\Delta[6-31\text{G}^*]$	%	
HF	H-S-H	2	-0.84	-1.67	-1.55	-1.73	1.8	-1.74	1.8	-1.74	1.8	
	C-S-H	3 a	-0.31	-0.44	-0.29	-0.59	0.6	-0.58	0.6	-0.59	0.6	
		3 b	-0.32	-0.41	-0.28	-0.56	0.6	-0.56	0.6	-0.61	0.6	
		5 a	-0.27	-0.41	-0.36	-0.58	0.6	-0.58	0.6	-0.66	0.7	
		5 b	-0.20	-0.26	-0.23	-0.36	0.4	-0.36	0.4	-0.32	0.3	
		Mittel	-0.27	-0.38	-0.29	-0.52	0.5	-0.52	0.5	-0.55	0.6	
	$\text{C}_{\text{sp}3}\text{-S-C}_{\text{sp}3}$	4 a	0.23	0.20	0.38	0.12	0.1	0.17	0.2	0.06	0.1	
		4 b	0.28	0.51	0.64	0.28	0.3	0.33	0.3	0.21	0.2	
		4 c	0.36	0.60	0.71	0.39	0.4	0.42	0.4	0.41	0.4	
		Mittel	0.29	0.44	0.58	0.26	0.3	0.31	0.3	0.23	0.2	
	$\text{C}_{\text{sp}3}\text{-S-C}_{\text{sp}2}$	6	0.16	0.69	0.34	0.16	0.2	0.17	0.2	0.18	0.2	
	$\text{C}_{\text{sp}2}\text{-S-C}_{\text{sp}2}$	7 a	0.17	0.86	1.12	0.64	0.6	0.65	0.6	0.47	0.5	
		7 b	0.58	0.79	0.78	0.58	0.6	0.58	0.6	0.69	0.7	
		7 c	0.26	0.32	0.32	0.14	0.1	0.14	0.1	0.27	0.3	
		7 d	0.05	-0.09	-0.06	-0.20	0.2	-0.22	0.2	-0.16	0.1	
		Mittel	0.26	0.47	0.54	0.29	0.4	0.29	0.4	0.32	0.4	
	CSC (arom)	8	1.49	2.17	2.17	2.02	2.3	2.01	2.2	1.88	2.1	
	COC (arom)	12	—	—	—	-0.55	0.5	-0.49	0.5	-0.49	0.5	
	MP2	H-S-H	2	—	—	—	-1.46	1.5	-1.48	1.6	-1.48	1.6
		C-S-H	3 a	—	—	—	-0.15	0.2	-0.15	0.2	-0.17	0.2
			5 a	—	—	—	0.01	0.0	0.01	0.0	-0.08	0.1
			Mittel	—	—	—	-0.07	0.1	-0.07	0.1	-0.13	0.1
$\text{C}_{\text{sp}3}\text{-S-C}_{\text{sp}3}$		4 a	—	—	—	0.60	0.6	0.65	0.7	0.14	0.1	
$\text{C}_{\text{sp}3}\text{-S-C}_{\text{sp}2}$		6	—	—	—	0.75	0.7	0.76	0.8	0.35	0.3	
$\text{C}_{\text{sp}2}\text{-S-C}_{\text{sp}2}$		7 a	—	—	—	1.19	1.2	1.19	1.2	0.94	0.9	
CSC (arom)		8	—	—	—	2.44	2.7	2.45	2.7	2.57	2.9	
COC (arom)		12	—	—	—	0.40	0.4	0.46	0.4	0.36	0.3	

3.3.2 Energetische Betrachtungen

3.3.2.1 HF-Gesamtenergien

Sämtliche Gesamtenergien, die mit der HF-Methode berechnet wurden, finden sich für die Verbindungen **2** bis **12** im Anhang in Tabelle III. Für jedes Molekül bewirkt die Vergrößerung der Basisfunktionen eine Zunahme der negativen Gesamtenergie. Für die Konformationsisomere, wie im Fall der CS-Verbindungen **3**, **4**, **5** und **7**, können die Unterschiede in den berechneten Gesamtenergien als relative Stabilitäten angesehen werden. Zusätzliche Frequenzberechnungen dienten dazu, um die stationären Punkte auf der Hyperfläche zu charakterisieren: Minima zeigen keine imaginäre Frequenz, während Übergangszustände durch eine oder zwei imaginäre Frequenzen charakterisiert werden. Die Konformere in Schema 2, die den Buchstaben ‚a‘ besitzen, stellen Minima dar. Dies sind die Konformere **3 a**, **4 a**, **5 a** und das unebene Divinylsulfid (**7 a**). Übergangszustände erster Ordnung sind die Konformere **3 b**, **4 b**, **5 b**, **7 c** und **7 d**. Zwei imaginäre Frequenzen und demnach ein Übergangszustand zweiter Ordnung wurden für die Konformere **4 c** und **7 b** gefunden. Dies ist insofern überraschend, da die Stabilität der Divinylsulfidkonformere der Reihe **7 a** > **7 b** > **7 c** > **7 d** folgt. Nur die mit dem minimalen Basissatz STO-3G berechneten Energien zeigen eine andere Reihenfolge (siehe Tabelle III im Anhang).

3.3.2.2 d-Orbitaleffekt aus HF-Gesamtenergien

Der energetische d-Orbitaleffekt, das ist die Stabilisierung, die durch Hinzufügen der unterschiedlichen d-Funktionen resultiert, ist für die HF-Berechnungen numerisch in Tabelle 7 gezeigt.

Der Effekt von fünf zusätzlichen d-Orbitalen an S in allen drei Basissätzen STO-3G, 3-21G und 6-31G ist in derselben Größenordnung und liegt in dem Bereich von 20 bis 30 kcal/mol pro Schwefelatom für alle betrachteten Moleküle. Nur die 3-21G (6D)-Berechnungen stellen eine Ausnahme dar. Die Ausweitung auf sechs d-Orbitale bewirkt eine unerklärliche Stabilisierung um das Dreifache, verglichen zu dem 3-21G (5D)-Basissatz. Dieser Befund tritt in den zuverlässigeren 6-31G-Basissätzen nicht auf. Hier bewirken sechs d-Orbitale, im Vergleich zu den reinen fünf, nur eine weitere Stabilisierung von ca. 1 kcal/mol. Das Hinzufügen von sechs d-Polarisationsfunktionen an C im 6-31G*-Basissatz bewirkt eine weitere Stabilisierung von ca. 10 kcal/mol pro C-Atom. Diese Stabilisierung ist nur die Hälfte, verglichen zu dem d-Orbitaleffekt von S. Der d-Orbitaleffekt am Sauerstoff in Furan

(12) beträgt -18.5 kcal/mol. Eine detaillierte Diskussion erfolgt nun ausschließlich für den zuverlässigen 6-31G-Basissatz.

Tabelle 7. Auf dem HF-Level berechnete Stabilisierung [kcal/mol] der Gesamtenergie (d-Orbitaleffekt), die durch d-Orbitale an S oder O (und an C im Fall von 6-31G*) zurückzuführen ist. Es bedeuten:
 $\Delta[\text{STO-3G (5D)}] = E_{\text{ges}}[\text{STO-3G (5D)}] - E_{\text{ges}}[\text{STO-3G}]$ und andere Basissätze entsprechend.

Verb.	$\Delta[\text{STO-3G(5D)}]$	$\Delta[\text{3-21G(5D)}]$	$\Delta[\text{3-21G(6D)}]$	$\Delta[\text{6-31G(5D)}]$	$\Delta[\text{6-31G(6D)}]$	$\Delta[\text{6-31G*}]$
2	-20.59	-24.25	-72.15	-23.98	-24.96	—
3 a	-21.19	-21.75	-69.64	-21.83	-22.81	-33.07
3 b	-20.98	-21.47	-69.37	-21.58	-22.55	-32.75
4 a	-21.89	-20.08	-68.02	-20.44	-21.42	-41.93
4 b	-21.47	-19.47	-67.42	-19.90	-20.87	-41.36
4 c	-20.97	-18.91	-66.88	-19.37	-20.35	-40.78
5 a	-22.56	-23.33	-71.32	-23.27	-24.27	-42.07
5 b	-22.95	-23.51	-71.43	-23.47	-24.46	-42.27
6	-23.46	-21.75	-69.77	-21.96	-22.96	-50.89
7 a	-24.68	-22.86	-70.78	-22.98	-24.00	-59.46
7 b	-25.19	-23.25	-71.18	-23.33	-24.34	-59.95
7 c	-25.20	-23.13	-71.13	-23.20	-24.22	-59.71
7 d	-25.41	-22.85	-70.99	-22.92	-23.94	-59.38
8	-29.70	-26.14	-74.17	-26.29	-27.32	-62.50
9	-23.46	-20.93	-69.16	-19.44	-20.31	-30.64
10	-47.54	-48.21	-144.03	-45.34	-47.09	-59.26
10 : 2	-23.77	-24.10	-72.01	-22.67	-23.54	-29.63
11	-31.00	-28.71	-77.28	-26.17	-27.12	-40.09
12	—	—	—	-18.45	-18.81	-62.69

Überraschend hoch fällt der d-Orbitaleffekt in H_2S (**2**) mit -23.98 kcal/mol und -24.96 kcal/mol für fünf und sechs d-Orbitale an S aus. Der d-Orbitaleffekt in **2** ist damit größer als der entsprechende Effekt in den CS-Verbindungen **3 a**, **3 b**, **4 a**, **4 b**, und **4 c**, in denen S eine Bindung zu C_{sp^3} ausübt. In den letztgenannten Verbindungen liegt diese Stabilisierung im Bereich von -19.37 kcal/mol bis -21.83 kcal/mol, mit einer weiteren Stabilisierung von -0.98 kcal/mol für das sechste d-Orbital.

Die d-Orbitalstabilisierung durch fünf d-Orbitale an S, in denen S an C_{sp^2} gebunden ist (**5 a-b**, **7 a-d**), liegt in dem Bereich von -22.9 bis -23.5 kcal/mol. Das sechste d-Orbital stabilisiert erneut um ca. -1 kcal/mol stärker.

Der d-Orbitaleffekt für die CS-Verbindung **6**, die sowohl eine S- C_{sp^3} -, als auch eine S- C_{sp^2} -Bindung enthält, liegt mit -21.96 kcal/mol zwischen den beiden zuvor diskutierten Verbindungstypen.

Auch in den CS-Verbindungen **9** und **10**, die Doppelbindungen von S zu C aufweisen, liegt die Stabilisierung im Bereich von -19.44 und -22.67 kcal/mol pro S-Atom im Bereich der zuvor diskutierten Verbindungen. Nur Kohlenstoffmonosulfid (**11**), in dem eine ungewöhnliche Bindungssituation zwischen einer Doppel- und Dreifachbindung vorliegt, zeigt eine große d-Orbitalstabilisierung von -26.17 kcal/mol. Der größte Wert wird jedoch für Thiophen (**8**) mit -26.29 kcal/mol gefunden. Diese Stabilisierung in **8** ist vor allem im Vergleich mit dem offenkettigen Divinylsulfid (**7a**) mit -22.98 kcal/mol deutlich größer.

Tabelle 8. HF- und MP2-Stabilisierungen [kcal/mol] der Gesamtenergie, die durch d-Polarisationsfunktionen am Kohlenstoff pro Kohlenstoff resultiert.

Verb.	6-31G HF-Optimierungen d-Orbitaleffekt am C pro C		6-31G MP2-Optimierungen	
	$\Delta[* - 6D]/nC$	in KWs ^a	$\Delta[6D-5D]/nS$	$\Delta[* - 6D]/nC$
2	—		-1.77	—
3 a	-10.26		-1.80	-35.17
3 b	-10.19		—	—
4 a	-10.25	-9.80 ^b	-1.83	-35.41
4 b	-10.24		—	—
4 c	-10.22		—	—
5 a	-8.90	-8.60 ^c	-1.82	-32.69
5 b	-8.90		—	—
6	-9.31	-9.03 ^d	-1.85	-33.70
7 a	-8.86		-1.86	-32.76
7 b	-8.90	-8.60 ^c	—	—
7 c	-8.87		—	—
7 d	-8.86		—	—
8	-8.79	-8.22 ^e	-1.89	-33.92
9	-10.32	-8.55 ^f	-1.74	-32.92
10	-12.18	-8.28 ^g	-1.74 ^h	-34.96
11	-12.97	-7.87 ⁱ	-1.78	-32.47
12	-10.97	-8.22 ^e	-1.79	-34.21

^a Werte für Kohlenwasserstoffe aus Ref. [52].

^b Durchschnitt für C_{sp^3} im gestaffelten und ekliptischen Ethan und Propan.

^c Durchschnitt für C_{sp^2} in Ethen und 1,3-Butadien.

^d Durchschnitt für C_{sp^2} und C_{sp^3} in Propen.

^e Durchschnitt für ein aromatisches C_{sp^2} .

^f Durchschnitt für C_{sp^2} in Ethen.

^g Durchschnitt für C_{sp^2} und C_{sp} in Allen.

^h Hälfte der berechneten Differenz, da in **10** zwei S-Atome vorliegen.

ⁱ Durchschnitt für C_{sp} in Ethin.

Der Unterschied der letzten zwei Spalten in Tabelle 7 ergibt die Stabilisierung von reinen d-Polarisationsfunktionen an C pro C-Atom, die in Tabelle 8 gezeigt wird. Für folgende C-Atomtypen sind diese Werte ziemlich konstant: Für C_{sp^3} betragen die Stabilisierungen im Durchschnitt -10.25 kcal/mol in den Konformeren von **3** und **4**, für C_{sp^2} betragen sie ca. -8.90 kcal/mol in den Konformeren **5**, **7** und bei Thiophen (**8**). Erneut findet man für Methylvinylsulfid (**6**), das zwei Arten von CS-Bindungen enthält, einen dazwischenliegenden Wert von -9.31 kcal/mol. Größere d-Orbitalstabilisierungen an C findet man mit -10.97 kcal/mol in Furan (**12**), -10.32 kcal/mol in Thioformaldehyd (**9**), -12.18 kcal/mol in CS_2 (**10**) und -12.97 kcal/mol in Kohlenstoffmonosulfid (**11**). Dieser energetische d-Orbitaleffekt am C-Atom liegt in den Heteroverbindungen **3** bis **12** in derselben Größenordnung, wie in Kohlenwasserstoffen mit entsprechend hybridisierten C-Atomen. Charakteristische Werte sind dort -9.80 kcal/mol für C_{sp^3} , -8.60 kcal/mol für C_{sp^2} und -7.87 kcal/mol für C_{sp} . Diese Werte sind ebenfalls in Tabelle 8 aufgeführt. Die Abweichungen zu den Verbindungen **3** bis **7** betragen 1.4 kcal/mol, mit Ausnahme der Verbindungen **8** bis **12**, die teilweise kleinere und größere Abweichungen, aufgrund der stärkeren Miteinbeziehung des Heteroatoms in die Bindung, aufweisen.

Dieser Abschnitt kann folgendermaßen zusammengefasst werden: In HF/6-31G*-Berechnungen liefern sechs reine d-Polarisationsfunktionen am C zu einer Stabilisierung, die zwischen -8.79 und -12.97 kcal/mol liegt. Diese Werte sind mit den d-Orbitalstabilisierungen von C zu strukturell verwandten Verbindungen von reinen Kohlenwasserstoffen vergleichbar [52]. Fünf d-Polarisationsfunktionen an Sauerstoff in Furan (**12**) stabilisieren um -18.45 kcal/mol und sechs d-Polarisationsfunktionen um -18.81 kcal/mol (Tabelle 7). Die entsprechende Stabilisierung der d-Orbitale am S ist generell größer und stark von den Bindungstypen abhängig. Diese Werte variieren zwischen -19.4 kcal/mol für das Dimethylsulfidkonformer (**4 c**) und Thioformaldehyd (**9**) und -26.3 kcal/mol für Thiophen (**8**). Die Zahlenwerte deuten auf eine größere Bedeutung der d-Orbitale am S, im Vergleich zu reinen Polarisationfunktionen hin.

3.3.2.3 d-Orbitaleffekt aus MP2-Gesamtenergien

Die mit der MP2-Methode und dem 6-31G-Basissatz, mit entsprechenden d-Orbitalergänzungen, berechneten Gesamtenergien, finden sich im Anhang in Tabelle III. Die MP2-Rechnungen wurden nur für die Minimumstrukturen der in Schema 2 aufgeführten Verbindungen **2** bis **12** durchgeführt. Diese Energien zeigen erneut eine Stabilisierung mit Vergrößerung des Basissatzes.

Tabelle 9. Auf dem MP2-Level berechnete Stabilisierung [kcal/mol] der Gesamtenergie (energetischer d-Orbitaleffekt), die durch d-Orbitale an S oder O (und an C im Fall von 6-31G*) zurückzuführen ist. Zur Bedeutung siehe Tabelle 7.

Verb.	$\Delta[6-31G(5D)]$	$\Delta[6-31G(6D)]$	$\Delta[6-31G^*]$
2	-62.20	-63.97	-63.97
3 a	-60.68	-62.48	-97.65
4 a	-59.60	-61.43	-132.25
5 a	-61.82	-63.64	-129.02
6	-60.93	-62.78	-163.88
7 a	-61.99	-63.85	-194.90
8	-64.76	-66.65	-202.32
9	-56.16	-57.90	-90.82
10	-119.38	-122.85	-157.81
10 : 2	-59.69	-61.42	-78.91
11	-60.11	-61.89	-94.36
12	-56.04	-57.83	-194.65

Numerische Werte für den energetischen MP2-d-Orbitaleffekt sind in Tabelle 9 zusammengestellt. Der d-Orbitaleffekt, der durch das Hinzufügen von fünf d-Orbitalen an S resultiert, ist in allen betrachteten Verbindungen ähnlich, jedoch mit Werten von -60 kcal/mol fast dreimal so groß, wie in den entsprechenden HF-Berechnungen. Am kleinsten sind diese Werte mit -56.16 kcal/mol für Thioformaldehyd (**9**) und -56.04 kcal/mol für Furan (**12**). Erneut wird die größte Stabilisierung mit $-64,76$ kcal/mol für Thiophen (**8**) berechnet.

Die Differenz MP2/6-31G(6D-5D), die in Tabelle 8 aufgeführt ist, und die dem sechsten d-Orbital bzw. einem weiteren s-Orbital entspricht, liegt in dem Bereich -1.74 und -1.89 kcal/mol und ist ungefähr doppelt so groß, wie in den HF-Berechnungen. Die Stabilisierung, die auf d-Polarisationsfunktionen an C zurückzuführen ist, wird ebenfalls in Tabelle 8 gezeigt (Differenz MP2/6-31G* - MP2/6-31G(6D)). Diese Werte liegen pro C-Atom in einem engen Bereich: -35.3 ± 0.1 kcal/mol für C_{sp^3} in **3 a** und **4 a** und -32.7 ± 0.2 kcal/mol für C_{sp^3} in **5 a**, **7 a**, **9** und **11**. Dadurch kann ein Wert von -33.6 kcal/mol für Methylvinylsulfid (**6**) mit beiden C-Hybridisierungen abgeschätzt werden, der wenig vom berechneten Wert (-33.70 kcal/mol) abweicht. Der größte Wert mit -34.96 kcal/mol wird für CS_2 (**10**) berechnet. Für Thiophen (**8**) und Furan (**12**) wird pro C-Atom eine Stabilisierung von -33.92 und -34.21 kcal/mol gefunden, die im Vergleich zu den C_{sp^2} -Werten größer ist.

3.3.2.4 Bindungsenergien und additive Bindungssinkremente

Ein weiteres Maß für die interne Stabilität eines Moleküls stellt die Bindungsenergie E^b , die nach Gleichung (3.3.2.4.1) definiert ist, dar.

$$E^b = E^{tot} - \sum_i E_i^{Atom} \quad 3.3.2.4.1$$

Entsprechende HF- E^b -Werte, die den mit Atomenergien korrigierten Gesamtenergien entsprechen, finden sich im Anhang in Tabelle IV. Die E^b -Werte zeigen wie die Gesamtenergien eine beträchtliche Streuung und sind stark abhängig vom verwendeten Basissatz. Nur die E^b -Werte von isomeren Molekülen sind direkt vergleichbar.

In Tabelle IV im Anhang sind die Bindungsenergien für die 3-21G (5D)- und 3-21G (6D)-Berechnungen ähnlich, wohingegen im Falle der Gesamtenergieberechnungen sechs d-Orbitale eine Stabilisierung um das dreifache im Vergleich zu den reinen fünf d-Orbitalen bewirkte (siehe Abschnitt 3.3.2.2). Überraschend jedoch sind die höheren E^b -Werte der offenkettigen Divinylsulfidkonformere **7 a** bis **d** im Vergleich zu dem cyclischen Thiophen (**8**). Der Grund dafür liegt darin, dass die erstgenannten Verbindungen zwei C_{sp^2} -H-Bindungen gegenüber einer C_{sp^2} - C_{sp^2} -Bindung in **8** besitzen.

Um Bindungsenergien verschiedener Moleküle untereinander zu vergleichen, wurden Bindungssinkremente für einzelne Bindungstypen berechnet und entsprechend den Bindungstypen, die in einem Molekül vorhanden sind, aufaddiert. Solche abgeleiteten Inkremente mit Anwendungen finden sich in Tabelle 10. Die Anwendung der Inkremente auf Methylvinylsulfid (**6**) mit einer S- C_{sp^2} - und einer S- C_{sp^3} -Bindung zeigt Abweichungen von -0.65 und -1.34 kcal/mol. Dies kann als Beweis der Additivität der abgeleiteten Bindungssinkremente betrachtet werden. Für Benzol resultieren Abweichungen zwischen -31.74 und -24.55 kcal/mol, die als aromatische Stabilisierung aufgrund des cyclisch delokalisierten Systems interpretiert werden können (aromatische Resonanzenergie). Die entsprechenden Werte für Thiophen (**8**) sind kleiner und liegen in dem Bereich von -10.66 bis -5.76 kcal/mol. Sie sind dennoch ein Hinweis einer Stabilisierung in **8**. Für Furan findet man hier in den 3-21G- und 6-31G-Berechnungen eine Destabilisierung und lediglich eine Stabilisierung von -5.40 kcal/mol in der STO-3G-Rechnung und -0.60 kcal/mol in der zuverlässigeren 6-31G*-Rechnung.

Es wird ersichtlich, dass die Stabilisierung in Thiophen (**8**) bezogen auf Benzol für die ersten drei Basissätze in Tabelle 10 ca. 21 bis 34 % beträgt und durch Berücksichtigung der d-Orbitale im 6-31G*-Basissatz auf 42 % erhöht wird.

Tabelle 10. Additive HF-Bindungsinkremente [kcal/mol] und Anwendungen für Methylvinylsulfid (**6**), Thiophen (**8**) und Furan (**12**).

Bindungstyp	STO-3G	3-21G	6-31G	6-31G*
H - C _{sp3}	-103.48	-79.60	-79.64	-81.61
H - C _{sp2}	-99.69	-77.15	-77.07	-78.52
C _{sp3} - C _{sp3}	-74.51	-57.65	-56.52	-60.93
C _{sp2} - C _{sp2}	-79.12	-62.08	-62.44	-65.23
C _{sp2} = C _{sp2}	-108.66	-100.10	-102.14	-110.18
S - H ^a	-77.89	-50.50	-50.10	-61.15
S - C _{sp3} ^b	-52.00	-30.27	-28.23	-39.83
S - C _{sp2} ^c	-55.64	-29.54	-27.52	-39.58
O - H ^d	-71.72	-62.72	-65.44	-72.28
O - C _{sp2} ^e	-53.57	-45.72	-39.94	-52.81
Anwendungen:				
6 (Inkremente)	-825.81	-630.16	-628.02	-669.98
6 (HF)	-826.46	-630.90	-628.97	-671.32
Δ 6	-0.65	-0.74	-0.95	-1.34
8 (Inkremente)	-806.48	-629.96	-630.04	-678.83
8 (HF)	-817.14	-635.72	-636.96	-689.02
Δ 8	-10.66	-5.76	-6.92	-10.19
12 (Inkremente)	-802.34	-662.32	-654.88	-705.29
12 (HF)	-807.74	-657.22	-653.07	-705.89
Δ 12	-5.40	5.10	1.81	-0.60
Benzol (Inkremente)	-1161.48	-949.44	-956.16	-997.35
Benzol (HF)	-1193.22	-976.30	-984.00	-1021.90
Δ Benzol	-31.74	-26.86	-27.84	-24.55

^a Auf H₂S (**2**) basierend.

^b Auf Methylthiol (**3 a**) und Dimethylsulfid (**4 a**) basierend.

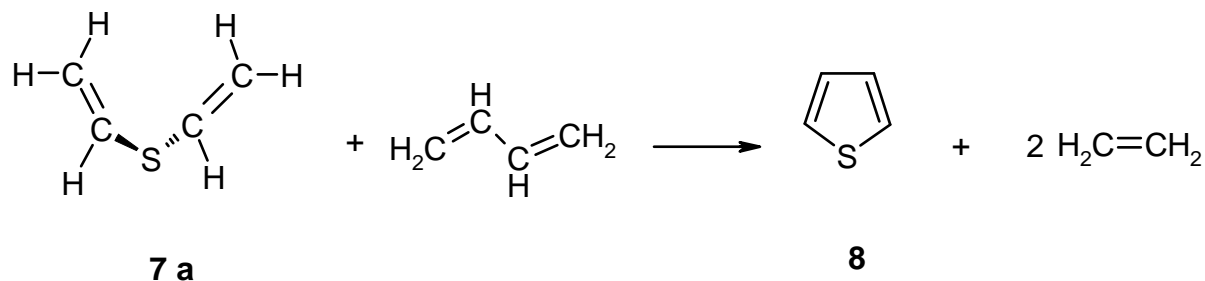
^c Auf Vinylmercaptan (**5 a**) und Divinylsulfid (**7 a**) basierend.

^d Auf Wasser basierend.

^e Auf Vinylalkohol basierend.

3.3.2.5 Homodesmotische Reaktion

Schema 3. Homodesmotische Reaktion zum energetischen Vergleich von Thiophen (**8**) und Divinylsulfid (**7 a**).



Als eine weitere Abschätzung der Stabilität von ab initio Berechnungen organischer Moleküle können sogenannte isodesmische, homodesmotische oder hyper-homodesmotische Reaktionen [54] verwendet werden.

Tabelle 11. Homodesmotische Reaktion für den Vergleich der relativen Stabilität (ΔH) von Thiophen (**8**) und Divinylsulfid (**7 a**) auf dem HF-Level. $\Delta H'$ ist die Enthalpie ohne Berücksichtigung der Nullpunktsenergie.

HF/ Basissatz	E_0 [7 a]	E_0 [Butadien]	E_0 [Thiophen]	E_0 [Ethen]	ΔH [kcal/mol]	$\Delta H'$ [kcal/mol]
STO-3G	-546.09595	-152.92052	-545.01367	-77.01392	-15.71	-13.98
3-21G	-549.51105	-153.96740	-548.40107	-77.54590	-9.05	-7.55
6-31G	-552.22941	-154.77241	-551.11817	-77.94934	-9.44	-7.91
6-31G (5D)	-552.26566	-154.77241	-551.15986	-77.94934	-12.85	-11.22
6-31G (6D)	-552.26727	-154.77241	-551.16151	-77.94934	-12.87	-11.24
6-31G*	-552.32440	-154.82811	-551.21831	-77.97694	-12.35	-10.61

In Schema 3 ist eine homodesmotische Reaktion zum Vergleich von Thiophen (**8**) und Divinylsulfid (**7 a**) formuliert. Die Stabilität von Thiophen wird in den letzten beiden Spalten von Tabelle 11 in Form der Reaktionsenthalpie, die als Differenz der Energien der Produkte und der Energien der Edukte definiert ist, bei 0 K mit und ohne Nullpunktsschwingungsenergie gezeigt. Die STO-3G-Werte sind gewohnt hoch, während die 3-21G- und 6-31G-Werte ca. -9.2 kcal/mol betragen. Mitberücksichtigung der d-Orbitale führt zu einer wesentlich größeren Stabilisierung von -12.8 kcal/mol, mit einem d-Orbitaleffekt von -3.4 kcal/mol. Numerisch sind diese Werte in der gleichen Größenordnung, wie diejenigen, die aus den Bindungsincrementen ohne Berücksichtigung der Nullpunktssenergien hergeleitet wurden. Eine ähnliche homodesmotische Reaktion mit Benzol anstelle von Thiophen und all-trans Hexadien anstelle von **7 a** und den Energien aus Ref. [52], führt zu folgenden $\Delta H'$ -Werten (ohne Nullpunktsenergie) in kcal/mol: STO-3G: -31.98; 3-21G: -27.10; 6-31G: -27.18;

6-31G*: -24.22. Diese Werte sind den Stabilisierungsenergien, die in Tabelle 10 für Benzol aus additiven Bindungsinkrementen abgeleitet wurden, sehr ähnlich. Sie zeigen auch, dass im Gegensatz zu Thiophen (**8**), in Benzol die d-Polarisationsfunktionen an C (6-31G* im Vergleich zu 6-31G) eine energetische Destabilisierung bewirken.

3.3.2.6 d-Orbitaleffekt aus Bindungsenergien

Tabelle 12. Energetischer d-Orbitaleffekt [kcal/mol] aus HF- und MP2-Bindungsenergien, der auf d-Orbitale an S oder O (und an C im Fall von 6-31G*) zurückzuführen ist. Es bedeuten: $\Delta[\text{STO-3G (5D)}] = E^b[\text{STO-3G (5D)}] - E^b[\text{STO-3G}]$ und andere Basissätze entsprechend.

Verb.	$\Delta[\text{STO-3G (5D)}]$	$\Delta[\text{3-21G (5D)}]$	$\Delta[\text{3-21G (6D)}]$	$\Delta[\text{6-31G (5D)}]$	$\Delta[\text{6-31G (6D)}]$	$\Delta[\text{6-31G}^*]$	$\Delta[^* - 6D]/nC$
2	-17.63	-22.24	-22.01	-21.96	-22.11	—	—
3 a	-18.24	-19.73	-19.51	-19.81	-19.96	-28.32	-8.36
3 b	-18.02	-19.45	-19.24	-19.56	-19.71	-28.00	-8.29
4 a	-18.93	-18.06	-17.89	-18.42	-18.58	-35.28	-16.71
4 b	-18.52	-17.45	-17.29	-17.88	-18.03	-34.72	-8.35
4 c	-18.01	-16.90	-16.75	-17.35	-17.50	-34.14	-8.32
5 a	-19.61	-21.31	-21.18	-21.25	-21.42	-35.43	-7.00
5 b	-19.99	-21.50	-21.30	-21.45	-21.61	-35.63	-7.01
6	-20.51	-19.73	-19.64	-19.94	-20.11	-42.35	-7.41
7 a	-21.73	-20.85	-20.65	-20.96	-21.15	-49.02	-6.97
7 b	-22.23	-21.24	-21.05	-21.31	-21.49	-49.51	-7.00
7 c	-22.25	-21.11	-21.00	-21.18	-21.37	-49.28	-6.98
7 d	-22.45	-20.84	-20.86	-20.90	-21.09	-48.95	-6.96
8	-26.74	-24.12	-24.04	-24.27	-24.47	-52.06	-6.90
9	-20.50	-18.92	-19.03	-17.42	-17.47	-25.89	-8.42
10	-41.63	-44.18	-43.77	-41.30	-41.39	-51.67	-10.28
10 : 2	-20.81	-22.09	-21.88	-20.65	-20.69	-25.83	—
11	-28.04	-26.70	-27.15	-24.15	-24.27	-35.35	-11.08
12	—	—	—	-16.65	-16.54	-52.82	-9.07
MP2-Berechnungen:							
2	—	—	—	-23.40	-23.64	—	—
3 a	—	—	—	-21.89	-22.14	-37.02	-14.88
4 a	—	—	—	-20.81	-21.09	-51.34	-15.12
5 a	—	—	—	-23.02	-23.31	-48.11	-12.40
6	—	—	—	-22.13	-22.45	-62.68	-13.41
7 a	—	—	—	-23.19	-23.52	-73.41	-12.47
8	—	—	—	-25.97	-26.32	-80.83	-13.63
9	—	—	—	-17.37	-17.56	-30.20	-12.64
10	—	—	—	-41.79	-42.18	-56.86	-14.67
10 : 2	—	—	—	-20.90	-21.09	-28.43	—
11	—	—	—	-21.31	-21.56	-33.74	-12.18
12	—	—	—	-25.86	-26.47	-82.13	-13.92

Die analog zu der in Abschnitt 3.3.2.2 diskutierte Stabilisierung, wird in gleicher Weise für die berechneten Bindungsenergien angewandt. Tabelle 12 zeigt dies im HF-Fall für drei Basissätze und im MP2-Fall für den 6-31G-Basissatz. (Die E^b -Werte aus HF- und MP2-Berechnungen finden sich im Anhang in Tabelle IV und V).

Im Gegensatz zu den in Tabelle 7 und 9 aufgelisteten Stabilisierungen aus Gesamtenergien, liegt der d-Orbitaleffekt aus Bindungsenergien für HF- und MP2-Berechnungen in einem engeren Bereich zwischen -18 und -30 kcal/mol. Die Diskussion der Werte basiert erneut auf dem zuverlässigen 6-31G-Basissatz. Der d-Orbitaleffekt im HF-Fall für fünf zusätzliche d-Orbitale beträgt -17 bis -22 kcal/mol (Spalte 5 in Tabelle 12), jedoch mit drei Ausnahmen: -24.15 kcal/mol für Kohlenstoffmonosulfid (**11**), ein hoher Wert von -24.27 kcal/mol für **8** und ein niedriger Wert von -16.65 kcal/mol für **12**. Das sechste d-Orbital (Spalte 6 in Tabelle 12) bewirkt nur noch eine zusätzliche Stabilisierung von -0.2 kcal/mol. Die letzte Spalte in Tabelle 12 zeigt den d-Orbitaleffekt pro C-Atom, der als Differenz aus den Spalten 6 und 7 hergeleitet wurde. Dieser reine d-Polarisationseffekt, der durch C hervorgerufen wird, liegt in dem Bereich von -7 bis -11 kcal/mol und ist bedeutend kleiner als der von S.

Der d-Orbitaleffekt (5D-Werte), den man in Tabelle 12 aus den MP2-Berechnungen erhält, ist verglichen zum HF-Fall etwas größer. Extreme Werte werden wieder für Thiophen (**8**) mit -26 kcal/mol und dieses mal überraschend auch für Furan (**12**) mit -25.9 kcal/mol berechnet. Der d-Orbitaleffekt pro C-Atom liegt in dem Bereich von -12.2 bis -15.1 kcal/mol, erneut wesentlich niedriger, im Vergleich zu S.

3.3.3 Molekülorbitale (d-Orbitalbeteiligungen)

Die LCAO-MO-Koeffizienten von atomaren d-Orbitalen am Heteroatom sind ein direktes quantitatives Maß der Beteiligung dieser AOs in den entsprechenden MOs. In den planaren Molekülen, die in der y,z-Ebene lokalisiert sind, befindet sich das π -System in der x-Ebene. Neben dem $3p_x$ -Atomorbital von S können zusätzlich die zwei d-AOs d_{xy} und d_{xz} an der π -Bindung beteiligt sein. Das d_{xz} -Orbital, das sich ähnlich wie ein p-Orbital verhält, weist im Falle von Thiophen (**8**) radial in die Mitte des Ringes. Das d_{xy} -Orbital, dagegen besitzt eine tangentielle Orientierung [49]. Dies wird graphisch in den Abbildungen 9 und 10 für das planare Divinylsulfid (**7 d**) und Thiophen (**8**) gezeigt.

3.3.3.1 d-Orbitalbeteiligungen an Schwefel in den Molekülorbitalen mit π -Symmetrie

Numerische Werte für die AO-Koeffizienten des Heteroatoms in den π -MOs werden für eine Reihe von ungesättigten Verbindungen in Tabelle 13 gezeigt. Dies sind die Heteroallylsysteme **5 a** und **6**, das planare Divinylsulfid (**7 d**), Thiophen (**8**), die reine CS-Doppelbindung in Thioformaldehyd (**9**) und CS_2 (**10**), sowie die CS-Dreifachbindung in **11**. Zum Vergleich sind die d-AO-Koeffizienten in Furan (**12**) ebenfalls in Tabelle 13 aufgeführt.

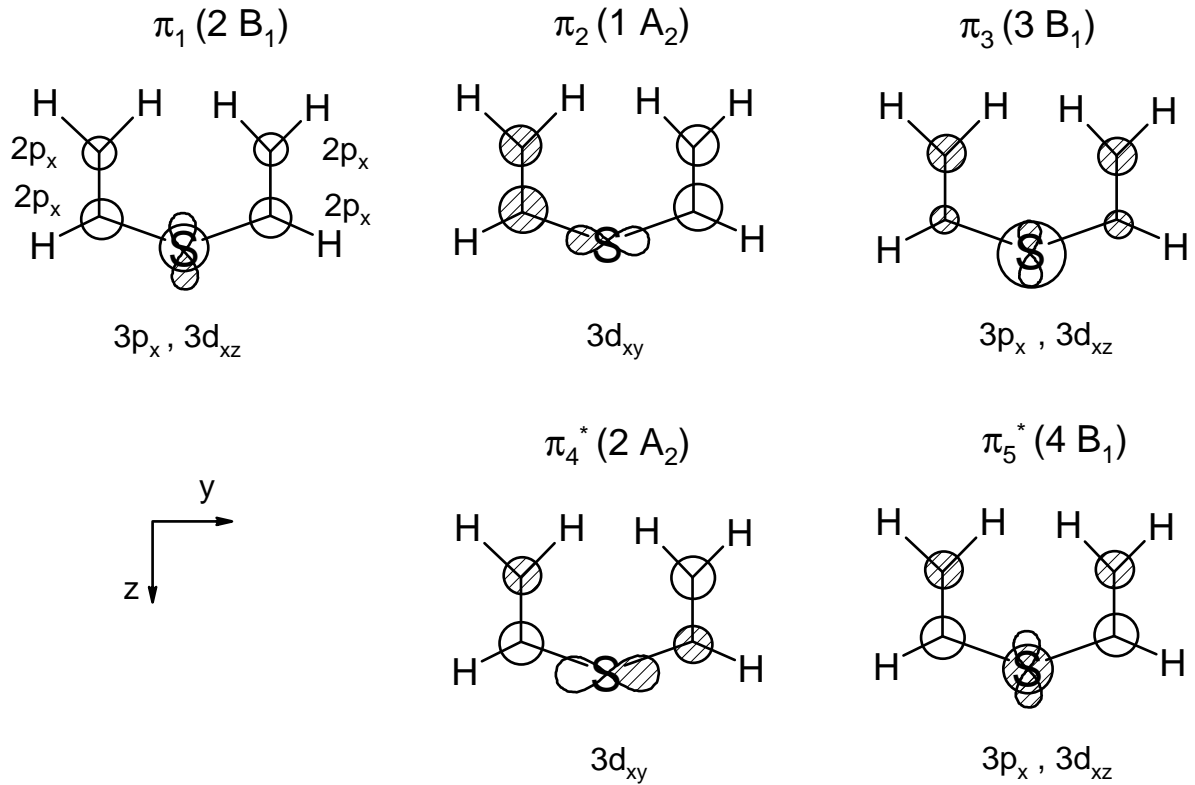
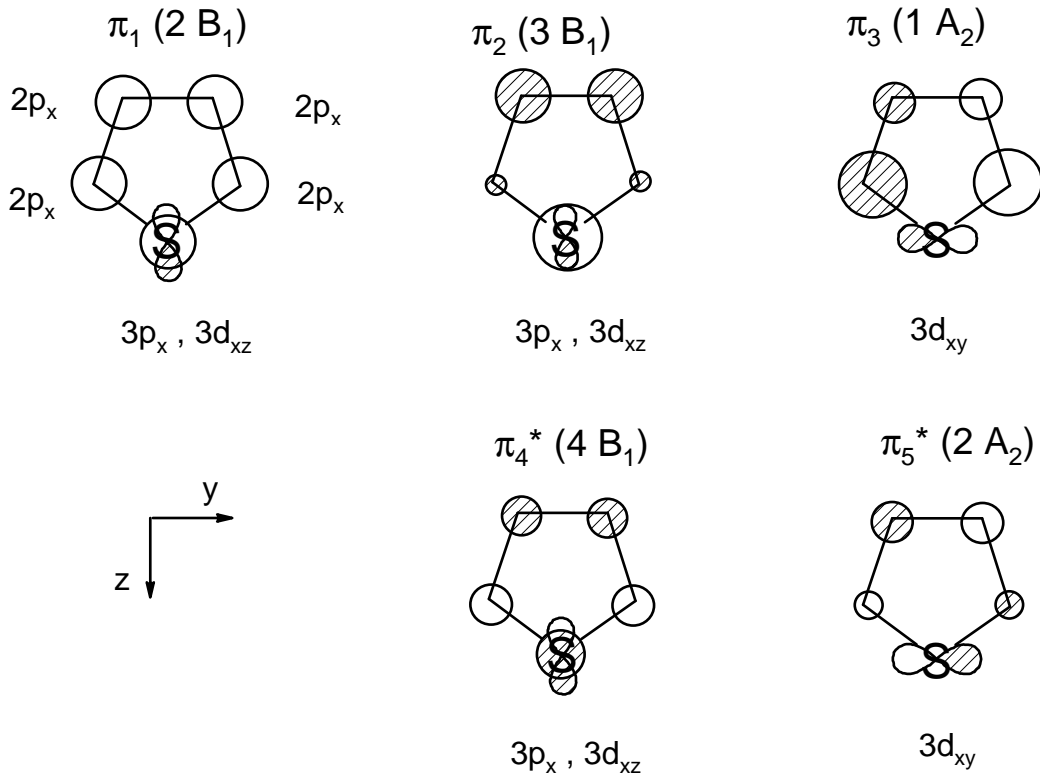
Abbildung 9. π -Orbitale von dem planaren Divinylsulfid (7 d).**Abbildung 10.** π -Orbitale von Thiophen (8).

Tabelle 13. AO-Koeffizienten der Heteroatome in den Molekülorbitalen (MO-Energien ϵ_i in Hartree) mit π -Symmetrie der Schwefelverbindungen **5 a**, **6**, **7 d**, **8**, **9**, **10**, **11** und Furan (**12**) auf dem HF-Level.

