

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theoretische Grundlagen	5
2.1	Die Schrödinger-Gleichung	5
2.1.1	Die Born-Oppenheimer-Näherung	6
2.2	Das Hartree-Fock-Verfahren	7
2.2.1	Der LCAO-Ansatz	9
2.2.2	Basisfunktionen	10
2.2.3	Pseudopotentiale	12
2.2.4	Post-Hartree-Fock-Verfahren	13
2.2.4.1	Konfigurationswechselwirkung	13
2.2.4.2	<i>Coupled-Cluster</i> -Methoden	14
2.2.4.3	Møller-Plesset-Störungstheorie	15
2.3	Dichtefunktionaltheorie	17
2.3.1	Das Kohn-Sham-Verfahren	19
2.3.2	Austausch-Korrelations-Funktionale	20
2.3.3	Die RI-Näherung	22
2.4	Geometrieoptimierung	23
2.5	Molekulardynamik	25
3	Methodik	29
3.1	Verwendete Software	29

3.2	Verwendete Hardware	31
4	Ergebnisse	33
4.1	Nomenklatur	33
4.2	Gruppe-6-Komplexe	34
4.2.1	Wolframkomplexe	34
4.2.1.1	Vergleich des Modellsystems mit dem experimentell beobachteten System	34
4.2.1.2	Isomerisierungen und Ethylenadditionen	35
4.2.1.3	Substitutionseffekte	42
4.2.2	Isomerisierungen und Ethylenadditionen der Molybdän-Stammverbindung	52
4.2.3	Isomerisierungen und Ethylenadditionen der Chrom-Stammverbindung	57
4.2.4	Vergleich der Gruppe-6-Verbindungen	69
4.3	Gruppe-7-Komplexe	74
4.3.1	Rheniumkomplexe	74
4.3.1.1	Vergleich des Modellsystems mit dem experimentell beobachteten System	74
4.3.1.2	Umlagerungen und Ethylenadditionen im Modellsystem	75
4.3.1.3	Umlagerungen und Ethylenadditionen im realen System	89
4.3.1.4	Umlagerungen und Ethylenadditionen bei einem Imidoderivat	95
4.3.2	Isomerisierungen und Ethylenadditionen der Technetium-Stammverbindung	101
4.3.3	Isomerisierungen und Ethylenadditionen der Mangan-Stammverbindung	113
4.3.4	Vergleich der Gruppe-7-Verbindungen	129
4.4	Gruppe-8-Komplexe	135

4.4.1	Isomerisierungen und Ethylenadditionen der Osmium-Stamm- verbindung	135
4.4.2	Isomerisierungen und Ethylenadditionen der Ruthenium-Stamm- verbindung	141
4.4.3	Hochvalentes Eisenderivat	147
4.4.4	Vergleich der Gruppe-8-Verbindungen	149
4.5	Gruppe-9-Komplexe	151
4.5.1	Isomerisierungen und Ethylenadditionen der Iridium-Stammver- bindung	151
4.5.2	Isomerisierungen und Ethylenadditionen der Rhodium-Stamm- verbindung	158
4.5.3	Isomerisierungen und Ethylenadditionen der Cobalt-Stammver- bindung	164
4.5.4	Vergleich der Gruppe-9-Verbindungen	178
4.6	Vergleich der Metallsysteme	183
4.6.1	Vergleich der [3+2]- und [2+2]-Cycloadditionen	183
4.6.2	Vergleich ausgewählter Umsetzungen ohne Änderung der forma- len Oxidationsstufe	185
4.6.3	Reduktionen	191
4.6.4	Oxidationen	196
5	Zusammenfassung	199
A	Anhang	203
A.1	Abkürzungsverzeichnis	203
A.2	Geometrien und Energien	205
	Literaturverzeichnis	207