

Anja Pfletschinger: Investigation of structure and reactivity of selected transition metal pi-complexes using density functional theory. 2001

Eine besondere Herausforderung an die quantenchemische Berechnung von chemischen Verbindungen und Reaktionen stellen Metallkomplexe dar. Durch die Anwesenheit eines oder mehrerer Metallatome wird zum einen durch die größere Anzahl an Elektronen die Rechenzeit im Vergleich zu rein organischen Systemen wesentlich verlängert, und zum anderen müssen optimale Methoden für die Beschreibung des Metallkomplex angewendet werden. Mit der Dichtefunktionalmethode ist ein theoretischer Ansatz vorhanden, der mit einem angemessenen Rechenzeitaufwand sehr gute Ergebnisse liefert. Die Verwendung von Hybrid-DFT Funktionalen verbessert die Genauigkeit noch weiter. In der vorliegenden Arbeit wurden verschiedene Übergangsmetall-pi-Komplexe von Chrom, Eisen und Cobalt mit theoretischen Methoden untersucht. Die betrachteten Systeme tragen stets neben dem organischen pi-Liganden am Metallatom noch jeweils drei Carbonylgruppen. Derartige Komplex, z.B. Aren-Cr(CO)₃-Komplexe sind von großem Interesse, da sie besonders häufig in der organischen Synthese eingesetzt werden. Die Untersuchung von strukturellen Aspekten sowie die Beschreibung und Vorhersage von Reaktivitätsmustern ist gerade für den experimentell arbeitenden Chemiker sehr wichtig, da die genaue Kenntnis der Geometrien und Energien von Gleichgewichtsstrukturen, reaktiven Intermediaten und Übergangszuständen neue Einsichten und Impulse für die synthetische Verwendung liefern kann. Aber auch bei der Interpretation beobachteter Selektivitäten sind die Ergebnisse oft von entscheidendem Wert. Der erste Teil dieser Arbeit beschäftigt sich mit n⁶-Aren-Cr(CO)₃ Komplexen. Um ein vertieftes Verständnis der spezifischen Reaktivität derartiger Komplexe zu erhalten, wurden strukturelle und energetische Aspekte insbesondere von reaktiven Zwischenstufen unter Anwendung der Hybrid-Dichtefunktionalmethode Becke3LYP theoretisch untersucht. Im Vordergrund stand dabei die quantenchemische Betrachtung der durch formale Abstraktion eines Protons, eines Hydrid-Ions oder eines H-Radikals von der Methylgruppe des Toluol-Cr(CO)₃ Komplexes gebildeten Spezies. Neben den Geometrien und der Energie der Gleichgewichtsstrukturen wurden jeweils die Rotationsbarrieren der Cr(CO)₃ Gruppe sowie die der exocyclischen Kohlenstoff-Kohlenstoffbindung berechnet. In allen drei Zwischenstufen (anionisch, kationisch, radikalisch) weist die Bindung zur benzyliischen Methylengruppe einen signifikanten Doppelbindungscharakter auf. Die Ergebnisse werden in Bezug auf ihre Relevanz für das Verständnis und der Vorhersage von Selektivitäten synthetisch relevanter Reaktionen von Aren-Cr(CO)₃ Komplexen diskutiert. In einem weiteren Kapitel werden Untersuchungen zur meta-Selektivität der nukleophilen Addition an Anisol-Cr(CO)₃ Komplexe beschrieben. Durch die Berechnung der relativen Energien und der bevorzugten Konformation der konkurrierenden anionischen reaktiven Zwischenstufen (regioisomere primäre Additionsprodukte) konnte unter anderem gezeigt werden, daß der bevorzugte Reaktionsweg über das stabilste Intermediat verläuft. Anhand der Ergebnisse der theoretischen Untersuchungen konnten verschiedene Mechanismen der nukleophilen Addition an Anisol-Cr(CO)₃ Komplexe evaluiert und ein verbessertes mechanistisches Bild für die in der Synthese wichtigen metallorganischen Prozesse erstellt werden. Auch einige weitere spezielle Aspekte der Chemie von Aren-Cr(CO)₃ Komplexe wurden unter die Lupe genommen. Es konnte für o-Chinodimethan-Cr(CO)₃ Komplexe gezeigt werden, daß das Chromatom eine n⁶-Koordination zum Liganden eingeht unter Beteiligung einer der beiden exocyclischen Doppelbindungen. Im Kapitel 4 der Arbeit werden die Berechnungen von verschiedenen Dien-Eisen-Tricarbonyl Komplexen vorgestellt. Zuerst werden die strukturisomeren Methyl-substituierten (acyclischen) 1,3-Butadien-Fe(CO)₃ Komplexe (Isopren-Fe(CO)₃, E-1,3-Pentadien-Fe(CO)₃ und Z-1,3-Pentadien-Fe(CO)₃) betrachtet, wobei auch hier die Berechnung reaktiver Intermediate im Vordergrund stand. Die Geometrien, relativen Energien sowie Elektronendichteverteilungen der berechneten Spezies werden im Licht von experimentellen Fakten diskutiert. Im weiteren werden strukturelle Details der beteiligten Intermediate beleuchtet und mögliche Resonanzformeln qualitativ gewichtet. Die Berechnung von Übergangszuständen erlaubt