Verb. Basissatz		Symmetrie der π -Molekülorbitale mit AO-Koeffizienten				
5 a		2 A'' (π_1)	3 A'' (π_2) ^a	4 A'' (π_3) ^b		
6-31G (5D)	ϵ_i	-0.455	-0.327	0.164		
	3p _x	0.440	0.531	-0.125		
	3p _x '	0.234	0.371	-0.270		
	3d _{xz}	0.019	0.004	0.019		
	3d _{xy}	0.024	-0.014	0.074		
6		3 A'' (π_1)	4 A'' (π_2) ^a	5 A'' (π_3) ^b		
6-31G (5D)	ϵ_i	-0.436	-0.313	0.171		
	3p _x	0.380	0.554	-0.150		
	3p _x '	0.205	0.385	-0.260		
	3d _{xz}	0.021	-0.007	0.056		
	3d _{xy}	-0.024	0.005	-0.054		
7 d		2 B ₁ (π_1)	1 A ₂ (π_2)	3 B ₁ (π_3) ^a	2 A ₂ (π_4) ^b	4 B ₁ (π_5) [*]
STO-3G (5D)	ϵ_i	-0.413	-0.339	-0.219	0.285	0.343
	3p _x	0.571	0.000	0.806	0.000	-0.361
	3d _{rad} ^c	-0.043	—	0.002	—	-0.164
	3d _{tan} ^d	—	0.055	—	-0.224	—
3-21G (5D)	ϵ_i	-0.484	-0.403	-0.305	0.149	0.202
	3p _x	0.357	0.000	0.418	0.000	-0.183
	3p _x '	0.299	0.000	0.468	0.000	-0.385
	3d _{rad}	-0.029	—	0.003	—	-0.062
	3d _{tan}	—	0.038	—	-0.094	—
6-31G (5D)	ϵ_i	-0.480	-0.397	-0.304	0.143	0.193
	3p _x	0.449	0.000	0.521	0.000	-0.224
	3p _x '	0.215	0.000	0.364	0.000	-0.397
	3d _{rad}	-0.028	—	0.003	—	-0.060
	3d _{tan}	—	0.037	—	-0.090	—
8		2 B ₁ (π_1)	3 B ₁ (π_2)	1 A ₂ (π_3) ^a	4 B ₁ (π_4) ^b	2 A ₂ (π_5) [*]
STO-3G (5D)	ϵ_i	-0.459	-0.255	-0.257	0.271	0.386
	3p _x	0.472	0.802	0.000	-0.493	0.000
	3d _{rad} ^c	-0.055	-0.013	—	-0.169	—
	3d _{tan} ^d	—	—	0.094	—	-0.239
3-21G (5D)	ϵ_i	-0.526	-0.344	-0.335	0.135	0.242
	3p _x	0.291	0.441	0.000	-0.220	0.000
	3p _x '	0.228	0.464	0.000	-0.450	0.000
	3d _{rad}	-0.035	-0.007	—	-0.070	—
	3d _{tan}	—	—	0.054	—	-0.093
6-31G (5D)	ϵ_i	-0.520	-0.342	-0.330	0.132	0.234
	3p _x	0.365	0.550	0.000	-0.277	0.000
	3p _x '	0.159	0.355	0.000	-0.441	0.000
	3d _{rad}	-0.035	-0.007	—	-0.068	—
	3d _{tan}	—	—	0.053	—	-0.089

Tabelle 13. (Fortsetzung)

Verb.	Basissatz	Symmetrie der π -Molekülorbitale mit AO-Koeffizienten						
9		2 B ₁ (π_1) 3 B ₁ (π_2^*) ^b						
	6-31G (5D)	ε_i	-0.418	0.052				
		3p _x	0.507	-0.410				
		3p _x '	0.274	-0.540				
		3d _{xz}	-0.064	-0.064				
10		2 π_u (π_1) 2 π_u (π_1)		2 π_g (π_2) ^a 2 π_g (π_2) ^a		3 π_u (π_3^*) ^b 3 π_u (π_3^*) ^b		
	6-31G (5D)	ε_i	-0.534	-0.534	-0.369	-0.369	0.050	0.050
		3p _x	0.367	—	0.504	—	-0.306	—
		3p _x '	0.141	—	0.315	—	-0.468	—
		3d _{xz}	-0.048	—	-0.026	—	-0.085	—
		3p _y	—	0.367	—	0.504	—	-0.306
		3p _y '	—	0.141	—	0.315	—	-0.468
		3d _{yz}	—	-0.048	—	-0.026	—	-0.085
11		2 π (π_1) ^a 2 π (π_1) ^a		3 π (π_2^*) ^b 3 π (π_2^*) ^b				
	6-31G (5D)	ε_i	-0.463	-0.463	0.069	0.069		
		3p _x	0.600	—	-0.347	—		
		3p _x '	0.311	—	-0.498	—		
		3d _{xz}	-0.061	—	-0.102	—		
		3p _y	—	0.600	—	-0.347		
		3p _y '	—	0.311	—	-0.498		
		3d _{yz}	—	-0.061	—	-0.102		
12		1 B ₁ (π_1) 2 B ₁ (π_2)		1 A ₂ (π_3) ^a 3 B ₁ (π_4^*) ^b		2 A ₂ (π_5^*)		
	6-31G (5D)	ε_i	-0.629	-0.392	-0.323	0.169	0.244	
		2p _x	0.496	0.345	0.000	-0.286	0.000	
		2p _x '	0.349	0.314	0.000	-0.420	0.000	
		3d _{rad} ^c	-0.034	-0.015	—	0.002	—	
		3d _{tan} ^d	—	—	0.020	—	-0.028	

^a HOMO ^b LUMO ^c d_{rad} = d_{xz} ^d d_{tan} = d_{xy}

In dem 6-31G-Basissatz sind die Variationen der Koeffizienten in der 5D-, 6D- und *-Reihe sehr klein (Variation in der 3. Dezimalstelle), weshalb nur die 6-31G (5D)-Werte präsentiert werden. Die Basissatzabhängigkeit der Koeffizienten wird für STO-3G (5D) und 3-21G (5D) nur für die Moleküle **7 d** und **8** im Vergleich zu 6-31G (5D) gezeigt. Wie erwartet weichen die STO-3G (5D)-Werte in den MO-Energien und Koeffizienten stark von 6-31G (5D) ab. In **8** wird sogar die Reihenfolge der fast entarteten MOs π_2 und π_3 vertauscht.

Auf der anderen Seite sind die 3-21G (5D)- und 6-31G (5D)-Werte sehr ähnlich, weshalb nur die Daten des letztgenannten Basissatzes diskutiert werden. In den Heteroallylssystemen **5 a** und **6** sind beide Split-Valenz-3p_x-Orbitale stark in den zwei π -MOs π_1 und π_2 mit Werten zwischen 0.2 und 0.5 involviert. Beide d _{π} -Orbitale (3d_{xz} und 3d_{xy}) sind fast äquivalent an der

Bindung beteiligt, wobei ihre Koeffizienten mit ca. 0.02 weniger als 10 % der p-Atomorbitalbeteiligung beträgt. Ein ähnlicher Wert wird für das tiefste π -MO (π_1) in **7 d** gefunden. Jetzt kann in eine radiale $3d_{xz}$ -Beteiligung, die in den MOs π_1 , π_3 und π_5^* auftritt, und eine tangentielle $3d_{xy}$ -Beteiligung mit typischer d-Symmetrie (π_2 und π_4^*), ohne Beteiligung der $3p_x$ -AOs von Schwefel, unterschieden werden. Dieser Sachverhalt wird in Abbildung 9 verdeutlicht. Im Unterschied zu **7 d** erfolgt in **8** eine energetische Abnahme des tiefsten MOs π_1 , indem kleinere $3p_x$ -Koeffizienten, aber größere radiale $3d_{xz}$ -Beteiligungen von 0.035 vorliegen. Die Reihenfolge der MOs π_2 und π_3 ist in **7 d** und **8** ebenfalls vertauscht. Der Koeffizient des tangentialen $3d_{xy}$ -Orbitals ist mit 0.053 bei **8** wesentlich größer, als in **7 d**. Der entsprechende d-Koeffizient in Furan (**12**) beträgt nur 0.020. Der größte p_π -ähnliche d-Orbitalkoeffizient mit 0.064 wird in Thioformaldehyd (**9**) gefunden.

Die virtuellen antibindenden MOs π_4^* und π_5^* zeigen eine größere d-Orbitalbeteiligung, die jedoch in der HF-Theorie für die Bindung keine Rolle spielen.

Die d-AO-Koeffizienten, die sich aus der entsprechenden MP2-Berechnung für **8** und **12** ergeben, sind im Anhang in Tabelle VI aufgeführt. Diese Koeffizienten unterscheiden sich betragsmäßig kaum von den hier diskutierten Werten.

3.3.3.2 d-Orbitalbeteiligungen an Schwefel in den Molekülorbitalen mit σ -Symmetrie

Die für die σ -Bindung von Schwefel benötigten d-AOs sind in der 5D-Basis neben den 3s- und 3p-Atomorbitalen (p_y und p_z) die d-Atomorbitale d_{yz} , $d_{x^2 - y^2}$ und d_{z^2} . In der 6D- und *-Basis, in denen sechs d-Orbitale an Schwefel verwendet werden, werden vier d-AOs (d_{yz} , d_{x^2} , d_{y^2} und d_{z^2}) für die σ -Bindung verwendet. Die numerischen Werte sind für die Verbindungen **2**, **7 d**, **8** und **12** in Tabelle 14 aufgelistet.

Das $3d_{yz}$ -Atomorbital ist in der Lage, eine „in-plane“ p_π -Bindung mit benachbarten p-Orbitalen, die sich ebenfalls in der Ebene befinden, auszubilden. Der Koeffizient dieses Orbitals ist mit 0.105 in H_2S (**2**) am größten und in **7 d**, **8** und **12** mit Werten von 0.012 bis 0.074 in dem Bereich der zuvor diskutierten d-Orbitalkoeffizienten mit π -Symmetrie.

Die anderen d_σ -Koeffizienten sind kleiner als 0.035 und im Vergleich zu den 3s-, $3p_y$ - und $3p_z$ -Beteiligungen betragsmäßig kleiner als 10 %.

Tabelle 14. AO-Koeffizienten der d-Orbitale von Schwefel und Sauerstoff in den Molekülorbitalen (ϵ_i in Hartree) mit σ -Symmetrie der Verbindungen **2**, **7 d**, **8** und **12** auf dem HF-Level.

Verb. Basis		Symmetrie der σ -Molekülorbitale mit AO-Koeffizienten											
		4 A ₁	2 B ₂	5 A ₁				4 A ₁	2 B ₂	5 A ₁			
2	6-31G ϵ_i	-0.989	-0.602	-0.498	6-31G*			ϵ_i	-0.988	-0.602	-0.498		
	(5D) 3s	0.649	—	0.295				3s	0.619	—	0.313		
	3s'	0.256	—	0.321				3s'	0.254	—	0.322		
	3p _y	—	0.514	—				3p _y	—	0.514	—		
	3p _y '	—	0.100	—				3p _y '	—	0.100	—		
	3p _z	-0.116	—	0.569				3p _z	-0.116	—	0.570		
	3p _z '	-0.017	—	0.217				3p _z '	-0.015	—	0.215		
	3d _{x²-y²}	-0.026	—	0.035				3d _{x²}	-0.016	—	0.037		
	3d _{z²}	0.013	—	-0.030				3d _{y²}	0.030	—	-0.023		
	3d _{yz}	—	-0.105	—				3d _{z²}	0.026	—	-0.038		
							3d _{yz}	—	-0.105	—			
7 d	6-31G ϵ_i	6 A ₁	4 B ₂	7 A ₁	5 B ₂	8 A ₁	9 A ₁	6 B ₂	7 B ₂	10 A ₁	8 B ₂	11 A ₁	
	(5D)	-1.110	-1.054	-0.958	-0.819	-0.751	-0.652	-0.628	-0.618	-0.573	-0.477	-0.456	
	3d _{x²-y²}	-0.025	—	-0.020	—	0.005	-0.001	—	—	0.014	—	0.042	
	3d _{z²}	0.002	—	-0.004	—	0.009	-0.020	—	—	0.013	—	-0.009	
3d _{yz}	—	-0.027	—	-0.042	—	—	0.012	-0.051	—	-0.065	—		
8	6-31G ϵ_i	6 A ₁	4 B ₂	7 A ₁	8 A ₁	5 B ₂	9 A ₁	6 B ₂	10 A ₁	7 B ₂	11 A ₁		
	(5D) 3d _{x²-y²}	-1.178	-0.993	-0.983	-0.768	-0.750	-0.702	-0.582	-0.546	-0.525	-0.473		
	3d _{z²}	-0.016	—	-0.020	0.004	—	0.005	—	0.014	—	0.036		
	3d _{yz}	0.016	—	0.005	0.005	—	0.024	—	0.012	—	-0.017		
	3d _{yz}	—	-0.039	—	—	-0.048	—	0.032	—	-0.074	—		
	6-31G* ϵ_i	-1.171	-0.988	-0.979	-0.766	-0.748	-0.697	-0.579	-0.545	-0.525	-0.470		
	3d _{x²}	-0.012	—	-0.009	0.002	—	-0.008	—	0.006	—	0.030		
3d _{y²}	0.013	—	0.021	-0.006	—	-0.015	—	-0.018	—	-0.027			
3d _{z²}	0.023	—	0.010	0.004	—	0.025	—	0.011	—	-0.023			
3d _{yz}	—	-0.037	—	—	-0.044	—	-0.029	—	-0.070	—			
12	6-31G ϵ_i	4 A ₁	5 A ₁	3 B ₂	4 B ₂	6 A ₁	7 A ₁	5 B ₂	6 B ₂	8 A ₁	9 A ₁		
	(5D) 3d _{x²-y²}	-1.460	-1.089	-1.013	-0.808	-0.780	-0.743	-0.608	-0.580	-0.561	-0.536		
	3d _{z²}	-0.019	0.006	—	—	0.000	-0.001	—	—	0.008	0.006		
	3d _{yz}	0.009	0.007	—	—	0.004	-0.024	—	—	-0.020	-0.013		
	3d _{yz}	—	—	-0.027	-0.031	—	—	-0.034	0.000	—	—		
	6-31G* ϵ_i	-1.466	-1.081	-1.008	-0.809	-0.774	-0.740	-0.609	-0.576	-0.559	-0.532		
	3d _{x²}	-0.004	-0.005	—	—	-0.003	0.011	—	—	0.008	0.004		
3d _{y²}	0.013	-0.007	—	—	0.004	0.016	—	—	0.006	-0.007			
3d _{z²}	0.014	0.006	—	—	0.003	-0.021	—	—	-0.021	-0.008			
3d _{yz}	—	—	-0.024	-0.018	—	—	-0.021	-0.009	—	—			

3.3.3.3 Ladungsdichten aus der MPA-Analyse

Ladungsdichten bei Atomen eines Moleküls sind keine Observablen und werden in der Quantenchemie, wie in Abschnitt 1.9 beschrieben, unterschiedlich definiert. Eine dieser Methoden ist die bereits erwähnte Mullikensche Populationsanalyse [25]. In planaren Molekülen kann die berechnete Gesamtatompopulation (q^{tot}) in σ - (q^{σ}) und π -Anteile (q^{π}) getrennt werden (Gl. 3.3.3.3.1).

$$q^{\text{tot}} = q^{\sigma} + q^{\pi} \quad 3.3.3.3.1$$

$$\Delta q^{\text{tot}} = \Delta q^{\sigma} + \Delta q^{\pi} \quad 3.3.3.3.2$$

$$\Delta q^{\text{tot}} = n_a^{\text{tot}} - q^{\text{tot}} \quad 3.3.3.3.3$$

$$\Delta q^{\pi} = n_a^{\pi} - q^{\pi} \quad 3.3.3.3.4$$

$$\Delta q^{\sigma} = \Delta q^{\text{tot}} - \Delta q^{\pi} \quad 3.3.3.3.5$$

Unter Berücksichtigung der Gesamtelektronenanzahl (n_a) in einem Molekül kann die Elektronendichte in Atomladungen (Gl. 3.3.3.3.2), mit der physikalischen Bedeutung von Δq als Projektion der Elektronendichte auf die Atomkernpositionen, überführt werden. In GAUSSIAN erhält man direkt die Δq^{tot} -Werte (Gl. 3.3.3.3.3). Die π -Ladungen (Δq^{π} , Gl. 3.3.3.3.4) erhält man aus der Dichtematrix, wobei für die unterschiedlichen π -Dichten gilt: $n_a^{\pi} = 1$ für C, $n_a^{\pi} = 2$ für O, $n_a^{\pi} = 3$ für S in Thioformaldehyd (**9**), $n_a^{\pi} = 4$ für S in allen anderen Schwefelverbindungen **2** bis **11**. Für Schwefel beträgt die Anzahl der π -Elektronen 3 und 4 (anstelle von 1 und 2), da die $2p^{\pi}$ - und $3p^{\pi}$ -Atomorbitale nicht orthogonal sind. Δq_s^{π} wird deshalb aus der Summe dieser zwei Populationen hergeleitet, weshalb zwei zusätzliche Elektronen addiert werden.

Die atomaren σ -Ladungen werden nach Gl. 3.3.3.3.5 berechnet. In Tabelle 15 sind die σ - und π -Ladungen der Schweratome der Moleküle **5 a**, **7 b**, **7 d**, **8**, **9** und **12** aufgelistet.

Generell verringern sich die Gesamtladungen an S (Summe von σ - und π -Ladungen in Tabelle 15) in allen Schwefelverbindungen **2** bis **11**, wenn d-Orbitale an Schwefel in den Basissätzen berücksichtigt werden. d-Orbitale begünstigen demnach die Delokalisierung der Valenzelektronen in der Bindungsregion. Die Diskussion erfolgt wieder auf der Grundlage des 6-31G-Basissatzes. Die Zunahme der positiven π -Ladungen in den acyclischen

Verbindungen **5** bis **7** aufgrund der fünf bzw. sechs d-Orbitale an S ist sehr gering. Ähnliches erfolgt in Thioformaldehyd (**9**), in dem die negative Ladung an S leicht abnimmt.

Der größte π -Effekt wird erneut beim Thiophen (**8**) beobachtet. Die Zunahme der positiven π -Ladung beträgt 0.020, während die Abnahme der σ -Ladung um -0.182 für fünf d-Orbitale und weitere -0.032 für das sechste d-Orbital beträgt.

Die C-Atome der acyclischen Verbindungen **5** bis **7** tragen negative π -Ladungen, die bei Berücksichtigung der d-Orbitale in α -Stellung abnehmen und in β -Stellung zunehmen. Im cyclisch konjugierten Thiophen (**8**) tragen alle C-Atome negative σ - und π -Ladungen, die in α -Stellung größer sind. Die d-Orbitale bewirken eine Zunahme der π -Ladung an allen C-Atomen um einen Betrag von 0.005 Einheiten. Dies deutet auf eine Delokalisierung im π -System hin, das in Schema 1 vorgestellt wurde. Für eine ideale Delokalisierung der 6 π -Elektronen in **8** müsste die π -Ladung an S 0.80 und an jedem C-Atom -0.20 betragen. Die π -Ladungsverteilung in Furan (**12**) unterscheidet sich von derjenigen von **8**: Ein kleiner negativer Wert am α -C-Atom nimmt durch d-Orbitalbeteiligung ab und der große negative Wert am β -C-Atom nimmt entsprechend zu.

Tabelle 15. σ - und π -Ladungen der planaren ungesättigten Schwefelverbindungen **5 a**, **7 b**, **7 d**, **8**, **9** und Furan (**12**) auf dem HF-Level.

Verb. Atom	STO-3G	STO-3G(5D)	3-21G	3-21G(5D)	3-21G(6D)	6-31G	6-31G(5D)	6-31G(6D)	6-31G*	
5 a	S Δq_π	0.064	0.054	0.053	0.056	0.057	0.055	0.056	0.057	0.059
	S Δq_σ	0.083	-0.028	0.091	-0.026	-0.023	0.075	-0.064	-0.063	-0.055
	C ₂ Δq_π	0.001	0.014	-0.024	-0.015	-0.014	-0.022	-0.011	-0.011	-0.011
	C ₂ Δq_σ	-0.153	-0.096	-0.516	-0.414	-0.412	-0.406	-0.274	-0.273	-0.293
	C ₅ Δq_π	-0.065	-0.068	-0.029	-0.041	-0.043	-0.033	-0.045	-0.046	-0.048
	C ₅ Δq_σ	-0.088	-0.086	-0.376	-0.385	-0.387	-0.290	-0.306	-0.307	-0.334
7 b	S Δq_π	0.118	0.098	0.110	0.118	0.119	0.117	0.120	0.120	0.126
	S Δq_σ	0.094	-0.001	0.368	0.234	0.234	0.292	0.096	0.095	0.117
	C ₂ Δq_π	-0.012	0.009	-0.040	-0.027	-0.027	-0.041	-0.025	-0.025	-0.026
	C ₂ Δq_σ	-0.142	-0.091	-0.514	-0.423	-0.421	-0.386	-0.266	-0.265	-0.290
	C ₃ Δq_π	-0.047	-0.058	-0.015	-0.032	-0.033	-0.018	-0.035	-0.035	-0.037
	C ₃ Δq_σ	-0.099	-0.095	-0.391	-0.399	-0.401	-0.321	-0.333	-0.333	-0.392
7 d	S Δq_π	0.125	0.108	0.121	0.130	0.131	0.127	0.132	0.132	0.135
	S Δq_σ	0.086	-0.011	0.376	0.234	0.233	0.281	0.083	0.083	0.102
	C ₂ Δq_π	-0.010	0.000	-0.032	-0.029	-0.028	-0.029	-0.025	-0.024	-0.024
	C ₂ Δq_σ	-0.144	-0.087	0.524	-0.430	-0.429	-0.378	-0.281	-0.281	-0.304
	C ₃ Δq_π	-0.053	-0.054	-0.029	-0.036	-0.038	-0.034	-0.041	-0.042	-0.044
	C ₃ Δq_σ	-0.096	-0.095	-0.395	-0.400	-0.400	-0.299	-0.307	-0.307	-0.337
8	S Δq_π	0.234	0.230	0.212	0.242	0.243	0.221	0.241	0.243	0.241
	S Δq_σ	0.020	-0.098	0.329	0.171	0.169	0.226	0.044	0.012	0.044
	C ₂ Δq_π	-0.071	-0.069	-0.08	-0.093	-0.092	-0.089	-0.094	-0.095	-0.094
	C ₂ Δq_σ	-0.107	-0.038	-0.514	-0.386	-0.382	-0.462	-0.317	-0.288	-0.317
	C ₃ Δq_π	-0.046	-0.046	-0.022	-0.028	-0.029	-0.021	-0.026	-0.026	-0.026
	C ₃ Δq_σ	-0.038	-0.038	-0.180	-0.214	-0.217	-0.095	-0.145	-0.155	-0.145
9	S Δq_π	-0.065	-0.074	-0.197	-0.183	-0.183	-0.201	-0.189	-0.189	-0.197
	S Δq_σ	0.185	0.081	0.365	0.189	0.186	0.264	0.098	0.098	0.141
	C Δq_π	0.065	0.074	0.197	0.183	0.183	0.201	0.189	0.189	0.197
	C Δq_σ	-0.302	-0.180	-0.899	-0.683	-0.678	-0.699	-0.496	-0.496	-0.579
12	O Δq_π	0.290	—	0.267	—	—	0.233	0.222	0.222	0.246
	O Δq_σ	-0.491	—	-0.912	—	—	-0.904	-1.040	-1.002	-0.777
	C ₂ Δq_π	-0.078	—	-0.052	—	—	-0.043	-0.033	-0.033	-0.041
	C ₂ Δq_σ	0.125	—	0.193	—	—	0.191	0.287	0.206	0.153
	C ₃ Δq_π	-0.067	—	-0.082	—	—	-0.074	-0.078	-0.078	-0.082
	C ₃ Δq_σ	-0.034	—	-0.258	—	—	-0.200	-0.215	-0.216	-0.194

3.3.3.4 Ionisierungsenergien und Elektronenaffinitäten

Tabelle 16. Berechnete und experimentelle Ionisierungsenergien [eV] von Thiophen (**8**) und Furan (**12**).

Verb.	Basissatz					
8	HF/	π_1 (2 B ₁)	π_2 (3 B ₁)	π_3 (1 A ₂) ^a	π_4^* (4 B ₁) ^b	π_5^* (2 A ₂)
	6-31G	16.08	9.50	9.17	-3.46	-6.50
	6-31G (5D)	14.16	9.31	8.98	-3.58	-6.37
	6-31G (6D)	14.16	9.31	8.98	-3.58	-6.37
	6-31G*	14.11	9.27	8.94	-3.75	-6.48
	Exp.	13.31 ^c	9.50	8.90	-1.15 ^d	-2.36
12	HF/	π_1 (1 B ₁)	π_2 (2 B ₁)	π_3 (1 A ₂) ^a	π_4^* (3 B ₁) ^b	π_5^* (2 A ₂)
	6-31G	17.04	10.79	8.96	-4.40	-6.55
	6-31G (5D)	17.13	10.68	8.78	-4.61	-6.65
	6-31G (6D)	17.14	10.67	8.78	-4.62	-6.64
	6-31G*	17.24	10.61	8.66	-4.88	-6.82
	Exp.	—	10.31 ^e	8.88	-1.76 ^f	-3.15

^a HOMO

^b LUMO

^c Ionisierungsenergien von Thiophen aus Ref. [55].

^d Experimentelle Elektronenaffinitäten von Thiophen aus Ref. [56].

^e Ionisierungsenergien von Furan aus Ref. [57].

^f Experimentelle Elektronenaffinitäten von Furan aus Ref. [58].

Mit Hilfe des Koopmans'schen Theorems [15] können negative Orbitalenergien der besetzten Molekülorbitale mit experimentellen Ionisierungsenergien und die negative Energie des niedrigsten unbesetzten Molekülorbitals (LUMO) mit der Elektronenaffinität verglichen werden. In Tabelle 16 wurde der d-Orbitaleffekt auf berechnete π -Molekülorbitale im Vergleich zu experimentellen Ionisierungsenergien für Thiophen (**8**) und Furan (**12**) zusammengestellt. d-Orbitale im 6-31G-Basissatz führen jeweils, mit Ausnahme für π_1 in **12**, zu einer Reduktion der Ionisierungsenergien, wobei das Hinzufügen der ersten fünf d-Orbitale am S den größten Effekt zeigt. Das sechste d-Orbital bewirkt keine Veränderung. Polarisationsfunktionen an C (6-31G*) führen zu einer weiteren, jedoch kleinen Absenkung der Ionisierungsenergien, so dass immer noch Abweichungen in **8** für π_1 um ca. 0.8 eV, für π_2 um 0.23 eV und für das HOMO π_3 nur noch 0.04 eV vorliegen. Die LUMO-Energie von π_4^* steigt durch die d-Orbitale im 6-31G-Basissatz an, sie weicht jedoch um 2.6 eV von der experimentellen Elektronenaffinität ab.

In Furan (**12**) bewirken d-Orbitale eine Zunahme der π_1 -Energie (0.2 eV), für die keine experimentellen Daten vorhanden sind. Die Ionisierungsenergie von π_2 wird zwar durch d-Orbitale an O um 0.18 eV reduziert, dennoch beträgt die Abweichung zum experimentellen

Wert 0.3 eV. Die Energie des HOMO in **12** wird entsprechend reduziert und eine kleinere Ionisierungsenergie, im Vergleich zum experimentellen Wert, mit einer Abweichung von 0.2 eV, erreicht. Die Energien der virtuellen Orbitale π_4^* und π_5^* sind keine zuverlässige Bestimmung der Elektronenaffinitäten. Der d-Orbitaleffekt auf Ionisierungsenergien ist in Thiophen (**8**) erneut größer als in Furan (**12**).

3.3.4 Dipolmomente

Dipolmomente werden in ab initio Programmen routinemäßig berechnet. Sie hängen stark vom verwendeten Basissatz, von der Rechenmethode und von der verwendeten Geometrie ab. Abweichungen vom experimentellen Wert sind gewöhnlich recht groß [7].

Die berechneten Dipolmomente (HF- und MP2-Methode) sind für die Verbindungen **2** bis **12** in Tabelle 17 aufgelistet. Die mit diesen Methoden berechneten Dipolmomente finden sich auch in Ref. [59]. Generell (mit Ausnahme für Schwefelmonosulfid (**11**)) bewirken hinzugefügte d-Orbitale eine Abnahme der berechneten Dipolmomente, was eine Folge der niedrigeren positiven Ladungsdichte am S ist (siehe Kapitel 3.3.3.3). Jedoch sind alle berechneten Werte größer als die experimentellen Daten.

Tabelle 17. Berechnete (HF und MP2) und experimentelle Dipolmomente [Debye] der Schwefelverbindungen **2** bis **11** und Furan (**12**).

Level	Verb.	6-31G	6-31G (5D)	6-31G (6D)	6-31G*	Exp.	Ref.
HF	2	1.865	1.410	1.413	1.413	0.970	[60]
	3 a	2.182	1.786	1.795	1.791	1.520	[61]
	4 a	2.139	1.806	1.810	1.797	1.500	[62]
	5 a	1.7530	1.259	1.262	1.265	0.896	[63]
	6	1.787	1.390	1.392	1.401	1.14	[64]
	7 a	1.882	1.519	1.521	1.519	1.20	[65]
	8	1.395	0.826	0.827	0.898	0.550	[66]
	9	2.572	2.172	2.176	2.232	1.647	[67]
	11 ^a	0.744	1.393	1.385	1.340	1.980	[68]
	12	1.333	0.891	0.886	0.771	0.660	[69]
MP2	2	1.830	1.395	1.399	1.399	0.970	
	3 a	2.162	1.768	1.771	1.754	1.520	
	4 a	2.132	1.785	1.787	1.765	1.500	
	5 a	1.719	1.215	1.216	1.196	0.896	
	6	1.780	1.3578	1.359	1.341	1.14	
	7 a	1.871	1.483	1.485	1.462	1.20	
	8	1.377	0.771	0.770	0.773	0.550	
	9	2.676	2.253	2.257	2.287	1.647	
	11 ^a	0.518	1.198	1.191	1.196	1.980	
	12	1.530	1.017	1.014	0.868	0.660	

^a Das mit der B3LYP/6-31G*-Methode berechnete Dipolmoment für **11** beträgt $\mu = 1.5192$ D.

Zum quantitativen Vergleich wurde eine lineare Regression von berechneten und experimentellen Dipolmomenten der Schwefelverbindungen **2** bis **9** durchgeführt. Schwefelmonosulfid (**11**) wurde bei dieser Analyse, aufgrund der starken Abweichung zwischen berechnetem und experimentellem Dipolmoment, nicht berücksichtigt.

Tabelle 18. Statistische Parameter der linearen Regression zwischen berechneten (x) und experimentellen (y) Dipolmomenten [Debye] der Schwefelverbindungen **2** bis **9** mit 8 Wertepaaren.

Level	Basissatz	Steigung (m)	Achsenabschnitt (b) [D]	SD [D]	R
HF	6-31G	0.9963	-0.7620	0.1320	0.9440
	6-31G (5D)	0.8874	-0.1719	0.0905	0.9740
	6-31G (6D)	0.8847	-0.1707	0.0898	0.9745
	6-31G*	0.8883	-0.1897	0.1056	0.9645
MP2	6-31G	0.8944	-0.5602	0.1481	0.9289
	6-31G (5D)	0.8080	-0.0369	0.1080	0.9629
	6-31G (6D)	0.8051	-0.0341	0.1083	0.9626
	6-31G*	0.7864	0.0006	0.1206	0.9535

Die linearen Regressionskoeffizienten R liegen zwischen 0.93 und 0.97 und sind statistisch gesehen nicht sehr befriedigend. Entsprechende STO-3G- und 3-21G-Werte, die in dieser Arbeit nicht aufgeführt werden, sind noch niedriger. Den größten Effekt erzielen die fünf d-Orbitale (5D) am S. Den jeweils besten R-Wert liefert in den HF-Berechnungen der 6-31G (6D)-Basissatz und in den MP2-Berechnungen der 6-31G (5D)-Basissatz. Standardabweichungen liegen in dem Bereich von 0.148 und 0.091 Debye.

3.3.5 Schwingungsspektren

In diesem Abschnitt wird der d-Orbitaleffekt auf berechnete Schwingungsfrequenzen behandelt. Die mit der GIAO-Methode [70] berechneten ^1H - und ^{13}C -chemischen Verschiebungen von Thiophen (**8**) und Furan (**12**) werden zusammen mit weiteren Heterocyclen im Abschnitt 3.4.5 besprochen.

Berechnete Schwingungsspektren von **8** finden sich in der Literatur in Ref. [71] und [72] und für **8** und **12** in Ref. [73]. Es ist bekannt [74], dass berechnete Schwingungen bis zu 11 % von den experimentellen Werten abweichen. In Tabelle VII im Anhang wird der d-Orbitaleffekt auf die berechneten Schwingungen für den 6-31G-Basissatz (HF-Level) für die Verbindungen **8** und **12** gezeigt. Die aus der Rechnung erhaltenen Frequenzen wurden anstelle eines konstanten Skalierungsfaktors, durch die statistischen Daten der linearen Regression (berechnete gegen experimentelle Frequenzen) skaliert. Die Ergebnisse der Regression finden sich in Tabelle 19.

Tabelle 19. Lineare Regression zwischen berechneten (x) und experimentellen (y) Frequenzen [cm^{-1}] auf dem HF-Level.

Verb.	Basissatz	Steigung (m)	Achsenabschnitt (b) [cm^{-1}]	SD [cm^{-1}]	R
8	6-31G	0.9052	-19.65	56	0.9982
	6-31G (5D)	0.9167	-41.08	38	0.9992
	6-31G (6D)	0.9172	-41.93	38	0.9992
	6-31G*	0.9116	-18.94	32	0.9994
12	6-31G	0.9105	-24.85	40	0.9991
	6-31G (5D)	0.9183	-41.52	34	0.9993
	6-31G (6D)	0.9175	-39.75	35	0.9993
	6-31G*	0.9164	-29.09	23	0.9997

Die planaren Heteroaromaten **8** und **12** gehören der Punktgruppe C_{2v} an. Die C_2 -Achse befindet sich in Richtung der z-Achse, die y,z-Ebene stellt die Molekülebene dar. Von den 21 möglichen Schwingungsfrequenzen besitzen acht A_1 -Symmetrie (totalsymmetrisch), drei A_2 -Symmetrie (ramanaktiv), sieben B_2 -Symmetrie und drei B_1 -Symmetrie. Tabelle VII zeigt, dass höhere Frequenzen besser reproduziert werden, als niedrige Frequenzen, obwohl die statistischen Daten eine hohe Zuverlässigkeit ($R > 0.998$) andeuten. Der d-Orbitaleffekt für fünf d-Orbitale (5D) ist für Thiophen (**8**) ausgeprägter, als für Furan (**12**), jedoch sind in beiden Fällen die Rechnungen mit dem gesamten Polarisationsatz (6-31G*) am besten. Dies ist insofern verständlich, da die Schwingungen Eigenschaften des gesamten Moleküls sind und nicht nur für einzelne lokalisierte Bindungen.

3.3.6 Einfluss des d-Exponenten auf die Gesamtenergie bei Thiophen und Furan

In diesem Abschnitt wurde versucht, die 3d-Exponenten α (3d) in O und S in den Verbindungen **8** und **12** auf dem HF-Level zu variieren und dabei den Effekt auf die berechnete Gesamtenergie, bei konstanter Geometrie, zu beobachten. Anstelle des Standard-3d-Exponenten von 0.65 in S, wurden für α (3d) die Werte 0.80 (Standard-3d-Exponent für O in GAUSSIAN) und 0.55 (Standard-3d-Exponent für P in GAUSSIAN) verwendet. Analog wurden für O in Furan (**12**) die Werte für α von 0.55 und 0.65 verwendet.

Tabelle 20. Einfluss des d-Orbitalexponenten von O bzw. S auf die Gesamtenergie [Hartree] in Thiophen (**8**) und Furan (**12**) (jeweils exp. Geometrie, siehe Tabelle I im Anhang) auf dem HF-Level. ΔE_{Ges} [kcal/mol] entspricht der Energiedifferenz, die durch die unterschiedlichen 3d-Koeffizienten resultiert.

Verb.	Exponent α (3d)	6-31G (5D)	6-31G (6D)	6-31G*
Thiophen (8)	0.55	-551.23200	-551.23369	-551.28822
	$\Delta E_{\text{Ges}}[0.55 - 0.65]$	-0.30	-0.32	0.42
	0.65 ^a	-551.23152	-551.23318	-551.28889
	0.80	-551.22774	-551.22838	-551.28635
	$\Delta E_{\text{Ges}}[0.80 - 0.65]$	2.37	3.01	1.59
Furan (12)	0.55	-228.55270	-228.55304	-228.62067
	$\Delta E_{\text{Ges}}[0.55 - 0.80]$	0.62	0.76	1.64
	0.65	-228.55381	-228.55446	-228.62227
	$\Delta E_{\text{Ges}}[0.65 - 0.80]$	-0.08	-0.14	0.63
	0.80 ^b	-228.55368	-228.55424	-228.62328

^a Standard-3d-Exponent für S in Thiophen (**8**).

^b Standard-3d-Exponent für O in Furan (**12**).

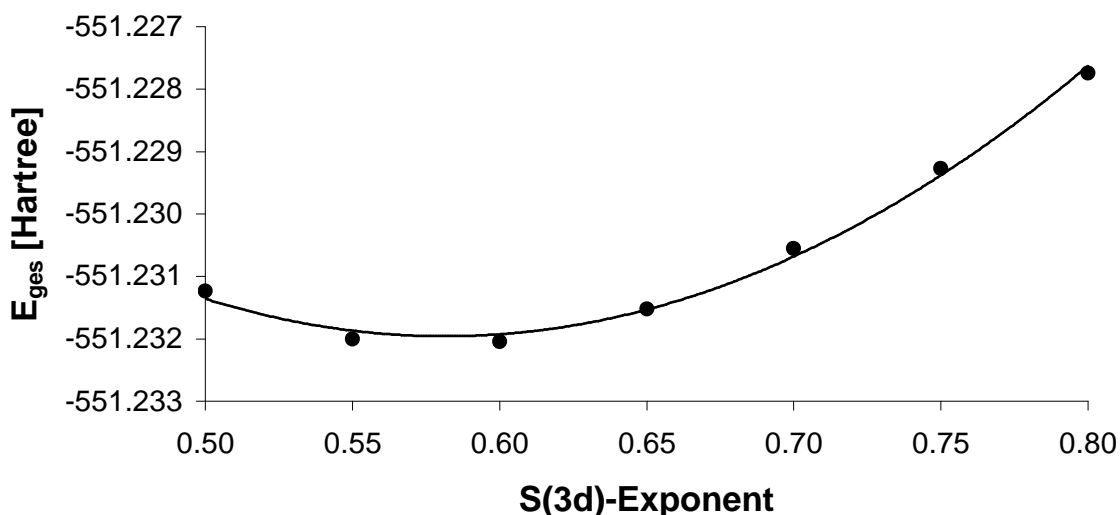
Fügt man fünf bzw. sechs d-Orbitale an S in Thiophen (**8**) hinzu, zeigt sich, dass die berechnete Gesamtenergie für α (3d) = 0.55 um -0.3 kcal/mol stabiler ist, verglichen zu der mit dem Standardexponenten α (3d) = 0.65 erhaltenen Energie. Die mit dem 6-31G* berechnete Gesamtenergie ist mit dem Standard-3d-Exponent α (3d) = 0.65 für S am günstigsten, auch wenn die Energiedifferenz nur 0.42 und 1.59 kcal/mol beträgt.

Für α (3d) = 0.80 für S sind die Gesamtenergien unabhängig von der Art der d-Funktionen um 1.59 bis 3.01 kcal/mol schlechter, verglichen zu den mit dem Standard-3d-Exponenten erhaltenen Energien.

Der optimale Schwefel 3d-Exponent liegt für Thiophen (**8**) ohne d-Polarisationsfunktionen am C-Atom unter 0.65. Er wurde für den 6-31G (5D)-Basissatz graphisch zu $\alpha_{\text{opt}} = 0.58$ bestimmt (s. Abbildung 11). Die Beträge der d-AO-Koeffizienten steigen mit kleiner werdendem Orbitalexponent α leicht an. Beispielsweise beträgt der d_{tan} -Koeffizient im HOMO 0.049 für $\alpha = 0.80$ und 0.062 für $\alpha = 0.50$.

Der α (3d)-Wert von S hängt von den Bindungspartnern ab. So optimierte Thomson [45] den α (3d)-Wert in S für SF_2 zu 0.75.

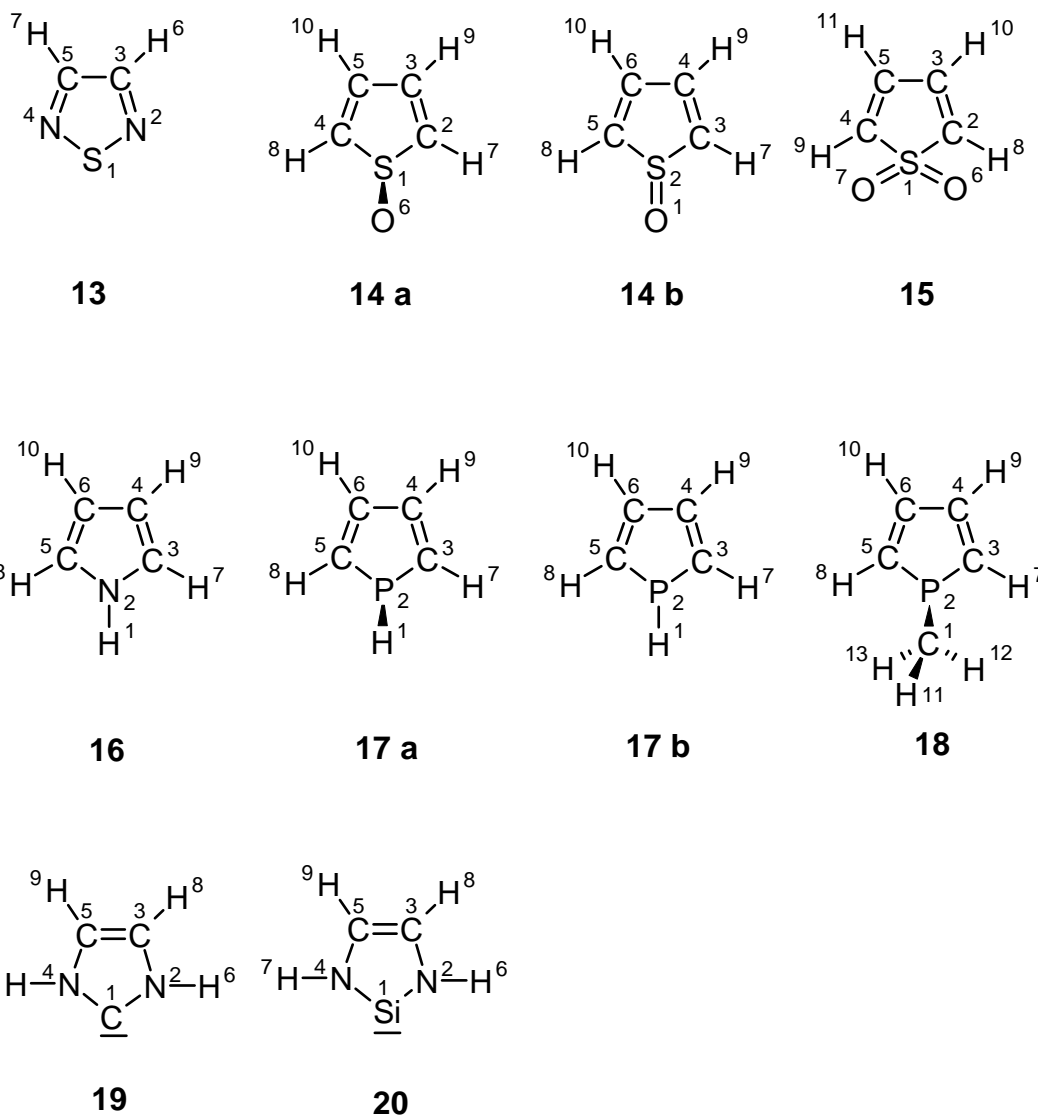
Abbildung 11. Optimierung des S-d-Orbitalexponenten (HF/ 6-31G (5D)) in Thiophen (**8**) unter Verwendung der experimentellen Geometrie. Trendlinie: $y = 0.0907 x^2 - 0.1054 x - 551.2$ mit $R = 0.997$; $\alpha_{\text{opt}} = 0.58$.



