Quantenchemische Untersuchungen zu stereoisomeren Nickel-Bis-(2-phosphanylphenolato)-Chelatkomplexen und zur chemischen Verschiebung von 1*H*-Inden-Dimeren

genehmigte

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)
des Fachbereichs Chemie der Universität Dortmund

eingereicht von

Dipl.-Chem. Stefan Konarski
aus Hattingen

Dortmund, April 2004

[122] BELL, F.; SPANSWICK, J.: *J. CHem. Soc. (C).*

[123] NOLAND, W. E.; LANDUCCI, L. L.; DARLING, J. C.: *J. Org. Chem.* (44), 1358, **1979**.

[124] CZOGALLA, C.-D.; BOBERG, F.: *Phosphurus and Sulfur.* (GE 33), 33, **1987**.

[125] JOVANOVIĆ, J. A.; SCHÜRMANN, M.; PREUT, H.; SPITELLER, M.: *Acta. Cryst.Sec. E Structure Reports Online.* (E57), o1139, **2001**.

[126] WARRENER, R. N.; PITT, I. G.; RUSSEL, R. A.: *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*

[127] ANASTASSION, A. G.; SETLIFT, F. L.; GRIFFIN, G. W.: *J. Org. Chem.* (31), 2705, **1996**.

[107] KOCH, A.; THOMAS, S.; KLEINPETER, E.: *J. Mol. Struc. (Theochem).* (401), 1–14, **1997**.

[108] KLEINPETER, E.; HILFERT, L.; KOCH, A.: *J. Phys. Org. Chem.* (12), 725–733, **1999**.

[109] RIEDEL, E.: *Anorganischen Chemie 2. Aufl.* Walter de Gruyter & Co., Berlin, New York, **1990**.

[110] ELSCHENBROICH, CH.; SALZER, A.: *Organometallchemie* 3, Aufl. Teubner Studienbücher Chemie, Stuttgart, **1993**.

[111] OHARA, T.; SATO, T.; SHIMIZU, N.; PRESCHER, G.; SCHWIND, H.; WEIBERG, O.; MARTEN, K.: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Vol. A1* VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo, **1985**.

[112] HAGEN, J.: *Technische Katalyse - Eine Einführung.* VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo, **1996**.

[113] KRISTEN, M. O.; HEINICKE, J.; KEIM, W.; KOEHLER, M.; HE, M.: *Substituierte Phosphinophenolat-Metall-Komplexe zur Polymerisation von Olefinen.* Patent EP 1 101 768 A1.

[114] KONARSKI, S.: *Quantenchemische Untersuchungen zum Problem der cis/trans-Isomerie bei P,O-CHelatkomplexen.* Diplomarbeit, Universität Dortmund, **2000**.

[115] BRÜGGEMANN, TOBIAS: *in Vorbereitung.* Dissertation, Universität Dortmund, **2003**.

[116] ONKEN, U.; BEHR, A.: *Lehrbuch der Technischen Chemie, Band 3, Chemische Prozesskunde.* Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **1996**.

[117] JEREMIC, K.; JOVANOVIC, J. A.: *Erdöl und Kohle, Erdgas, Petrochemie.* (46), 430–434, **1993**.

[118] JOVANOVIC, J.; SOKIC, M.; SMILJANIC, M.: *Bitumen, additive on the basis of petroleum aromatic resins.* Proceedings of the 5. Eurobitumen Congress, Stockholm, (Vol. IA), 262–267, **1993**.

[119] WARRENER, R. N.; PITT, I. G.; RUSSEL, R. A.: *Aust. J. Chem.* (46), 1993, **1993**.

[120] LENOIR, D.; LEMMEN, P.: *Chem. Ber.* (113), 3112, **1980**.

[121] MOGLIONI, A. G.; TOMBARI, D. G.; YGLESIAS, G. Y. M.: *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* (1), 3459, **1998**.

Diese Arbeit wurde im Zeitraum von August 2000 bis Dezember 2003 im Fachbereich Chemie der Universität Dortmund durchgeführt.

1. Berichterstatter:	Prof. Dr. P. Bleckmann
2. Berichterstatter:	Prof. Dr. A. Geiger
Tag der mündlichen Prüfung:	30. September 2004

[88] BRAUNSCHWEIG-VAN HAREN, MICHAEL: *Untersuchungen an Mechanismen der Reaktionen metallorganischer Zinnverbindungen mit Hilfe quantenchemischer Methoden*. Dissertation, Universität Dortmund, **2001**.

[89] WILLIAMS, D. H.; FLEMING, I.: *Strukturaufklärung in der organischen Chemie*. Geotg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **1985**.