eine quantitative Beschreibung von Isomerisierungs- (oder Racemisierungs-) Prozessen. Daraus resultiert ein verbessertes Verständnis der Chemie von acyclischen 1,3-Butadien-Fe(CO)₃ Komplexen. Der zweite Teil des vierten Kapitels befaßt sich mit dem Ethyl-Cyclobutadien-Fe(CO)₃-Komplex und den daraus abgeleiteten anionischen, kationischen und radikalischen reaktiven Zwischenstufen. Die Geometrien und Elektronendichteverteilungen dieser Spezies werden diskutiert und mit den Ergebnissen verwandter Systeme in Beziehung gesetzt. Besonders interessant sind hier wiederum die Ergebnisse der Berechnungen von Rotationsbarrieren und die Vorhersage hoher konfigurativer Stabilitäten der (planar chiralen) reaktiven Zwischenstufen. Im 5. Kapitel wird auf den mehrkernigen 1-Butin-Co₂(CO)₆ Komplex eingegangen. Zudem werden die kationischen, anionischen und radikalischen reaktiven Intermediate theoretisch untersucht, die formal durch Abstraktion eines H⁻, H⁺ oder H[·] von der propargylischen Position gebildet werden. Die Ergebnisse der Rechnungen für den kationischen 1-Butinyl-Co²(CO)₆⁺ Komplex korrelieren sehr gut mit vorhanden experimentellen Daten (NMR). Die Berechnung des radikalischen und anionischen Komplexes liefert erstmals die Geometrie solcher Intermediate sowie die Energiebarrieren für die Rotation um die propargylische Position. Dadurch lassen sich aber auch Grenzen denkbarer synthetischer Anwendungen aufzeigen. Im letzten Abschnitt dieser Arbeit werden die Ergebnisse der Berechnungen zu strukturellen Eigenschaften und Stabilität der radikalischen Komplexe noch einmal vergleichend diskutiert. Dabei werden allgemeine Trends identifiziert, die dem Synthetiker Anhaltspunkte liefern bei der Beurteilung der Frage, welche der Systeme besonders geeignet sind, in der stereoselektiven Synthese eingesetzt zu werden.

In order to gain a deeper understanding of the specific reactivity of arene-Cr(CO)₃, diene-Fe(CO)₃ and alkyne-Co₂(CO)₆ complexes the structures and energetics of the reactive intermediates formally generated by abstraction of a proton (H⁺), a hydride (H⁻) or a hydrogen atom (H[·]) from the benzylic, allylic or propargylic position of the methyl or ethyl substituted neutral parent systems were computationally investigated using density functional theory based quantum chemical techniques. Besides calculating the geometry of the lowest energy conformation, particular emphasis was laid on the rotational barrier of the metal-tricarbonyl tripod as well as on that of the C-C bond between the metal complex substructure and the 'reactive' center which exhibits a significant amount of double bond character in most cases. The results are put into broader perspective by discussing their relevance for the rationalization and prediction of the selectivity of synthetically relevant reactions of these transition metal pi-complexes. Moreover, the meta regioselectivity of the nucleophilic addition to methoxy-substituted arene-Cr(CO)₃ complexes has been investigated. By calculating the relative energies and conformational preferences of the competing reactive intermediates (regioisomeric primary addition products) it was, among other things, demonstrated that the preferred reaction pathway proceeds via the most stable intermediate. Based on the theoretical results a refined mechanistic picture for a synthetically important organometallic process was derived.