Ähnliches beobachtet man bei der Variation von α (3d) für O in Furan (**12**). Variiert man den α (3d)-Wert von 0.80 (Standardwert) auf 0.65 für das O-Atom, so erzielt man bei ausschließlich fünf bzw. sechs d-Orbitalen an O eine um ca. -0.1 kcal/mol stabilere Gesamtenergie. Eine weitere Erniedrigung des α (3d)-Wertes auf 0.55 ergibt jedoch wieder eine um 0.62 bzw. 0.76 kcal/mol ungünstigere Gesamtenergie. Der Standard-3d-Exponent für O (α (3d) = 0.80) liefert erst mit d-Polarisationsfunktionen am C-Atom die günstigste Gesamtenergie. Diese ist lediglich um 0.63 kcal/mol stabiler, als die für α (3d) = 0.65 erhaltene Gesamtenergie.

3.4 Heterocyclische Verbindungen (Fünfring-Heterocyclen)

Schema 4. Molekulare Strukturen der außer Thiophen (**8**) und Furan (**12**) betrachteten Heterocyclen **13** bis **20** mit entsprechenden Atomnummerierungen.



3.4.1 Geometrischer d-Orbitaleffekt der optimierten Geometrien

Die berechneten Strukturen der Heterocyclen **13** bis **20** mit Parametern am Heteroatom finden sich im Anhang in Tabelle VIII. In Tabelle 21 sind Bindungs- und Winkelvariationen, die durch zusätzliche d-Funktionen resultieren, aufgelistet.

Die CX-Bindung (X = Heteroatom, oder Carben-C-Atom) wird durch die Zufügung von d-Orbitale in den Basissätzen in allen Fällen verkürzt. Der größte Effekt wird in 1,2,5-Thiadiazol (**13**) beobachtet. Die Verkürzung der SN-Bindung beträgt 0.130 Å (= 7.3 %, bezogen auf die mit dem 6-31G-Basissatz berechnete SN-Bindungslänge) mit den (5D)/(6D)-Basissätzen und -0.135 Å (= 7.6 %) mit dem 6-31G*-Basissatz.

Tabelle 21. Bindungslängen- [Å] und Bindungswinkelvariation [°] durch Hinzufügen von d-Funktionen in den Heterocyclen **8** und **13** bis **21** auf dem HF-Level. (Zur Erklärung siehe Tabelle 4).

Typ	Verb.	$\Delta[6-31G (5D)]$	%	$\Delta[6-31G (6D)]$	%	$\Delta[6-31G^*]$	%
SN	13	-0.130	7.3	-0.130	7.3	-0.135	7.6
CS	8	-0.065	3.6	-0.065	3.6	-0.064	3.6
	14 a	-0.045	2.5	-0.045	2.5	-0.043	2.4
	14 b	-0.098	5.5	-0.099	5.6	-0.107	6.0
	15	-0.058	3.2	-0.058	3.2	-0.055	3.0
CN	16	-0.005	0.4	-0.006	0.4	-0.010	0.7
CP	17 a	-0.050	2.7	-0.050	2.7	-0.048	2.6
	17 b	-0.056	3.2	-0.056	3.1	-0.054	3.1
	18	-0.049	2.6	-0.049	2.6	-0.047	2.5
NC ¹	19	—	—	—	—	-0.017	1.2
NSi	20	-0.046	2.6	-0.046	2.6	-0.043	2.4
Bindungswinkel:							
NSN	13	3.73	4.1	3.75	4.1	5.03	5.5
CSC	8	2.02	2.3	2.01	2.2	1.88	2.1
	14 a	0.86	1.0	0.86	1.0	0.77	0.9
	14 b	5.29	5.7	5.29	5.7	5.73	6.2
	15	1.67	1.8	1.69	1.9	1.62	1.8
CNC	16	0.37	0.3	0.39	0.4	0.04	0.0
CPC	17 a	1.69	1.9	1.70	1.9	1.63	1.9
	17 b	3.22	3.4	3.21	3.4	3.22	3.4
	18	1.62	1.8	1.63	1.9	1.59	1.8
N ⁴ C ¹ N ²	19	—	—	—	—	0.16	0.2
N ⁴ SiN ²	20	1.67	2.0	1.66	2.0	1.39	1.6

In Thiophen (**8**) betrug die entsprechende Verkürzung -0.064 \AA ($= 3.63 \%$) mit dem 6-31G*-Basissatz. Ersetzt man also in Thiophen (**8**) die CH-Gruppen in α -Stellung durch N, so wirkt sich der geometrische d-Orbitaleffekt wesentlich stärker aus.

In den Thiophenoxiden (**14 a-b**, **15**) wirken sich d-Orbitale vor allem auf das planare Thiophenoxid (**14 b**, Übergangszustand, 1. Ordnung) mit einer CS-Bindungsverkürzung von -0.098 \AA ($= 5.5 \%$) bis -0.107 \AA ($= 6.0 \%$) stark aus. Im pyramidalen Thiophenoxid (**14 a**, Minimum) und dem Thiophen-1,1-dioxid (**15**) ist diese Bindungsverkürzung mit ca. -0.044 \AA ($= 2.5 \%$) für **14 a** und -0.056 \AA ($= 3.1 \%$) für **15** weniger ausgeprägt.

d-Orbitale bewirken die kleinste Bindungsverkürzung der hier betrachteten Heterocyclen in Pyrrol (**16**). Sie beträgt -0.010 \AA ($= 0.7 \%$) mit dem vollständigen Polarisationsatz. Der direkte Vergleich mit planarem Phosphol (**17 b**, Übergangszustand, 1. Ordnung) zeigt in **17 b** eine stärkere Verkürzung der CP-Bindungslänge von durchschnittlich -0.055 \AA ($= 3.1 \%$). Analog zu den Thiophenoxiden **14 a-b**, ist der Effekt der CP-Bindungsverkürzung in dem pyramidalen 1-H-Phosphol (**17 a**, Minimum) und dem ebenso pyramidalen 1-Methyl-Phosphol (**18**) mit durchschnittlich 2.6% , bezogen auf die 6-31G-berechnete CP-Bindungslänge, kleiner.

Der Vergleich der Carbene **19** und **20** zeigt für das Si-Carben (**20**) eine Bindungsverkürzung der SiN-Bindung um -0.043 \AA ($= 2.5 \%$) gegenüber -0.017 \AA ($= 1.2 \%$) der CN-Bindung im C-Carben (**19**). Die Berechnungen zeigen im Mittelwert eine gute Übereinstimmung zu den in Tabelle VIII aufgeführten experimentellen Werten.

Der NSN-Winkel in **13** wird durch fünf bzw. sechs d-Orbitale an S um 3.74° ($= 4.1 \%$) aufgeweitet und diese Aufweitung ist im Vergleich zu Thiophen (**8**) erneut größer (Aufweitung durch fünf d-Orbitale am S in **8** um 2.02° ($= 2.3 \%$)).

In den Thiophenoxiden **14** bis **15** erfährt das planare Thiophenoxid (**14 b**) die größte Winkelaufweitung von 5.29° ($= 5.7 \%$) für die (5D)/(6D)-Basissätze und 5.73° ($= 6.2 \%$) für den vollständigen Polarisationsatz (6-31G*). Die entsprechende Winkelaufweitung in der pyramidalen Form **14 a** beträgt lediglich 1.0% bezogen auf den 6-31G-berechneten CSC-Winkel.

Dieser Sachverhalt findet man auch im planaren Phosphol (**17 b**, Aufweitung um 3.4%) gegenüber der pyramidalen Form **17 a** (Aufweitung um 1.9%).

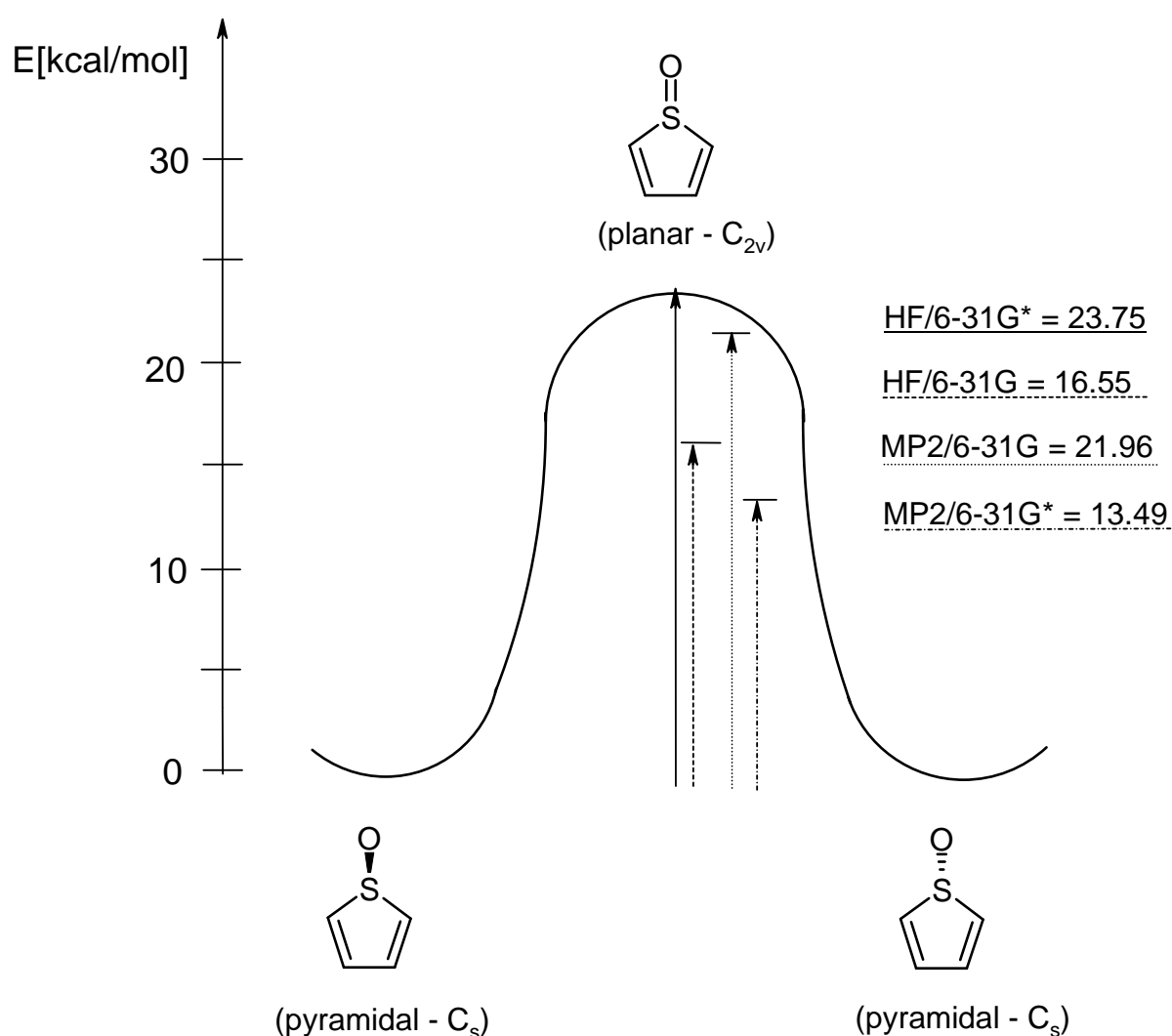
d-Orbitale wirken sich auf den NSiN-Winkel in **20**, durch eine Aufweitung von 1.6 bis 2.0% im Vergleich zu **19**, stärker aus (Aufweitung von nur 0.2% bei vollständigem Polarisationsatz).

3.4.2 Energetische Betrachtungen

3.4.2.1 Energetischer d-Orbitaleffekt auf dem HF- und MP2-Level

Die berechneten Gesamtenergien der Heterocyclen **13** bis **20** befinden sich in Tabelle IX im Anhang. Für Thiophenoxid (**14 a-b**) und 1-Phosphol (**17 a-b**) wurden zusätzlich Inversionsbarrieren berechnet. Diese sind in Abbildung 12 für **14 a** und **14 b** eingezeichnet und in Tabelle IX aufgelistet.

Abbildung 12. Mit der HF- und MP2-Methode berechnete Inversionsbarriere [kcal/mol] im Thiophenoxid (**14 a-b**).



Die experimentelle Inversionsbarriere für 2,5-Ditertiäroctylthiophen-1-oxid [75] beträgt 14.8 kcal/mol. Vergleicht man dies mit den hier berechneten Inversionsbarrieren für Thiophenoxid (**14 a-b**), so wird dieser Wert am besten mit der MP2/6-31G*-Methode reproduziert (13.49 kcal/mol).

3.4.2.1.1 Stabilisierung der Gesamtenergie in der HF-Näherung

Betrachtet man die in Tabelle 22 aufgeführten Stabilisierungen, die durch d-Orbitale bewirkt werden, so findet man zunächst im HF-Fall für 1,2,5-Thiadiazol (**13**) eine Stabilisierung von ca. -38 kcal/mol für die (5D)/(6D)-Basissätze, gegenüber -26 kcal/mol bei Thiophen (**8**). Die entsprechenden Stabilisierungen für die Thiophenoxide **14** bis **15** betragen in **14 a** -54.45 kcal/mol, in **14 b** -47.38 kcal/mol und in **15** -117.71 kcal/mol. Die Stabilisierung steigt also mit zunehmenden elektronegativen Bindungspartnern am S.

Fünf bzw. sechs d-Orbitale an N in Pyrrol (**16**) bewirken eine sehr kleine gemittelte Stabilisierung von nur -9.6 kcal/mol, denen -30.3 kcal/mol im planaren 1-H-Phosphol (**17 b**) gegenüber stehen. Die entsprechenden Stabilisierungen von **17 a-b** und **18** liegen in derselben Größenordnung. In **18** ist, aufgrund des einen zusätzlichen C-Atoms am P, die Stabilisierung durch d-Polarisationsfunktionen an C ($\Delta[6-31G^*]$) größer verglichen zu **17 a** und **17 b**.

Die Stabilisierung in den Carbenen **19** und **20** im 6-31G*-Basissatz ist erstaunlicherweise in der gleichen Größenordnung um -58 kcal/mol.

3.4.2.1.2 Stabilisierung der Gesamtenergie bei der MP2-Methode

Die Stabilisierungen der MP2-Berechnungen unterscheiden sich von den oben diskutierten Werten. Fünf d-Orbitale stabilisieren in 1,2,5-Thiadiazol (**13**) um -69.37 kcal/mol und damit nur noch um 4.61 kcal/mol mehr, verglichen zu Thiophen (**8**). In der Reihe der Thiophenoxide **14** bis **15** steigt wie erwartet die Stabilisierung auf bis zu -151.66 kcal/mol für Thiophendioxid (**15**). Fünf d-Orbitale am N in Pyrrol (**16**) stabilisieren nur noch um -10.94 kcal/mol geringer, verglichen zu 1-H-Phosphol (**17 b**). Die kleinste Stabilisierung von -33.99 kcal/mol bewirken fünf d-Orbitale an Si im Carben **20**. Dieser Betrag liegt in der Größenordnung der Stabilisierung, die durch sechs Polarisationsfunktionen an C hervorgerufen werden. Dies wird auch bei dem vollständigen Polarisationsatz (6-31G*) ersichtlich, bei dem die Stabilisierung im C-Carben (**19**) sogar um 8.9 kcal/mol größer ist, als in dem Si-Carben **20**. Insgesamt ist in den hier betrachteten Verbindungen die Stabilisierung der MP2-Gesamtenergie, die durch sechs d-Polarisationsfunktionen an C hervorgerufen wird, viermal so groß wie im HF-Fall.

Tabelle 22. Stabilisierung der Gesamtenergie [kcal/mol] durch d-Funktionen an N, Si, P und S, sowie an C (6-31G*) in den Heterocyclen **8** und **12** bis **20** auf dem HF- und MP2-Level.

Methode	Verb.	$\Delta[6-31G(5D)]$	$\Delta[6-31G(6D)]$	$\Delta[6-31G^*]$	$\Delta[6D-5D]$	$\Delta[*-6D]/nC$	
HF	8	-26.29	-27.32	-62.50	-1.03	-8.79	
	12	-18.45	-18.81	-62.69	-0.36	-10.97	
	13	-37.66	-38.83	-99.54	-1.17	—	
	14 a	-54.45	-55.70	-106.78	-1.25	—	
	14 b	-47.38	-48.51	-99.57	-1.13	—	
	15	-117.71	-118.90	-188.89	-1.19	—	
	16^a	-9.41	-9.78	-48.77	-0.37	-9.75	
	17 a	-31.42	-32.31	-65.21	-0.89	-8.23	
	17 b	-30.30	-31.21	-63.63	-0.91	-8.11	
	18	-30.55	-31.44	-72.85	-0.89	-8.28	
	19	—	—	-58.32	—	—	
	20	-22.26	-22.79	-57.30	-0.53	—	
	MP2	8	-64.76	-66.65	-202.32	-1.89	-33.92
		12	-56.04	-57.83	-194.65	-1.79	-34.21
		13	-69.37	-71.42	-244.63	-2.05	—
		14 a	-93.11	-95.18	-281.44	-2.07	—
		14 b	-98.64	-100.52	-289.90	-1.88	—
		15	-151.66	-153.62	-392.07	-1.96	—
		16^a	-46.81	-48.27	-184.29	-1.46	-34.01
17 a		-55.08	-56.60	-188.44	-1.52	-32.96	
17 b		-57.75	-59.18	-193.30	-1.43	-33.53	
18		-54.11	-55.65	-221.90	-1.54	-41.56	
19		—	—	-201.32	—	—	
20	-33.99	-35.03	-192.45	-1.04	—		

^a Die Basissätze 6-31G (5D) / (6D) enthalten fünf bzw. sechs d-Funktionen am N.

3.4.2.2 Bindungsenergien und Bindungsinkremente

Die Bindungsenergien E^b wurden nach Gl. 3.3.2.4.1 berechnet. Aus abgeleiteten Bindungsinkrementen (Tabelle X im Anhang) ist es möglich, Resonanzenergien, die sich durch ein delokalisiertes π -System ergeben, abzuschätzen. Soweit die einzelnen Bindungsinkremente berechnet werden konnten, wurden sie auf die Heterocyclen Thiophenoxid (**14 a-b**), Thiophendioxid (**15**), Pyrrol (**16**) und 1-H-Phosphol (**17 a-b**) angewandt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 23 für vier Basissätze zusammengefasst.

Nach diesem Modell zeigen die Thiophenoxide (**14 a-b**) keine Resonanzenergie, sondern eine beträchtliche Destabilisierung. In Thiophen (**8**), dagegen, resultierte ein Δ -Wert von -10.19 kcal/mol (HF/6-31G*). Das pyramidale Thiophenoxid (**14 a**) ist beim Vergleich der Δ -Werte um 23.75 kcal/mol stabiler, als die planare Form **14 b**. Dies entspricht genau der aus den Gesamtenergien berechneten Inversionsbarriere. Auch in den berechneten Konformeren von 1-H-Phosphol (**17 a-b**) werden nur positive Δ -Werte berechnet, die jedoch in der pyramidalen Form mit $+3.4$ kcal/mol, unabhängig ob d-Orbitale verwendet werden, nur schwach positiv sind. Pyrrol (**16**) zeigt in allen vier Basissätzen eine Resonanzenergie, die in den 6-31G-Berechnungen bei vollständigem d-Polarisationssatz (6-31G*) um -2.7 kcal/mol auf insgesamt -6.94 kcal/mol erhöht wird.

Tabelle 23. HF-Bindungsenergien E^b [kcal/mol] und Bindungsinkremente [kcal/mol] der Heterocyclen **8** und **12** bis **17**.

Verb.		STO-3G	3-21G	6-31G	6-31G*
8	E^b [kcal/mol]	-817.14	-635.72	-636.96	-689.02
	Σ Inkremente	-806.48	-629.96	-630.04	-678.83
	Δ	-10.66	-5.76	-6.92	-10.19
12	E^b [kcal/mol]	-807.74	-657.22	-653.07	-705.89
	Σ Inkremente	-802.34	-662.32	-654.88	-705.29
	Δ	-5.4	5.1	1.81	-0.6
14 a (C_s)	E^b [kcal/mol]	—	—	—	-680.19
	Σ Inkremente ^a	—	—	—	-718.11
	Δ	—	—	—	37.92
14 b (C_{2v})	E^b [kcal/mol]	—	—	—	-656.44
	Σ Inkremente ^a	—	—	—	-718.11
	Δ	—	—	—	61.67
15	E^b [kcal/mol]	—	—	—	-716.79
	Σ Inkremente ^a	—	—	—	-757.39
	Δ	—	—	—	40.60
16	E^b [kcal/mol]	-866.99	-713.42	-717.00	-757.91
	Σ Inkremente	-857.53	-709.50	-712.76	-750.96
	Δ	-9.46	-3.92	-4.25	-6.94
17 a (C_s)	E^b [kcal/mol]	-876.55	-670.34	-667.55	-724.42
	Σ Inkremente	-876.83	-674.51	-670.99	-727.85
	Δ	0.28	4.17	3.45	3.43
17 b (C_{2v})	E^b [kcal/mol]	-836.66	-643.30	-642.30	-697.59
	Σ Inkremente	-876.83	-674.51	-670.99	-727.85
	Δ	40.17	31.22	28.69	30.26

^a Das berechnete Inkrement S=O ist in den Basissätzen STO-3G, 3-21G und 6-31G positiv.

3.4.3 Molekülorbitale

3.4.3.1 Molekülorbitale mit π -Symmetrie

Zunächst werden von den planaren Heterocyclen in Schema 4 nur die Molekülorbitale mit π -Symmetrie betrachtet. Entsprechende d-Orbitalkoeffizienten sind in Tabelle 24 zusammengestellt.

Alle Molekülebenen der C_{2v} -symmetrischen Heterocyclen liegen in der y,z-Ebene, wobei die C_2 -Achse in Richtung der z-Achse liegt. Wie in Abschnitt 3.3.3.1 besprochen, können in planaren Molekülen zwei d-Orbitale des Heteroatoms (in **13** bezieht sich dies auf S) π -Bindungen ausbilden. d-Orbitale mit π -Symmetrie sind demnach das d_{xz} -Orbital (= d_{rad}) und das d_{xy} -Orbital (= d_{tan}).

In 1,2,5-Thiadiazol (**13**) ist der d_{tan} -Koeffizient von 0.061 in 1 A_2 größer, als in Thiophen (**8**, $d_{tan} = 0.053$, s. Tabelle 13). Gleiches gilt für die Koeffizienten der radialen d-Orbitale in 2 B_1 und 3 B_1 .

In der Reihe Thiophen (**8**), Thiophenoxid (**14 b**) und Thiophendioxid (**15**) ist im 1 A_2 -MO zu erkennen, dass der d-Koeffizient des tangentialen d-Orbitales an S von 0.053 in **8**, über 0.074 in **14 b**, auf 0.140 in **15** zunimmt. Die d_{rad} -Koeffizienten sind in den bindenden MOs in **13** maximal -0.043 , in **14 b** 0.087 und in **15** -0.114 und als Vergleich in Thiophen (**8**) lediglich -0.035 . In den Oxiden des Thiophens nimmt also die d-Orbitalbeteiligung zu.

Der Vergleich von Pyrrol (**16**) und 1-H-Phosphol (**17 b**) zeigt, dass die Beträge, sowohl der radialen, als auch der tangentialen d-Koeffizienten in **17 b** betragsmäßig mehr als doppelt so groß, im Vergleich zu **16** sind. Bei 1-H-Phosphol (**17 b**) sind diese Koeffizienten in derselben Größenordnung wie in Thiophen (**8**).

In den Carbenen **19-20** kann die Bedeutung der d-Orbitale an Si in **20** gegenüber C bei **19** abgeschätzt werden. Erwartungsgemäß sind die Beträge in **20** für die tangentialen d-Orbitale mit 0.050 für **20** und 0.030 für **19** größer, der Unterschied ist jedoch nicht so gravierend wie der Vergleich von Thiophen (**8**) gegenüber Furan (**12**), bzw. 1-H-Phosphol (**17 b**) gegenüber Pyrrol (**16**) zeigt. Die Beträge der Koeffizienten der radialen d-Orbitale in den bindenden π -Molekülorbitalen liegen in **20** bei 0.036 und 0.037, gegenüber 0.021 und 0.026 in **19**.

Tabelle 24. d-AO-Koeffizienten in den Molekülorbitalen [ϵ_i in Hartree] mit π -Symmetrie der planaren Heterocyclen **13**, **14 b**, **15**, **16**, **18**, **17 b**, **19** und **20**.

Verb.	Basissatz	Symmetrie der π -Molekülorbitale mit AO-Koeffizienten						
13	6-31G (5D)	$2B_1 (\pi_1)$	$1A_2 (\pi_2)$	$3B_1 (\pi_3)^a$	$4B_1 (\pi_4^*)^b$			
		ϵ_i	-0.609	-0.435	-0.383	0.079		
		$3p_x$	0.350	0.000	0.586	-0.306		
		$3p_x'$	0.128	0.000	0.329	-0.371		
		$3d_{rad}^c$	-0.043	—	-0.009	-0.068		
		$3d_{tan}^d$	—	0.061	—	—		
14 b	6-31G (5D)	$2B_1 (\pi_1)$	$3B_1 (\pi_2)$	$1A_2 (\pi_3)$	$4B_1 (\pi_4)^a$	$5B_1 (\pi_5^*)^b$		
		ϵ_i	-0.610	-0.503	-0.360	-0.327	0.122	
		$3p_x$	0.478	0.009	—	0.491	-0.430	
		$3p_x'$	0.172	0.027	—	0.254	-0.467	
		$3d_{rad}$	0.010	0.087	—	-0.071	-0.038	
		$3d_{tan}$	—	—	0.074	—	—	
15	6-31G (5D)	$4B_1 (\pi_1)$	$5B_1 (\pi_2)$	$1A_2 (\pi_3)$	$6B_1 (\pi_4)$	$2A_2 (\pi_5)^a$	$7B_1 (\pi_6^*)^b$	
		ϵ_i	-0.640	-0.524	-0.511	-0.456	-0.382	0.040
		$3p_x$	0.495	-0.134	0.000	-0.004	0.000	0.092
		$3p_x'$	0.030	0.107	0.000	-0.123	0.000	0.223
		$3d_{rad}$	0.039	-0.114	—	0.089	—	-0.089
		$3d_{tan}$	—	—	0.140	—	0.003	—
16	6-31G (5D)	$1B_1 (\pi_1)$	$2B_1 (\pi_2)$	$1A_2 (\pi_3)^a$	$3B_1 (\pi_4^*)^b$			
		ϵ_i	-0.562	-0.338	-0.296	0.202		
		$2p_x$	0.409	0.367	0.000	-0.306		
		$2p_x'$	0.304	0.370	0.000	-0.578		
		$3d_{rad}$	-0.015	0.000	—	-0.017		
		$3d_{tan}$	—	—	0.027	—		
17 b	6-31G (5D)	$2B_1 (\pi_1)$	$1A_2 (\pi_2)$	$3B_1 (\pi_3)^a$	$4B_1 (4\pi_4^*)^b$			
		ϵ_i	-0.489	-0.313	-0.283	0.143		
		$3p_x$	0.273	0.000	0.506	0.258		
		$3p_x'$	0.125	0.000	0.388	0.598		
		$3d_{rad}$	-0.031	—	0.003	0.087		
		$3d_{tan}$	—	0.067	—	—		

Tabelle 24. (Fortsetzung)

Verb.	Basissatz	Symmetrie der π -Molekülorbitale mit AO-Koeffizienten				
19	6-31G*	$1B_1 (\pi_1)$	$1A_2 (\pi_2)$	$2B_1 (\pi_3)^a$	$2A_2 (\pi_4^*)^b$	
		ε_i	-0.591	-0.424	-0.321	0.214
		$2p_x$	-0.591	—	-0.218	—
		$2p_x'$	0.067	—	-0.149	—
		$3d_{\text{rad}}$	-0.026	—	0.021	—
		$3d_{\text{tan}}$	—	0.030	—	-0.021
20	6-31G (5D)	$2B_1 (\pi_1)$	$1A_2 (\pi_2)$	$3B_1 (\pi_3)^a$	$4B_1 (\pi_4^*)^b$	
		ε_i	-0.541	-0.432	-0.286	0.108
		$3p_x$	0.118	—	-0.216	0.336
		$3p_x'$	0.041	—	-0.148	0.826
		$3d_{\text{rad}}$	-0.036	—	0.037	0.044
		$3d_{\text{tan}}$	—	0.050	—	—

^a HOMO^b LUMO^c $3d_{\text{rad}} = 3d_{xz}$ ^d $3d_{\text{tan}} = 3d_{xy}$

3.4.3.2 Molekülorbitale mit σ -Symmetrie

Die Beträge der d_{σ} -Koeffizienten ($d_{x^2-y^2}$, d_{z^2} , d_{yz}) sind in der gleichen Größenordnung wie diejenigen der radialen und tangentialen d-Orbitale in den Molekülorbitalen mit π -Symmetrie. Es kann hier in zwei Gruppen eingeteilt werden: Das d_{yz} -Orbital kommt nur in den MOs mit B_2 -Symmetrie (symmetrisch bezüglich $\sigma'_v(yz)$ für die Punktgruppe C_{2v}) vor, während in den totalsymmetrischen MOs mit A_1 -Symmetrie die Orbitale $d_{x^2-y^2}$ und d_{z^2} für 6-31G (5D), bzw. für den 6-31G*-Basissatz, die Orbitale d_{x^2} , d_{y^2} und d_{z^2} vorhanden sind.

Die Koeffizienten sind in Tabelle XI im Anhang aufgeführt. Der Vergleich von 1,2,5-Thiadiazol (**13**) mit Thiophen (**8**) zeigt, wie beim Betrachten der π -Orbitale, durchgehend größere Beiträge: Die Beträge der Koeffizienten des d_{yz} -Orbitals liegen für **13** im Bereich von 0.040 bis 0.077 und etwas geringer für **8** im Bereich von 0.032 bis 0.074. Die entsprechenden d_{yz} -Beträge für 1-H-Phosphol (**17 b**) und Pyrrol (**16**) liegen für **17 b** im Bereich von 0.041 bis 0.063 und für **16** nur in einem Bereich von 0.001 bis 0.023. Und schließlich für Si in **20** finden sich d_{yz} -Beträge im Bereich von 0.035 bis 0.081 gegenüber 0.020 bis 0.036 im Kohlenstoff-Carben **19**.

In den MOs mit A_1 -Symmetrie wird dieser Sachverhalt im wesentlichen für die $d_{x^2-y^2}$ - und d_{z^2} -Orbitale widerspiegelt, so dass hier keine weiteren Ausführungen nötig sind.

3.4.4 Orbitalpopulationen

Die Population der d-Orbitale (Tabelle 25) kann als Maß für die Beteiligung dieser Orbitale herangezogen werden. Diese Orbitale bewirken zusätzlich eine Veränderung der s- und p-Populationen.

Prinzipiell sind die Besetzungen der d-Orbitale bei ausschließlich fünf d-Orbitalen am Heteroatom (6-31G (5D)) kleiner im Vergleich zu 6-31G*. Letztgenannter Basissatz berücksichtigt bekanntlich eine weitere s-Funktion, so dass diese größere Population erklärt ist. Durch die weitere s-Funktion im 6-31G*-Basissatz wird vor allem die d_{σ} -Population erhöht, während die d_{π} -Population fast unverändert bleibt. Der Vergleich der d-Populationen in den in Tabelle 26 aufgeführten Heterocyclen erfolgt ausschließlich mit den HF/6-31G*-Berechnungen. Die HF- und MP2-Berechnungen liefern für die betrachteten Verbindungen sehr ähnliche Populationen.

Betrachtet man Thiophen (**8**) und Furan (**12**) so zeigt sich, dass in **8** die Population der d-Orbitale mit 0.130 e gegenüber 0.070 e in **12** doppelt so groß ist. Wesentlich gravierender ist der entsprechende Vergleich von 1-H-Phosphol (**17 b**) und Pyrrol (**16**), in dem in **17 b** mit 0.214 e die dreifache d-Orbitalpopulation vorliegt.

Die Substitution von CH in **8** mit N in **13** erhöht die Population auf 0.182 e. Derselbe Trend wird in den Oxiden des Thiophens **14 b** und **15** beobachtet. Die Population der d-Orbitale steigt auf 0.350 e in **14 b** und 0.624 e in **15**.

Die Gesamtladung (Δq_{ges}) des S-Atoms ist in **8** und **13**, im Vergleich zu der 6-31G-Rechnung verringert (siehe auch Abschnitt 3.3.3.3). Dies ist im Falle von Thiophen (**8**) nicht ausschließlich auf die d-Orbitalpopulation zurückzuführen, da in **8** die 3p-Population von 3.760 e (6-31G) auf 3.841 e (6-31G*) ebenfalls zunimmt. In 1,2,5-Thiadiazol (**13**) erfolgt eine Abnahme der 3s- und 3p-Populationen und dennoch nimmt die Gesamtladung am S von 0.683 auf 0.610 ab, wobei sich in **13** die höhere d-Population auswirkt. Ähnliches findet man in 1-H-Phosphol (**17 b**): Eine Verringerung der s- und p-Populationen, und dennoch wird die Gesamtladung am P erniedrigt.

d-Polarisationsorbitale in Furan (**12**) und Pyrrol (**16**) bewirken dagegen eine weniger negative Ladung am Heteroatom vom Übergang von dem 6-31G zum 6-31G*-Basissatz. In diesen beiden Verbindungen werden bei d-Orbitalberücksichtigung, neben einer geringen Population der d-Polarisationsfunktionen (< 0.1 e), die s- und p-Populationen erniedrigt.

In den Oxiden **14 b** und **15** findet man ein anderes Verhalten. Fünf d-Orbitale am S (6-31G(5D)) erniedrigen zwar die Gesamtladung am S, bei dem vollständigen

d-Polarisationssatz (6-31G*) nehmen die 3s- und 3p-Populationen so stark ab, dass selbst die hohe d-Population von 0.350 e in **14 b** und 0.624 e in **15** eine Erhöhung der Gesamtladung am S im Vergleich zu 6-31G bewirkt.

Tabelle 25. Orbitalpopulationen (MPA-Analyse) der Valenzorbitale der Heteroatome in den Verbindungen **8**, **12**, **13**, **14 b**, **15**, **16** und **17 b**. (Δq_{Ges} = Gesamtladung).

Verb.	Atom	HF/ 6-31G	6-31G (5D)	6-31G*	MP2/ 6-31G*
8	S	3s ^{1.818} 3p ^{3.760}	3s ^{1.818} 3p ^{3.844} 3d ^{0.105}	3s ^{1.769} 3p ^{3.841} 3d ^{0.130}	3s ^{1.766} 3p ^{3.824} 3d ^{0.133}
	S-d _π	—	0.024	0.023	0.026
	S-d _σ	—	0.081	0.107	0.107
	$\Delta q_{\text{Ges}}(\text{S})$	0.447	0.257	0.285	0.303
12	O	2s ^{1.958} 2p ^{4.715}	2s ^{1.957} 2p ^{4.813} 3d ^{0.046}	2s ^{1.796} 2p ^{4.670} 3d ^{0.070}	2s ^{1.813} 2p ^{4.671} 3d ^{0.068}
	O-d _π	—	0.013	0.014	0.013
	O-d _σ	—	0.033	0.056	0.055
	$\Delta q_{\text{Ges}}(\text{O})$	-0.671	-0.814	-0.531	-0.547
13	S	3s ^{1.852} 3p ^{3.491}	3s ^{1.821} 3p ^{3.494} 3d ^{0.170}	3s ^{1.773} 3p ^{3.460} 3d ^{0.182}	3s ^{1.768} 3p ^{3.434} 3d ^{0.182}
	S-d _π	—	0.033	0.032	0.035
	S-d _σ	—	0.137	0.150	0.146
	$\Delta q_{\text{Ges}}(\text{S})$	0.683	0.541	0.610	0.642
14 b	S	3s ^{1.612} 3p ^{3.624}	3s ^{1.437} 3p ^{3.470} 3d ^{0.313}	3s ^{1.333} 3p ^{3.356} 3d ^{0.350}	3s ^{1.344} 3p ^{3.355} 3d ^{0.336}
	S-d _π	—	0.099	0.108	0.103
	S-d _σ	—	0.214	0.242	0.233
	$\Delta q_{\text{Ges}}(\text{S})$	0.789	0.805	0.987	0.991
15	S	3s ^{1.420} 3p ^{3.107}	3s ^{1.194} 3p ^{2.997} 3d ^{0.646}	3s ^{1.092} 3p ^{2.791} 3d ^{0.624}	3s ^{1.105} 3p ^{2.804} 3d ^{0.580}
	$\Delta q_{\text{Ges}}(\text{S})$	1.498	1.189	1.518	1.536
16	N	2s ^{1.679} 2p ^{4.196}	2s ^{1.721} 2p ^{4.237} 3d ^{0.051}	2s ^{1.550} 2p ^{4.089} 3d ^{0.068}	2s ^{1.555} 2p ^{4.083} 3d ^{0.068}
	N-d _π	—	0.014	0.014	0.014
	N-d _σ	—	0.037	0.054	0.054
	$\Delta q_{\text{Ges}}(\text{N})$	-0.872	-1.007	-0.703	-0.702
17 b	P	3s ^{1.255} 3p ^{3.265}	3s ^{1.310} 3p ^{3.234} 3d ^{0.167}	3s ^{1.246} 3p ^{3.236} 3d ^{0.214}	3s ^{1.249} 3p ^{3.206} 3d ^{0.216}
	P-d _π	—	0.038	0.037	0.039
	P-d _σ	—	0.129	0.178	0.177
	$\Delta q_{\text{Ges}}(\text{P})$	0.503	0.312	0.327	0.352

3.4.5 NMR-chemische Verschiebungen

Die Berechnung der ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -chemischen Verschiebungen erfolgte mit der GIAO-Methode [70], die in GAUSSIAN 94/98 implementiert ist. Die isotropen Werte der Abschirmtensoren der ^1H - und ^{13}C -Kerne wurden von den entsprechend für Tetramethylsilan (TMS) berechneten Werten subtrahiert.

Thiophen (**8**) und Furan (**12**) werden getrennt von den anderen Heterocyclen **15** bis **18** behandelt, da diese ursprünglich mit den CS-Verbindungen aus Kapitel 3.3 besprochen wurden und da für **8** und **12** mehr NMR-Berechnungen durchgeführt wurden.

Für die mit der HF-Methode optimierten Geometrien wurde derselbe Basissatz für die NMR-Berechnung verwendet.

3.4.5.1 ^1H -NMR-chemische Verschiebungen

a.) Thiophen (**8**) und Furan (**12**):

Um den d-Orbitaleffekt in HF-NMR-Berechnungen auf der Basis einer zuverlässigen Geometrie zu vergleichen, wurden die Verbindungen **8** und **12**, mit der MP2/6-31G*-Methode optimiert. Die Rechnungen wurden auf den 6-31G**-Basisatz ausgedehnt, der zusätzliche p-Polarisationsfunktionen an Wasserstoff enthält. Als weiteren Vergleich wurde eine DFT-Rechnung mit dem B3LYP-Funktional [30] durchgeführt.

Die berechneten ^1H -Verschiebungen mit durchschnittlichen Fehlern (zur Definition s. Fußnote von Tabelle 26) befinden sich in Tabelle 26. In Abbildung 13 sind die experimentellen ^1H -NMR-Spektren von **8** (gereinigt durch fraktionierte Destillation bei Normaldruck) und **12** dargestellt.

Die durchschnittlichen Fehler, die man aus den Modellen HF/6-31G // HF/6-31G und MP2/6-31G* // HF/6-31G erhält, sind größer als 0.4 ppm für **8** und **12**. d-Funktionen, sowohl bei der Geometrieoptimierung, als auch bei der Berechnung der NMR-Verschiebungen, (HF/6-31G* // HF/6-31G*) reduzieren diesen Fehler auf 0.07 ppm in beiden Fällen. Zusätzliche p-Funktionen an H (6-31G** // 6-31G**) erzielen für Thiophen (**8**) zwar eine Verbesserung (Fehler von 0.05 ppm), für Furan (**12**) jedoch eine Verschlechterung (Fehler von 0.08 ppm).

Um nur den Effekt der d-Orbitale auf die NMR-Verschiebungen zu betrachten, wurden die Geometrien ausschließlich mit der MP2/6-31G*-Methode optimiert: Fünf d-Orbitale reduzieren den durchschnittlichen Fehler auf 0.22 ppm in **8** und 0.42 ppm in **12**. Sechs

Polarisationsfunktionen an allen Schweratomen reduzieren den Fehler auf weitere 0.13 ppm in **8** und 0.20 ppm in **12**.

Im Vergleich zu den HF-NMR-Berechnungen liefert die B3LYP/6-31G*-Methode vergleichbare Ergebnisse (Fehler von 0.23 ppm in **8** und 0.16 ppm in **12**).

Tabelle 26. Experimentelle und berechnete ^1H -Verschiebungen [ppm] für Thiophen (**8**) und Furan (**12**) mit durchschnittlichen Fehlern [ppm] für die berechneten ^1H -Shifts.

Verb.	Geometrie	NMR	$\sigma[\text{TMS}]^a$	H_α	H_β	Fehler ^b
8	Exp. ^{c, d}			7.31	7.10	—
	HF/STO-3G	HF/STO-3G	33.7573	7.39	6.91	0.14
	HF/STO-3G (5D)	HF/STO-3G (5D)	33.4596	6.77	6.56	0.54
	HF/3-21G	HF/3-21G	33.8334	7.62	7.08	0.17
	HF/3-21G (6D)	HF/3-21G (6D)	33.6337	6.94	6.92	0.27
	HF/6-31G	HF/6-31G	33.6781	7.86	7.42	0.44
	HF/6-31G*	HF/6-31G*	32.9035	7.20	7.07	0.07
	HF/6-31G**	HF/6-31G**	32.3358	7.35	7.16	0.05
	MP2/6-31G*	HF/6-31G	33.4404	7.88	7.74	0.61
	MP2/6-31G*	HF/6-31G (5D)	33.2651	7.37	7.47	0.22
	MP2/6-31G*	HF/6-31G (6D)	33.2613	7.37	7.46	0.21
	MP2/6-31G*	HF/6-31G*	32.6800	7.38	7.29	0.13
	MP2/6-31G*	B3LYP/6-31G*	32.2677	6.93	7.02	0.23
	12	Exp. ^c			7.44	6.39
HF/STO-3G		HF/STO-3G	33.7573	7.62	6.54	0.17
HF/3-21G		HF/3-21G	33.8334	7.89	6.47	0.27
HF/6-31G		HF/6-31G	33.6781	8.11	6.72	0.50
HF/6-31G*		HF/6-31G*	32.9035	7.45	6.26	0.07
HF/6-31G**		HF/6-31G**	32.3358	7.54	6.44	0.08
MP2/6-31G*		HF/6-31G	33.4404	8.26	6.95	0.69
MP2/6-31G*		HF/6-31G (5D)	33.2651	8.04	6.64	0.42
MP2/6-31G*		HF/6-31G (6D)	33.2613	8.05	6.64	0.43
MP2/6-31G*		HF/6-31G*	32.6800	7.77	6.45	0.20
MP2/6-31G*		B3LYP/6-31G*	32.2677	7.31	6.20	0.16

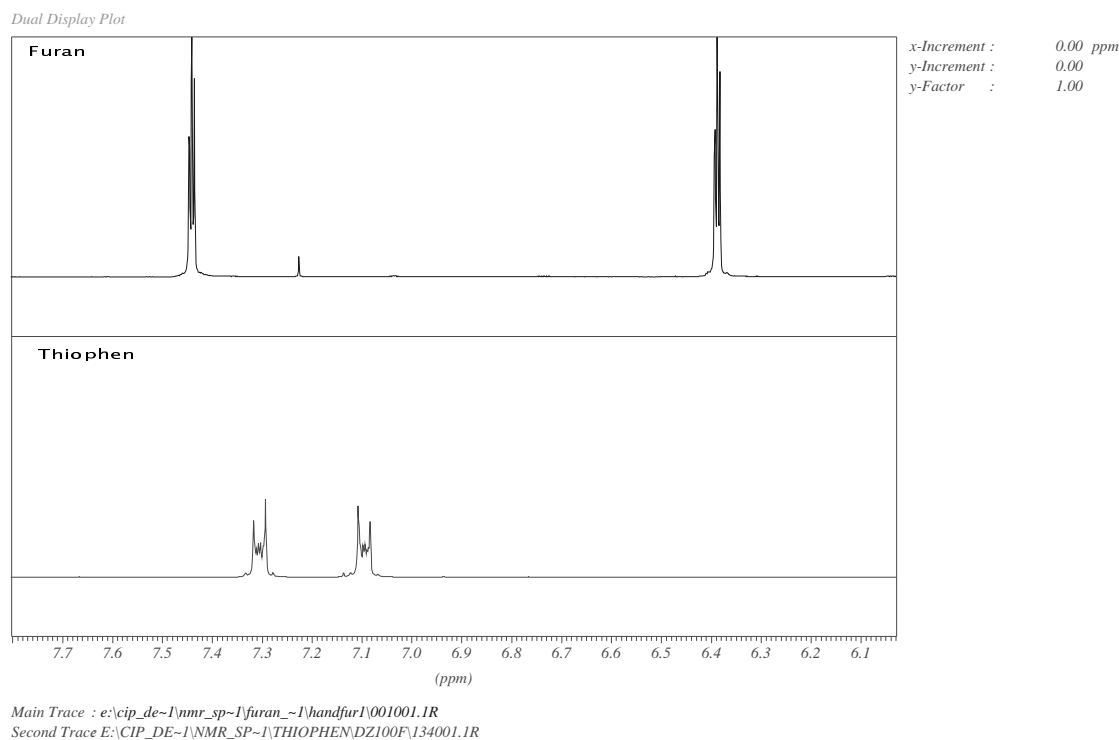
^a Berechnete absolute isotrope Abschirmung für TMS in ppm.

^b Durchschnittliche Fehler: $[\sum|\delta_{\text{calc}} - \delta_{\text{exp}}|] / 4$, Summe der Abweichungen von berechnetem und experimentellem Shift, geteilt durch die Anzahl von vier Wasserstoffkernen.

^c Gemessen mit einem Bruker AC250 in CDCl_3 , $T = 297\text{ K}$.

^d Zur genauen Zuordnung von H_α und H_β zu den entspr. C-Atomen wurde ein zweidimensionales H,C-Cosy-Spektrum aufgenommen.

Abbildung 13. ^1H -NMR-Spektren (250.133 MHz, CDCl_3 , $T = 297\text{ K}$, Standard TMS) von Thiophen (**8**, unten) und Furan (**12**, oben)



b.) Thiophendioxid (**15**), Pyrrol (**16**), 1-H-Phosphol (**17 a-b**), 1-Me-Phosphol (**18**):

Die experimentellen Daten wurden mit Ausnahme von Pyrrol (**16**) aus der Literatur bezogen. Von **16** wurde nach der Reinigung durch eine Vakuumdestillation ein ^1H - und ^{13}C -Spektrum in CDCl_3 , das zuvor mit basischem Al_2O_3 chromatographiert wurde (Entfernung von HCl !), aufgenommen. Im ^1H -Spektrum wurde jeweils der Mittelpunkt des Multipletts als δ -Wert herangezogen.

Die berechneten und experimentellen chemischen Verschiebungen mit den entsprechenden durchschnittlichen Fehlern, von den in Tabelle 27 aufgelisteten Heterocyclen **15** bis **18**, zeigen alle den erwarteten Trend, der schon bei Thiophen (**8**) und Furan (**12**) diskutiert wurde: Auf der Basis der zuverlässigen mit MP2/6-31G* optimierten Geometrie weist die NMR-Berechnung (GIAO-Methode, HF-Level) mit dem 6-31G-Basissatz, ohne Verwendung von d-Orbitalen, einen durchschnittlichen Fehler (zur Definition siehe Fußnote von Tabelle 26) von ca. 0.5 ppm für Pyrrol (**16**) und das pyramidale 1-H-Phosphol (**17 a**), sowie einen Fehler von 0.7 ppm für Thiophendioxid (**15**) auf. Eine Ausnahme bildet das planare 1-H-Phosphol (**17 b**) mit einem Fehler von nur 0.14 ppm. In **17 b** bewirken d-Orbitale an P, als auch an C (6-31G*), keine Verbesserung. Der durchschnittliche Fehler wird auf 0.30 ppm (6-31G*)

erhöht und die als zuverlässig geltende DFT-Methode B3LYP/6-31G* weist sogar einen Fehler von 0.70 ppm auf. Ansonsten bewirken fünf, bzw. sechs d-Orbitale an dem Heteroatom eine Reduzierung des Fehlers auf 0.34 ppm in Thiophendioxid (**15**), auf 0.21 ppm in Pyrrol (**16**) und 0.20 ppm im pyramidalen 1-H-Phosphol (**17 a**). d-Polarisationsfunktionen an C (HF/6-31G*) reduzieren den durchschnittlichen Fehler auf unter 0.1 ppm in **15** und in **17 a**. Die DFT-Methode liefert dagegen Fehler im Bereich von 0.3 ppm für Thiophendioxid (**15**), Pyrrol (**16**) und das pyramidale 1-H-Phosphol (**17 a**).

Anmerkung: Weitere Verbindungen, die für diese Arbeit unbedeutend sind, wurden mit dem AC250-Spektrometer in CDCl₃ bei 297 K gemessen. Dies sind unter den aromatischen Verbindungen 1,3,5-Tritertiärbutylbenzol, Biphenyl, Biphenylen, Anthracen, Naphthalin, Phenanthren, Triphenylen und Perylen. Die für T. Zuschneid gemessenen Gase, die in CDCl₃ eingeleitet wurden, sind Methan, Ethan, Propan, Ethen und 1,3-Butadien.

Tabelle 27. Experimentelle und berechnete chemische ^1H -Verschiebungen [ppm] von Thiophendioxid (**15**), Pyrrol (**16**), 1-H-Phosphol (**17 a-b**) und 1-Me-Phosphol (**18**).

Verb.	Geometrie	NMR	$\sigma[\text{TMS}]$	H_α	H_β	Fehler ^a
15	MP2/6-31G*	Exp. ^b		6.57	6.79	—
		HF/6-31G	33.4404	7.15	7.61	0.70
		HF/6-31G (5D)	33.2651	6.83	7.21	0.34
		HF/6-31G (6D)	33.2613	6.83	7.20	0.34
		HF/6-31G*	32.6800	6.54	6.74	0.04
		B3LYP/6-31G*	32.2677	5.95	6.76	0.33
16	MP2/6-31G*	Exp. ^c		6.72	6.24	—
		HF/6-31G		7.22	6.67	0.47
		HF/6-31G (5D)		6.98	6.40	0.21
		HF/6-31G (6D)		6.98	6.40	0.21
		HF/6-31G*		6.96	6.32	0.16
		B3LYP/6-31G*		6.41	6.04	0.26
17 a (C _s)	MP2/6-31G*	Exp. ^d		7.10	7.33	—
		HF/6-31G		7.47	7.87	0.46
		HF/6-31G (5D)		7.17	7.66	0.20
		HF/6-31G (6D)		7.17	7.66	0.20
		HF/6-31G*		6.93	7.33	0.09
		B3LYP/6-31G*		6.62	7.14	0.34
17 b (C _{2v})	MP2/6-31G*	Exp. ^d		7.10	7.33	—
		HF/6-31G		7.12	7.58	0.14
		HF/6-31G (5D)		6.60	7.25	0.29
		HF/6-31G (6D)		6.60	7.25	0.29
		HF/6-31G*		6.70	7.14	0.30
		B3LYP/6-31G*		6.21	6.83	0.70
18	MP2/6-31G*	Exp. ^e		—	—	—
		HF/6-31G		7.51	7.72	—
		HF/6-31G (5D)		7.24	7.51	—
		HF/6-31G (6D)		7.24	7.51	—
		HF/6-31G*		6.99	7.18	—
		B3LYP/6-31G*		6.69	6.99	—

^a Siehe Tabelle 26.

^b Aus Ref. [41].

^c Gemessen in Tübingen, Bruker AC250 in CDCl₃, T = 298 K.

^d Aus Ref. [39].

^e Aus Ref. [76]: AA'BB'X-Symstem (X = ^{31}P), ohne genauen Angaben der Verschiebungen von H_α und H_β .

3.4.5.2 ^{13}C -chemische Verschiebungen

a.) Thiophen (**8**) und Furan (**12**):

Für die ^{13}C -Berechnungen werden für **8** und **12** verglichen zu den ^1H -Berechnungen in Bezug auf Genauigkeit ähnliche Ergebnisse erzielt (Tabelle 28). Erneut sind für optimierte HF-Strukturen die durchschnittlichen Fehler für die Kombination HF/6-31G // HF/6-31G mit 11.4 ppm für **8** und 6.1 ppm für **12** am größten. Sechs d-Funktionen an allen Schweratomen (6-31G*) reduzieren diesen Fehler auf 4.0 ppm für **8** und 4.7 ppm für **12**. Eine weitere Verbesserung erzielen zusätzliche p-Funktionen an H (6-31G**) nur für Furan (**12**), nicht jedoch für **8**. Es zeigt sich, dass ^1H - und ^{13}C -chemische Verschiebungen am besten mit den Basissätzen 6-31G* und 6-31G** reproduziert werden.

Die NMR-Berechnungen auf Grundlage der MP2/6-31G*-Strukturen, zeigen erneut die Bedeutung der d-Orbitale an S und O. Die Fehler reduzieren sich mit zusätzlichen fünf oder sechs d-Orbitalen, dennoch werden die genauesten Werte mit dem HF/6-31G*-Modell erzielt. Der Vergleich mit der B3LYP/6-31G*-Methode zeigt hier erstaunlich ungenaue ^{13}C -Berechnungen für Thiophen (**8**) und Furan (**12**).

b.) Thiophendioxid (**15**), Pyrrol (**16**), 1-H-Phosphol (**17 a-b**), 1-Me-Phosphol (**18**):

Werden in der NMR-Berechnung keine d-Funktionen (6-31G) verwendet, so treten starke Abweichungen von über 10 ppm des durchschnittlichen Fehlers auf (s. Tabelle 29). Für die Heterocyclen **15**, **16**, **17 a** und **18** führt das Hinzufügen von fünf d-Orbitalen zu einer Verringerung des durchschnittlichen Fehlers im Vergleich zu den 6-31G-Berechnungen um 6 ppm in **15**, um 1.2 ppm in **16** und um 1.9 ppm in **17 a** und **18**. Der Fehler in den 6-31G (5D)/(6D)-Basissätzen ist zwar kleiner, als in dem 6-31G-Basissatz, für eine genaue Berechnung der chemischen Verschiebungen sind jedoch d-Funktionen an allen Atomen (6-31G*) erforderlich. Der durchschnittliche Fehler liegt mit dem 6-31G*-Basissatz unter 1.0 ppm für Pyrrol (**16**), unter 2.0 ppm für Thiophendioxid (**15**), unter 3.0 ppm für 1-H-Phosphol (**17 a**) und 1-Me-Phosphol (**20**). Nur im planaren 1-H-Phosphol (**17 b**) sind die berechneten Werte stark von den experimentellen Werten abweichend. Dies deutet darauf hin, dass 1-H-Phosphol leicht gefaltet ist. Die DFT-Methode B3LYP/6-31G* liefert dagegen stärkere Abweichungen der ^{13}C -Berechnungen, mit durchschnittlichen Fehlern, die mit Ausnahme vom planaren 1-H-Phosphol (**17 b**) im Bereich von 3.5 bis 7.2 ppm liegen.

Tabelle 28. Experimentelle und berechnete ^{13}C -Verschiebungen [ppm] für Thiophen (**8**) und Furan (**12**) mit durchschnittlichen Fehlern [ppm] für die berechneten ^{13}C -Shifts.

Verb.	Geometrie	NMR	$\sigma[\text{TMS}]^a$	C_α	C_β	Fehler ^b	
8	Exp. ^a			125.1	126.8	—	
	HF/STO-3G	HF/STO-3G	249.4485	135.2	119.5	8.7	
	HF/STO-3G (5D)	HF/STO-3G (5D)	242.6252	120.7	116.3	7.5	
	HF/3-21G	HF/3-21G	214.6567	132.5	118.2	8.0	
	HF/3-21G (6D)	HF/3-21G (6D)	213.2788	120.5	118.9	6.2	
	HF/6-31G	HF/6-31G	208.2360	146.3	128.3	11.4	
	HF/6-31G*	HF/6-31G*	201.7285	128.5	122.2	4.0	
	HF/6-31G**	HF/6-31G**	203.1555	129.6	123.3	4.0	
	MP2/6-31G*	HF/6-31G	207.4013	142.8	130.7	10.8	
	MP2/6-31G*	HF/6-31G (5D)	205.7195	135.5	130.5	7.1	
	MP2/6-31G*	HF/6-31G (6D)	205.6357	135.5	130.4	7.0	
	MP2/6-31G*	HF/6-31G*	200.4908	131.6	124.4	4.5	
	MP2/6-31G*	B3LYP/6-31G*	190.2655	122.5	118.8	5.3	
	12	Exp. ^a			142.5	109.9	—
		HF/STO-3G	HF/STO-3G	249.4485	137.2	112.7	4.1
		HF/3-21G	HF/3-21G	214.6567	138.4	105.3	4.4
HF/6-31G		HF/6-31G	208.2360	150.0	114.5	6.1	
HF/6-31G*		HF/6-31G*	201.7285	137.0	106.1	4.7	
HF/6-31G**		HF/6-31G**	203.1555	138.1	107.2	3.6	
MP2/6-31G*		HF/6-31G	207.4013	152.7	115.8	8.0	
MP2/6-31G*		HF/6-31G (5D)	205.7195	148.2	114.7	5.2	
MP2/6-31G*		HF/6-31G (6D)	205.6357	148.2	114.5	5.1	
MP2/6-31G*		HF/6-31G*	200.4908	143.5	108.6	1.2	
MP2/6-31G*		B3LYP/6-31G*	190.2655	135.4	104.6	6.2	

^a Siehe Fußnoten von Tabelle 26.

^b Durchschnittliche Fehler: $[\sum|\delta_{\text{calc}} - \delta_{\text{exp}}|] / 4$, Summe der Abweichungen von berechnetem und experimentellem Shift, geteilt durch die Anzahl von vier Kohlenstoffkernen.

Tabelle 29. Experimentelle und berechnete chemische ^{13}C -Verschiebungen [ppm] von Thiophendioxid (**15**), Pyrrol (**16**), 1-H-Phosphol (**17 a-b**) und 1-Me-Phosphol (**18**).

Verb.	Geometrie	NMR	$\sigma[\text{TMS}]$	C_α	C_β	Fehler ^a
15	MP2/6-31G*	Exp. ^a		131.1	129.3	
		HF/6-31G	207.4013	146.0	138.8	12.2
		HF/6-31G (5D)	205.7195	137.3	135.4	6.2
		HF/6-31G (6D)	205.6357	137.3	135.3	6.1
		HF/6-31G*	200.4908	134.1	129.8	1.8
		B3LYP/6-31G*	190.2655	129.2	121.6	4.8
16	MP2/6-31G*	Exp. ^a		117.7	107.9	
		HF/6-31G		121.8	114.2	5.2
		HF/6-31G (5D)		121.0	112.6	4.0
		HF/6-31G (6D)		120.9	112.5	3.9
		HF/6-31G*		117.3	106.8	0.8
		B3LYP/6-31G*		108.4	102.8	7.2
17 a (C _s)	MP2/6-31G*	Exp.		131.2	140.7	
		HF/6-31G		142.9	144.7	7.9
		HF/6-31G (5D)		139.3	144.5	6.0
		HF/6-31G (6D)		139.3	144.4	5.9
		HF/6-31G*		133.9	138.7	2.4
		B3LYP/6-31G*		127.8	132.3	5.9
17 b (C _{2v})	MP2/6-31G*	Exp. ^a		131.2	140.7	
		HF/6-31G		115.1	124.4	16.1
		HF/6-31G (5D)		105.7	123.2	21.4
		HF/6-31G (6D)		105.7	123.2	21.5
		HF/6-31G*		102.4	117.9	25.7
		B3LYP/6-31G*		94.9	112.5	32.2
18	MP2/6-31G*	Exp. ^b		134.8	135.8	
		HF/6-31G		148.6	143.0	10.5
		HF/6-31G (5D)		145.1	142.7	8.6
		HF/6-31G (6D)		145.0	142.6	8.5
		HF/6-31G*		139.2	137.2	2.9
		B3LYP/6-31G*		133.1	130.5	3.5

^a Siehe Tabelle 28.

^b Aus Ref. [77].

3.4.5.3 ³¹P-chemische Verschiebungen

Da eine GIAO-Berechnung in GAUSSIAN die isotropen Abschirmtensoren für alle der in einem Molekül vorhandenen Kerne liefert, kann für 1-H-Phosphol **17 a** und **17 b** ohne weiteres die ³¹P-chemische Verschiebung berechnet werden (Tabelle 30). Zusätzlich wird der Abschirmtenor von H₃PO₄ als Standard in der ³¹P-NMR-Spektroskopie, benötigt.

Tabelle 30. Experimentelle und berechnete chemische ³¹P-Verschiebungen [ppm] von 1-H-Phosphol (**17 a-b**).

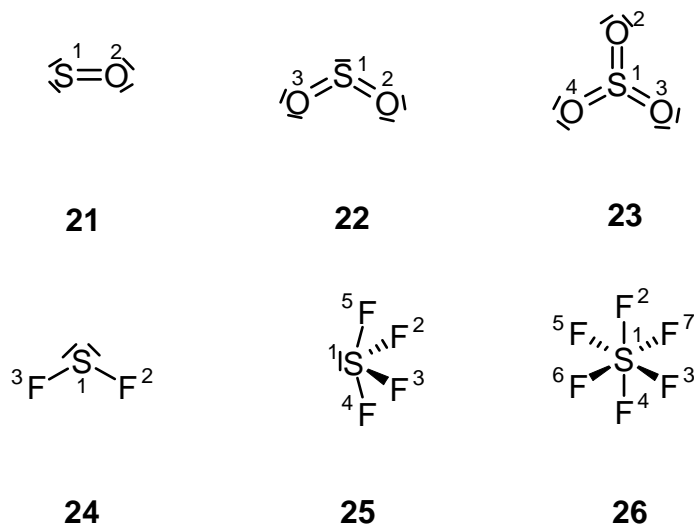
Verb.	Geometrie	NMR	$\sigma[\text{H}_3\text{PO}_4]$	δ (P)	δ_{exp} (P)
17 a (C _s)	MP2/6-31G*	HF/6-31G	400.9605	-106.8	-49.2 ^a
		HF/6-31G (5D)	391.8310	-74.9	
		HF/6-31G (6D)	391.2869	-75.3	
		HF/6-31G*	409.0920	-66.4	
		B3LYP/6-31G*	369.3361	-47.7	
17 b (C _{2v})	MP2/6-31G*	HF/6-31G		-102.1	-49.2
		HF/6-31G (5D)		-61.7	
		HF/6-31G (6D)		-62.1	
		HF/6-31G*		-44.9	
		B3LYP/6-31G*		-35.5	

^a Aus Ref. [39].

Fünf d-Orbitale an P erzielen zwar eine Verbesserung der berechneten ³¹P-Verschiebung, die Abweichung zum experimentellen Wert ist in beiden Konformeren **17 a** und **17 b** dennoch um über 20 ppm in **17 a** und um über 10 ppm in **17 b** zu groß. Polarisationsfunktionen an allen Schweratomen im HF-Fall liefern ebenfalls keine zufriedenstellenden Ergebnisse. Dennoch beträgt die Abweichung in dem 6-31G*-Basissatz für das planare 1-H-Phosphol (**17 b**) nur 4.3 ppm, d.h. bezüglich der HF-NMR-Berechnungen würde eine planare Geometrie eher der experimentellen ³¹P-Verschiebung entsprechen. Die DFT-Vergleichsrechnung mit dem B3LYP-Funktional liefert jedoch den besten berechneten Wert von -47.7 ppm und einer Abweichung von nur 1.5 ppm zum experimentellen Wert für das pyramidale 1-H-Phosphol (**17 a**).

3.5 Normale und hypervalente SO- und SF-Verbindungen

Schema 5. Molekulare Strukturen mit den im Programm GAUSSIAN verwendeten Atomnummerierungen der SO- und SF-Verbindungen **21** bis **26**.



3.5.1 Berechnete Geometrien

Die Verbindungen **21** bis **26** wurden sowohl mit der HF-Methode, als auch mit der DFT-Methode unter Verwendung des B3LYP-Funktional optimiert. Die berechneten und experimentellen Daten finden sich im Anhang in Tabelle XII.

SO₂ (**22**) ist aufgrund des nichtgebundenen Elektronenpaars am S gewinkelt. SO₃ (**23**) ist planar und besitzt D_{3h}-Symmetrie. SF₂ (**24**) ist wie H₂S (**2**) gewinkelt. Die Struktur von SF₄ (**25**) besitzt C_{2v}-Symmetrie. Sie ist pseudotrigonal-bipyramidal mit einem axialen (F⁴SF⁵) und einem äquatorialen (F³SF²) FSF-Winkel. SF₆ (**26**) besitzt O_h-Symmetrie.

3.5.1.1 Berechnete Geometrien auf dem HF-Level

Im oberen Teil der Tabelle 31 sind die Bindungslängen- und Bindungswinkelvariationen, die durch zusätzliche d-Orbitale bewirkt werden, aufgelistet.

Im SO-Molekül (**21**), das wie O₂ einen Triplett-Grundzustand besitzt, erfolgt durch fünf bzw. sechs d-Funktionen an S eine Bindungsverkürzung um 0.103 Å (= 6.5 % bezogen auf die mit dem 6-31G-Basissatz berechnete SO-Bindungslänge) und damit eine Annäherung an den experimentellen Wert (s. Tabelle XII im Anhang). In SO₂ (**22**) und SO₃ (**23**) verkürzen fünf bzw. sechs d-Funktionen die SO-Bindungslänge um 0.132 Å bzw. 0.161 Å, worauf ebenfalls eine im Vergleich zu 6-31G bessere Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert erfolgt.

Zusätzliche sechs d-Polarisationsfunktionen an Sauerstoff (6-31G*) bewirken eine weitere Verkürzung der SO-Bindung in **22**, **23** und **24**, wobei dies jedoch im Vergleich zu den (5D) / (6D)-Basissätzen zu einer schlechteren Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert führt.

Für eine genaue Berechnung der SO-Bindung im HF-Fall genügen für die hier betrachteten Verbindungen demnach fünf bzw. sechs d-Orbitale am S. Die mittlere Bindungsverkürzung der SO-Bindung beträgt, bezogen auf die mit dem 6-31G-Basissatz berechnete Bindungslänge, 8.4 % für 6-31G (5D) / (6D) und 9.1 % für 6-31G*. Dieser Effekt ist im Vergleich zu den in Kapitel 3.3. behandelten CS-Verbindungen (im Durchschnitt ca. 3.1 % für eine S-C_{sp3}- und S-C_{sp2}-Einfachbindung, sowie 2.3 bis 2.8 % für eine S=C-Doppelbindung) wesentlich größer.

Der OSO-Winkel in SO₂ (**22**) weicht in der 6-31G-Rechnung ohne d-Funktionen um über 5° vom experimentellen Wert ab. In den Basissätzen mit d-Funktionen an S erfolgt eine Aufweitung des Winkels um 5.4° (5D / 6D) und eine Aufweitung um 5.7° im 6-31G* Fall, wobei letztere wieder stärker vom experimentellen Wert abweicht.

In den SF-Verbindungen **24** bis **26** findet man differenzierte Ergebnisse: Zusätzliche fünf bzw. sechs d-Funktionen an S verbessern zwar die berechneten SF-Bindungslängen, doch wird durch weitere d-Polarisationsfunktionen am F die Übereinstimmung zwischen experimentellem und berechnetem Wert weiter verbessert. Dies zeigt sich im SF₂ (**24**), sowie in den äquatorialen SF-Bindungslängen in SF₄ (**25**, Parameter SF²). Die axiale SF-Bindungslänge in **25** (Parameter SF⁴) wird mit den 6-31G (5D) / (6D)-Basissätzen um 0.02 Å zu lang berechnet, während mit dem 6-31G*-Basissatz eine Abweichung von nur noch 0.001 Å vorliegt. Im SF₆ (**26**) ist die SF-Bindungslänge mit den 6-31G (5D) / (6D)-Basissätzen um 0.01 Å zu lang. Die mit dem 6-31G*-Basissatz berechnete Abweichung beträgt nur noch 0.007 Å. Die Bindungsverkürzung beträgt für die S-F-Bindung in den (5D) / (6D)-Basissätzen im Mittel 5.4 % und für den 6-31G*-Basissatz 6.7 %. Dieser Effekt ist wie in den SO-Verbindungen **21** bis **23** im Vergleich zu den CS-Verbindungen **2** bis **11** stärker ausgeprägt.

Zur genauen Berechnung des FSF-Winkels in SF₂ (**24**) sind d-Funktionen am S und am F erforderlich. Beträgt die Abweichung zum experimentellen Winkel ohne d-Funktionen (6-31G) noch 1.5°, so wird sie auf nur noch 0.07° mit dem 6-31G*-Basissatz reduziert (Aufweitung um 1.44°). Der äquatoriale FSF-Winkel in **25** (Parameter F²SF³) wird mit den 6-31G (5D) / (6D)-Basissätzen mit einer Abweichung von 0.7° vom experimentellen Winkel sogar genauer als mit dem 6-31G*-Basissatz berechnet (Abweichung um 1.1°). Gleiches gilt

in **25** für den axialen Winkel (F^4SF^5), der mit den 6-31G (5D) / (6D)-Basissätzen minimal besser berechnet wird (Abweichung 3.1°), als mit dem 6-31G*-Basissatz (Abweichung 3.2°).

Tabelle 31. Auf dem HF- und DFT-Level (B3LYP) berechnete quantitative Bindungslängen- [\AA] und Bindungswinkelvariation [$^\circ$] am S in den Verbindungen **21** bis **26**, die durch Hinzufügen von d-Orbitalen resultiert (geometrischer d-Orbitaleffekt). Die Bindungslängen- und Bindungswinkelvariation wurde entsprechend den Berechnungen in Tabelle 4 und Tabelle 6 vorgenommen.

Level	Typ	Verb.	$\Delta[6-31G (5D)]$	%	$\Delta[6-31G (6D)]$	%	$\Delta[6-31G^*]$	%	
HF	S=O	21	-0.103	6.5	-0.103	6.5	-0.117	7.4	
		22	-0.132	8.5	-0.132	8.5	-0.141	9.0	
		23	-0.161	10.2	-0.161	10.2	-0.172	10.9	
		Mittel	-0.132	8.4	-0.132	8.4	-0.143	9.1	
	S-F	24	-0.082	4.8	-0.083	4.9	-0.106	6.3	
		25 (SF^2)	-0.100	6.0	-0.101	6.0	-0.122	7.3	
		25 (SF^4)	-0.084	4.8	-0.085	4.9	-0.105	6.1	
		26	-0.099	5.9	-0.099	5.9	-0.122	7.3	
		Mittel	-0.091	5.4	-0.092	5.4	-0.114	6.7	
	OSO	22	5.43	4.8	5.37	4.7	5.67	5.0	
	FSF	24	1.25	1.3	1.23	1.3	1.44	1.5	
		25 (F^2SF^3)	-4.99	4.6	-5.02	4.7	-4.63	4.3	
		25 (F^5SF^4)	6.90	4.2	6.88	4.2	6.76	4.1	

	B3LYP	S=O	21	-0.103	6.3	-0.103	6.3	-0.120	7.3
22			-0.136	8.4	-0.135	8.4	-0.148	9.2	
23			-0.148	9.2	-0.147	9.1	-0.163	10.1	
Mittel			-0.129	8.0	-0.128	7.9	-0.144	8.9	
S-F		24	-0.091	5.2	-0.091	5.2	-0.118	6.7	
		25 (SF^2)	-0.113	6.5	-0.113	6.5	-0.138	8.0	
		25 (SF^4)	-0.094	5.3	-0.094	5.3	-0.116	6.5	
		26	-0.111	6.4	-0.112	6.4	-0.135	7.8	
		Mittel	-0.102	5.9	-0.102	5.9	-0.127	7.2	
OSO		22	5.17	4.5	5.15	4.5	5.19	4.6	
FSF		24	0.93	0.9	0.92	0.9	0.76	0.8	
		25 (F^2SF^3)	-7.42	6.8	-7.45	6.8	-7.09	6.5	
		25 (F^5SF^4)	8.45	5.2	8.47	5.2	7.79	4.8	

In den SF-Verbindungen wurden für vier verschiedene SF-Bindungslängen eine lineare Regression von berechneten (x-Werte) und experimentellen (y-Werte) SF-Bindungslängen durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 32 zusammengestellt.

Tabelle 32. Statistische Parameter der linearen Regression ($y = mx + b$) zwischen berechneten (x) und experimentellen (y) SF-Bindungslängen der SF-Verbindungen **24** bis **26** (4 Wertepaare).

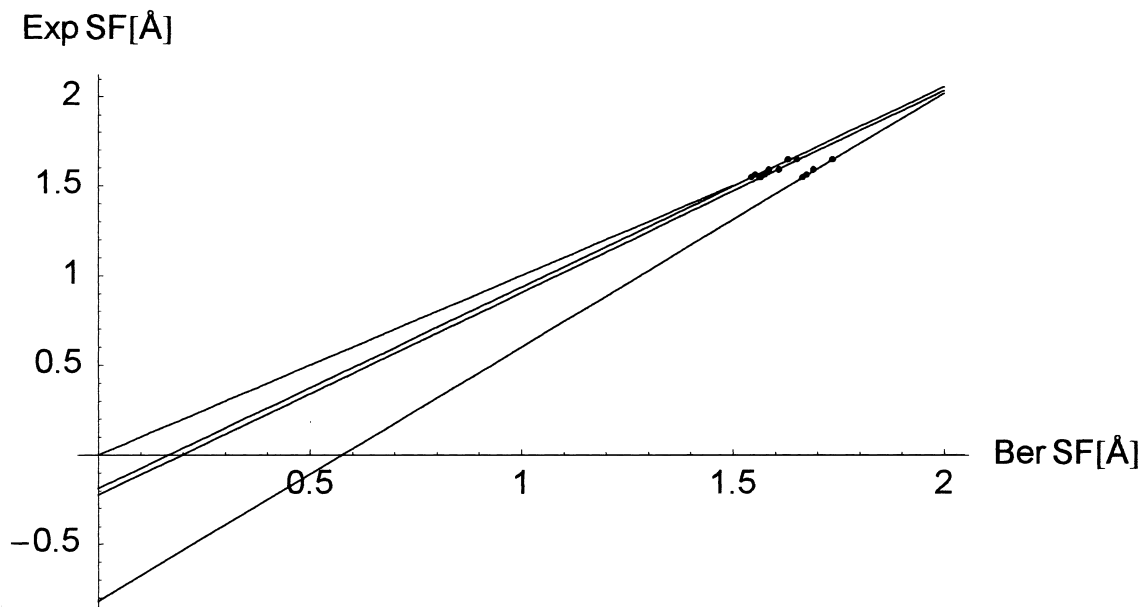
Level	Basissatz	Steigung (m)	Achsenabschnitt (b) [Å]	SD [Å] ^a	R ^b
HF	6-31G	1.4193	-0.8177	0.0032	0.9983
	6-31G (5D)	1.1294	-0.2239	0.0064	0.9937
	6-31G (6D)	1.1338	-0.2301	0.0061	0.9937
	6-31G*	1.1217	-0.1863	0.0052	0.9954
B3LYP	6-31G	1.6141	-1.2391	0.0137	0.9678
	6-31G (5D)	1.2773	-0.5191	0.0057	0.9945
	6-31G (6D)	1.2738	-0.5132	0.0058	0.9943
	6-31G*	1.2380	-0.4243	0.0045	0.9965

^a SD = Standardabweichung der Regression

^b R = Korrelationskoeffizient

Im HF-Fall ist der Korrelationskoeffizient und die Standardabweichung für den 6-31G-Basissatz statistisch gesehen am genauesten. Betrachtet man jedoch die Steigung (m) und den Achsenabschnitt (b), so sind diese im Vergleich zu den d-Basissätzen am weitesten von Eins und Null, auf dieser Winkelhalbierenden liegen die exakten Punkte, entfernt. Nach diesem Kriterium ist der 6-31G*-Basissatz am genauesten (s. Abbildung 14). Dies deckt sich mit den besprochenen Abweichungen der SF-Bindungslängen von den experimentellen Werten.

Abbildung 14. Extrapolation der Regressionsgeraden ($y = mx + b$) der linearen Regression von berechneten (x) und experimentellen (y) SF-Bindungslängen der Verbindungen **24** bis **26** auf dem HF-Level. 6-31G unterste Gerade; 6-31G (5D) zweite Gerade von unten; 6-31G* zweite Gerade von oben; Winkelhalbierende ($f(x) = x$, bis $x = 1.5$) oberste Gerade.



3.5.1.2 Berechnete Geometrien auf dem DFT (B3LYP)-Level

Die durchschnittliche Bindungsverkürzung der SO-Bindungslänge liegt in den (5D) / (6D)-Basissätzen bei -0.129 \AA (= 8.0 %) und für 6-31G* bei -0.144 \AA (= 8.9 %).

Der 6-31G*-Basissatz liefert die beste Übereinstimmung mit dem Experiment. Die mit dem B3LYP-Funktional berechneten SO-Bindungslängen sind im Vergleich zu den experimentellen Werten zu lang, während die mit der HF-Methode berechneten Werte zu kurz sind.

Der OSO-Winkel in SO_2 (**22**) ist in der 6-31G-Berechnung, wie in der entsprechenden HF-Berechnung, um 4.5° zu niedrig. Unabhängig von der Art und Anzahl der d-Funktionen weicht der berechnete OSO-Winkel in den d-Basissätzen nur noch um 0.7° vom experimentellen Wert ab (Aufweitung um $5.2^\circ = 4.6 \%$ bezogen auf den mit dem 6-31G-Basissatz berechneten OSO-Winkel).

Die SF-Bindungsverkürzungen (Tabelle 31), die durch zusätzliche d-Funktionen am S resultieren, liegen für die 6-31G (5D) / (6D)-Basissätze für SF₂ (**24**) bei -0.091 Å (= 5.2 %), in SF₄ (**25**) für den Parameter SF² (äquatoriale SF-Bindung) bei -0.113 Å (= 6.5 %) und -0.094 Å (= 5.3 %) für den Parameter SF⁴ (axiale SF-Bindung), sowie bei -0.111 Å (= 6.4 %) für SF₆ (**26**). Die entsprechenden Bindungslängenverkürzungen, die für zusätzliche d-Funktionen am S und am F resultieren ($\Delta[6-31G^*]$), sind -0.118 Å (= 6.7 %) für SF₂ (**24**), -0.138 Å (= 8.0 %) und -0.116 Å (= 6.5 %) für SF₄ (**25**), sowie -0.135 Å (= 7.8 %) für SF₆ (**26**). Wie im HF-Fall liefert der 6-31G*-Basissatz die statistisch besten Daten in Bezug auf Steigung und Achsenabschnitt der Regressionsgeraden (Tabelle 32). Und im Unterschied zum HF-Fall ist für den 6-31G*-Basissatz die Standardabweichung (SD) am kleinsten und der Korrelationskoeffizient (R) ist nächstliegend bei Eins.

Der FSF-Winkel in SF₂ (**24**) wird in den 6-31G (5D) / (6D)-Basissätzen um 0.76 bis 0.93° aufgeweitet und weicht in diesem Fall um 1.81° bis 1.97° stärker vom experimentellen Winkel ab, als der mit dem 6-31G-Basissatz berechneten FSF-Winkel (Abweichung von 1.06°).

Der äquatoriale FSF-Winkel (F²SF³) in SF₄ (**25**) wird in den 6-31G (5D) / (6D) / *-Basissätzen um 7.09 bis 7.45° gestaucht und damit eine sehr gute Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert erzielt. Der axiale FSF-Winkel (F⁴SF⁵) wird um 7.79 bis 8.45° aufgeweitet, wobei die Übereinstimmung mit dem experimentellen Winkel in den 6-31G (5D) / (6D)-Basissätzen etwas besser ist, verglichen zu 6-31G*.

3.5.2 Energetische Betrachtungen

Die berechneten Gesamtenergien sind im Anhang in Tabelle XIII zusammengefasst.

In einer O- und F-Atomrechnung mit der HF/6-31G*- und B3LYP/6-31G*-Methode wurde der Basissatzsuperpositionsfehler (Bsse), darunter versteht man eine unphysikalische Absenkung der Gesamtenergie, die durch die Vergrößerung des Basissatzes resultiert, abgeschätzt. Die Vorgehensweise erfolgt wie in Ref. [47] beschrieben: Für das O-Atom wurde im Abstand der entsprechenden im SO₂ (**22**) optimierten SO-Bindungslänge, ein Satz von sechs d-Funktionen ($\alpha_d = 0.65$) auf ein „Ghost Atom“ gesetzt. Entsprechend wurde für das F-Atom im Abstand der optimierten SF-Bindungslänge im SF₆ (**26**) ein Satz von sechs d-Funktionen ($\alpha_d = 0.65$) zentriert. Die Anzahl der Basisfunktionen im 6-31G*-Basissatz wird dadurch von ursprünglich 15 Basisfunktionen für das O- und F-Atom auf 21 Basisfunktionen erhöht. Die durch den Basissatzsuperpositionsfehler resultierende Stabilisierung der Gesamtenergie liegt in allen Berechnungen unter -0.30 kcal/mol. Das ist weniger als 1 % der in Tabelle 33 berechneten Stabilisierungen, so dass dieser Fehler nicht berücksichtigt werden muss.

Tabelle 33 zeigt die Stabilisierungen der Gesamtenergien, die durch d-Orbitale am S (6-31G (5D) / (6D)) bzw. an allen Atomen (6-31G*) resultieren. Die letzte Spalte in Tabelle 33 zeigt die Stabilisierung in den Verbindungen **24** bis **26**, die durch d-Polarisationsfunktionen ausschließlich am F, also in der „Peripherie“ von S, resultiert.

Tabelle 33. Stabilisierung [kcal/mol] der Gesamtenergien in den Verbindungen **21** bis **26**, die durch zusätzliche d-Orbitale am S ($\Delta[6-31G(5D) / (6D)]$), am S und am O bzw. F ($\Delta[6-31G^*]$) und ausschließlich am F ($\Delta[6-31G(F 6D)]$) resultieren. Zur Berechnung siehe Tabelle 7.

Methode	Verb.	$\Delta[6-31G(5D)]$	$\Delta[6-31G(6D)]$	$\Delta[6-31G^*]$	$\Delta[6D-5D]$	$[* - (6D)]$ /nF (/nO)]	$\Delta[6-31G(F 6D)]^a$
HF	SO (21)	-37.01	-38.08	-53.46	-1.07	-15.38	—
	SO ₂ (22)	-107.64	-108.72	-144.57	-1.08	-17.93	—
	SO ₃ (23)	-159.98	-161.02	-218.93	-1.04	-19.30	—
	SF ₂ (24)	-35.32	-36.47	-60.64	-1.15	-12.09	-15.04
	SF ₄ (25)	-92.97	-94.50	-147.86	-1.53	-13.34	-18.15
	SF ₆ (26)	-167.41	-169.04	-255.91	-1.63	-14.48	-21.76

B3LYP	SO (21)	-24.26	-26.20	-37.02	-1.94	-10.82	—
	SO ₂ (22)	-74.77	-76.58	-101.59	-1.81	-12.50	—
	SO ₃ (23)	-115.55	-117.17	-157.15	-1.62	-13.33	—
	SF ₂ (24)	-27.70	-29.63	-46.90	-1.93	-8.63	-9.66
	SF ₄ (25)	-71.00	-73.00	-109.70	-2.00	-9.18	-10.90
	SF ₆ (26)	-126.11	-127.68	-188.43	-1.57	-10.13	-13.08

^a 6-31G (F 6D): Sechs d-Funktionen ($\alpha_d = 0.8$) ausschließlich an den F-Atomen.

3.5.2.1 Stabilisierungen der Gesamtenergie im HF-Fall

Fünf d-Orbitale am S stabilisieren in der Reihe SO (**21**), SO₂ (**22**) und SO₃ (**23**) in **23** mit -159.98 kcal/mol am stärksten. Die Stabilisierung im SO₃ (**23**) beträgt hierbei mehr als das Vierfache, verglichen zum SO (**21**). Dieser enorme Zuwachs deutet auf eine größere Bedeutung der d-Orbitale in **23** hin. Bei den organischen CS-Verbindungen **2** bis **11** lag diese Stabilisierung in einem viel engeren Bereich von -19.4 bis -26.29 kcal/mol. Die „sechste d-Funktion“ bewirkt nur eine zusätzliche Stabilisierung von ca. 1 kcal/mol (Spalte $\Delta[6D-5D]$). Weitere sechs d-Polarisationsfunktionen am O bewirken pro O-Atom eine Stabilisierung, die im Bereich von -15.38 bis -19.30 kcal/mol liegt (vorletzte Spalte in Tabelle 33).

Bei den SF-Verbindungen **24** bis **26** stabilisieren fünf d-Funktionen am S um -35.32 kcal/mol (= -17.66 kcal/mol pro SF-Bindung) in SF₂ (**24**), -92.97 kcal/mol (= -23.24 kcal/mol pro SF-Bindung) in SF₄ (**25**) und -167.41 kcal/mol (= -27.90 kcal/mol pro SF-Bindung) in SF₆ (**26**). Wie in der SO-Reihe **21** bis **23** erfolgt ein starker Anstieg der Stabilisierung. In SF₂ (**24**) liegt diese Stabilisierung durch fünf d-Orbitale am S in derselben Größenordnung wie im SO (**21**) und ca. 9 kcal/mol höher als beim Thiophen (**8**) (Tabelle 7).

Die Stabilisierung, die durch sechs d-Funktionen am F resultiert, wurde durch zwei Arten berechnet. Zum einen wurde eine Differenzbildung der Basissätze [$^*-(6D)$] vorgenommen. Dort liegt die Stabilisierung pro F-Atom im Bereich von -12.09 bis -14.48 kcal/mol. Zum anderen wurden in dem Basissatz 6-31G (F 6D) nur am F sechs d-Polarisationsfunktionen verwendet. Diese Stabilisierungen pro F-Atom liegen in einem Bereich von -15.04 bis -21.76 kcal/mol, wobei die Abweichungen von der ersten Methode, der Differenzbildung [$^*-(6D)$], in der Reihe **24** bis **26** von ca. 3 kcal/mol auf 7 kcal/mol steigt.

3.5.2.2 Stabilisierungen der Gesamtenergie im DFT-Fall

Die DFT-Stabilisierungen sind generell niedriger (weniger negativ) als im HF-Fall. Es muss dabei jedoch beachtet werden, dass die DFT-Gesamtenergien generell negativer sind, als die entsprechenden HF-Gesamtenergien.

In der SO-Reihe **21** bis **23** ist die Stabilisierung durch fünf d-Orbitale am S in **23** mit -115.55 kcal/mol am größten. Erneut ist die Stabilisierung der Gesamtenergie fast unabhängig davon, ob die reinen fünf, oder die kartesischen sechs d-Orbitale verwendet werden (Spalte $\Delta[6D-5D]$). Dieser Betrag ist jedoch in den SO-Verbindungen in den DFT-Berechnungen um 0.5 bis 1.0 kcal/mol größer als im HF-Fall. Die Stabilisierung, die durch sechs

d-Polarisationsfunktionen am Sauerstoff hervorgerufen werden, betragen -10.82 bis -13.33 kcal/mol und sind um 4 kcal/mol niedriger als im HF-Fall.

In den SF-Verbindungen **24** bis **26** sieht dies ähnlich aus: So stabilisieren fünf d-Orbitale am S in SF₆ (**26**) um -126.11 kcal/mol (= -21.02 kcal/mol pro SF-Bindung), mehr als viermal soviel, verglichen zum SF₂ (**24**) (-27.70 kcal/mol = -13.85 kcal/mol pro SF-Bindung). Der Beitrag der sechs d-Polarisationsfunktionen am F, der durch die Differenzbildung [*-6D] berechnet wurde, liegt nur noch in dem Bereich von -8.63 bis -10.13 kcal/mol. Die mit dem 6-31G (F 6D)-Basissatz berechnete Stabilisierung pro F-Atom liegt in einem ähnlichen Bereich von -9.66 bis -13.08 kcal/mol und weicht nur um 1.24 bis 2.95 kcal/mol von der Differenzbildung [*-6D] ab.

3.5.2.3 Bindungsenergien

Im Anhang in Tabelle XIV finden sich Bindungs- und Atomenergien, die mit der HF- und DFT-(B3LYP) Methode berechnet wurden. An dieser Stelle sei erwähnt, dass die HF/6-31G-Methode außer für SF₂ (**24**) nur positive Bindungsenergien ergibt, d.h. solche Moleküle würden nach dieser Rechnung nicht existieren. Erst in den d-Basissätzen werden negative Bindungsenergien erhalten. Die entsprechende DFT-Methode B3LYP/6-31G liefert durchweg negative Bindungsenergien.

Es wurde geprüft, ob eine Konstanz der Bindungsenergien pro SO- und pro SF-Bindung beim Übergang von SO (**21**) zum SO₃ (**23**), bzw. beim Übergang von SF₂ (**24**) nach SF₆ (**26**) erfüllt ist. Diese Werte sind in Tabelle 34 enthalten.

Im HF-Fall besteht für die SO-Verbindungen **21** bis **23** keine Konstanz, bzw. keine Additivität der S=O-Bindungsenergien. Die Bindungsenergie pro SF-Bindung für die SF-Verbindungen **24** bis **26** ist näherungsweise konstant und am besten für den 6-31G*-Basissatz mit einem durchschnittlichen Wert von -33.29 kcal/mol erfüllt

Im DFT-Fall sieht dies ähnlich aus. Erneut findet man keine Konstanz bei den SO-Verbindungen. Die Bindungsenergie pro SF-Bindung ist in dem 6-31G*-Basissatz für die drei Verbindungen **24** bis **26** verglichen zum HF-Fall in einem breiteren Bereich von -74.10 kcal/mol und -82.23 kcal/mol.

Tabelle 34. Test auf Konstanz der Bindungsenergien pro SO-Bindung in der Reihe **21** bis **23** und pro SF-Bindung in der Reihe **24** bis **26**. E^b -Werte in kcal/mol.

	HF/			DFT (B3LYP) /		
	6-31G (5D)	6-31G (6D)	6-31G*	6-31G (5D)	6-31G (6D)	6-31G*
E^b (SO) / 1 ^a	-29.27	-29.51	-42.62	-107.87	-107.88	-117.26
E^b (SO ₂) / 2	-23.50	-23.63	-39.28	-102.33	-101.27	-113.34
E^b (SO ₃) / 3	-18.07	-15.14	-32.17	-87.01	-86.91	-98.80
E^b (SF ₂) / 2	-23.69	-23.85	-33.37	-74.78	-74.77	-82.23
E^b (SF ₄) / 4	-21.63	-21.80	-32.57	-69.24	-69.25	-77.24
E^b (SF ₆) / 6	-21.90	-22.03	-33.94	-65.22	-65.16	-74.10

^a SO im Grundzustand $^3\Sigma^-$.

3.5.3 Molekülorbitale

Analog zu den CS-Verbindungen **5** bis **11** (Tabelle 13) und den Heterocyclen (Tabelle 24) sind für die Verbindungen **21** bis **26** die d-AO-Koeffizienten von S in den Molekülorbitalen mit π -Symmetrie in Tabelle 35 aufgeführt.

Da sich die d-AO-Koeffizienten betragsmäßig in den 6-31G (5D) / (6D) /*-Basissätzen kaum unterscheiden, wurden in Tabelle 35 nur diejenigen, die sich aus den 6-31G (5D)-Berechnungen ergeben, aufgeführt.

Vergleicht man SO₂ (**22**) und SF₂ (**24**), so sind die tangentialen d-Koeffizienten (d_{xy}) in dem hypervalenten SO₂ mit 0.150 betragsmäßig deutlich größer als in **24** ($c(d_{xy}) = 0.048$). Die radialen d-Koeffizienten (d_{xz}) liegen in **22** mit maximal 0.075 verglichen zu **24** ebenfalls höher. Zieht man noch H₂S (**2**) hinzu, so lautet der numerische Vergleich:

(6-31G (5D)-Basissatz): 2B₁ (HOMO) in H₂S (**2**): $c(d_{xz}) = -0.019$; 3B₁ (HOMO) in SF₂ (**24**): $c(d_{xz}) = 0.021$; 2B₁ in SO₂ (**22**): $c(d_{xz}) = -0.065$. Betragsmäßig sind die Koeffizienten in **22** größer, als diejenigen von Thiophen (**8**): $c(d_{xz}) = -0.007$ in 3B₁ und $c(d_{xy}) = 0.053$ in 1A₂ (HOMO).

In der Reihe SO (**21**, $^3\Sigma^-$), SO₂ (**22**) und SO₃ (**24**) nehmen die Beträge der d-Koeffizienten erwartungsgemäß zu. Die größten d-Koeffizienten in SO₃ (**13**) für die d_{xz} - und d_{yz} -AOs (E'' ist zweifach entartet) betragen 0.157. Im Orbital A₂' in SO₃ sind aufgrund der C₃-Symmetrie keine d-Orbitale beteiligt (s. Tabelle 35).

Tabelle 35. p- und d-Orbitalkoeffizienten am S (HF-Level) in den MOs mit π -Symmetrie in den Verbindungen **21** bis **26**.

Verb.	Basissatz	Orbitalenergien S-Atomorbital	Symmetrie der π -Molekülorbitale mit AO-Koeffizienten					
			Π_α	Π_α^b	Π_β	Π_α^*		
SO (21) ^a	6-31G (5D)	ε_i	-0.689	-0.424	-0.489	0.467		
		$3p_x$	0.337	0.705	0.413	-1.133		
		$3p_x'$	0.100	0.382	0.204	1.306		
		$3d_{xz}$	-0.053	0.059	-0.095	0.042		
SO ₂ (22)	6-31G (5D)		$2B_1 (\pi_1)$	$1A_2 (\pi_2)$	$3B_1 (\pi_3^*)^c$			
		ε_i	-0.675	-0.517	0.012			
		$3p_x$	0.483	0.000	0.571			
		$3p_x'$	0.144	0.000	0.538			
		$3d_{rad}^d$	-0.065	0.000	0.075			
		$3d_{tan}$	—	0.150	—			
SO ₃ (23)	6-31G (5D)		$2A_2'' (\pi_1)$	$1E'' (\pi_2)$	$3A_2'' (\pi^*)^c$			
		ε_i	-0.769	-0.577	0.042			
		$3p_z$	0.518	0.000	0.682			
		$3p_z'$	0.117	0.000	0.499			
		$3d_{xz}$	—	0.157	—			
SF ₂ (24)	6-31G (5D)		$2B_1 (\pi_1)$	$1A_2 (\pi_2)$	$3B_1 (\pi_3)^b$	$4B_1 (\pi_4^*)$		
		ε_i	-0.739	-0.695	-0.409	0.476		
		$3p_x$	0.257	0.000	0.751	-1.123		
		$3p_x'$	0.097	0.000	0.355	1.319		
		$3d_{rad}$	-0.038	—	0.021	0.073		
		$3d_{tan}$	—	0.048	—	—		
SF ₄ (25)	6-31G (5D)		$3B_1 (\pi_1)$	$4B_1 (\pi_2)$	$1A_2 (\pi_3)$	$5B_1 (\pi_4)$	$6B_1 (\pi_5)$	$2A_2 (\pi_6)$
		ε_i	-1.631	-0.857	-0.792	-0.731	-0.657	-0.650
		$3p_x$	-0.140	0.358	0.000	-0.238	0.103	0.000
		$3p_x'$	0.032	0.005	0.000	0.025	-0.086	0.000
		$3d_{rad}$	0.014	-0.059	—	-0.045	-0.039	—
		$3d_{tan}$	—	—	0.082	—	—	-0.033
SF ₆ (26) ^e	6-31G (5D)		T_{2g}	T_{2g}	T_{2g}			
		ε_i	-0.843	-0.843	-0.843			
		$3d_{xz}$	0.111	—	—			
		$3d_{yz}$	—	0.111	—			
		$3d_{xy}$	—	—	0.111			

^a MOs der UHF-Rechnung von SO (**21**) im $^3\Sigma^-$ -Grundzustand.

^b HOMO

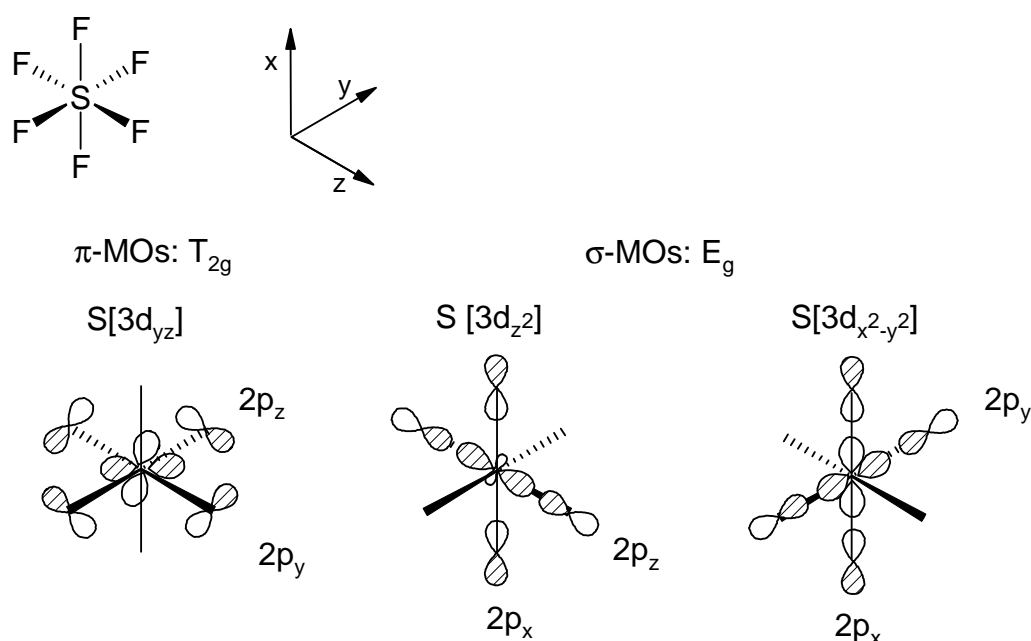
^c LUMO

^d $3d_{rad}$ / $3d_{tan}$ = radial / tangential orientiertes d-Orbital.

^e Alle p-Koeffizienten am S in T_{2g} sind null.

In der Reihe SF₂ (**24**), SF₄ (**25**) und SF₆ (**26**) nehmen die Koeffizienten der d-Orbitale ebenfalls zu, sie sind jedoch im Vergleich zu den SO-Verbindungen **21** bis **23** jeweils betragsmäßig kleiner. In SF₆ (**26**) wird der größte Wert der d-Koeffizienten mit 0.111 für die drei d-Orbitale mit π -Symmetrie d_{xz} , d_{yz} und d_{xy} erreicht. Die d_{σ} -Koeffizienten (d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$) in **26** in den E_g-Orbitalen betragen -0.138 und 0.162 . Die zwei E_g-Orbitale und ein T_{2g}-Orbital (dreifach entartet) sind in Abbildung 15 graphisch dargestellt.

Abbildung 15. σ - und π -Orbitale in SF₆ (**26**).



Die Zufügung von d-Orbitalen kann eine Absenkung der Orbitalenergien bewirken. Dies gilt jedoch nur für den Valenzbereich. In Tabelle 36 sind mit H₂S (**2**) und SO₂ (**22**) zwei Beispiele aufgeführt. In dem MO 2 B₂ in **2** bewirkt das d_{yz} -Orbital ($c = -0.105$) eine σ -Bindung in Richtung der H-Atome und damit auch eine Absenkung der Orbitalenergie im Vergleich zur 6-31G-Berechnung. Im MO 2 B₁ (HOMO) von **2** ist die d-Orbitalbeteiligung zu gering ($c(d_{xz}) = -0.019$), um eine Absenkung der Orbitalenergie zu bewirken.

Im π -Molekülorbital 1 A₂ in **22** bewirkt vor allem die große Beteiligung des d_{xy} -Orbitals ($c = 0.150$) eine Absenkung der Orbitalenergie. Nur die Energie des MOs 6 A₁ wird mit d-Orbitalbeteiligung angehoben. Diese Ergebnisse unterscheiden sich von Ref. [47], wo d-Orbitale in **2** nur die Energie des MOs 5 A₁ und in **22** nur die des MOs 1 A₂ absenken.

Tabelle 36. Molekülorbitalenergien ϵ_i [Hartree] und d-Orbitalkoeffizienten der MOs im Valenzbereich von H₂S (**2**) und SO₂ (**22**).

Verb.	HF/	6-31G	6-31G (5D)	6-31G*		
	MO ^a	ϵ_i	ϵ_i	c(d)	ϵ_i	c(d)
H ₂ S (2)	4 A ₁	-0.988	-0.989	-0.026	-0.988	0.030
	2 B ₂	-0.595	-0.602	-0.105	-0.602	-0.105
	5 A ₁	-0.486	-0.498	0.035	-0.498	-0.038
	2 B ₁	-0.391	-0.384	-0.019	-0.384	-0.019
SO ₂ (22)	5 A ₁	-1.479	-1.538	-0.062	-1.518	0.046
	3 B ₂	-1.371	-1.428	-0.096	-1.408	-0.085
	6 A ₁	-0.918	-0.866	-0.006	-0.863	-0.007
	7 A ₁	-0.674	-0.704	-0.070	-0.699	-0.059
	4 B ₂	-0.662	-0.693	-0.076	-0.537	-0.062
	2 B ₁	-0.640	-0.675	-0.065	-0.670	-0.056
	5 B ₂	-0.529	-0.540	0.122	-0.537	0.110
	1 A ₂	-0.475	-0.517	0.150	-0.517	0.135
8 A ₁	-0.495	-0.497	0.135	-0.488	-0.148	

^a d-Orbitalbeteiligung in den MOs. π -MOs: B₁: d_{xz}; A₂: d_{xy}; σ -MOs: A₁: d_{x²-y²}, d_{z²}; B₂: d_{yz}. In den A₁-MOs wurde jeweils der größte d-Koeffizient angegeben.

3.5.4 Orbitalpopulationen und Dipolmomente

3.5.4.1 HF-Level

Erwartungsgemäß sind die berechneten Partiaalladungen (s. Tabelle 37) am Schwefel größer als in den divalenten SC-Verbindungen (s. Tabelle 15). Die 6-31G-Berechnungen liefern maximale Partiaalladungen $\Delta q(S)$ von 1.705 für SO₃ (**23**) und 2.418 für SF₆ (**26**). Die SO-Bindung wird durch fünf bzw. sechs d-Orbitale am Schwefel weniger polar, d. h. $\Delta q(S)$ verringert sich in SO₂ (**22**) um 0.437 auf $\Delta q(S) = 0.845$, in SO₃ (**23**) sogar um 0.532 auf $\Delta q(S) = 1.173$. Weitere d-Funktionen am O (6-31G*) erhöhen die Ladung im Vergleich zu den 6-31G (5D) / (6D)-Berechnungen in **22** und **23**, so dass die SO-Bindung wieder etwas polarer wird. Im SO (**21**) wird die Ladung am S durch fünf bzw. sechs d-Orbitale nur um 0.114 auf $\Delta q(S) = 0.340$ verringert, während mit 6-31G* eine ähnliche Ladungsverteilung wie in der 6-31G-Rechnung vorliegt.

Fünf d-Orbitale bewirken auch in den SF-Verbindungen **24** bis **26** eine Abnahme der positiven Ladung am Schwefel: Sie beträgt in SF₂ (**24**) 0.154 mit $\Delta q(S) = 0.789$, in SF₄ (**25**)

0.304 mit $\Delta q(S) = 1.571$ und in SF_6 (**26**) 0.463 mit $\Delta q(S) = 1.955$. Die Ladungsdichten des (6D)-Basissatzes entsprechen weitestgehend den (5D)-Berechnungen. Mit dem vollständigen Polarisationsatz (6-31G*) nimmt die Polarität der SF-Bindung analog zu den SO-Verbindungen wieder leicht zu: $\Delta q(S)$ steigt im Vergleich zu den 6-31G (5D) / (6D)-Berechnungen um 0.054 auf $\Delta q(S) = 0.839$ in SF_2 (**24**), 0.112 auf $\Delta q(S) = 1.683$ in SF_4 (**25**) und 0.135 auf $\Delta q(S) = 2.090$ in SF_6 (**26**).

Tabelle 37. MPA-Ladungsdichten am S, d-Orbitalbesetzungen und Dipolmomente [Debye] der SO- und SF-Verbindungen **21** bis **26**.

Verb.	Basissatz	HF			DFT (B3LYP)			μ_{exp} [D]	Ref.
		$\Delta q(S)$	Σd [e]	μ_{calc}	$\Delta q(S)$	Σd [e]	μ_{calc}		
SO (21) ^a	6-31G	0.454	—	1.808	0.392	—	1.625	1.55(2)	[78]
	6-31G (5D)	0.340	0.153	2.148	0.281	0.117	1.745		
	6-31G (6D)	0.337	0.185	2.140	0.280	0.079	1.742		
	6-31G*	0.443	0.151	1.906	0.356	0.054	1.536		
SO ₂ (22)	6-31G	1.282	—	3.277	0.954	—	2.474	1.634(1)	[79]
	6-31G (5D)	0.845	0.487	2.548	0.633	0.399	2.041		
	6-31G (6D)	0.838	0.528	2.549	0.633	0.374	2.041		
	6-31G*	1.075	0.429	2.186	0.819	0.299	1.774		
SO ₃ (23)	6-31G	1.705	—	—	1.279	—	—	—	—
	6-31G (5D)	1.173	0.759	—	0.871	0.633	—		
	6-31G (6D)	1.162	0.835	—	0.869	0.638	—		
	6-31G*	1.560	0.669	—	1.187	0.511	—		
SF ₂ (24)	6-31G	0.943	—	2.731	0.705	—	2.076	1.05	[80]
	6-31G (5D)	0.789	0.184	2.198	0.600	0.145	1.703		
	6-31G (6D)	0.785	0.198	2.183	0.599	0.107	1.701		
	6-31G*	0.839	0.160	1.608	0.648	0.083	1.270		
SF ₄ (25)	6-31G	1.875	—	2.434	1.399	—	2.042	0.632(3)	[81]
	6-31G (5D)	1.571	0.435	1.570	1.216	0.381	1.319		
	6-31G (6D)	1.563	0.483	1.567	1.216	0.347	1.320		
	6-31G*	1.683	0.396	1.004	1.320	0.296	0.886		
SF ₆ (26)	6-31G	2.418	—	—	1.786	—	—	—	—
	6-31G (5D)	1.955	0.798 ^b	—	1.482	0.690 ^b	—		
	6-31G (6D)	1.932	0.936	—	1.477	0.720	—		
	6-31G*	2.090	0.778	—	1.634	0.614	—		

^a SO (**21**) im $^3\Sigma^-$ -Grundzustand.

^b Im SF₆ (**26**) sind d_{σ^-} - und d_{π^-} -Orbitale jeweils gleichmäßig besetzt.

Die d-Orbitalbesetzung (Σd , Spalte 4 in Tabelle 37) am Schwefel steigt mit zunehmender Koordination in der Reihe $SO < SO_2 < SO_3$ bzw. $SF_2 < SF_4 < SF_6$. Am größten ist die Besetzung für SF_6 (**26**), in dem sie je nach Art der d-Funktionen 0.778 bis 0.936 e beträgt und im Vergleich zu Thiophen (**8**) ($\Sigma d = 0.105$ bis 0.130 e, Tabelle 25) wesentlich höher ist.

Die mit dem 6-31G*-Basissatz berechneten Dipolmomente stimmen am besten mit den experimentellen Werten überein, so dass d-Funktionen an allen Atomen erforderlich sind. Dennoch betragen die Abweichungen vom experimentellen Wert mit diesem Basissatz in SO (**21**) 0.356 D, in SO_2 (**22**) 0.552 D, in SF_2 (**24**) 0.558 D und in SF_4 (**25**) 0.372 D.

3.5.4.2 DFT-(B3LYP) Level

Prinzipiell werden in Bezug auf die Ladungsdichten am S ähnliche Effekte wie im HF-Fall erhalten (s. Tabelle 37). Da der 6-31G*-Basissatz die besten berechneten Dipolmomente liefert, bezieht sich die Diskussion ausschließlich auf diesen Basissatz. In den SO-Verbindungen reduziert sich die Ladungsdichte am S im Vergleich zu den 6-31G-Berechnungen in SO (**21**) um 0.036 auf $\Delta q(S) = 0.356$, in SO_2 (**22**) um 0.135 auf $\Delta q(S) = 0.819$ und um 0.092 auf $\Delta q(S) = 1.187$ in SO_3 (**23**).

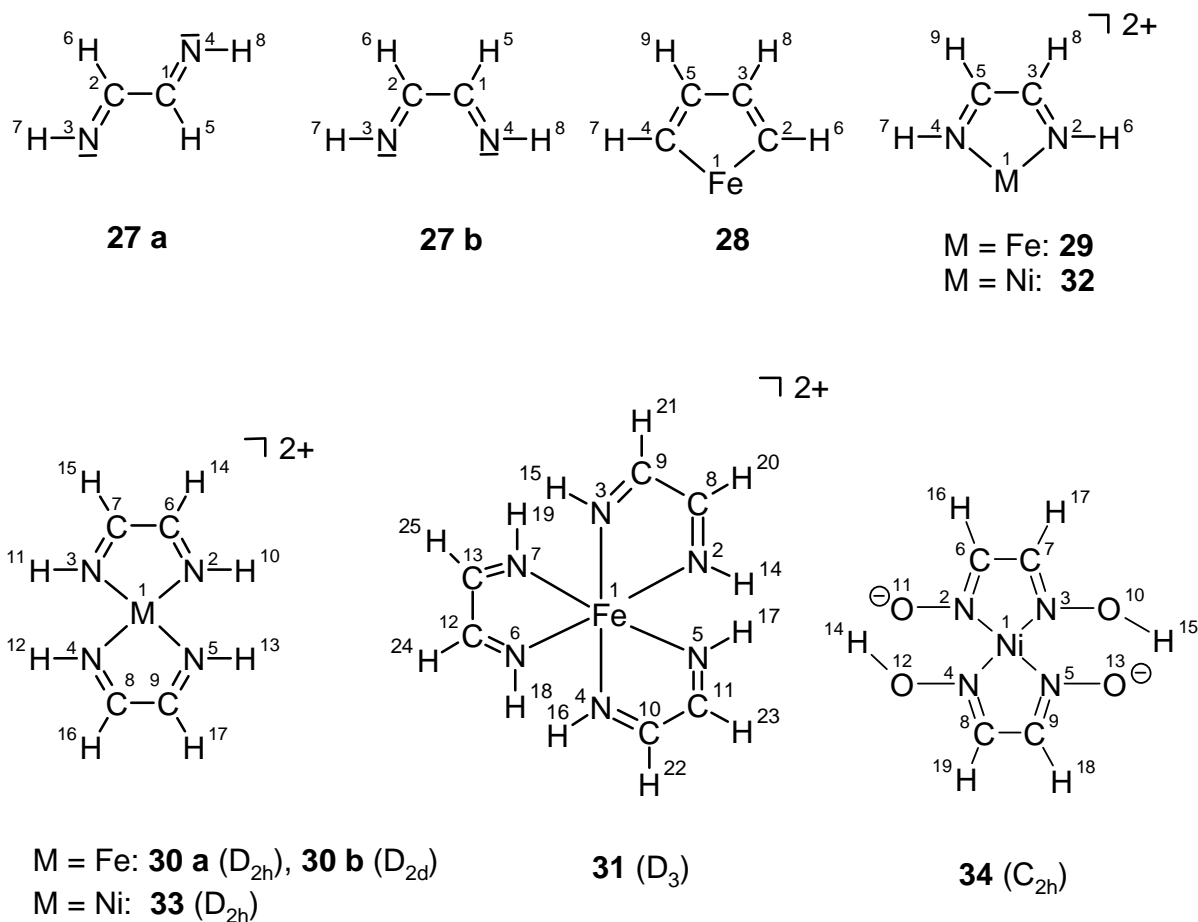
Ähnliches findet man auch in den SF-Verbindungen **24** bis **26**.

Die Ladungsdichten $\Delta q(S)$ der Verbindungen **21** bis **26** sind im DFT-Fall betragsmäßig geringer, verglichen zum HF-Fall. Die Dipolmomente werden jedoch für solche elektronenreiche Systeme besser wiedergegeben. Die mit dem 6-31G*-Basissatz erhaltenen Abweichungen vom experimentellen Wert betragen in SO (**21**) 0.014 D, in SO_2 (**22**) 0.140 D, in SF_2 (**24**) 0.220 D und in SF_4 (**25**) 0.254 D.

3.6 Metallkomplexe von Eisen und Nickel

3.6.1 Berechnete Molekülgeometrien

Schema 6. Molekulare Strukturen mit den im GAUSSIAN-Programm verwendeten Atomnummerierungen des Liganden Diazabutadien (**27 a-b**) und der Metallkomplexe **28** bis **34**.

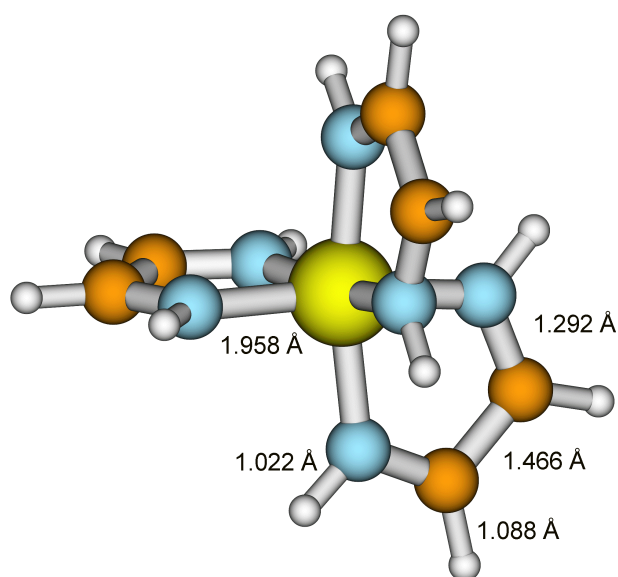
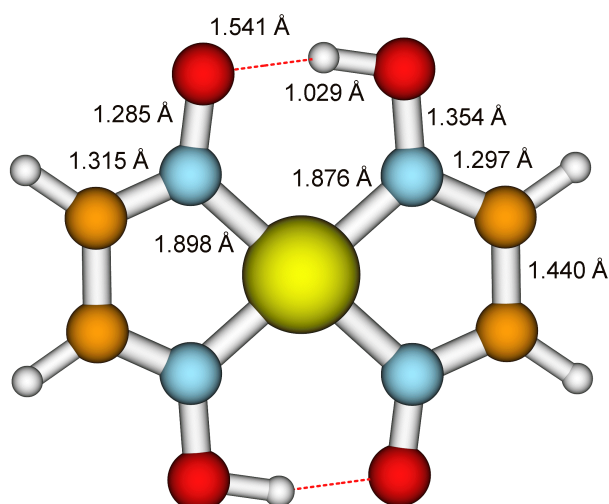


Von den in Schema 6 aufgeführten Verbindungen ist lediglich das Ni[Glyoxim] (**34**) existent. Der Trisdiimin-Eisen-komplex (**31**) existiert mit dem Liganden GMI = Glyoxal-bis-N-methylimin als $\text{Fe}[\text{GMI}]_3^{2+}$, d.h. sämtliche H-Atome am N sind durch Methylgruppen ausgetauscht [82]. Diazabutadien (**27**) wurde in mehreren Konformationen gerechnet. Das trans-Konformer (**27a**) stellt die energetisch stabilste Form dar.

Die berechneten Strukturen und Gesamtenergien der Verbindungen **27** bis **34** befinden sich im Anhang in den Tabellen XV und XVI.

Die C=N-Bindungslänge des Liganden **27 b** wird durch die Komplexierung aufgrund der Metall-Stickstoff-Bindung verlängert. So beträgt die Bindungsverlängerung der C=N-Bindungslänge beim Übergang von **27 b** zum Eisenkomplex **31** mit der MP2/6-31G*-Methode 0.012 Å und mit der B3LYP/6-31G*-Methode 0.018 Å.

Abbildung 16. Kugelstabmodelle der mit der B3LYP/6-31G*-Methode optimierten Geometrien der Komplexe $[\text{Fe}(\text{diimin})_3]^{2+}$ (**31**) und $\text{Ni}[\text{Glyoxim}]$ (**34**) mit ausgewählten Bindungslängen.

**31****34**

3.6.2 MO-Betrachtungen

In Tabelle 38 wurden die Molekülorbitale des Valenzbereichs, beginnend mit solchen Molekülorbitalen, bei denen die d-Orbitalkoeffizienten wesentliche Beträge aufweisen, zusammengestellt. In den Fe- und Ni-Komplexen sind d-Orbitale richtige Valenzorbitale, die in den Split-Valenz-Basissätzen mit Double-Zeta-Qualität (6-31G) mit zwei Basisfunktionen pro d-Orbital eingehen. Im Unterschied dazu wurde in den Verbindungen **2** bis **26** pro d-Orbital eine Basisfunktion in Form einer primitiven Gaußfunktion (ohne Kontraktion) verwendet. Die MO-Betrachtungen auf dem HF-Level beziehen sich auf den 6-31G-Basissatz, da im 6-31G*-Basissatz zusätzlich sieben 4f-Funktionen verwendet werden und diese auf die Beträge der d-Koeffizienten am Metall einen geringen Einfluss haben.

Die allgemeinen Bindungsmöglichkeiten der Metall-d-Orbitale in den Diiminkomplexen sind in Abbildung 17 zusammen mit den π -Orbitalen des Liganden **27 b** graphisch veranschaulicht. Die prozentualen Anteile der d-Atomorbitale in den Molekülorbitalen sind in Tabelle 38 zusammengefasst. Die Berechnung dieses Anteils in einem Molekülorbital i erfolgt nach Gl. 3.6.2.1.

$$\%M(3d)_i = \frac{\sum |c(3d)_i|}{\sum_{\mu} |c_{i\mu}|} * 100 \quad 3.6.2.1$$

3.6.2.1 Ferrol (**28**)

In den Molekülorbitalen mit π -Symmetrie ist von den d_{π} -Orbitalen hauptsächlich das radiale d_{π} -Orbital beteiligt. Das MO 3 B_1 ist mit 64.3 % zu einem großen Teil am Fe lokalisiert, während im MO 4 B_1 die $2p_{\pi}$ -Orbitale der C-Atome überwiegen. Das tangentielle d_{π} -Orbital im HOMO (1 A_2) trägt mit einem kleinen Koeffizienten von 0.068, der dem von Thiophen (**8**) ähnlich ist, mit 6.5 % wenig zur Bindung bei.

Die d_{σ} -Orbitale sind sehr stark in den Molekülorbitalen mit A_1 -Symmetrie vertreten: 59.3 % in 11 A_1 und 60.6 % in 13 A_1 . Den kleinsten d_{σ} -Anteil liefert das in der Molekülebene befindliche d_{yz} -Orbital mit 7.4 % in 8 B_2 . In Thiophen (**8**) war dieser Anteil noch am größten (s. Tabelle 14).

Tabelle 38. Prozentuale Anteile der d-Orbitale in den bindenden MOs der Komplexe **28** bis **34** (HF/6-31G). M = Fe, Ni.

Verb.	MO	MO-Typ	d-Typ ^a	ϵ_i [Hartree]	% M(3d)	% Ligand ^b
[FeC ₄ H ₄] (C _{2v} , 28)	10 A ₁	σ	d _{σ}	-0.639	15.9	79.2
	11 A ₁	σ	d _{σ}	-0.578	59.3	35.9
	7 B ₂	σ	d _{σ}	-0.531	2.9	95.0
	12 A ₁	σ	d _{σ}	-0.491	21.6	70.9
	3 B ₁	π	d _{rad}	-0.489	64.3	33.2
	13 A ₁	σ	d _{σ}	-0.471	60.6	31.2
	4 B ₁	π	d _{rad}	-0.392	18.3	74.6
	8 B ₂	σ	d _{σ}	-0.363	7.4	85.4
	14 A ₁	σ	d _{σ}	-0.360	9.3	74.0
	1 A ₂ ^c	π	d _{tan}	-0.278	6.5	93.5
[Fe(diimin)] ²⁺ (29 , C _{2v})	3 B ₁	π	d _{rad}	-0.971	43.6	56.0
	1 A ₂	π	d _{tan}	-0.952	69.9	30.1
	8 B ₂	σ	d _{σ}	-0.927	6.4	89.5
	12 A ₁	σ	d _{σ}	-0.919	25.4	69.7
	4 B ₁	π	d _{rad}	-0.905	33.1	63.4
	13 A ₁	σ	d _{σ}	-0.857	39.5	49.4
	2 A ₂ ^c	π	d _{rad}	-0.837	14.8	85.2
[Fe(diimin) ₂] ²⁺ (30 a , D _{2h})	1 B _{2g}	π	d _{rad}	-0.886	29.2	35.4
	1 B _{1g}	π	d _{tan}	-0.858	55.6	22.2
	2 B _{3u}	π	—	-0.855	0.0	48.5
	10 A _g	σ	d _{σ}	-0.844	26.6	35.5
	6 B _{3g}	σ	d _{σ}	-0.827	3.8	48.1
	8 B _{2u}	σ	—	-0.823	0.0	48.1
	11 A _g	σ	d _{σ}	-0.811	25.2	35.2
	2 B _{2g}	π	d _{rad}	-0.809	32.2	33.9
	9 B _{1u}	σ	—	-0.796	0.0	48.2
	1 A _u	π	—	-0.761	0.0	50.0
	2 B _{1g} ^c	π	d _{tan}	-0.752	13.4	43.3
[Ni(diimin)] ²⁺ (32 , C _{2v})	3 B ₁	π	d _{rad}	-1.214	89.1	8.7
	6 B ₂	σ	d _{σ}	-1.179	11.4	87.7
	10 A ₁	σ	d _{σ}	-1.151	11.0	84.6
	1 A ₂	π	d _{tan}	-1.123	89.5	10.5
	7 B ₂	σ	d _{σ}	-1.122	34.3	63.1
	11 A ₁	σ	d _{σ}	-1.085	66.0	31.3
	8 B ₂	σ	d _{σ}	-1.051	9.2	89.2
	12 A ₁	σ	d _{σ}	-1.035	19.3	72.6

Tabelle 38. (Fortsetzung)

Verb.	MO	MO-Typ	d-Typ ^a	ϵ_i [Hartree]	% M(3d)	% Ligand ^b
	4 B ₁	π	d _{rad}	-0.914	4.7	91.7
	13 A ₁	σ	d _{σ}	-0.885	3.8	86.9
	9 B ₂	σ	d _{σ}	-0.856	8.1	86.4
	1 A ₂ ^c	π	d _{tan}	-0.829	4.6	95.4
[Ni(diimin) ₂] ²⁺	1 B _{2g}	π	d _{rad}	-0.933	47.1	26.4
(33 , D _{2h})	1 B _{1g}	π	d _{tan}	-0.922	65.8	17.1
	11 A _g	σ	d _{σ}	-0.884	34.6	30.6
	3 B _{3u}	π	—	-0.866	0.0	48.5
	6 B _{3g}	σ	d _{σ}	-0.847	4.6	47.7
	2 B _{2g}	π	d _{rad}	-0.840	19.0	40.5
	8 B _{2u}	σ	—	-0.839	0.0	48.1
	12 A _g	σ	d _{σ}	-0.819	20.2	36.0
	9 B _{1u}	σ	—	-0.810	0.0	48.2
	1 A _u	π	—	-0.770	0.0	50.0
	2 B _{1g} ^c	π	d _{tan}	-0.766	9.5	45.3
[Ni(Glyoxim)]	18 A _g	σ	d _{σ}	-0.690	37.8	30.4
(34 , C _{2h})	1 B _g	π	d _{π} ^d	-0.673	31.4	34.3
	20 B _u	σ	—	-0.656	0.0	48.9
	19 A _g	σ	d _{σ}	-0.654	8.6	45.5
	3 A _u	π	—	-0.651	0.0	48.9
	2 B _g	π	d _{π}	-0.651	46.0	27.0
	20 A _g	σ	d _{σ}	-0.647	3.8	47.8
	3 B _g	π	d _{π}	-0.608	42.7	28.6
	4 A _u	π	—	-0.594	0.0	49.4
	21 A _g	σ	d _{σ}	-0.593	36.2	29.5
	4 B _g	π	d _{π}	-0.580	26.8	36.6
	22 A _g	σ	d _{σ}	-0.574	8.3	45.2
	21 B _u	σ	—	-0.542	0.0	48.4
	23 A _g	σ	d _{σ}	-0.521	13.9	39.6
	22 B _u	σ	—	-0.509	0.0	47.3
	5 A _u	π	—	-0.470	0.0	49.0
	5 B _g	π	d _{π}	-0.461	6.5	46.8
	24 A _g	σ	d _{σ}	-0.421	6.4	45.1
	23 B _u	σ	—	-0.408	0.0	47.4
	6 B _g	π	d _{π}	-0.346	3.2	48.4
	6 A _u	π	—	-0.344	0.0	49.7

^a d _{σ} = d-Orbitale in der Molekülebene; d_{rad} / d_{tan} = in die Ringmitte / tangential orientiertes d _{π} -Orbital.

^b Bei den Komplexen mit zwei Liganden ist der Anteil in % für einen Liganden angegeben.

^c HOMO

^d In **34** sind d_{rad} und d_{tan} gleichzeitig in den π -MOs beteiligt.

3.6.2.2 Monodiiminkomplexe von Eisen und Nickel

Im Monodiiminkomplex **29** unterscheidet sich die d-Orbitalbeteiligung von derjenigen des Ferrols (**28**). Im $[\text{Fe}(\text{diimin})]^{2+}$ (**29**) finden sich radiale d-Orbitalbeteiligungen von 43.6 % in 3 B_1 und 33.1 % in 4 B_1 . Das tangentielle d-Orbital ist im Vergleich zum Ferrol (**28**) mit 69.9 % in 1 A_2 und 14.8 % im HOMO 2 A_2 stärker involviert. d_σ -Beteiligungen sind mit 39.5 % vor allem in 13 A_1 und 25.4 % in 12 A_1 vorhanden. In 8 B_2 ist ausschließlich das d_{yz} -Orbital des Metalls mit einem relativ geringen Anteil von 6.4 % an der Bindung beteiligt.

Abbildung 18 zeigt das Energieniveauschema von **29**, sowie des Liganden **27 b** und der aus der Atomrechnung resultierenden Energieniveaus von Fe^{2+} . Das π -Molekülorbital 1 B_1 (π_1) des Liganden (alle π -MOs sind durch Fettdruck hervorgehoben) findet sich als Fragment in dem MO 4 B_1 des Komplexes wieder. Entsprechend korreliert das zweite π -Molekülorbital 1 A_2 (π_2) des Liganden mit dem HOMO 2 A_2 des Komplexes. Die Energiedifferenz dieser beiden π -MOs ist im Komplex (ΔE (2 A_2 – 4 B_1) = 1.85 eV) etwas kleiner als im Liganden (ΔE (1 A_2 – 1 B_1) = 2.72 eV). Die freien N-Elektronenpaare entsprechen den Molekülorbitalen 7 A_1 (symmetrische Kombination) und 6 B_2 (antisymmetrische Kombination) und sind in Abbildung 18 durch gestrichelte Linien dargestellt. Sie korrelieren im Komplex mit 13 A_1 (d_σ -Beteiligung = d_{x^2} , d_{y^2} , d_{z^2} von Fe^{2+}) und 8 B_2 (d_{yz} -Beteiligung von Fe^{2+}).

Aus Abbildung 18 wird ersichtlich, dass die Molekülorbitale des Liganden im Komplex abgesenkt werden und im Gegenzug die vom Fe^{2+} stammenden Energieniveaus angehoben werden.

In $[\text{Ni}(\text{diimin})]^{2+}$ (**32**) besteht das MO 3 B_1 fast ausschließlich aus dem radialen d_π -Orbital. Dieser Anteil liegt bei 89.1 % (s. Tabelle 38). Entsprechend ist in 1 A_2 das tangentielle d_π -Orbital zu 89.5 % beteiligt. Da in **32** Ni^{2+} (d^8 -System) im Vergleich zu Fe^{2+} zwei weitere d-Elektronen liefert, ist die d_{yz} -Beteiligung erheblich größer. Der größte Beitrag dieses Orbitals befindet sich in 7 B_2 und liegt bei 34.3 %. Der restliche d_σ -Anteil ist hauptsächlich in 11 A_1 mit 66.0 % konzentriert. Das entsprechende Energieniveauschema findet sich in Abbildung 19. Die ersten drei Molekülorbitale des Valenzbereichs, sowie die Molekülorbitale 12 A_1 , 4 B_1 , 13 A_1 und das HOMO 2 A_2 bestehen hauptsächlich aus Anteile des Liganden, weshalb auch hier keine Verbindungslinien zu den Ni^{2+} -Niveaus gezeichnet wurden. Im Unterschied zu $[\text{Fe}(\text{diimin})]^{2+}$ (**29**) in Abbildung 18 sind im Ni-Komplex **32** die Molekülorbitale entweder zum Liganden nach links korreliert oder zum Ni^{2+} nach rechts korreliert. Die Mischung der Ni-3d-Orbitale ist in **32** nicht so stark ausgeprägt.

Abbildung 18. Energieniveauschema (HF/6-31G) der Valenzmolekülorbitale von Diazabutadien (**27 b**), Fe^{2+} und dem entsprechenden Komplex **29**.

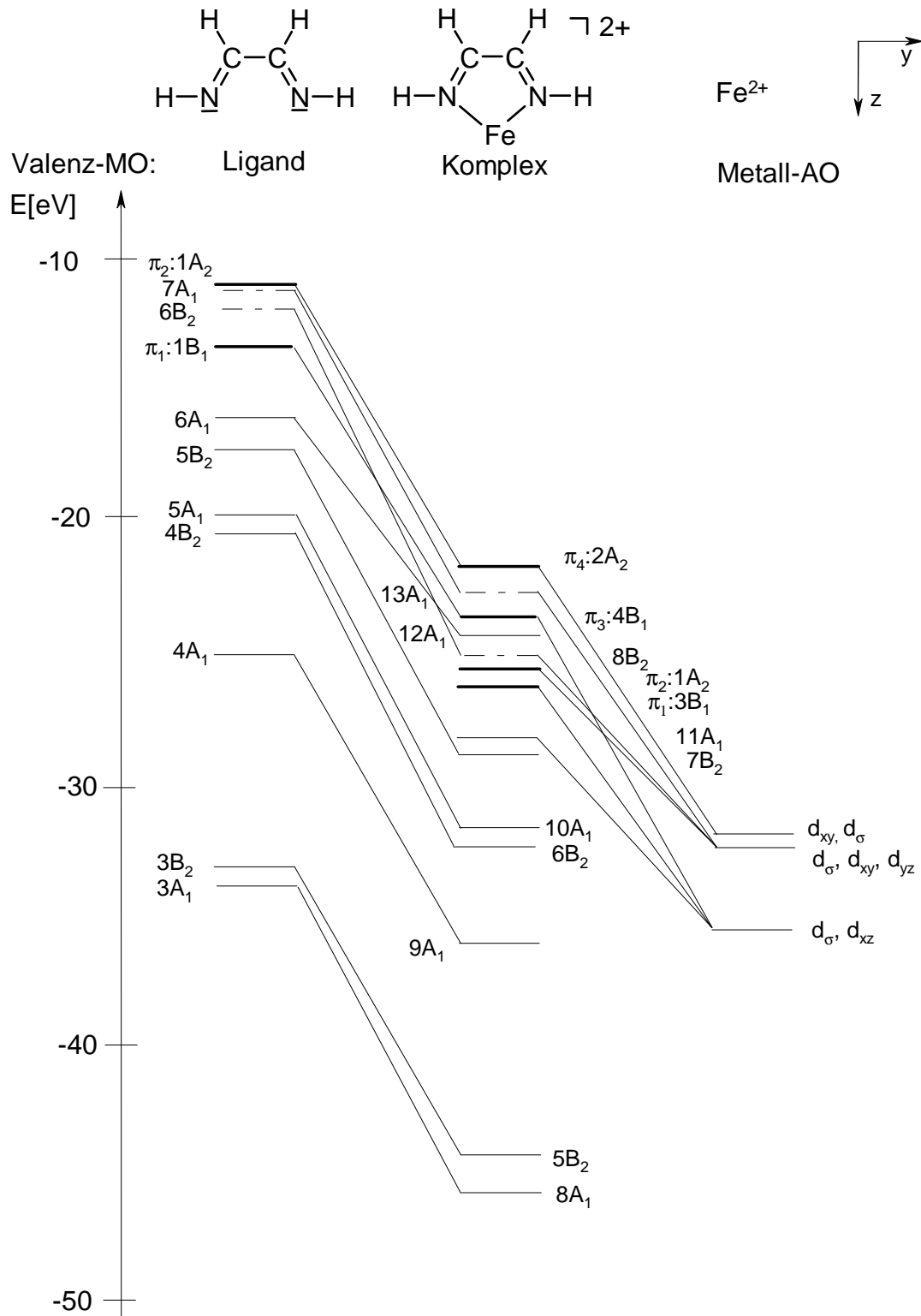
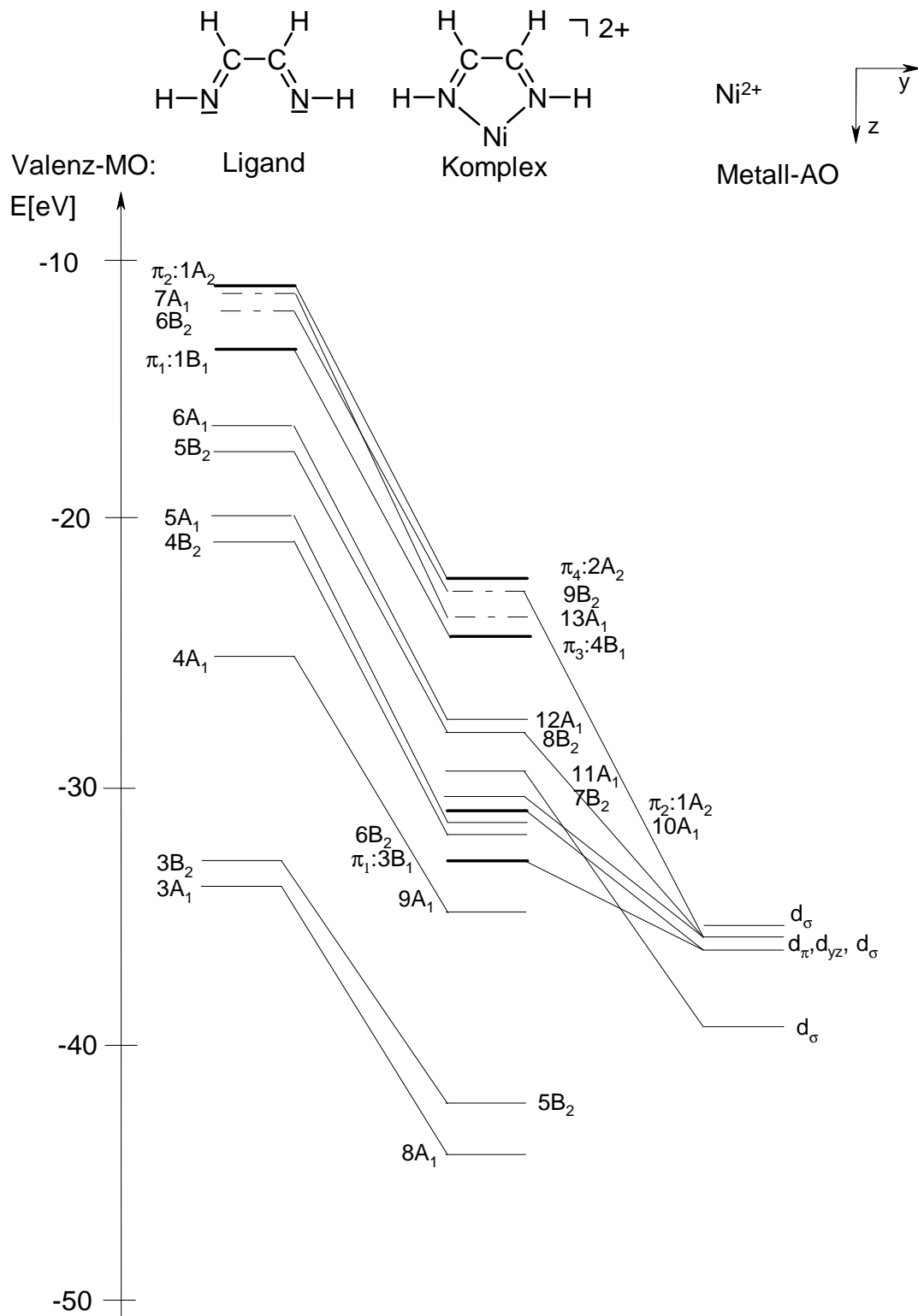


Abbildung 19. Energieniveauschema (HF/6-31G) der Valenzmolekülorbitale von Diazabutadien (**27 b**), Ni^{2+} und dem entsprechenden Komplex **32**.



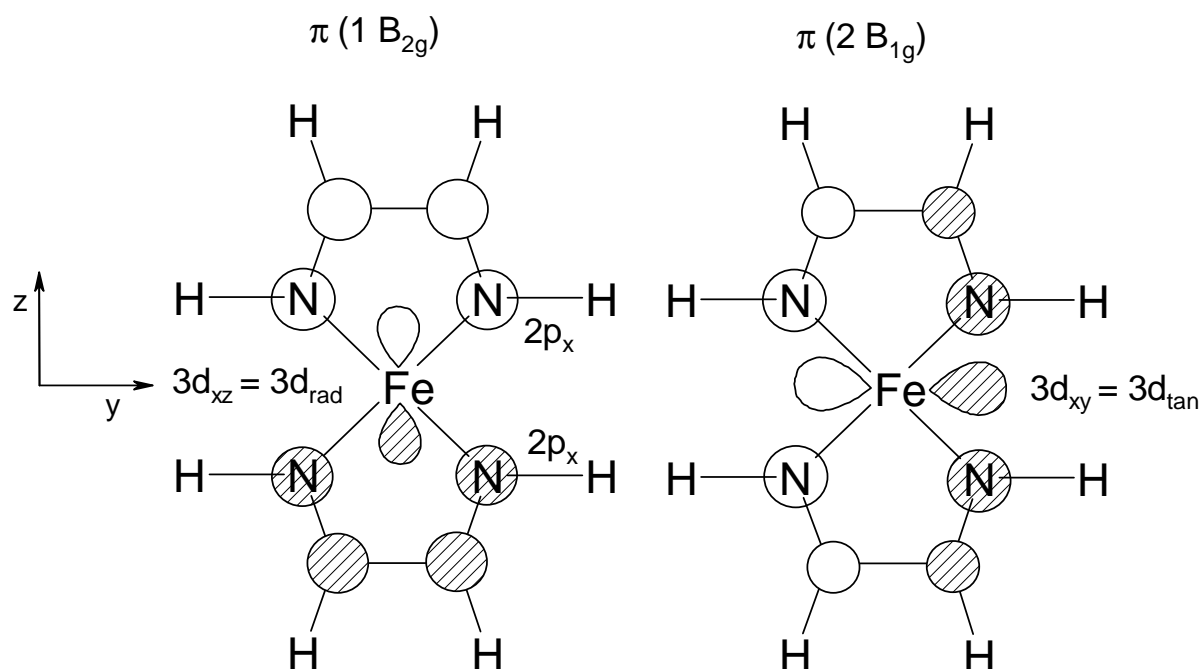
3.6.2.3 Diiminkomplexe mit zwei Liganden und Ni[Glyoxim]

Für die Komplexe mit zwei Diiminliganden treten dieselben Bindungstypen wie für die in Kapitel 3.6.2.2 besprochenen Monodiiminkomplexe auf. Hinzu kommt die Möglichkeit des radialen d_{π} -Orbitals mit den N- p_{π} -Orbitalen von beiden Liganden zu überlappen, wobei die N- p_{π} -Orbitale an einem Liganden gleiches Vorzeichen, jedoch zum anderen Liganden ein umgekehrtes Vorzeichen besitzen (s. Abbildung 20). Diese Situation liegt in den B_{2g} -Orbitalen vor. Im Eisenkomplex **30 a** beträgt der Beitrag des radialen d-Orbitals 29.2% in 1 B_{2g} und 32.2% in 2 B_{2g} . Im Nickelkomplex **33** sind die entsprechenden Anteile 47.1 % in 1 B_{2g} und 19 % in 2 B_{2g} .

Die tangentielle d_{π} -Orbitalbeteiligung findet sich in den B_{1g} -Molekülorbitalen (s. Abbildung 20) wieder. In **30 a** ist dieser Beitrag mit 55.6 % und in **33** mit 65.8 % in 1 B_{1g} besonders groß. Ein weiterer kleinerer Anteil liegt bei beiden Komplexen im HOMO 2 B_{1g} vor.

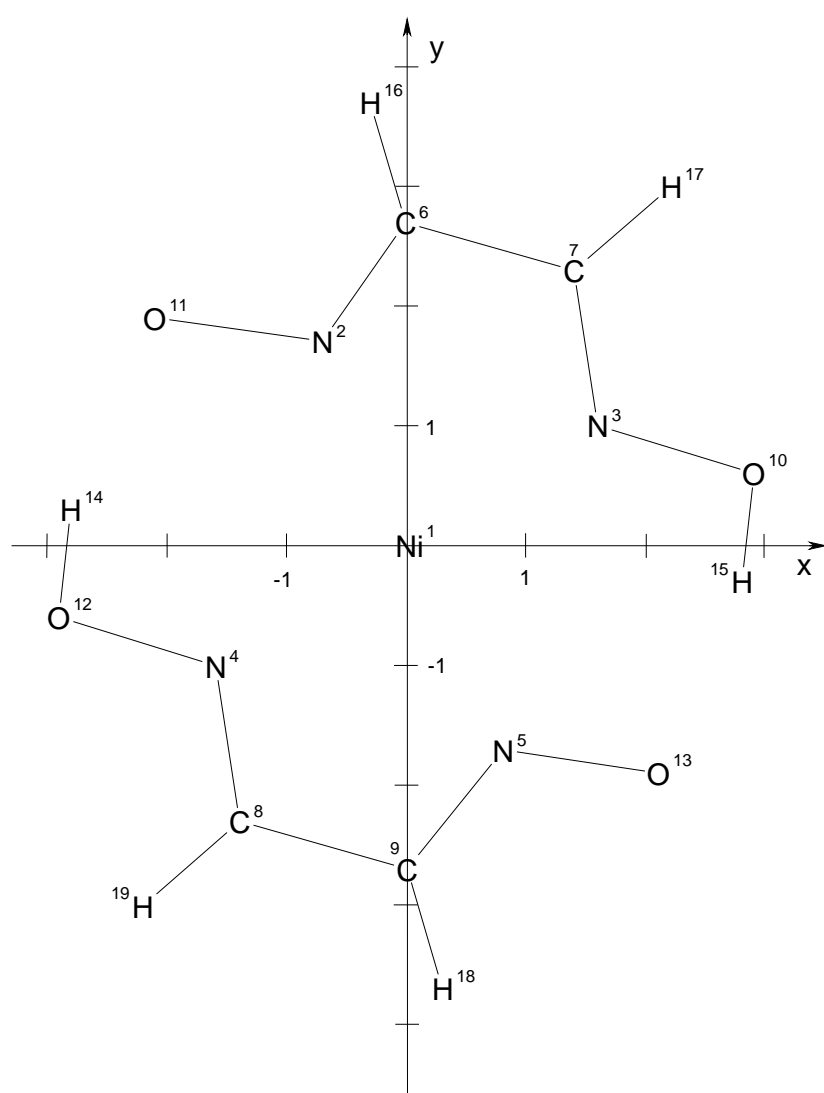
Die d_{σ} -Anteile können wieder in Anteile des in der Molekülebene liegenden d_{yz} -Orbitals und in Anteile, die aus d_{x^2} , d_{y^2} und d_{z^2} (sechs d-Funktionen!) bestehen, unterschieden werden. Der d_{yz} -Beitrag findet sich in beiden Komplexen in 6 B_{3g} und beträgt in **30 a** 3.8 % und in **33** 4.6 %. Die anderen d_{σ} -Beiträge in den totalsymmetrischen A_g -Orbitalen sind im Nickelkomplex erwartungsgemäß höher.

Abbildung 20. Radiale und tangentielle d_{π} -Beteiligung in $[\text{Fe}(\text{diimin})_2]^{2+}$ (**30 a**)



In Ni[Glyoxim] (**34**) sind radiale ($= d_{yz}$, z-Achse ist in Richtung der C_2 -Achse) und tangentielle ($= d_{xz}$) d_{π} -Orbitale gleichzeitig in den B_g -Orbitalen beteiligt, wobei der größte Beitrag von 46.0 % in 2 B_g vorliegt. Die d_{σ} -Anteile sind in den totalsymmetrischen Molekülorbitalen vorhanden. Das d_{xy} -Orbital, das in Richtung der vier N-Atome weist, besitzt in 18 A_g die größten d-AO-Koeffizienten und der d_{xy} -Anteil beträgt in 18 A_g 9.6 %, der gesamte d_{σ} -Anteil liegt in diesem MO bei 37.8 %.

Abbildung 21. Standardorientierung, die das Programm GAUSSIAN für die Atome in Ni[Glyoxim] (**34**, C_{2h} -Symmetrie) verwendet.



3.6.2.4 [Fe(diimin)₃]²⁺

In diesem Komplex sollten Molekülorbitale mit einer gleichzeitigen Beteiligung der d_{xz} -, d_{yz} - und d_{xy} -Orbitale des Eisens gefunden werden. Im Unterschied dazu war im SF₆ (**26**) jeweils nur eines dieser drei d-Orbitale in einem dreifach entarteten binden Molekülorbital (T_{2g}) beteiligt. Die optimierte Struktur des Eisenkomplexes **31** zeigt NFeN-Winkel, die von 90° bzw. 180° um teilweise mehr als 10° abweichen (s. Abbildung 16). Zur einfacheren Interpretation wurde in **31** die oktaedrische Umgebung der sechs N-Atome um Fe, das heißt alle NFeN-Winkel betragen 90° bzw. 180°, beibehalten. Dadurch befindet sich jeweils ein Ligand in der xz-Ebene, xy-Ebene und yz-Ebene des gewählten Koordinatensystems (s. Abbildung 22).

Mit der HF/6-31G-Methode wurden zwei bindende Molekülorbitale gefunden, in denen die drei d_{π} -Orbitale des Metalls und die entsprechenden p_{π} -Orbitale der Liganden wesentliche Koeffizienten besitzen. Diese sind in Tabelle 39 aufgelistet und in Abbildung 22 bildlich dargestellt.

Tabelle 39. Molekülorbitale mit wesentlichen Fe- d_{xz} -, d_{yz} - und d_{xy} -Orbitalkoeffizienten und entsprechende Ligand AO-Koeffizienten, die mit den Metall-d-Orbitalen mögliche π -Bindungen ausbilden können (HF/6-31G).

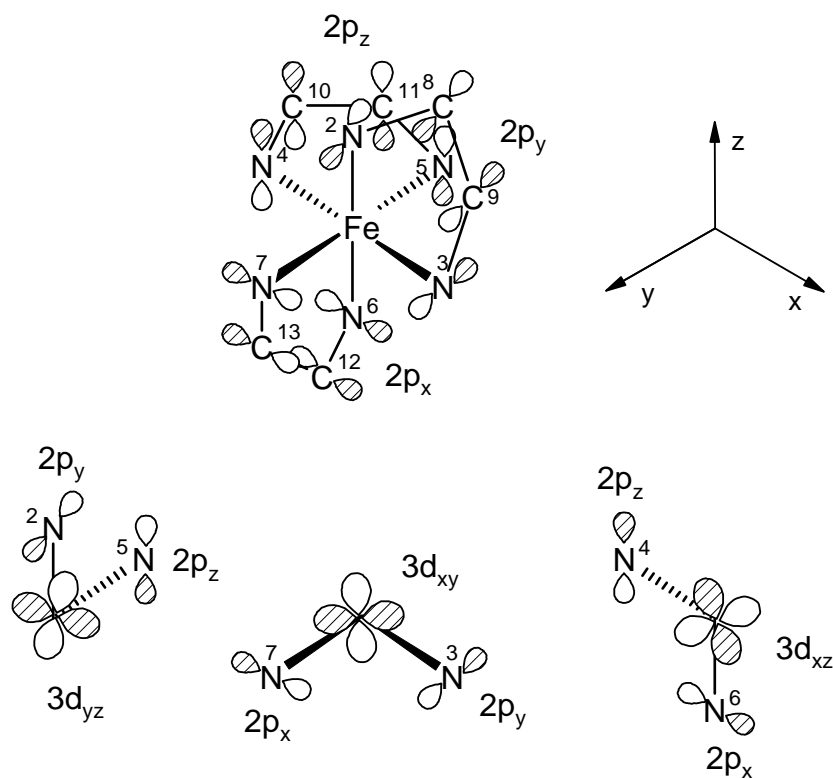
Atom ^a	AO	Nr. 49 (HOMO - 8)		Nr. 57 (HOMO)	
Fe ^b	3d _{xz}	0.255	0.157	0.320	0.196
	3d _{xy}	0.255	0.157	0.320	0.196
	3d _{yz}	-0.255	-0.157	-0.320	-0.196
N ^{2c}	2p _y	-0.145	-0.131	0.135	0.100
C ⁸	2p _y	-0.081	-0.050	0.093	0.083
C ⁹	2p _y	0.081	0.050	-0.093	-0.083
N ³	2p _y	0.145	0.131	-0.135	-0.100
N ⁴	2p _z	-0.145	-0.131	0.135	0.100
C ¹⁰	2p _z	-0.081	-0.050	0.093	0.083
C ¹¹	2p _z	0.081	0.050	-0.093	-0.083
N ⁵	2p _z	0.145	0.131	-0.135	-0.100
N ⁶	2p _x	-0.145	-0.131	0.135	0.100
C ¹²	2p _x	-0.081	-0.050	0.093	0.083
C ¹³	2p _x	0.081	0.050	-0.093	-0.083
N ⁷	2p _x	0.145	0.131	-0.135	-0.100

^a Pro Atomorbital sind wegen des Split-Valenz-Basissatzes zwei Koeffizienten aufgeführt.

^b Die anderen d-Koeffizienten sind kleiner als 0.001.

^c An den Ligandatomen sind die aufgeführten Koeffizienten betragsmäßig am größten. Die Koeffizienten an H sind kleiner als 0.03.

Abbildung 22. Graphische Darstellung der in Tabelle 39 zusammengestellten AO-Koeffizienten. Die 3d-Orbitale an Fe können so angeordnet werden, dass eine positive Überlappung mit den N-2p_π-Orbitalen möglich ist. Zur besseren Übersicht wurden die Fe(3d_π)-N(2p_π)-Bindungen einzeln aufgezeichnet.



Die Knoten treten jeweils in einem Liganden zwischen beiden C-Atomen, also zwischen C⁸ und C⁹, C¹⁰ und C¹¹ und zwischen C¹² und C¹³ auf. Die drei d-Orbitale können so angeordnet werden, dass bezüglich der Fe-N-Bindung keine Knotenebene entsteht. Eine alternative Anordnung, in der alle Vorzeichen der p_π-Orbitale pro Ligand gleich sind, dadurch jedoch eine Knotenebene der Fe(d_π)-N(p_π)-Bindung unumgänglich ist [49], wurde nicht gefunden.

3.6.3 Metall-Ligand-Ladungsdichten

Mit Hilfe der MPA-Analyse wird an den zwei Modellkomplexen **29** und **32** mit einem Diiminligand die Ligand zu Metall σ -Bindung bzw. die Metall zu Ligand π -Rückbindung, die über die d_{π} -Orbitale erfolgt, beschrieben. Hierzu wurden analog zum Abschnitt 3.3.3.3 σ - und π -Ladungsdichten an N und C sowohl im freien Ligand, als auch in den entsprechenden Komplexen berechnet. Die entsprechenden Ladungsdichten, die sowohl mit der HF- und der DFT-B3LYP-Methode berechnet wurden, sind in Tabelle 40 zusammengestellt.

Tabelle 40. Gesamt-, σ - und π -Ladungen (MPA-Analyse) des Liganden **27 b** und der Monodiiminokomplexe **29** (M = Fe²⁺) und **32** (M = Ni²⁺).

Methode	Verb.	Gesamtladungen				π -Ladungen		σ -Ladungen		
		$\Delta q(M)$	$\Delta q(N)$	$\Delta q(C)$	$\Delta q(H_N)$	$\Delta q(H_C)$	$\Delta q^{\pi}(N)$	$\Delta q^{\pi}(C)$	$\Delta q^{\sigma}(N)$	$\Delta q^{\sigma}(C)$
HF/6-31G	27 b	—	-0.502	0.030	0.303	0.170	-0.080	0.080	-0.422	-0.050
	29	1.591	-0.910	0.264	0.471	0.379	-0.336	0.335	-0.574	-0.071
	32	1.635	-0.882	0.243	0.456	0.366	-0.319	0.326	-0.563	-0.083
HF/6-31G*	27 b	—	-0.545	0.039	0.169	0.338	-0.110	0.110	-0.435	-0.071
	29	1.557	-0.862	0.221	0.489	0.373	-0.339	0.338	-0.523	-0.117
	32	1.539	-0.859	0.227	0.487	0.376	-0.343	0.348	-0.516	-0.121
B3LYP/6-31G	27 b	—	-0.408	0.026	0.264	0.118	-0.072	0.072	-0.336	-0.046
	29	1.421	-0.685	0.213	0.431	0.331	-0.299	0.264	-0.386	-0.051
	32	1.250	-0.658	0.240	0.446	0.347	-0.316	0.279	-0.342	-0.039
B3LYP/6-31G*	27 b	—	-0.475	0.058	0.296	0.121	-0.092	0.092	-0.383	-0.034
	29	1.403	-0.672	0.194	0.447	0.329	-0.301	0.269	-0.371	-0.075
	32	1.222	-0.633	0.216	0.462	0.344	-0.317	0.281	-0.316	-0.065

Die Gesamtladungen am Metall sind ein Maß für die Ligand zu Metall σ -Bindung. Die HF-Methode liefert für Fe in **29** eine Gesamtladung von 1.591 für 6-31G und 1.557 für 6-31G*. Diese Abnahme von ursprünglich $\Delta q = +2$ der freien Ionen (Fe²⁺, Ni²⁺) wird zum großen Teil durch die Zunahme der positiven Ladungsdichten der C- und H-Atome am Liganden kompensiert.

Die N-Gesamtladung wird bei Koordination von -0.502 im Liganden auf -0.862 bzw. -0.910 im Komplex **29** stärker negativ. Im Ni-Komplex sind die Effekte der Ladungsverschiebungen prinzipiell gleich, die Gesamtladung am Ni ist im 6-31G-Basisatz mit 1.635 etwas positiver und im 6-31G*-Basisatz mit 1.539 weniger positiv als die Fe-Gesamtladung in **29**.

Im freien Ligand **27 b** ist die π -Ladungsdichte Δq_π am N mit -0.080 bis -0.110 (HF) und -0.072 bis -0.092 (DFT) leicht negativ und am C mit dem selben Betrag positiv.

Bei der Koordination wird die π -Ladungsdichte am Ligand, aufgrund der π -Rückbindung [50] der annähernd vollbesetzten d_π -Orbitale des Metalls, insgesamt negativ. Die HF-Berechnung liefert für den Eisenkomplex **29** mit dem 6-31G-Basisatz eine schwache negative π -Ladungsdichte am Liganden ($\Delta q_\pi(\text{N}) = -0.336$ und $\Delta q_\pi(\text{C}) = +0.335$). Für den Nickelkomplex **32** würde nach der HF/6-31G-Rechnung keine π -Rückbindung erfolgen ($\Delta q_\pi(\text{N}) = -0.319$ und $\Delta q_\pi(\text{C}) = +0.326$). Die HF/6-31G*-Berechnungen liefern gleiche Tendenzen für beide Komplexe.

Die DFT-Gesamtladungen am Metall sind im Vergleich zur HF-Methode weniger positiv und liegen für Fe in **29** im Bereich von 1.40 bis 1.42 und für Ni in **32** bei 1.22 bis 1.25 . Eine wesentlich deutlichere Zunahme der negativen π -Ladungsdichte am Liganden in beiden Komplexen wird mit der DFT-Methode berechnet. Diese π -Ladungsdichte ist im Nickelkomplex **32** im Vergleich zu **29** zwar jeweils am N größer, die Differenz der π -Ladungsdichten von N und C liegt jedoch für beide Komplexe in einem engen Bereich von -0.032 bis -0.035 für **29** und -0.036 bis -0.037 für **32**.

3.6.4 IR-aktive C=N-Schwingungen

Bei der Koordination des Liganden an Eisen wird Elektronendichte vom Metall in ein π^* -Orbital des Liganden übertragen. Dadurch wird die C=N-Bindung geschwächt und als Folge davon erniedrigt sich die C=N-Schwingungsfrequenz [83].

IR-aktive C=N-Schwingungsfrequenzen wurden für den Liganden **27 b** und für die Metallkomplexe **29** bis **31** berechnet und mit den in der Literatur angegebenen Skalierungsfaktoren korrigiert (s. Tabelle 41).

cis-Diazabutadien (**27 b**) besitzt zwei IR-aktive C=N-Schwingungen mit A_1 - und B_2 -Symmetrie. Der Vergleich der berechneten C=N-Schwingungen mit dem experimentellen Wert von 1650 cm^{-1} für Glyoxal-bis-N-cyclohexylimin, zeigt für die HF-Berechnung eine starke Abweichung von 60 cm^{-1} gegenüber einer Abweichung von ca. 20 cm^{-1} , die aus der entsprechenden DFT-Methode B3LYP/6-31G* resultiert.

Die für den Trisdiiminkomplex **31** erste angegebene C=N-Schwingung (E) besitzt nach der Berechnung die größte IR-Intensität, während die zwei anderen (E, A₂) nur sehr schwache Intensitäten aufweisen. Die mit der HF-Methode berechneten und skalierten C=N-Schwingungen sind für **31** erwartungsgemäß um ca. 50 cm⁻¹ zu hoch. Wesentlich genauer sind die mit der B3LYP/6-31G*-Methode berechneten C=N-Schwingungen. Sie weichen für **31** nur noch um 17 cm⁻¹ vom experimentellen Wert ab. Es muss berücksichtigt werden, dass sich der experimentelle Wert auf [Fe(GMI)₃]I₂ bezieht, das ist der entsprechende Komplex mit dem Liganden GMI = Glyoxal-bis-N-methylimin, d.h. an N befinden sich noch Methylgruppen.

Tabelle 41. Berechnete IR-aktive CN-Schwingungen [cm⁻¹] von cis-Diazabutadien (**27 b**), [Fe(diimin)]²⁺ (**29**), [Fe(diimin)₂]²⁺ (**30 a-b**) und [Fe(diimin)₃]²⁺ (**31**). Die berechneten Schwingungen wurden folgendermaßen skaliert: 0.8929 für HF/6-31G* und 0.9613 für B3LYP/6-31G* [26], [84].

Verb.	Symmetrie	HF/ 6-31G*	B3LYP/ 6-31G*	Exp.	Ref.
cis-C ₂ N ₂ H ₄	A ₁	1705	1633	1650 ^a	[83]
(C _{2v} , 27 b)	B ₂	1719	1677		
[Fe(diimin)] ²⁺	A ₁	1665	1576		
(C _{2v} , 29)	B ₂	1671	1625		
[Fe(diimin) ₂] ²⁺	B _{1u}	1675	1564		
(D _{2h} , 30 a)	B _{2u}	1696	1632		
[Fe(diimin) ₂] ²⁺	B ₂	1672	1577		
(D _{2d} , 30 b)	E	1694	1647		
[Fe(diimin) ₃] ²⁺	E	1681	1513	1530 ^b	[85]
(D ₃ , 31)	E	1701	1607		
	A ₂	1705	1613		

^a C=N-Schwingung von Glyoxal-bis-N-cyclohexylimin.

^b C=N-Schwingung von [Fe(GMI)₃] I₂.

IV. Zusammenfassung der Ergebnisse

Die d-Orbitalproblematik am klassischen Beispiel von Thiophen (**8**) wurde auf die divalenten CS-Verbindungen **2** bis **11** ausgedehnt und Furan (**12**) als Vergleich zu Thiophen (**8**) hinzugezogen. Die Bindungsverkürzung der CS-Bindung, die durch Hinzufügen von d-Orbitalen resultiert („geometrische d-Orbitaleffekt“) ist für Thiophen (**8**) mit 3.6 % (HF) und 5.3 % (MP2) gegenüber der CO-Bindungsverkürzung in Furan (**12**) mit 2.1 % (HF) und 3.5 % (MP2) wesentlich stärker ausgeprägt. Die entsprechende Winkelaufweitung des CSC-Winkels in **8** wird durch d-Orbitale am S ((5D) / (6D)-Basissätze) bzw. durch den vollständigen Polarisationsatz (6-31G*) mit 2.1 % (HF) und 2.7 bis 2.9 % (MP2) im Vergleich zu den anderen divalenten CS-Verbindungen am stärksten beeinflusst. Die lineare Regression von berechneten und experimentellen CS-Bindungslängen der Verbindungen **3** bis **11** ergibt im HF-Fall für fünf d-Orbitale am S (6-31G (5D)) die beste Korrelation. Im MP2-Fall liefert der 6-31G*-Basissatz den besten Korrelationskoeffizienten, obwohl in den (5D) / (6D)-Basissätzen Achsenabschnitt und Steigung der Regressionsgeraden näher an Null und Eins liegen.

Der „energetische d-Orbitaleffekt“ aus Gesamtenergien zeigt für Thiophen (**8**) mit der HF/6-31G (5D)-Methode im Vergleich zu den anderen divalenten CS-Verbindungen eine maximale Stabilisierung von -26.17 kcal/mol. Die entsprechende Stabilisierung in Furan (**12**) beträgt nur -18.45 kcal/mol. d-Polarisationsfunktionen an C stabilisieren um -10 kcal/mol pro C-Atom. Die entsprechenden MP2-Berechnungen zeigen die gleichen Tendenzen, doch die Stabilisierungen sind ca. dreimal so groß im Vergleich zu den HF-Ergebnissen.

Die d-AO-Koeffizienten in den Molekülorbitalen, die sich aus der HF-Rechnung ergeben, sind ein Maß für die Bindungsbeteiligung der d-Orbitale im Molekül. In den hier betrachteten Fünfring-Heterocyclen ist die, aufgrund der Symmetrie, am Heteroatom alleinige Beteiligung eines tangentialen d-Orbitals (d_{tan}) im π -Molekülorbital $1 A_2$ charakteristisch. Der entsprechende Koeffizient in $1 A_2$ (π_3) in Thiophen (**8**) beträgt 0.053 gegenüber 0.020 im $1 A_2$ (π_3) in Furan (**12**). Die d-AO-Koeffizienten von **8** sind im Vergleich zu den divalenten CS-Verbindungen **2** bis **11** am größten, dennoch sind die Beträge kleiner als 10 % im Vergleich zu der p-AO-Beteiligung am S.

d-Funktionen in den Basissätzen sind für die genaue Bestimmung von Dipolmomenten und Schwingungsspektren notwendig. Dipolmomente werden auf dem HF- und MP2-Level mit den 6-31G (5D) / (6D)-Basissätzen für die CS-Verbindungen **2** bis **9** am genauesten berechnet. Eine Ausnahme stellt Kohlenstoffmonosulfid (**11**) dar. Mit der DFT-Methode

B3LYP/6-31G* wurde mit einem berechneten Dipolmoment von 1.52 D der experimentelle Wert von 1.98 D am nächsten erreicht. Für die genaue Berechnung von Schwingungsspektren ist der vollständige d-Polarisationssatz (6-31G*) notwendig.

Für Thiophen (**8**) wurde für die HF/6-31G (5D)-Methode ein optimaler d-Exponent von $\alpha_{\text{opt}} = 0.58$, im Vergleich zum Standardexponent 0.65 bestimmt.

Thiophen (**8**) wurde mit weiteren Heterocyclen, in denen S von elektronegativeren Bindungspartnern umgeben wird, verglichen. So wirken sich in 1,2,5-Thiadiazol (**13**) und den Thiophenoxiden **14** bis **15** d-Orbitale im Vergleich zu Thiophen (**8**) stärker aus. Der „geometrische d-Orbitaleffekt“ für die SN-Bindung auf dem HF-Level liegt bei 7.3 bis 7.6 %. Die CS-Bindung erfährt vor allem im planaren Thiophenoxid (**14 b**) durch d-Orbitalbeteiligung eine Bindungsverkürzung von 6.0 %.

Die Stabilisierung der HF-Gesamtenergie durch fünf d-Orbitale am S steigt von -26.17 kcal/mol in Thiophen (**8**) auf -37.66 kcal/mol in 1,2,5-Thiadiazol (**13**) und -117.71 kcal/mol in Thiophendioxid (**15**) sehr stark an. Die wesentlich stärkere d-Orbitalbeteiligung in **15** drückt sich durch einen d-AO-Koeffizienten im Molekülorbital 1 A₂ von 0.140 gegenüber 0.053 in **8** aus.

Der Vergleich von 1-H-Phosphol (**17 a-b**) mit Pyrrol (**16**) zeigt für die CP-Bindung im planaren 1-H-Phosphol (**17 b**) einen wesentlich größeren „geometrischen d-Orbitaleffekt“ von 3.1 bis 3.2 % gegenüber nur 0.4 bis 0.7 % in **16**, je nach Art und Anzahl der verwendeten d-Funktionen. In Pyrrol (**16**) ist die Stabilisierung der Gesamtenergie durch sechs d-Funktionen am N mit -9.78 kcal/mol (HF) und -46.8 kcal/mol (MP2) pro N-Atom in der Größenordnung der Stabilisierung, die durch d-Polarisationsfunktionen am C-Atom resultieren.

Die Bedeutung der d-Orbitale an Si wurde anhand des Carbens **20** im Vergleich zum C-Carben **19** untersucht. Es zeigte sich jedoch, dass die Stabilisierung durch den vollständigen d-Polarisationssatz ($\Delta[6-31G^*]$) im C-Carben **19** auf dem HF-Level den gleichen Betrag wie das Si-Carben **20** aufweist und auf dem MP2-Level sogar um fast 10 kcal/mol größer ist. Dies deutet darauf hin, dass in Si die Bedeutung der d-Orbitale nicht in der vergleichbaren Größenordnung wie in P und S ist.

Für die Berechnung der NMR-chemischen Verschiebungen der Heterocyclen Thiophen (**8**), Furan (**12**), Thiophendioxid (**15**), Pyrrol (**16**), 1-H-Phosphol (**17 a-b**) und 1-Methyl-Phosphol (**18**) sind d-Polarisationsfunktionen an allen Schweratomen erforderlich. Der durchschnittliche Fehler reduziert sich dadurch um 0.4 ppm im ¹H-NMR und z.B. um 10.4 ppm (von 12.2 ppm auf 1.8 ppm, MP2/6-31G*-Geometrie und HF/6-31G*-

NMR-Berechnung) für Thiophendioxid (**15**) im ^{13}C -NMR. p-Polarisationsfunktionen an H (6-31G**) in **8** und **12** bringen keine weitere Verbesserung der berechneten Verschiebungen. Berechnete ^{31}P -Verschiebungen für die pyramidale und planare Form von 1-H-Phosphol (**17 a-b**) deuten auf das Vorliegen der pyramidalen Form **17 a** hin.

Der „d-Orbitaleffekt“ wird in den SO- und SF-Verbindungen **21** bis **26** und vor allem in den hypervalenten Verbindungen SO_2 (**22**), SO_3 (**23**), SF_4 (**25**) und SF_6 (**26**) signifikanter. Fünf d-Orbitale an S stabilisieren in SO_3 (**24**) mit -159.98 kcal/mol (HF) und -115.55 kcal/mol (DFT) und in SF_6 (**26**) mit -167.41 kcal/mol (HF) und -126.11 kcal/mol (DFT). Die Stabilisierung der DFT-Gesamtenergie pro F-Atom ($\Delta[6-31\text{G F (6D)]}$) liegt für die Verbindungen **24** bis **26** in einem engen Bereich von -9.66 bis -13.08 kcal/mol.

Die d-AO-Koeffizienten am S (HF/6-31G (5D)) betragen 0.150 in dem Molekülorbital $1\text{E}''$ von SO_3 (**23**) und 0.111 in $\text{T}_{2\text{G}}$ von SF_6 (**26**).

Als weiterer Hinweis für die d-Orbitalbeteiligung zeigt die Mulliken-Populationsanalyse d-Orbitalbesetzungen, die in der Reihe Thiophen (**8**), Thiophenoxid (**14 a-b**) und Thiophendioxid (**15**), sowie in der Reihe SO (**21**), SO_2 (**22**) und SO_3 (**23**) und in der Reihe SF_2 (**24**), SF_4 (**25**) und SF_6 (**26**) wesentlich ansteigen. Die HF/6-31G*-Methode liefert d-Orbitalbesetzungen für **8** von 0.130 e, für **15** eine Besetzung von 0.624 e und für **23** eine Besetzung von 0.669 e.

Die Bedeutung von d-Orbitalen als Valenzorbitale wurden in den Komplexen **28** bis **34** betrachtet. Erwartungsgemäß ist die Beteiligung der d-AO-Koeffizienten in den Molekülorbitalen groß. Es zeigt sich am Beispiel der Monodiiminkomplexe **29** und **32**, dass sich die d-Orbitale des Eisens stärker mit den Ligandorbitalen vermischen, während in $[\text{Ni}(\text{diimin})]^{2+}$ (**32**) im Vergleich zu **29** mehr Molekülorbitale dem Liganden bzw. Ni^{2+} zugeordnet werden können. Im $[\text{Fe}(\text{diimin})_3]^{2+}$ (**31**), mit dem oktaedrisch modellierten FeN_6 -Strukturelement (NFeN-Winkel = 90° oder 180°), wurden solche Molekülorbitale mit gleichzeitiger Beteiligung von d_{xz} , d_{yz} und d_{xy} gefunden, die mit den N- $2p_\pi$ -Orbitalen des Liganden d_{p_π} -Bindungen, ohne eine Knotenebene bezüglich $\text{Fe}(3d_\pi)\text{-N}(2p_\pi)$, ausbilden können. Die Knotenebene liegt jeweils zwischen den C-Atomen der drei Liganden.

Die Zunahme der negativen π -Ladungsdichte des Liganden in den Monodiiminkomplexen des Eisens **29** und des Nickels **32** beschreibt die Metall- d_π -Rückbindung zum Liganden. Die Gesamtladung des Metallions (Fe^{2+} , Ni^{2+}) nimmt aufgrund der σ -Bindung des Liganden von +2 auf ca. +1.40 im $[\text{Fe}(\text{diimin})_1]^{2+}$ (**29**) und auf +1.22 im $[\text{Ni}(\text{diimin})_1]^{2+}$ (**32**) ab. Durch die

Metall-Ligand-Bindung wird die C=N-Bindung im Komplex gegenüber dem freien Liganden geschwächt. Die mit der B3LYP/6-31G*-Methode berechneten IR-aktiven C=N-Schwingungen des Modellkomplexes $[\text{Fe}(\text{diimin})_3]^{2+}$ (**31**) stimmen gut mit dem experimentellen Wert von $[\text{Fe}(\text{GMI})_3] \text{I}_2$ überein.

V. Anhang (numerische Detailangaben)

Tabelle I. Auf dem Hartree-Fock Level optimierte Geometrien (Abstände in Å, Winkel in °) der Verbindungen **2** bis **12**.

Verbindung	Param.	STO-3G	STO-3G(5D)	3-21G	3-21G(5D)	3-21G(6D)	6-31G(6D)	6-31G(5D)	6-31G(6D)	6-31G(5D)	6-31G(6D)	6-31G(5D)	6-31G(6D)	Exp.	Art ^a	Ref.
2	HS	1.3288	1.3183	1.3507	1.3261	1.3266	1.3266	1.3533	1.3263	1.3263	1.3262	1.3262	1.328	1.328	IR, r _e	[86]
	HS ³	92.52	91.68	95.78	94.11	94.23	94.23	96.11	94.38	94.38	94.37	94.37	92.2	92.2		
3 a	CS	1.7977	1.7824	1.8939	1.8254	1.8223	1.8223	1.8782	1.8199	1.8199	1.8194	1.8194	1.8167	1.819(5)	MW, r _s	[87]
	CH ³	1.0850	1.0885	1.0778	1.0811	1.0813	1.0813	1.0775	1.0804	1.0804	1.0804	1.0804	1.0818	1.092(10)		
	CH ⁴	1.0868	1.0889	1.0773	1.0797	1.0800	1.0800	1.0772	1.0793	1.0793	1.0794	1.0794	1.0812	1.092(10)		
	SH ⁶	1.3306	1.3202	1.3522	1.3261	1.3269	1.3269	1.3545	1.3265	1.3265	1.3265	1.3265	1.3267	1.335(10)		
	SCH ³	108.50	108.15	105.57	106.77	106.83	106.83	105.93	106.95	106.95	106.97	106.97	106.67			
	SCH ⁴	112.19	112.56	109.66	110.96	111.10	111.10	110.22	111.31	111.31	111.33	111.33	111.26			
	CSH ⁶	95.43	95.13	97.86	97.42	97.57	97.57	98.50	97.92	97.92	97.92	97.92	97.91	96.5(5)		
3 b	H ² CH ⁴	107.82	107.61	110.19	110.96	108.81	109.74	108.64	108.64	108.64	108.62	108.62	108.76	109.75(50)		
	CS	1.8038	1.7901	1.9034	1.8353	1.8315	1.8866	1.8286	1.8286	1.8286	1.8281	1.8281	1.8263			
	CH ³	1.0844	1.0858	1.0777	1.0797	1.0799	1.0799	1.0775	1.0792	1.0792	1.0792	1.0792	1.0804			
	CH ⁴	1.0865	1.089	1.0763	1.0793	1.0795	1.0795	1.0762	1.0789	1.0789	1.0789	1.0789	1.0805			
	SH ⁶	1.3295	1.3183	1.35	1.3244	1.3251	1.3522	1.3522	1.3247	1.3247	1.3246	1.3246	1.3249			
	SCH ³	111.33	111.47	109.40	110.29	110.36	109.85	110.53	110.53	110.53	110.54	110.54	110.30			
	SCH ⁴	111.02	111.20	107.81	109.35	109.50	108.31	109.67	109.67	109.67	109.69	109.69	109.66			
	CSH ⁶	95.94	95.62	98.31	97.90	98.029	98.88	98.31	98.31	98.31	98.32	98.32	98.26			
	H ² CH ⁴	107.83	107.66	110.40	109.09	108.97	109.93	108.80	108.80	108.80	108.78	108.78	108.89			
	CS	1.7965	1.7810	1.8851	1.8162	1.8127	1.8689	1.8108	1.8108	1.8108	1.8103	1.8103	1.8085	1.807(2)	ED, r _g	[88]
C ³ H ⁴	1.0851	1.0884	1.0788	1.0818	1.0821	1.0785	1.0811	1.0811	1.0811	1.0812	1.0812	1.0823	1.116(3)			
C ³ H ⁵	1.0870	1.0891	1.0788	1.0817	1.0820	1.0790	1.0815	1.0815	1.0815	1.0815	1.0815	1.0830	1.116(3)			
CSC	98.23	98.46	99.11	99.32	99.49	100.01	100.13	100.13	100.13	100.17	100.17	100.06	99.05(4)			
H ⁴ C ³ H ⁵	107.96	107.76	110.09	108.93	108.85	109.63	108.64	108.64	108.64	108.62	108.62	108.73	109.3(5)			
C ² S	1.8045	1.7911	1.8964	1.8296	1.8260	1.8792	1.8226	1.8226	1.8226	1.8333	1.8333	1.8208				
C ³ S	1.7968	1.7806	1.8874	1.8192	1.8159	1.8710	1.8135	1.8135	1.8135	1.8130	1.8130	1.8110				
C ² H ⁷	1.0845	1.0860	1.0793	1.0813	1.0815	1.0792	1.0809	1.0809	1.0810	1.0810	1.0810	1.0820				

Tabelle I. (Fortsetzung)

Verbindung	Param.	STO-3G	STO-3G(5D)	3-21G	3-21G(5D)	3-21G(6D)	6-31G	6-31G(5D)	6-31G(6D)	6-31G *	Exp.	Art	Ref.	
4 c	C ³ H ⁴	1.0854	1.0890	1.0789	1.0820	1.0822	1.0786	1.0812	1.0813	1.0822				
	C ² H ^{8,9}	1.0864	1.0892	1.0776	1.0804	1.0807	1.0775	1.0800	1.0800	1.0814				
	C ³ H ^{5,6}	1.0868	1.0890	1.0784	1.0810	1.0814	1.0785	1.0808	1.0808	1.0824				
	CSC	99.46	99.75	100.41	100.91	101.05	101.11	101.39	101.44	101.32				
	H ⁷ C ² H ⁸	107.85	107.70	100.12	108.90	108.79	109.63	108.58	108.56	108.67				
	CS	1.8041	1.7904	1.8972	1.8313	1.8275	1.8797	1.8242	1.8237	1.8221				
	C ³ H ⁴	1.0843	1.0856	1.0786	1.0806	1.0808	1.0788	1.0802	1.0803	1.0813				
	C ³ H ⁵	1.0867	1.0895	1.0775	1.0803	1.0806	1.0775	1.0799	1.0800	1.0813				
	CSC	101.28	101.64	102.52	103.12	103.23	103.05	103.44	103.47	103.46				
	H ⁵ C ³ H ⁶	107.60	107.41	110.73	109.49	109.36	110.24	109.13	109.14	109.15				
5 a	CS	1.7593	1.7379	1.8286	1.7648	1.7627	1.8228	1.7672	1.7620	1.7678	1.766	MW, r _z	[63]	
	CC	1.3102	1.3140	1.3105	1.3151	1.3154	1.3184	1.3222	1.3222	1.3171	1.332			
	SH	1.3308	1.3204	1.3510	1.3256	1.3262	1.3529	1.3259	1.3259	1.3259	1.336			
	C ⁵ H ⁶	1.0811	1.0806	1.0730	1.0733	1.0733	1.0735	1.0737	1.0737	1.0756	1.09			
	C ⁵ H ⁷	1.0803	1.0802	1.0728	1.0725	1.0726	1.0731	1.0728	1.0728	1.0748	1.078			
	C ² H ⁴	1.0841	1.0876	1.0704	1.0735	1.0736	1.0713	1.0738	1.0738	1.0754	1.079			
	SCC	127.33	128.10	126.52	127.50	127.63	127.09	127.80	127.80	127.78				
	C ² SH ³	95.93	95.66	98.29	97.88	97.92	98.72	98.14	98.14	98.14	98.06	96.00		
	H ⁷ CC	121.45	121.58	120.56	120.72	120.68	120.40	120.60	120.60	120.60	120.28	119.5		
	H ⁴ CC	117.76	119.18	122.45	120.72	120.67	122.16	120.63	120.63	120.63	120.74	123.8		
5 b	H ⁶ CC	122.77	122.49	122.78	122.66	122.69	122.96	122.83	122.83	122.81	121			
	CS	1.7645	1.7424	1.8367	1.7717	1.7696	1.8298	1.7732	1.7728	1.7739				
	CC	1.3102	1.3149	1.3095	1.3149	1.3151	1.3515	1.3220	1.3220	1.3166				
	SH	1.3301	1.3191	1.3499	1.3238	1.3243	1.3515	1.3239	1.3239	1.3241				
	C ⁵ H ⁶	1.0804	1.0799	1.0726	1.0722	1.0724	1.0730	1.0726	1.0726	1.0746				
	C ⁵ H ⁷	1.0810	1.0808	1.0726	1.0734	1.0734	1.0729	1.0736	1.0736	1.0756				
	C ² H ⁴	1.0840	1.0858	1.0705	1.0722	1.0723	1.0713	1.0727	1.0727	1.0744				
	CCS	124.20	123.89	122.26	123.21	123.46	123.04	123.75	123.76	123.76	123.59			
	C ² SH ³	95.58	95.39	97.42	97.15	97.19	97.68	97.32	97.32	97.32	97.36			

Tabelle I. (Fortsetzung)

Verbindung	Param.	STO-3G	STO-3G(5D)	3-21G	3-21G(5D)	3-21G(6D)	6-31G	6-31G(5D)	6-31G(6D)	6-31G *	Exp.	Art	Ref.	
6	H ¹ CC	122.58	122.43	122.44	122.44	122.50	122.69	122.67	122.66	122.60				
	H ⁴ CC	119.79	119.46	122.56	120.95	120.90	122.25	120.84	120.83	121.00				
	H ⁶ CC	121.51	121.69	120.69	120.86	120.78	120.43	120.66	120.67	120.37				
	C ² S ³	1.7600	1.7368	1.8224	1.7574	1.7553	1.8160	1.7600	1.7596	1.7605	1.752(10)	ED, r _g	[89]	
	C ⁴ S ³	1.7961	1.7800	1.8801	1.8107	1.8075	1.8642	1.8062	1.8058	1.8047	1.794(12)			
	C ¹ C ²	1.3104	1.3144	1.3119	1.3170	1.3175	1.3203	1.3246	1.3247	1.3247	1.3195	1.342		
	C ¹ H ⁵	1.0803	1.0801	1.0731	1.0726	1.0727	1.0733	1.0729	1.0729	1.0729	1.0750	1.082(7)		
	C ¹ H ⁶	1.0790	1.0786	1.0712	1.0712	1.0712	1.0719	1.0718	1.0718	1.0718	1.0739	1.082(7)		
	C ² H ⁷	1.0846	1.0882	1.0716	1.0745	1.0745	1.0723	1.0747	1.0747	1.0747	1.0763	1.082(7)		
	C ⁴ H ⁸	1.0851	1.0886	1.0786	1.0816	1.0817	1.0781	1.0807	1.0807	1.0807	1.0821	1.105(9)		
7 a	C ⁴ H ^{9,10}	1.0863	1.0884	1.0782	1.0809	1.0813	1.0783	1.0806	1.0806	1.0820	1.105(9)			
	CSC	101.58	101.75	102.28	102.56	102.62	102.80	102.62	102.97	102.98	102.5(2.0)			
	SC ² C ¹	129.59	130.41	127.65	128.71	128.81	128.23	129.10	129.10	129.10	129.12	127.0(1.5)		
	C ² CH ⁵	120.85	121.03	120.34	120.38	120.35	120.16	120.26	120.25	119.90				
	C ² CH ⁶	123.69	123.34	123.31	123.28	123.32	123.55	123.48	123.49	123.50				
	H ⁸ C ⁴ S ³	107.63	107.32	105.56	106.70	106.85	105.98	106.89	106.90	106.90	106.63			
	H ^{9,10} C ⁴ S ³	112.27	112.56	109.70	110.89	111.02	110.25	111.24	111.26	111.26	111.12			
	CS	1.7690	1.7471	1.8310	1.7677	1.7658	1.8240	1.7696	1.7692	1.7692	1.7703	1.758(4)	ED, r _g	[90]
	CC	1.3101	1.3145	1.3113	1.3161	1.3164	1.3193	1.3234	1.3234	1.3234	1.3182	1.342(3)		
	C ² H ⁶	1.0845	1.0869	1.0710	1.0731	1.0733	1.0719	1.0737	1.0738	1.0738	1.0753	1.092(3)		
7 b	C ³ H ¹⁰	1.0812	1.0810	1.0727	1.0727	1.0727	1.0731	1.0730	1.0730	1.0749	1.092(3)			
	CSC	100.41	100.79	100.98	101.68	101.71	101.57	102.05	102.06	102.08	101.8(21)			
	SCC	125.79	125.96	124.22	125.08	125.34	125.06	125.70	125.71	125.53	123.7(6)			
	CS	1.7654	1.7424	1.8302	1.7647	1.7630	1.8223	1.7667	1.7663	1.7677				
	CC	1.3102	1.3151	1.3103	1.3156	1.3159	1.3183	1.3226	1.3226	1.3173				
	C ³ H ¹⁰	1.0811	1.0809	1.0728	1.0734	1.0734	1.0730	1.0735	1.0735	1.0735	1.0755			
	C ³ H ¹¹	1.0805	1.0800	1.0725	1.0721	1.0722	1.0728	1.0725	1.0725	1.0725	1.0745			
	C ² H ⁶	1.0841	1.0855	1.0713	1.0730	1.0732	1.0724	1.0736	1.0737	1.0737	1.0753			

Tabelle I. (Fortsetzung)

Verbindung	Param.	STO-3G	STO-3G(5D)	3-21G	3-21G(5D)	3-21G(6D)	6-31G	6-31G(5D)	6-31G(6D)	6-31G *	Exp.	Art	Ref.	
7 c	CSC	100.26	100.84	100.85	101.64	101.63	101.03	101.61	101.61	101.72				
	SCC	123.72	123.21	122.59	123.26	123.55	123.35	123.80	123.82	123.66				
	SC ²	1.7647	1.7421	1.8285	1.7632	1.7615	1.8210	1.7653	1.7650	1.7667				
	SC ⁴	1.7642	1.7399	1.8257	1.7598	1.7584	1.8196	1.7633	1.7630	1.7642				
	C ² C ³	1.3104	1.3152	1.3111	1.3161	1.3164	1.3190	1.3232	1.3232	1.3177				
	C ⁴ C ⁵	1.3099	1.3137	1.3106	1.3155	1.3159	1.3189	1.3230	1.3231	1.3180				
	CSC	103.93	104.18	105.06	105.38	105.38	105.27	105.40	105.41	105.54				
	SC ² C ³	122.75	122.27	121.46	122.26	122.57	122.27	122.81	122.83	122.58				
	SC ⁴ C ⁵	131.46	132.42	129.59	130.96	131.04	130.21	131.36	131.36	131.47				
	CS	1.7633	1.7388	1.8228	1.7569	1.7548	1.8175	1.7604	1.7604	1.7622				
7 d	CC	1.3100	1.3141	1.3110	1.3160	1.3163	1.3194	1.3236	1.3238	1.3185				
	C ² H ⁶	1.0856	1.0895	1.0727	1.0761	1.0761	1.0730	1.0759	1.0759	1.0770				
	C ³ H ¹⁰	1.0755	1.0752	1.0654	1.0652	1.0653	1.0663	1.0661	1.0661	1.0683				
	C ³ H ¹¹	1.0812	1.0809	1.0735	1.0731	1.0731	1.0736	1.0732	1.0733	1.0751				
	CSC	110.64	110.69	112.81	112.72	112.75	112.85	112.65	112.63	112.69				
	SCC	135.07	135.93	132.84	134.10	134.12	133.10	134.24	134.24	134.34				
	CS	1.7317	1.6928	1.7972	1.7238	1.7225	1.7901	1.7255	1.7253	1.7257	1.7140(14) MW, r _s [66]			
	C ² C ³	1.3345	1.3493	1.3356	1.3473	1.3476	1.3426	1.3524	1.3524	1.3452	1.3696(17)			
	C ³ C ⁵	1.4542	1.4358	1.4476	1.4378	1.4380	1.4445	1.4357	1.4354	1.4369	1.423			
	C ² H ⁶	1.0789	1.0810	1.0653	1.0670	1.0671	1.0664	1.0681	1.0681	1.0709	1.0776(15)			
8	C ³ H ⁷	1.0803	1.0805	1.0692	1.0688	1.0688	1.0707	1.0705	1.0705	1.0735	1.0805(14)			
	CSC	90.37	91.86	89.19	91.36	91.36	89.40	91.43	91.41	91.29	92.1(1)			
	SCC	112.75	112.40	111.65	111.87	111.93	111.72	111.79	111.81	111.83	111.47(23)			
	CCC	112.07	111.68	113.76	112.45	112.39	113.57	112.49	112.48	112.53	112.45(18)			
	SC ² H	120.44	121.18	120.38	121.12	120.98	119.80	120.77	120.74	120.40	119.85(78)			
	C ³ C ⁵ H ⁸	123.18	123.62	122.90	123.61	123.69	123.21	123.72	123.72	123.73	123.77	124.26(07)		
	C ² C ³ H ⁷	124.75	124.70	123.34	123.94	123.92	123.22	123.78	123.78	123.78	123.70			
	C ³ C ² H ⁶	126.82	126.42	127.97	127.01	127.09	128.48	127.44	127.44	127.44	127.77			

Tabelle I. (Fortsetzung)

Verbindung	Param.	STO-3G	STO-3G(5D)	3-21G	3-21G(5D)	3-21G(6D)	6-31G	6-31G(5D)	6-31G(6D)	6-31G*	Exp.:	Art	Ref.
9	CS	1.5742	1.5514	1.6382	1.5935	1.5941	1.6420	1.6024	1.6026	1.5973	1.6108(9)	MW, r _s	[67]
	CH	1.0900	1.0933	1.0735	1.0758	1.0758	1.0739	1.0756	1.0756	1.0781	1.0925(9)		
	HCH	112.00	111.70	116.45	115.39	115.39	116.30	115.46	115.45	115.53	116.87(5)		
10	CS	1.5321	1.5152	1.5788	1.5397	1.5415	1.5840	1.5490	1.5491	1.5445	1.5592(22)	ED, r _g	[91]
11	CS	1.5189	1.4945	1.5636	1.5219	1.5232	1.5692	1.5308	1.5309	1.5197	1.5349(7)	MW, r _e	[92]
12	CO	1.3757	—	1.3800	—	—	1.3728	1.3588	1.3575	1.3435	1.362(10)	MW, r _s	[93]
	C ² C ³	1.3398	—	1.3399	—	—	1.3442	1.3452	1.3452	1.3392	1.3609(10)		
	C ² H ⁶	1.0821	—	1.0618	—	—	1.0627	1.0647	1.0647	1.0681	1.0750(15)		
	C ³ H ⁷	1.0777	—	1.0647	—	—	1.0665	1.0667	1.0667	1.0701	1.0768(18)		
	C ³ C ⁵	1.4446	—	1.4502	—	—	1.4456	1.4404	1.4402	1.4412	1.4309(20)		
	COC	105.44	—	107.01	—	—	107.65	107.10	107.16	107.16	106.55(7)		
	OCC	111.14	—	109.83	—	—	109.52	110.36	110.35	110.80	110.68(7)		
	CCC	106.14	—	106.67	—	—	106.66	106.09	106.07	105.62	106.05(7)		
	OC ² H ⁶	116.53	—	116.55	—	—	116.48	116.49	116.49	116.13	115.92(13)		
	C ³ C ⁵ H ⁸	126.70	—	126.67	—	—	126.67	127.07	127.08	127.56	127.95(13)		
	C ² C ³ H ⁷	127.17	—	126.76	—	—	126.67	126.86	126.85	126.80			
	C ³ C ² H ⁶	132.33	—	133.62	—	—	134.01	133.14	133.16	133.07			

^a Art der experimentellen Methoden: IR = Infrarotspektrum, r_e = Minimum auf der Potentialhyperfläche, ED = Elektronenbeugung, r_g = Mittelwert über thermisch besetzte Zustände, MW = Mikrowellenspektroskopie, r_s = Isotopensubstitutionsstruktur, r_z = Geometrie des Schwingungsgrundzustandes.

Tabelle II. Auf dem MP2-Level optimierte Geometrien (Abstände in Å, Winkel in °) der CS-Verbindungen **2-11** und Furan (**12**).

Verbindung	Param.	6-31G	6-31G (5D)	6-31G (6D)	6-31G *	Exp.	Art ^a	Ref.
2	HS	1.3749	1.3394	1.3395	1.3395	1.3280	IR, r _e	[86]
	HS ²	94.83	93.38	93.36	93.36	92.2		
3 a	CS	1.9017	1.8355	1.8349	1.8156	1.819(5)	MW, r _s	[87]
	CH ³	1.093	1.0954	1.0955	1.0907	1.092(10)		
	CH ⁴	1.0928	1.0946	1.0947	1.0904	1.092(10)		
	SH ⁶	1.3771	1.3404	1.3404	1.3405	1.335(10)		
	SCH ³	105.73	106.69	106.70	106.61			
	SCH ⁴	110.47	111.35	111.37	111.63			
	CSH ⁶	96.99	96.84	96.84	96.82	96.5(5)		
	H ³ CH ⁴	109.64	108.69	108.67	108.46	109.75(50)		
4 a	CS	1.8931	1.8262	1.8255	1.8066	1.807(2)	ED	[88]
	C ³ H ⁴	1.0943	1.0964	1.0964	1.0917	1.116(3)		
	C ³ H ⁵	1.0950	1.0972	1.0971	1.0928	1.116(3)		
	CSC	98.40	99.00	99.06	98.55	99.05(4)		
	H ⁴ C ³ H ⁵	109.63	108.79	108.78	108.59	109.3(5)		
5 a	CS	1.8453	1.7788	1.7782	1.7619	1.766	MW, r _s	[63]
	CC	1.3484	1.3526	1.3528	1.3389	1.332		
	SH	1.3778	1.3419	1.3419	1.3418	1.336		
	C ⁵ H ⁶	1.0896	1.0898	1.0898	1.0856	1.09		
	C ⁵ H ⁷	1.0885	1.0883	1.0883	1.0841	1.078		
	C ² H ⁴	1.0877	1.0900	1.0900	1.0864	1.079		
	SCC	127.00	127.42	127.41	127.63			
	C ² SH ³	96.58	96.59	96.60	96.50	96.0		
	H ⁷ CC	120.41	120.51	120.52	120.22	119.5		
	H ⁴ CC	122.22	120.87	120.86	120.64	123.8		
H ⁶ CC	122.74	122.67	122.67	122.52	121.0			
6	C ² S ³	1.8392	1.7705	1.7702	1.7532	1.752(10)	ED, r _g	[89]
	C ⁴ S ³	1.8897	1.8230	1.8225	1.8029	1.794(12)		
	C ¹ C ²	1.3505	1.3555	1.3554	1.3420	1.342		
	C ¹ H ⁵	1.0889	1.0886	1.0886	1.0845	1.082(7)		
	C ¹ H ⁶	1.0878	1.0877	1.0877	1.0834	1.082(7)		
	C ² H ⁷	1.0889	1.0911	1.0911	1.0875	1.082(7)		
	C ⁴ H ⁸	1.0938	1.0958	1.0959	1.0912	1.105(9)		
	C ⁴ H ^{9,10}	1.0941	1.0964	1.0964	1.0920	1.105(9)		
	CSC	100.85	101.60	101.61	101.20	102.5(2.0)		
	SC ² C ¹	127.92	128.49	128.50	128.59	127.0(1.5)		
	C ² CH ⁵	120.05	120.03	120.05	119.66			
	C ² CH ⁶	123.50	123.52	123.52	123.47			
	H ⁸ C ⁴ S ³	105.87	106.80	106.81	106.90			
	H ^{9,10} C ⁴ S ³	110.22	111.00	111.01	111.10			

Tabelle II. (Fortsetzung)

Verbindung	Param.	6-31G	6-31G (5D)	6-31G (6D)	6-31G*	Exp.	Art	Ref.
7 a	CS	1.8485	1.7801	1.7796	1.7634	1.758(4)	ED, r _g	[90]
	CC	1.3492	1.3539	1.3539	1.3402	1.342(3)		
	C ² H ⁶	1.0889	1.0908	1.0908	1.0873	1.092(3)		
	C ³ H ¹⁰	1.0889	1.0889	1.0889	1.0848	1.092(3)		
	CSC	99.44	100.63	100.63	100.39	101.8(21)		
	SCC	124.82	125.20	125.22	125.07	123.7(6)		
8	CS	1.8146	1.7402	1.7397	1.7176	1.7140(14)	MW, r _s	[66]
	C ² C ³	1.3806	1.3892	1.3892	1.3762	1.3696(17)		
	C ³ C ⁵	1.4464	1.4410	1.4410	1.4200	1.423		
	C ² H ⁶	1.0832	1.0848	1.0848	1.0823	1.0776(15)		
	C ³ H ⁷	1.0880	1.0879	1.0879	1.0849	1.0805(14)		
	CSC	89.40	91.84	91.85	91.97	92.1(1)		
	SCC	111.68	111.67	111.67	111.58	111.47(23)		
	CCC	113.62	112.41	112.40	112.44	112.45(18)		
	SC ² H	119.20	120.11	120.10	120.15	119.85(78)		
	C ³ C ⁵ H ⁸	123.85	124.34	124.35	124.37	124.26(07)		
	C ² C ³ H ⁷	122.53	123.25	123.25	123.19			
	C ³ C ² H ⁶	129.12	128.22	128.22	128.28			
	9	CS	1.6802	1.6325	1.6326	1.6173	1.6108(9)	MW, r _s
CH		1.0892	1.0923	1.0923	1.0903	1.0925(9)		
HCH		117.19	115.91	115.90	115.96	116.87(5)		
10	CS	1.6184	1.5735	1.5738	1.5621	1.5592(22)	ED, r _g	[91]
11	CS	1.6153	1.5663	1.5663	1.546	1.5349(7)	MW, r _e	[92]
12	CO	1.4165	1.3910	1.3901	1.3665	1.362(10)	MW, r _s	[93]
	C ² C ³	1.3789	1.3795	1.3795	1.3661	1.3609(10)		
	C ² H ⁶	1.0802	1.0822	1.0822	1.0796	1.0750(15)		
	C ³ H ⁷	1.0837	1.0838	1.0837	1.0811	1.0768(18)		
	C ³ C ⁵	1.4517	1.4492	1.4493	1.4280	1.4309(20)		
	COC	106.27	106.67	106.73	106.63	106.55(7)		
	OCC	109.68	110.19	110.17	110.45	110.68(7)		
	CCC	107.18	106.47	106.46	106.23	106.05(7)		
	OC ² H ⁶	115.43	115.75	115.76	115.53	115.92(13)		
	C ³ C ⁵ H ⁸	126.76	127.06	127.07	127.46	127.95(13)		
	C ² C ³ H ⁷	126.08	126.47	126.47	126.27			
	C ³ C ² H ⁶	134.89	134.06	134.07	134.02			

^a Siehe Tabelle I im Anhang.

Tabelle III. HF- und MP2-Gesamtenergien^a der CS-Verbindungen **2-11** und Furan (**12**) [in Hartree = 627.51 kcal/mol].

Methode	Verb.	STO-3G	STO-3G (5D)	3-21G	3-21G (5D)	3-21G (6D)	6-31G	6-31G (5D)	6-31G (6D)	6-31G*
HF	2	-394.31163	-394.34443	-396.70467	-396.74332	-396.81964	-398.62755	-398.66576	-398.66732	—
	3 a	-432.89608	-432.92985	-435.52629	-435.56095	-435.63728	-437.64762	-437.68242	-437.68397	-437.70032
	3 b	-432.89376	-432.92718	-435.52456	-435.55877	-435.63511	-437.64591	-437.68030	-437.68185	-437.69809
	4 a	-471.48280	-471.51768	-474.34858	-474.38058	-474.45698	-476.66852	-476.70109	-476.70266	-476.73533
	4 b	-471.47977	-471.51400	-474.34616	-474.37718	-474.45359	-476.66602	-476.69773	-476.69929	-476.73194
	4 c	-471.47665	-471.51007	-474.34368	-474.37382	-474.45026	-476.66352	-476.69438	-476.69595	-476.72851
	5 a	-470.25716	-470.29311	-473.15400	-473.19117	-473.26765	-475.47486	-475.51194	-475.51354	-475.54191
	5 b	-470.25560	-470.29217	-473.15306	-473.19053	-473.26690	-475.47370	-475.51110	-475.51269	-475.54107
	6	-508.84194	-508.87932	-511.97713	-512.01179	-512.08832	-514.49665	-514.53164	-514.53324	-514.57775
	7 a	-546.19758	-546.23692	-549.60399	-549.64042	-549.71679	-552.32248	-552.35911	-552.36072	-552.41723
	7 b	-546.20060	-546.24074	-549.60250	-549.63955	-549.71593	-552.32111	-552.35828	-552.35990	-552.41664
	7 c	-546.19805	-546.23821	-549.60125	-549.63810	-549.71460	-552.31993	-552.35690	-552.35853	-552.41509
7 d	-546.18925	-546.22975	-549.59546	-549.63188	-549.70860	-552.31486	-552.35138	-552.35301	-552.40949	
MP2	8^b	-545.09232	-545.13965	-548.47350	-548.51515	-548.59169	-551.19076	-551.23265	-551.2343	-551.29035
	9	-431.67137	-431.70875	-434.33624	-434.36960	-434.44646	-436.45764	-436.48861	-436.49001	-436.50646
	10	-823.72399	-823.79974	-828.75690	-828.83372	-828.98643	-832.78965	-832.86189	-832.86468	-832.88408
	11	-430.47167	-430.52107	-433.12293	-433.16869	-433.24608	-435.24043	-435.28213	-435.28364	-435.30432
	12	-225.75126	—	-227.35008	—	—	-228.52532	-228.55472	-228.55530	-228.62521
	2	—	—	—	—	—	-398.68647	-398.78559	-398.78841	—
	3 a	—	—	—	—	—	-437.79706	-437.89376	-437.89662	-437.95267
	4 a	—	—	—	—	—	-476.91036	-477.00534	-477.00825	-477.12111
	5 a	—	—	—	—	—	-475.71004	-475.80855	-475.81146	-475.91565
	6	—	—	—	—	—	-514.82448	-514.92157	-514.92452	-515.08564
	7 a	—	—	—	—	—	-552.73600	-552.83478	-552.83775	-553.04659
	8	—	—	—	—	—	-551.60256	-551.70576	-551.70878	-551.92498
9	—	—	—	—	—	-436.61038	-436.69987	-436.70264	-436.75511	
10	—	—	—	—	—	-833.01322	-833.20346	-833.20900	-833.26471	
11	—	—	—	—	—	-435.39228	-435.48807	-435.49091	-435.54266	
12	—	—	—	—	—	-229.00014	-229.08945	-229.09230	-229.31033	

^a HF- und CI-Energien, die mit einem triple-zeta Basissatz für die Verbindungen **2**, **4**, **5**, **8** und **11** von Palmer berechnet wurden finden sich in Ref. [94].

^b Die mit der B3LYP/6-31G*-Methode berechnete Gesamtenergie für Thiophen (**8**) ergibt: -553.00263 Hartree.

Tabelle IV. HF-Bindungsenergien E^b [kcal/mol] der Schwefelverbindungen **2** bis **11** und Furan (**12**).

Verb.	STO-3G	STO-3G (5D)	3-21G	3-21G (5D)	3-21G (6D)	6-31G	6-31G (5D)	6-31G (6D)	6-31G*
2	-155.78	-173.41	-100.99	-123.23	-123.00	-100.20	-122.15	-122.30	—
3 a	-439.97	-458.21	-319.46	-339.19	-338.97	-317.17	-336.98	-337.13	-345.49
3 b	-438.51	-456.54	-318.37	-337.83	-337.62	-316.09	-335.65	-335.80	-344.09
4 a	-725.59	-744.52	-538.35	-556.41	-556.24	-534.66	-553.08	-553.23	-569.94
4 b	-723.69	-742.21	-536.83	-554.28	-554.11	-533.09	-550.97	-551.12	-567.81
4 c	-721.73	-739.75	-535.28	-552.17	-552.02	-531.52	-548.87	-549.02	-565.66
5 a	-542.06	-561.67	-411.48	-432.79	-432.66	-410.92	-432.17	-432.34	-446.35
5 b	-541.08	-561.07	-410.89	-432.38	-432.19	-410.19	-431.64	-431.81	-445.82
6	-826.46	-846.97	-630.90	-650.63	-650.54	-628.97	-648.91	-649.08	-671.32
7 a	-925.14	-946.87	-722.38	-743.23	-743.03	-721.84	-742.80	-742.99	-770.86
7 b	-927.03	-949.26	-721.44	-742.68	-742.49	-720.98	-742.28	-742.47	-770.49
7 c	-925.43	-947.68	-720.66	-741.77	-741.66	-720.23	-741.42	-741.61	-769.51
7 d	-919.91	-942.37	-717.03	-737.87	-737.89	-717.05	-737.95	-738.15	-766.00
8	-817.14	-843.89	-635.72	-659.84	-659.76	-636.96	-661.23	-661.44	-689.02
9	-257.02	-277.52	-195.43	-214.35	-214.46	-195.73	-213.15	-213.20	-221.62
10	-166.39	-208.02	-108.66	-152.84	-152.43	-106.04	-147.33	-147.42	-157.70
11	-89.77	-117.81	-56.80	-83.50	-83.95	-57.21	-81.36	-81.48	-92.56
12	-807.74	—	-657.22	—	—	-653.07	-669.72	-669.61	-705.89
Grundzustandsenergien [Hartree] von Atome:									
Atom									
H (² S)	-0.46658	—	-0.49620	—	—	-0.49823	-0.49823	-0.49823	-0.49823
C (³ P)	-37.19839	—	-37.48107	—	—	-37.67784	-37.67784	-37.67784	-37.68086
O (³ P)	-73.80415	—	-74.39366	—	—	-74.78031	-74.78318	-74.78393	-74.78393
S (³ P)	-393.13022	-393.13493	-395.55134	-395.55455	-395.63122	-397.47141	-397.47463	-397.47595	-397.47595

Table V. MP2-Bindungsenergien E^b [kcal/mol] der Schwefelverbindungen **2** bis **11** und Furan (**12**).

Verb.	6-31G	6-31G (5D)	6-31G (6D)	6-31G*
2	-126.07	-149.47	-149.71	—
3 a	-384.99	-406.89	-407.14	-422.02
4 a	-645.63	-666.44	-666.72	-696.96
5 a	-517.71	-540.73	-541.01	-565.81
6	-779.05	-801.18	-801.49	-841.73
7 a	-910.84	-934.03	-934.36	-984.25
8	-824.89	-850.86	-851.21	-905.72
9	-265.63	-283.00	-283.19	-295.83
10	-209.29	-251.08	-251.47	-266.15
11	-126.56	-147.87	-148.12	-160.30
12	-860.42	-886.28	-886.89	-942.55

Grundzustandsenergien [Hartree] der Atome:

Atom

H (2S)	-0.49823	-0.49823	-0.49823	-0.49823
C (3P)	-37.70150	-37.70150	-37.70150	-37.73383
O (3P)	-74.83006	-74.87816	-74.88004	-74.88004
S (3P)	-397.48910	-397.55092	-397.55338	-397.55338

Tabelle VI. AO-Koeffizienten in den Molekülorbitalen mit π -Symmetrie von Thiophen (**8**) und Furan (**12**) auf dem MP2-Level.

Verb.	Basissatz	Symmetrie der π -Molekülorbitale mit AO-Koeffizienten					
			2 B ₁ (π_1)	3 B ₁ (π_2)	1 A ₂ (π_3)	4 B ₁ (π_4^*)	2 A ₂ (π_5^*)
8	6-31G (5D)	ϵ_i	-0.513	-0.342	-0.322	0.123	0.226
		3p _x	0.375	0.540	0.000	-0.284	0.000
		3p _x '	0.167	0.348	0.000	-0.430	0.000
		3d _{rad} ^a	-0.034	-0.006	—	-0.067	—
		3d _{tan} ^b	—	—	0.054	—	-0.086
12	6-31G (5D)	ϵ_i	-0.614	-0.391	-0.317	0.156	0.235
		2p _x	0.499	0.341	0.000	-0.282	0.000
		2p _x '	0.354	0.307	0.000	-0.398	0.000
		3d _{rad} ^a	-0.033	-0.014	—	0.001	—
		3d _{tan} ^b	—	—	0.019	—	-0.027

^a d_{rad} = d_{xz}

^b d_{tan} = d_{xy}

Tabelle VII. Berechnete und experimentelle Frequenzen [cm^{-1}] von Thiophen (**8**) und Furan (**12**) auf dem HF-Level. Die hier aufgelisteten Frequenzen wurden mit den, aus der linearen Regression (ber. gegen exp. Frequenzen) erhaltenen Parameter (m, b), skaliert.

Verb.	Beschreibung	Sym.	6-31G	6-31G (5D)	6-31G (6D)	6-31G*	Exp.	Ref.
8	C-H stretch	A ₁	3126	3123	3123	3121	3126	[95]
	C-H stretch	A ₁	3071	3090	3090	3086	3098	
	Ring stretch	A ₁	1464	1416	1416	1439	1409	
	Ring stretch	A ₁	1356	1371	1372	1381	1360	
	C-H def. i.p.	A ₁	1097	1091	1091	1088	1083	
	C-H def. i.p.	A ₁	980	987	986	992	1036	
	Ring stretch	A ₁	744	781	782	793	839	
	Ring def. i. p.	A ₁	563	578	578	581	608	
	C-H stretch	B ₂	3122	3120	3120	3119	3125	
	C-H stretch	B ₂	3056	3075	3075	3072	3098	
	Ring stretch	B ₂	1567	1542	1541	1569	1507	
	C-H def. i.p.	B ₂	1268	1276	1276	1269	1256	
	C-H def. i.p.	B ₂	1095	1089	1089	1090	1085	
	Ring (def. + str.)	B ₂	842	851	851	850	872	
	Ring def. i. p.	B ₂	661	708	709	717	751	
	C-H def. o. P.	A ₂	999	973	973	942	898	
	C-H def. o. P.	A ₂	753	734	733	715	683	
	Ring def. o. P.	A ₂	553	545	544	544	565	
	C-H def. o. P.	B ₁	964	941	940	920	867	
	C-H def. o. P.	B ₁	740	727	727	723	712	
Ring def. o. P.	B ₁	407	414	413	421	452		
12	C-H stretch	A ₁	3180	3172	3170	3164	3167	[96]
	C-H stretch	A ₁	3130	3136	3135	3131	3140	
	Ring stretch	A ₁	1479	1489	1490	1511	1491	
	Ring stretch	A ₁	1375	1383	1384	1393	1384	
	C-H def. i.p.	A ₁	1126	1123	1124	1134	1140	
	C-H def. i.p.	A ₁	1003	1015	1015	1036	1066	
	Ring stretch	A ₁	956	969	969	972	995	
	Ring def. i. p.	A ₁	847	847	849	847	871	
	C-H stretch	B ₂	3172	3163	3162	3159	3161	
	C-H stretch	B ₂	3117	3123	3123	3120	3129	
	Ring stretch	B ₂	1571	1571	1574	1592	1556	
	C-H def. i.p.	B ₂	1263	1266	1268	1269	1267	
	C-H def. i.p.	B ₂	1150	1158	1159	1185	1180	
	Ring (def. + str.)	B ₂	1017	1023	1025	1042	1040	
	Ring def. i. p.	B ₂	866	859	861	852	873	
	C-H def. o. P.	A ₂	956	948	948	897	863	
	C-H def. o. P.	A ₂	785	771	772	753	728	
	Ring def. o. P.	A ₂	587	579	580	578	613	
	C-H def. o. P.	B ₁	924	913	913	878	838	
	C-H def. o. P.	B ₁	775	763	764	761	745	
Ring def. o. P.	B ₁	572	579	564	576	603		

Tabelle VIII. HF-Strukturen der Heterocyclen **13** bis **20** (Bindungslängen in Å, Bindungswinkel in °).

Verb.	Param.	6-31G	6-31G (5D)	6-31G (6D)	6-31G*	Exp.	Art	Ref.
13	SN	1.7749	1.6449	1.6445	1.6398	1.631(3)	MW, r _s	[97]
	NSN	91.92	95.65	95.67	96.95	99.55(16)		
	SNC	108.78	109.52	109.51	108.22	—		
	C ⁵ C ³ N ²	115.26	112.66	112.66	113.31	113.77(17)		
	C ⁵ C ³ H ⁶	124.34	126.21	126.22	125.67	126.23(17)		
14 a ^a (C _s)	SO	1.7558	1.507	1.5073	1.4833	—	—	—
	SC	1.8141	1.7695	1.7694	1.7709			
	C ² C ³	1.3298	1.3320	1.3320	1.3253			
	CSC	89.37	90.23	90.23	90.14			
	SCC	111.16	111.64	111.65	111.48			
	OSC	111.22	113.21	113.16	113.39			
	SC ² H ⁷	119.38	120.11	120.10	119.88			
	CCC	114.06	112.85	112.84	112.96			
H ⁹ C ³ C ⁵	122.48	122.57	122.58	122.55				
14 b (C _{2v})	SO	1.8639	1.5129	1.5129	1.4798	—	—	—
	SC	1.7720	1.6737	1.6735	1.6652			
	C ³ C ⁴	1.3450	1.3763	1.3762	1.3743			
	CSC	92.43	97.73	97.72	98.16			
	SCC	109.28	107.40	107.41	107.11			
	SC ³ H ⁷	120.40	122.75	122.74	122.40			
	CCC	114.50	113.74	113.73	113.81			
	H ⁹ C ⁴ C ⁶	122.89	123.75	123.76	123.88			
15	SO	1.6790	1.4460	1.4464	1.4335	—	—	—
	SC	1.8264	1.7686	1.7681	1.7717			
	C ² C ³	1.3220	1.3245	1.3245	1.3178			
	CSC	90.66	92.33	92.35	92.28			
	SCC	109.75	110.26	110.26	110.07			
	OSO	117.12	118.45	118.45	119.06			
	OSC	111.51	110.75	110.75	110.57			
	SC ² H ⁸	119.17	120.64	120.62	120.42			
16	NC	1.3729	1.3677	1.3674	1.3628	1.370(0)	MW, r _s	[98]
	NH	0.9892	0.9935	0.9936	0.9925	0.996(4)		
	C ³ C ⁴	1.3627	1.3651	1.3652	1.3578	1.382(5)		
	C ⁴ C ⁶	1.4295	1.4254	1.4254	1.4265	1.417(3)		
	CNC	109.44	109.81	109.83	109.48	109.8		
	NCC	107.95	107.77	107.78	108.15	107.7		
	CCC	107.3325	107.32	107.31	107.11	107.4		
	NC ³ H ⁷	121.46	121.63	121.62	121.09	121.5		
	H ⁹ C ⁴ C ⁶	126.5261	126.5367	126.54	126.85	127.1		

^a In Thiophenoxid (**14 a**, C_s) ragt das S-Atom 0.2 Å (HF/6-31G*) aus der Ebene, die von den C-Atomen gebildet wird.

Tabelle VIII. (Fortsetzung)

Verb.	Param.	6-31G	6-31G (5D)	6-31G (6D)	6-31G*	Exp.	Art	Ref.
17 a ^b (C _s)	PC	1.8658	1.8159	1.8157	1.8180	—	—	—
	PH	1.4312	1.4042	1.4042	1.4048			
	C ³ C ⁴	1.3357	1.3403	1.3403	1.3330			
	CPC	88.06	89.75	89.76	89.69			
	PCC	110.90	110.73	110.74	110.59			
	CCC	114.86	114.10	114.09	114.22			
	PC ³ H ⁷	123.47	124.28	124.28	124.37			
	H ¹ PC ³	100.50	100.55	100.56	100.77			
H ⁹ C ⁴ C ⁶	121.43	121.68	121.68	121.66				
17 b (C _{2v})	PC	1.7763	1.7203	1.7204	1.7219	—	—	—
	PH	1.3861	1.3731	1.3732	1.3738			
	C ³ C ⁴	1.3627	1.3793	1.3793	1.3712			
	CPC	94.88	98.10	98.09	98.10			
	PCC	106.83	105.68	105.68	105.49			
	CCC	115.72	115.28	115.27	115.47			
	PC ³ H ⁷	125.94	128.00	127.99	127.86			
	H ⁹ C ⁴ C ⁶	122.01	122.34	122.34	122.25			
18	PC ¹	1.9042	1.8543	1.8541	1.8590	—	—	—
	PC ³	1.8640	1.8152	1.8149	1.8169			
	C ³ C ⁴	1.3364	1.3408	1.3408	1.3335			
	C ¹ PC ³	102.72	103.57	103.59	103.52			
	C ³ PC ⁵	88.00	89.62	89.63	89.59			
	PC ³ C ⁴	111.09	110.92	110.92	110.78			
	PC ³ H ⁷	123.60	124.31	124.31	124.46			
	H ⁹ C ⁴ C ⁶	121.40	121.71	121.72	121.61			
19	C ¹ N ²	1.3686	—	—	1.3521	1.362	X-ray ^c	[99]
	N ² C ³	1.3968	—	—	1.3865	1.387		
	C ³ C ⁵	1.3367	—	—	1.3323	1.341(2)		
	N ⁴ C ¹ N ²	100.84	—	—	101.00	102.2(5)		
	C ¹ N ² H ⁶	121.98	—	—	121.92	—		
	C ¹ N ² C ³	113.52	—	—	113.72	112.6		
	N ⁴ C ⁵ C ³	106.06	—	—	105.78	106.3		

^b In 1-H-Phosphol (**17 a**, C_s) ragt das P-Atom 0.17 Å (HF/6-31G*) aus der Ebene, die von den C-Atomen gebildet wird.

^c Experimentelle Parameter aus der Röntgenstruktur von 1,3-Di-tert-butylimidazol-2-yliden.

Tabelle VIII. (Fortsetzung)

Verb. Param.	6-31G	6-31G (5D)	6-31G (6D)	6-31G*	Exp.	Art	Ref.
20 SiN ²	1.7857	1.7401	1.7401	1.7425	1.753(5)	ED, r _a ^d	[100]
N ² C ³	1.3915	1.4005	1.4005	1.3900	1.400(9)		
C ³ C ⁵	1.3388	1.3351	1.3350	1.3325	1.347(21)		
N ⁴ SiN ²	84.95	86.62	86.62	86.34	90.5(10)		
SiN ² C ³	114.84	114.63	114.63	114.60	—		
SiN ² H ⁶	125.96	126.25	126.26	126.78	—		
N ² C ³ C ⁵	112.6782	112.06	112.06	112.23	114.1(5)		

^d Experimentelle Parameter aus der Elektronenbeugungsaufnahme von 1,3-Di-tert-butyl-2,3-dihydro-1H-1,3,2-diazosilol-2-yliden.

Tabelle IX. Gesamtenergien [Hartree] der Heterocyclen **13** bis **20**.

Methode	Verb.	6-31G	6-31G (5D)	6-31G (6D)	6-31G*
HF	13	-583.11269	-583.17270	-583.17456	-583.27132
	14 a	-625.89005	-625.97683	-625.97881	-626.06021
	14 b	-625.86368	-625.93919	-625.94099	-626.02236
	15	-700.60146	-700.78905	-700.79095	-700.90247
	16	-208.73014	-208.74513	-208.74572	-208.80785
	17 a	-494.95532	-495.00539	-495.00681	-495.05924
	17 b	-494.91510	-494.96339	-494.96484	-495.01649
	18	-533.98403	-534.03272	-534.03414	-534.10012
	19	-224.68007	—	—	-224.77300
	20	-475.80017	-475.83564	-475.83650	-475.89149
	Inversionsbarriere [E _{ges(pyr)} - E _{ges(pl)} in kcal/mol]				
	(14 a, b)	16.55	23.62	23.73	23.75
	(17 a, b)	25.24	26.35	26.34	26.82
MP2	13	-583.59322	-583.70378	-583.70704	-583.98307
	14 a	-626.42769	-626.57607	-626.57937	-626.87618
	14 b	-626.39270	-626.54988	-626.55288	-626.85468
	15	-701.27853	-701.52022	-701.52334	-701.90334
	16	-209.18716	-209.26175	-209.26409	-209.48084
	17 a	-495.36758	-495.45536	-495.45778	-495.66788
	17 b	-495.33216	-495.42419	-495.42647	-495.64020
	18	-534.48919	-534.57541	-534.57787	-534.84280
	19	-225.14638	—	—	-225.46721
	20	-476.24508	-476.29925	-476.30090	-476.55177
	Inversionsbarriere				
	(14 a, b)	21.96	16.43	16.62	13.49
	(17 a, b)	22.22	19.56	19.65	17.37

Tabelle X. HF-Bindungsinkremente [kcal/mol] zur Berechnung der Resonanzenergie in Heterocyclen (X = N, O, P, S).

Bindungstyp		STO-3G	3-21G	6-31G	6-31G*
C-H	C _{sp2} -H	-99.69	-77.15	-77.07	-78.52
C-C	C _{sp2} -C _{sp2}	-79.12	-62.08	-62.44	-65.23
	C _{sp2} =C _{sp2}	-108.66	-100.10	-102.14	-110.18
X-H	N-H ^a	-70.42	-58.19	-59.78	-63.63
	O-H ^a	-71.72	-62.72	-65.44	-72.28
	P-H ^a	-76.95	-45.15	-44.58	-55.02
	S-H ^a	-77.89	-50.50	-50.10	-61.15
X-C _{sp2}	N-C _{sp2} ^b	-45.95	-40.21	-38.99	-43.83
	O-C _{sp2} ^b	-53.57	-45.71	-39.94	-52.81
	P-C _{sp2} ^b	-52.34	-29.24	-25.71	-36.58
	S-C _{sp2} ^c	-55.64	-29.54	-27.52	-39.58
X=O	S=O ^d	28.18	21.55	29.31	-39.28

^a Abgeleitet von XH_m (für X = N, P ⇒ m = 3; X = O, S ⇒ m = 2).

^b Abgeleitet von (H₂C=CH-XH_n) (für X = N, P ⇒ n = 2; X = O ⇒ n = 1).

^c Abgeleitet von Vinylmercaptan (**5 a**) und Divinylsulfid (**7 a**).

^d Abgeleitet von SO₂.

Tabelle XI. AO-Koeffizienten der d-Orbitale von Schwefel (in **13**), Phosphor (in **17 b**), Silizium (in **20**), Stickstoff (in **16**) und Kohlenstoff (in **19**) in den Molekülorbitalen (ϵ_i in Hartree) mit σ -Symmetrie.

Verb. Basis	Symmetrie der σ -Molekülorbitale mit AO-Koeffizienten													
13 6-31G (5D)	ϵ_i	6 A ₁	4 B ₂	7 A ₁	8 A ₁	5 B ₂	9 A ₁	6 B ₂	10 A ₁	11 A ₁	7 B ₂			
		-1.376	-1.216	-1.050	-0.835	-0.823	-0.726	-0.631	-0.548	-0.487	-0.455			
	3d _{x²-y²}	-0.019	—	-0.025	0.000	—	-0.007	—	0.060	-0.011	—			
	3d _{z²}	-0.021	—	0.004	-0.001	—	-0.031	—	0.005	-0.048	—			
	3d _{yz}	—	-0.051	—	—	-0.077	—	0.040	—	—	0.073			
16 6-31G (5D)	ϵ_i	4 A ₁	5 A ₁	3 B ₂	6 A ₁	4 B ₂	7 A ₁	8 A ₁	5 B ₂	6 B ₂	9 A ₁			
		-1.294	-1.042	-0.981	-0.792	-0.765	-0.737	-0.591	-0.579	-0.545	-0.520			
	3d _{x²-y²}	-0.019	-0.008	—	0.006	—	0.002	0.015	—	—	0.002			
	3d _{z²}	0.014	0.007	—	0.015	—	-0.004	0.022	—	—	0.005			
	3d _{yz}	—	—	-0.019	—	-0.018	—	—	0.023	0.001	—			
17 b 6-31G (5D)	ϵ_i	6 A ₁	4 B ₂	7 A ₁	8 A ₁	5 B ₂	9 A ₁	6 B ₂	10 A ₁	11 A ₁	7 B ₂			
		-1.134	-0.972	-0.911	-0.751	-0.721	-0.633	-0.571	-0.557	-0.521	-0.489			
	3d _{x²-y²}	-0.015	—	-0.026	0.003	—	0.001	—	0.038	-0.015	—			
	3d _{z²}	0.016	—	0.0173	0.041	—	0.009	—	0.066	-0.024	—			
	3d _{yz}	—	-0.041	—	—	-0.042	—	0.048	—	—	-0.063			
19 6-31G*	ϵ_i	4 A ₁	3 B ₂	5 A ₁	6 A ₁	4 B ₂	7 A ₁	5 B ₂	8 A ₁	6 B ₂	9 A ₁			
		-1.340	-1.177	-1.017	-0.851	-0.810	-0.721	-0.632	-0.597	-0.592	-0.347			
	3d _{x²}	-0.012	—	0.010	0.012	—	0.005	—	-0.003	—	0.011			
	3d _{y²}	0.007	—	-0.011	0.004	—	-0.011	—	-0.009	—	-0.011			
	3d _{z²}	0.011	—	0.001	-0.014	—	0.015	—	-0.011	—	-0.032			
20 6-31G (5D)	ϵ_i	6 A ₁	4 B ₂	7 A ₁	5 B ₂	8 A ₁	9 A ₁	6 B ₂	10 A ₁	7 B ₂	11 A ₁			
		-1.249	-1.151	-0.972	-0.773	-0.769	-0.661	-0.615	-0.576	-0.524	-0.335			
	3d _{x²-y²}	-0.013	—	0.016	—	0.012	-0.025	—	-0.004	—	0.033			
	3d _{z²}	0.013	—	-0.007	—	-0.026	0.003	—	0.013	—	-0.020			
	3d _{yz}	—	-0.035	—	0.037	—	—	0.045	—	-0.081	—			

Tabelle XII. HF- und DFT-Strukturen (Bindungslängen in Å / Winkel in °) der SO- und SF-Verbindungen **21** bis **26**.

Level	Verb.	Param.	6-31G	6-31G (5D)	6-31G (6D)	6-31G*	Exp.	Typ	Ref.
HF	SO (21) ^a	SO	1.5829	1.4795	1.4797	1.4662	1.481083(1)	MW, r _e	[101]
		OSO	113.15	118.58	118.52	118.82	118.5(1.0)		
	SO ₂ (22)	SO	1.5546	1.4224	1.4228	1.4141	1.431(2)	ED, r _a	[102]
		OSO	113.15	118.58	118.52	118.82	118.5(1.0)		
	SO ₃ (23)	SO	1.5765	1.4154	1.4157	1.4046	1.4198(2)	IR	[103]
	SF ₂ (24)	SF	1.6922	1.6105	1.6092	1.5863	1.5875(1)	MW, r _e	[104]
		FSF	96.54	97.79	97.78	97.98	98.05(1)		
	SF ₄ (25)	SF ²	1.6665	1.5662	1.5657	1.5443	1.545(3)	MW, r _s	[81]
		SF ⁴	1.7368	1.6528	1.652	1.6316	1.646(3)		
		F ² SF ³	107.34	102.35	102.32	102.71	101.6(5)		
		F ² SF ⁴	85.01	86.87	86.86	86.84	—		
F ⁵ SF ⁴		163.11	170.01	169.99	169.87	173.1(5)			
SF ₆ (26)	SF	1.6757	1.5769	1.5761	1.5540	1.561(2)	ED, r _g	[105]	

B3LYP	SO (21) ^a	SO	1.6375	1.5343	1.5346	1.5177	1.481083(1)		
		OSO	113.98	119.15	119.13	119.17	118.5(1.0)		
	SO ₂ (22)	SO	1.6116	1.4761	1.4766	1.4638	1.431(2)		
		OSO	113.98	119.15	119.13	119.17	118.5(1.0)		
	SO ₃ (23)	SO	1.6162	1.4687	1.4689	1.4533	1.4198(2)		
	SF ₂ (24)	SF	1.7420	1.6508	1.6507	1.6245	1.5875(1)		
		FSF	99.11	100.03	100.02	99.86	98.05(1)		
	SF ₄ (25)	SF ²	1.7324	1.6196	1.6196	1.5943	1.545(3)		
		SF ⁴	1.7890	1.6946	1.6947	1.6727	1.646(3)		
		F ² SF ³	109.02	101.60	101.57	101.93	101.6(5)		
		F ² SF ⁴	85.28	87.53	87.53	87.33	—		
F ⁵ SF ⁴		163.72	172.17	172.18	171.50	173.1(5)			
SF ₆ (26)	SF	1.7349	1.6236	1.6234	1.6000	1.561(2)			

^a Elektronischer Grundzustand von SO (**21**) ist ein Triplett: $^3\Sigma^-$.

Tabelle XIII. HF- und DFT- (B3LYP) Gesamtenergien [Hartree] der SO- und SF-Verbindungen **21** bis **26**.

Methode	Verb.	6-31G	6-31G (5D)	6-31G (6D)	6-31G*	6-31G (F 6D) ^a
HF	SO (21) ^b	-472.24260	-472.30159	-472.30330	-472.32780	—
	SO ₂ (22)	-546.93861	-547.11014	-547.11187	-547.16901	—
	SO ₃ (23)	-621.63268	-621.88763	-621.88928	-621.98157	—
	SF ₂ (24)	-596.21556	-596.27184	-596.27367	-596.31220	-596.26349
	SF ₄ (25)	-794.90777	-795.05592	-795.05837	-795.14340	-795.02347
	SF ₆ (26)	-993.58241	-993.84919	-993.85179	-993.99022	-993.79049
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>						
B3LYP	SO (21) ^b	-473.29349	-473.33216	-473.33524	-473.35249	—
	SO ₂ (22)	-548.42558	-548.54473	-548.54762	-548.58746	—
	SO ₃ (23)	-623.50875	-623.69289	-623.69548	-623.75919	—
	SF ₂ (24)	-597.72339	-597.76754	-597.77061	-597.79813	-597.75419
	SF ₄ (25)	-797.28471	-797.39786	-797.40104	-797.45952	-797.35420
	SF ₆ (26)	-996.80646	-997.00743	-997.00992	-997.10674	-996.93149

^a 6-31G (F 6D): Sechs d-Funktionen ($\alpha_d = 0.8$) ausschließlich an den F-Atomen.^b Elektronischer Grundzustand von SO (**21**): $^3\Sigma^-$.

Tabelle XIV. HF- und DFT-Bindungsenergien [kcal/mol] der SO- und SF-Verbindungen **21** bis **26**.

Methode	Verbindung	6-31G	6-31G (5D)	6-31G(6D)	6-31G*
HF	SO (21) ^a	5.72	-29.27	-29.51	-42.62
	SO (21) ^b	46.26	11.66	11.44	-1.27
	SO ₂ (22)	58.62	-47.00	-47.25	-78.56
	SO ₃ (23)	112.74	-45.22	-45.43	-96.52
	SF ₂ (24)	-14.07	-47.37	-47.69	-66.73
	SF ₄ (25)	4.45	-86.50	-87.21	-130.28
	SF ₆ (26)	33.99	-131.40	-132.20	-203.64
B3LYP	SO (21) ^a	-84.39	-107.87	-107.88	-117.26
	SO (21) ^b	-54.69	-78.48	-78.47	-87.92
	SO ₂ (22)	-130.67	-204.66	-204.54	-226.67
	SO ₃ (23)	-146.26	-261.03	-260.72	-296.39
	SF ₂ (24)	-122.62	-149.55	-149.54	-164.45
	SF ₄ (25)	-206.72	-276.94	-277.00	-308.97
	SF ₆ (26)	-265.98	-391.32	-390.95	-444.61
Atomenergien [Hartree]:					
HF	S (³ P)	-397.47141	-397.47463	-397.47595	-397.47595
	O (³ P)	-74.78031	—	—	-74.78393
	F (² P)	-99.36086	—	—	-99.36496
B3LYP	S (³ P)	-398.10068	-398.10192	-398.10500	-398.10500
	O (³ P)	-75.05833	—	—	-75.06062
	F (² P)	-99.71365	—	—	-99.71554

^a SO (**21**) im Grundzustand ³Σ⁻.^b SO (**21**) im Singulett-Zustand.

Tabelle XV. Berechnete Strukturen des Liganden cis-Diazabutadien (**27 b**) und der Metallkomplexe **28** bis **34**.

Verb. / Komplex	Param.	HF 6-31G	6-31G*	MP2 6-31G	6-31G*	B3LYP 6-31G	6-31G*	Exp.	Ref.
C ₂ N ₂ H ₄ (27 b) ^a (diimin)	CN	1.2611	1.2504	1.3055	1.2850	1.2849	1.2740	—	—
	CC	1.4780	1.4944	1.4915	1.4872	1.4831	1.4924		
	CH	1.0819	1.0862	1.1004	1.0981	1.0984	1.1007		
	NH	1.0063	1.0053	1.0339	1.0268	1.0302	1.0257		
	CCN	123.26	122.67	122.11	121.34	122.81	122.41		
Fe(C ₄ H ₄) (28) ^b	FeC	1.9840	1.9850	1.8842	1.8266	1.7766	1.7717	—	—
	C ² C ³	1.3440	1.3371	1.3809	1.3688	1.4132	1.4075		
	C ³ C ⁵	1.4900	1.4937	1.4774	1.8266	1.4091	1.4051		
	C ⁴ FeC ²	92.66	92.70	91.39	90.67	90.29	90.31		
	FeC ² C ³	102.77	102.61	108.11	109.84	111.74	111.68		
	FeC ² H	138.12	139.03	131.71	130.16	128.27	128.64		
	C ² C ³ C ⁵	120.90	121.04	116.20	114.82	113.12	113.16		
[Fe(diimin)] ²⁺ (29)	FeN	1.9945	1.9862	1.9467	1.9004	1.9123	1.9054	—	—
	CN	1.2723	1.2623	1.3134	1.2948	1.2983	1.2877		
	CC	1.5003	1.5082	1.4989	1.4867	1.4953	1.4953		
	FeNC	114.79	114.80	115.90	116.74	114.55	114.64		
	FeNH	127.16	128.95	126.19	126.33	126.86	128.08		
	NFeN	80.43	80.64	81.47	81.44	83.25	83.27		
	CCN	114.99	114.88	113.36	112.54	113.83	113.73		
[Fe(diimin) ₂] ²⁺ (30 a , D _{2h})	FeN	2.0731	2.0677	2.0308	1.9820	1.9699	1.9648	—	—
	CN	1.2684	1.2586	1.3113	1.2930	1.2987	1.2875		
	CC	1.4941	1.5042	1.4990	1.4881	1.4806	1.4857		
	FeNC	114.94	115.21	115.32	115.76	115.96	113.85		
	FeNH	127.84	130.14	128.95	130.44	127.56	129.10		
	N ² FeN ³	77.98	77.93	79.65	80.04	80.13	80.04		
	CCN	116.07	115.82	115.32	114.22	113.97	113.85		
[Fe(diimin) ₂] ²⁺ (30 b , D _{2d})	FeN	2.2331	2.2419	2.2227	2.1924	2.1379	2.1476	—	—
	CN	1.2673	1.2570	1.3096	1.2903	1.2938	1.2821		
	CC	1.4974	1.5083	1.5047	1.4963	1.4938	1.5012		
	FeNC	114.54	114.97	113.79	114.15	113.06	113.18		
	FeNH	128.47	130.90	130.76	132.56	130.37	132.38		
	N ² FeN ³	74.35	73.83	76.12	76.04	78.32	77.90		
	N ² FeN ⁵	129.41	129.73	128.31	128.36	126.96	127.22		
CCN	118.29	118.12	118.15	117.83	117.78	117.87			

Tabelle XV. (Fortsetzung)

Verb. / Komplex	Param.	HF		MP2		B3LYP		Exp.	Ref.
		6-31G	6-31G*	6-31G	6-31G*	6-31G	6-31G*		
[Fe(diimin)₃]²⁺ (31, D₃)	FeN	2.1286	2.1247	2.0229	1.9524	1.9570	1.9576	1.95(2)	[82] ^c
	CN	1.2660	1.2560	1.3138	1.2969	1.4583	1.2920	1.27(2)	(X-ray)
	CC	1.4870	1.4984	1.4876	1.4745	1.3045	1.4661	1.42(3)	
	CN	1.2660	1.2560	1.3138	1.2969	1.4583	1.2920		
	FeNC	115.03	115.45	116.11	116.95	125.87	117.37		
	FeNH	127.63	130.17	128.50	129.49	79.00	127.62		
	N ² FeN ³	76.29	76.10	78.99	79.58	79.00	78.81		
	N ² FeN ⁶	168.85	168.84	171.13	171.99	168.63	169.19		
	N ² FeN ⁴	95.92	96.08	94.80	94.77	93.80	93.80		
	N ² FeN ⁵	92.85	92.70	92.05	91.38	95.47	94.55		
CCN	116.82	116.50	114.40	113.26	113.28	113.23			
[Ni(diimin)]²⁺ (32)	NiN	2.0778	1.9228	1.8856	1.8380	1.8376	1.8272	—	—
	CN	1.2691	1.2620	1.3108	1.2927	1.2975	1.2873		
	CC	1.5093	1.5125	1.5052	1.4927	1.4878	1.4902		
	NiNC	113.84	113.33	114.13	114.84	115.48	115.61		
	NiNH	127.99	129.86	127.30	127.55	124.10	124.92		
	NNiN	79.10	83.84	84.94	85.12	84.50	84.58		
	CCN	116.61	114.75	113.40	112.60	112.27	112.10		
[Ni(diimin)₂]²⁺ (33, D_{2h})	NiN	1.9978	1.9890	1.9315	1.8765	1.8979	1.8895	—	—
	CN	1.2678	1.2581	1.3102	1.2923	1.2964	1.2858		
	CC	1.4943	1.5034	1.4973	1.4854	1.4806	1.4853		
	NiNC	114.87	115.04	115.43	115.95	115.97	116.09		
	NiNH	127.41	129.62	128.02	129.14	126.48	127.97		
	N ² NiN ³	80.06	80.18	82.23	82.77	82.10	82.15		
	CCN	115.10	114.87	113.46	112.66	112.98	112.83		
Ni[Glyoxim] (34, C_{2h})	NiN ²	1.9502	1.9498	1.8994	1.8601	1.8967	1.8978	1.880(4)	[36]
	NiN ³	1.9473	1.9450	1.9017	1.8581	1.8797	1.8764	1.868(4)	(X-ray)
	N ² C ⁶	1.2817	1.2825	1.3489	1.3289	1.3204	1.3150	1.277(7)	
	N ³ C ⁷	1.2700	1.2628	1.3171	1.3030	1.3065	1.2972	1.303(6)	
	N ² O ¹¹	1.3105	1.2599	1.3300	1.2928	1.3252	1.2849	1.350(5)	
	N ³ O ¹⁰	1.3811	1.3513	1.4208	1.3593	1.3851	1.3536	1.343(5)	
	C ⁶ C ⁷	1.4643	1.4620	1.4493	1.4343	1.4412	1.4404	1.435(7)	
	C ⁷ H ¹⁷	1.0724	1.0759	1.0886	1.0867	1.0828	1.0859	1.07	
	O ¹⁰ H ¹⁵	0.9815	0.9700	1.0262	1.0296	1.0524	1.0286	1.23	
	N ² NiN ³	82.04	82.42	83.36	84.13	83.24	83.62	82.20(17)	
	N ³ NiN ⁵	97.96	97.58	96.64	95.87	96.76	96.38	98.03	
	NiN ² C ⁶	113.85	113.43	114.27	114.07	114.06	113.47	115.50(33)	
	NiN ³ C ⁷	113.35	112.73	114.64	114.45	114.77	114.26	115.23(33)	
NiN ² O ¹¹	122.29	123.11	124.95	125.78	124.03	124.69	122.75(32)		
NiN ³ O ¹⁰	128.19	129.33	128.65	128.50	126.48	127.24	123.63(32)		

Tabelle XV. (Fortsetzung)

^a Eine Röntgenstruktur findet sich von dem strukturell ähnlichen Dimethylglyoxim in Ref. [106].

^b Bekannt ist ein $[\text{Fe}(\sigma, \sigma'\text{-C}_4\text{H}_4)(\text{CO})_3]$ aus Ref [107].

^c Röntgenstruktur von $[\text{Fe}(\text{GMI})_3](\text{BF}_4)_2$.

Tabelle XVI. Gesamtenergien [Hartree] des Liganden **27 a** bis **d** und der Metallkomplexe **28** bis **34**. Relative Energien in kcal/mol.

Verb.	HF		MP2		B3LYP	
	6-31G	6-31G*	6-31G	6-31G*	6-31G	6-31G*
27 a (trans) [$\omega(\text{NCCN}) = 180^\circ$]	-186.82791	-186.92001	-187.22626	-187.48840	-188.01117	-188.07554
27 b (cis) [$\omega(\text{NCCN}) = 0^\circ$]	-186.81340	-186.90684	-187.21363	-187.47645	-187.99868	-188.06411
27 c (twist) [$\omega(\text{NCCN}) = 60^\circ$]	-186.81242	-186.90628	-187.21318	-187.47529	-187.99585	-188.06175
27 d (senkrecht) [$\omega(\text{NCCN}) = 90^\circ$]	-186.81200	-186.90590	-187.21252	-187.47441	-187.99445	-188.06034
Relative Energien						
cis	9.11	8.27	7.92	7.50	7.84	7.17
twist	9.72	8.62	8.21	8.23	9.62	8.66
senkrecht	9.99	8.86	8.62	8.78	10.49	9.54
28	-1415.72139	-1415.77934	-1416.20832	-1416.46733	-1418.19619	-1418.23186
29	-1448.23612	-1448.31424	-1448.73385	-1449.02279	-1450.88746	-1450.93757
30 a (D_{2h})	-1635.46610	-1635.62429	-1636.35418	-1636.89994	-1639.13131	-1639.23274
30 b (D_{2d})	-1635.38834	-1635.54654	-1636.26256	-1636.79623	-1639.01481	-1639.11493
Relative Energie	48.80	48.79	57.49	65.07	73.11	73.93
31 (D_3)	-1822.41667	-1822.65808	-1823.73536	-1824.55330	-1827.32573	-1827.47865
32	-1692.75640	-1692.89447	-1693.35705	-1693.65109	-1695.45938	-1695.51190
33 (D_{2h})	-1879.86976	-1880.02651	-1880.83234	-1881.39242	-1883.73157	-1883.83622
34 (C_{2h})	-2178.28459	-2178.57656	-2179.82097	-2180.75831	-2183.74158	-2183.95536

VI. Literatur

1. V. Schomaker, L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* **61**, 1769 (1939).
2. A. Streitwieser: *Molecular Orbital Theory for Organic Chemists*. Wiley, New York, 1961.
3. E. Heilbronner, H. Bock: *Das HMO-Modell und seine Anwendung. Band 1. Grundlagen und Handhabung*. Verlag Chemie, Weinheim, 1970.
4. H. C. Longuet-Higgins, *Trans Faraday Soc.* **45**, 173 (1949); J. De Heer, *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 4802 (1954).
5. R. G. Parr: *The Quantum Theory of Molecular Electronic Structure*. W. A. Benjamin, New York, 1963; L. Salem: *The Molecular Orbital Theory of Conjugated Systems*. Benjamin, Reading, 1966; M. J. S. Dewar: *The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry*. McGraw-Hill, New York, 1969.
6. M. J. Bielefeld, D. D. Fitts, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 4804 (1966).
7. I. G. Csizmadia: *Theory and Practice of MO Calculations*. Elsevier, Amsterdam, 1976; P. Čarský, M. Urban: *Ab Initio Calculations, Methods and Applications in Chemistry*. Lecture Notes in Chemistry, Vol. 16, Springer, Berlin, 1980; A. Szabo, N. S. Ostlund: *Modern Quantum Chemistry. Introduction to Advanced Electron Structure Theory*. MacMillan, New York, 1982; W. J. Hehre, L. Radom, P. von R. Schleyer, J. A. Pople: *Ab initio Molecular Orbital Theory*. Wiley, London, 1986.
8. D. T. Clark, D. R. Armstrong, *Chem. Commun. D* **1**, 319 (1970).
9. U. Gelius, B. Roos, P. Siegbahn, *Theor. Chim. Acta.* **27**, 171 (1972).
10. V. K. Yadav, A. Yadav, R. A. Poirier, *J. Molec. Struct.* **186**, 101 (1989).
11. J. Fabian, B. A. Hess, Jr., *J. Org. Chem.* **62**, 1766 (1997).
12. a) J. M. Zou, M. Kim, M. O'Keefe, J. C. H. Spence, *Nature*, **401**, 49 (1999).
b) C. J. Humphreys, *Nature* **401**, 21 (1999).
13. E. R. Scerri, *J. Chem. Edu.* **77**, 1492 (2000).
14. J. Reinhold: *Quantentheorie der Moleküle*, Teubner, Stuttgart (1994).
„Quantenchemische Orbitaltheorie“, Skriptum von Dr. W. Koch, Tübingen, 1995.
15. T. Koopmans, *Physica (Utrecht)*, **1**, 104 (1933).
16. C. C. J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.* **23**, 69 (1951).
17. G. G. Hall, *Proc. Roy. Soc. (London)* **A205**, 541 (1951).

18. C. Møller, M. S. Plesset, *Phys. Rev.* **46**, 618 (1934); R. Krishnan, J. A. Pople, *Int. J. Quantum Chem.* **14**, 91 (1978).
19. 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. Liu, 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. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998.
20. W. J. Hehre, L. Radom, P. von R. Schleyer and J. A. Pople: *Ab initio Molecular Orbital Theory*. Wiley, London, 1986.
21. Die d-Orbitale wurden mit Gnuplot 3.7 gezeichnet. Gnuplot 3.7 ist von Thomas Williams, Colin Kelley. Anleitungen zu den Orbitalplots sind aus B. G. Moore, *J. Chem. Ed.* **77**, 785 (2000).
22. C. A. Coulson: *d-Electrons in Chemical Bonding*. The Robert A. Welch Foundation Conferences on Chemical Research. XVI Theoretical Chemistry, Houston, Texas. November 20-22, 1972.
23. R. F. W. Bader: *Atoms in Molecules*. Clarendon Press, Oxford, 1990.
24. A. E. Reed, R. B. Weinstock, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* **83**, 736 (1985); A. E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.* **88**, 899 (1988).
25. R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* **23**, 1833; 1841; 2338; 2343 (1955).
26. J. B. Foresman und Æ Frisch, *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*, 2nd ed.; Gaussian: Pittsburgh, 1996.
27. W. Koch und M. C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*. Wiley-VCH, Weinheim 2000.
28. a) P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964).
b) W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
29. C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev.* **B37**, 785 (1988).
30. A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98**, 5648 (1993).

31. W. J. Hehre, R. F. Stewart, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **51**, 2657 (1969).
32. J. S. Binkley, J. A. Pople, W. J. Hehre, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 939 (1980).
33. R. Ditchfield, W. J. Hehre, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **54**, 724 (1971); W. J. Hehre, R. Ditchfield, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **56**, 2257 (1972).
34. Laut eines Gutachters ist eine MP2-Rechnung mit dem STO-3G-Basissatz Zeitverschwendung.
35. P. Krumholz, *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 2163 (1953).
36. M. Calleri, G. Ferraris, D. Viterbo, *Acta Cryst.* **22**, 468 (1967).
37. M. H. Palmer, R. Findlay, *J. C. S. Perkin II*, 974 (1975).
38. W. v. Niessen, L. S. Cederbaum, G. H. F. Diercksen, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 2066 (1976).
39. C. Charrier, F. Mathey, *Tetrahedron Lett.* **28**, 5025 (1987).
40. M. H. Palmer, R. H., Findlay, *J. C. S. Perkin II*, 1223 (1975).
41. J. Nakayama, H. Nagasawa, Y. Sugihara, A. Ishii, *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 9077 (1997).
42. H.-W. Wanzlick, E. Schikora, *Angew. Chem*, **72**, 494 (1960). Übersichtsartikel: V. P. W. Böhm, W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **112**, 4200 (2000).
43. B. Roos, P. Siegbahn, *Theoret. chim. Acta (Berl.)* **21**, 368 (1971).
44. W. v. Nissen, L. S. Cederbaum, W. P. Kraemer, *Mol. Phys.* **33**, 1415 (1977).
45. C. Thomson, *Chem. Phys. Lett.* **44**, 475 (1976).
46. P. J. Hay, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 1003 (1977).
47. E. Magnusson, *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 7940 (1990).
48. P. Krumholz, *Structure and Bonding* **9**, 139 Springer Verlag, Berlin, 1971.
49. G. Häfelinger: Theoretical Considerations for Cyclic (pd) π -Systems. *Topics in Curr. Chem.* **28**, 1-39, Springer Verlag Berlin 1972.
50. J. Reinhold, R. Benedix, H. Zwanziger, H. Hennig, *Z. phys. Chem. (Leipzig)* **261**, 989 (1980).
51. N. Kaltsoyannis, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1583 (1996).
52. G. Häfelinger, C. U. Regelman, T. Krygowski, K. Wozniak, *J. Comput. Chem.* **10**, 329 (1989).
53. G. Häfelinger in: *Similarity Models in Organic Chemistry, Biochemistry and Related Fields*. Eds. R. Zalewski, T. Krygowski and J. Shorter, Elsevier, Amsterdam, 1991, p. 177.

54. a) W. J. Hehre, R. Ditchfield, L. Radom, J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 4795 (1950); b) P. George, M. Tracktman, C. W. Bock, A. M. Bred, *Theor. Chim. Acta* **38**, 121 (1975); c) B. A. Hess, Jr., L. J. Schaad, *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 7500 (1983).
55. U. Gelius, C. J. Allan, G. Johansson, H. Siegbahn, D. A. Allison, K. Siegbahn, *Physica Scripta* **3**, 237 (1971).
56. D. Jones, M. Guerra, L. Favaretto, A. Modelli, M. Fabrizio, G. Distefano, *J. Phys. Chem.* **94**, 5761 (1990).
57. G. Distefano, D. Jones, M. Guerra, L. Favaretto, A. Modelli, G. Mengoli, *J. Phys. Chem.* **95**, 9746 (1991).
58. E. H. van Veen, *Chem. Phys. Lett.* **41**, 535 (1976).
59. M. H. Coonan, I. E. Craven, M. R. Hesling, G. L. D. Ritchie, M. A. Spackman, *J. Phys. Chem.* **96**, 7301 (1992).
60. *Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press, Boca Raton, Florida, 62nd Edition, 1981-1982.
61. J. Gasteiger, M. D. Guillén, *J. Chem. Res. (M)* **12**, 2611 (1983).
62. L. Pierce, M. Hayashi, *J. Chem. Phys.* **35**, 479 (1961).
63. M. Tanimoto, V. Almond, S. W. Charles, J. M. MacDonald, N. L. Owen, *J. Mol. Spectrosc.* **78**, 95 (1979).
64. R. E. Penn, R. F. Curl, Jr., *J. Mol. Spectrosc.* **24**, 235 (1967).
65. B. A. Trofimov, S. V. Amosova, *Tetrahedron* **38**, 713 (1982).
66. B. Bak, D. Christensen, L. Hansen-Nygaard, J. Rastrup-Anderson, *J. Mol. Spectrosc.* **7**, 58 (1961).
67. D. R. Johnson, F. X. Powell, W. H. Kirchhoff, *J. Mol. Spectrosc.* **39**, 136 (1971).
68. W. J. Hehre, L. Radom, P. v. R. Schleyer, J. A. Pople: *Ab initio Molecular Orbital Theory*. New York, p. 326 (1986).
69. M. H. Sirvetz, *J. Chem. Phys.* **19**, 1609 (1951).
70. a) R. Ditchfield, *Mol. Phys.* **27**, 798 (1974); b) K. Wollinski, J. F. Hinton, P. Pulay, *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 8251 (1990).
71. M. Kofranek, T. Kovár, H. Lischka, A. Karpfen, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **259**, 181 (1992).
72. F. Negri, M. Z. Zgierski, *J. Chem. Phys.* **100**, 2571 (1994).
73. E. D. Simandiras, N. C. Handy, R. D. Amos, *J. Phys. Chem.* **92**, 1739 (1988).
74. J. A. Pople, A. P. Scott, M. W. Wong, L. Radom, *Israel J. Chem.* **33**, 345 (1993).

75. W. L. Mock, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 7610 (1970).
76. L. D. Quin, J. G. Bryson, C. G. Moreland, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 3308 (1969).
77. L. D. Quin, S. G. Borleske, R. C. Stocks, *Org. Magn. Reson.* **5**, 161 (1973).
78. F. X. Powell, D. R. Lide; *J. Chem. Phys.* **41**, 1413 (1964).
79. R. D. Brown, F. R. Burden, G. M. Hohay; *Australian J. Chem.* **22**, 251 (1969).
80. D. R. Johnsen, F. X. Powell; *Science* **164**, 950 (1969).
81. W. M. Tolles, W. D. Gwinn; *J. Chem. Phys.* **36**, 1119 (1962).
82. M. J. Blandamer, J. Burgess, J. Fawcett, P. Guardado, C. D. Hubbard, S. Nuttall, L. J. S. Prouse, S. Radulovic, D. R. Russel, *Inorg. Chem.* **31**, 1383 (1992).
83. E. Bayer, G. Häfelinger, *Chem. Ber.* **99**, 1689 (1961).
84. B. L. McClain, S. M. Clark, R. L. Gabriel, D. Ben-Amotz, *J. Chem. Ed.* **77**, 654 (2000).
85. CN-Schwingung von $[\text{Fe}(\text{GMI})_3]\text{I}_2$ (GMI = Glyoxal-bis-N-methylimin): N. Nakomoto: Sixth International Conference on Coordination Chemistry, held at Wayne State University, Detroit, Michigan, August. 27 to Sept. 1, (1961).
86. H. C. Allen, Jr., E. K. Plyler, *J. Chem. Phys.* **25**, 1132 (1956).
87. T. Kojima, T. Nishikawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **12**, 680 (1957).
88. T. Iijima, S. Tschiya, M. Kimura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **50**, 2564 (1977).
89. J. L. Derissen, M. J. M. Bijen, *J. Mol. Struct.* **16**, 289 (1973).
90. B. Rozsondai, B. E. Horváth, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1175 (1993).
91. Y. Morino, T. Iijima, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **35**, 1661 (1962).
92. R. Kewely, K. V. L. N. Sastry, M. Winnewisser, W. Gordy, *J. Chem. Phys.* **39**, 2856 (1963).
93. B. Bak, D. Christensen, W. B. Dixon, L. Hansen-Nygaard, J. Rastrup Andersen, M. Schottländer, *J. Mol. Spectrosc.* **9**, 124 (1962).
94. M. H. Palmer, *Z. Naturforsch.* **47a**, 203 (1992).
95. M. Rico, J. M. Orza, J. Morcillo, *Spectrochim. Acta* **21**, 689 (1965).
96. M. Rico, M. Barrachina, J. M. Orza, *J. Mol. Spectrosc.* **24**, 133 (1967).
97. S. V. Dobyys, L. Pierce, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 3553 (1963).
98. L. Nygaard, J. T. Nielsen, J. Kirchheiner, G. Maltesen, J. Rastrup-Andersen, G. O. Sørensen *J. Mol. Struct.* **3**, 491 (1969).
99. A. J. Arduengo, H. Bock, H. Chen, M. Denk, D. A. Dixon, J. C. Green, W. A. Herrmann, N. L. Jones, M. Wagner, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 6641 (1994).

100. M. Denk, R. Lennon, R. Hayashi, R. West, A. V. Belyakov, H. P. Verne, A. Haaland, M. Wagner, N. Metzler, *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 2691 (1994).
101. W. W. Clark, F. C. De Lucia; *J. Mol. Spectr.* **60**, 332 (1976).
102. A. H. Clark, B. Beagley; *Trans Faraday Soc.* **67**, 2216 (1971).
103. A. Kaldor, A. G. Maki; *J. Mol. Struct.* **15**, 123 (1973).
104. Y. Endo, S. Saito, E. Hirota, T. Chikaraishi; *J. Mol. Spectr.* **77**, 222 (1979).
105. L. S. Bartell, S. K. Doun; *J. Mol. Struct.* **43**, 245 (1978).
106. C. L. Raston, B. W. Skelton, A. H. White, *Aust. J. Chem.* **33**, 1519 (1980).
107. S. T. Astley, M. P. V. Churton, R. B. Hitam, A. J. Rest, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 3243 (1990).

Meine akademische Ausbildung verdanke ich:

K. Albert, E. Bayer (Diplomprüfung, Organische Chemie), D. Christen, H. Eckstein, G. Gauglitz (Vordiplomprüfung, Physikalische Chemie), W. Göpel (Diplomprüfung Physikalische Chemie), G. Häfelinger (Doktorvater), H. Hagenmaier, M. Hanack (Diplomprüfung Organische Chemie), D. Hoffmann, V. Hoffmann, W. Jäger, G. Jung (Vordiplomprüfung, Organische Chemie), S. Kemmler-Sack, W. Koch, B. Koppenhöfer, D. Krug, N. Kuhn, E. Lindner (Vordiplom- / Diplomprüfung, Anorganische Chemie), H. A. Mayer, U. Nagel, W. Nakel (Vordiplomprüfung Nebenfach Physik), H. Oberhammer, D. Oelkrug, G. Pausewang, E. Plies, H. Pommer, V. Schurig, F. F. Seelig (Diplomprüfung, Physikalische Chemie), E. Schweda, H. U. Siehl (Diplomarbeit in Ulm), Ha. Stegmann, J. Strähle (Vordiplom- / Diplomprüfung, Anorganische Chemie), W. Voelter, H-D. Wiemhöfer, K.-P. Zeller, C. Ziegler.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Thomas Handel
 Geburtsdatum: 06.05.1970
 Geburtsort: Metzingen
 Eltern: Gustav Hermann Handel
 Helene Handel
 Staatsangehörigkeit: deutsch

Schulbildung

1976 - 1980 Grundschole in Metzingen
 1980 - 1982 Neugreuth-Schole in Metzingen
 1982 - 1987 Schönbein-Realschole in Metzingen, Abschluss: Mittlere Reife
 1987 - 1990 Ernährungswiss. Gymnasium in Reutlingen, Abschluss: Abitur

Hochschulbildung

Okt. 1990 - Sept. 1991 Beginn des Chemiestudiums an der Universität Tübingen
 Okt. 1991 - Sept. 1992 2 Urlaubssemester wegen des Zivildienstes im Altenheim in Metzingen
 Okt. 1992 Wiederaufnahme des Chemiestudiums in Tübingen.
 14. Okt. 1993 Diplomvorprüfung
 Jan./Febr. 1997 mündliche Diplomhauptprüfung
 1. März - 31. Okt. 1997 Diplomarbeit am Institut für Organische Chemie der Universität Ulm unter der Anleitung von Prof. Dr. H.-U. Siehl.
 Thema: „Darstellung und NMR-spektroskopische Charakterisierung von 1-Methyl-3-(trimethylsilyl) Bicyclobutonium Kation“.
 Jan. 1998 bis April 2001 Dissertation am Institut für Organische Chemie der Universität Tübingen unter der Anleitung von Prof. Dr. G. Häfelinger.
 Thema: „Beteiligung von äußeren oder inneren d-Orbitalen an chemischen Bindungen.
 Abhängigkeit verschiedener ab initio-MO-berechneter Moleküleigenschaften von Polarisations-d-Orbitalen bei Schwefel- und Phosphor-Verbindungen und von Valenz-d-Orbitalen bei Eisen- oder Nickel-Verbindungen.“
 Außerdem: Messung der NMR-Spektren für Studenten des Organischen Praktikums; Tutorium zur Grundvorlesung „Experimental-Chemie II“; Computerkurse über „WinNMR“ und „HyperChem“ im Rahmen des CIP-Seminars.