[90] GÜNTHER, H.: *NMR-Spektroskopie, 2. Aufl.* Thieme, Stuttgart, New York, **1983**.

[91] ANDO, I.; WEBB, G. A.: *Theory of NMR Parameters*. Academic Press Inc. Ltd., London, New York, Paris, San Diego, San Francisco, São Paulo, Sydney, Tokyo, Toronto, **1983**.

[92] POPLE , J .A.; SANTRY, D. E.: *Molec. Phys.* (8), 1, **1964**.

[93] POPLE , J .A.: *J. Chem. Phys.* Vol. 37, (Nr. 1), 53–59, **1962**.

[94] POPLE , J. A.: *J. Chem. Phys.* Vol. 37, (Nr. 1), 60–66, **1962**.

[95] DITCHFIELD, R.: *J. Chem. Phys.* Vol. 56, (Nr. 11), 5688–5691, **1972**.

[96] POPLE, J. A.; MCIVER, J. W.; OSTLUND, N. S.: *J. Chem. Phys.* Vol. 49, (Nr. 7), 2960–2964, **1968**.

[97] POPLE, J. A.; MCIVER, J. W.; OSTLUND, N. S.: *J. Chem. Phys.* Vol. 49, (Nr. 7), 2965–2970, **1968**.

[98] BLIZZARD, A. C.; SANTRY, D. P.: *J. Chem. Phys.* Vol. 55, (Nr. 2), 950–963, **1971**.

[99] KEITH, T. A.; BADER, R. F. W.: *Chem. Phys. Lett.* (210), 223, **1993**.

[100] GAUSS, J.: *J. Chem. Phys.* (99), 3629, **1993**.

[101] LONDON, F.: *J. Phys. Radium (Paris).* (8), 397, **1937**.

[102] DITCHFIELD, R.: *Mol. Phys.* (27), 789, **1974**.

[103] CHEESEMAN, J. R.; FRISCH, M. J.; TRUCKS, G. W.; KEITH, T. A.: *J. Chem. Phys.* Vol. 104, (Nr. 14), 5497–5509, **1996**.

[104] VIKIĆ-TOPIĆ, D.; PEJOV, L. CCACAA, (73), 1057–1075, **2000**.

[105] VIKIĆ-TOPIĆ, D.; PEJOV, L. CCACAA, (74), 277–293, **2001**.

[106] KLEINPETER, E.; HILFERT, L.; KOCH, A.: *J. Phys. Org. Chem.* (13), 473–479, **2000**.

[66] DAVIDSON, E. R.; FELLER, D.: *Chem. Rev.* 4, (86), 681–696, **1986**.

[67] MCLEAN, A. D.; CHANDLER, G.S.: *J. Chem. Phys.* (72), 5639, **1980**.

[68] KRISHNAN, R.;BINKLEY, J. S.; SEEGER, R.; POPLE, J. A.: *J. Chem. Phys.* (72), 650, **1980**.

[69] WACHTERS, A. J. H.: *J. Chem. Phys.* (52), 1033, **1970**.

[70] HAY, P. J.: *J. Chem. Phys.* (66), 4377, **1977**.

[71] DUNNING, T. H. (JR); HAY, P. J.: *Modern Theoretical Chemistry*. Schaefer, H. F., III, Plenum: New York, **1976**.

[72] DOLG, M.; WEDI, U.; STOLL, H.; PREUSS, H.: *J. Chem. Phys.* 2, (86), 866–872, **1987**.

[73] SCHÄFER, A.; HORN, H.; AHLRICHS, R.: *J. Chem. Phys.* 4, (97), 2571–2577, **1992**.

[74] MULLIKEN, R. S.: *J. Chem. Phys.* (23), 1833–1846, **1955**.

[75] REED, A. E.; WEINSTOCK, R. B.; WEINHOLD, F.: *J. Chem. Phys.* 2, (83), 735–744, **1985**.

[76] WILLIAMS, D. E.: *Rev. Comp. Chem.* (Vol. 2), **1991**, pages = 219-271.

[77] AHLRICHS, R.; EHRHARDT, C.: *ChiuZ.* (19), 120, **1985**.

[78] REED, A. E.; WEINHOLD, F.: *J. Chem. Phys.* 4, (83), 1736–1740, **1985**.

[79] CARPENTER, J. E.; WEINHOLD, F.: *Theochem.* (169), 41, **1988**.

[80] REED,A, E.; CURTIS, L. A.; WEINHOLD, F.: *Chem. Rev.* (88), 899, **1988**.

[81] PAULING, L.: *J. Am. Chem. Soc.* (53), 1367, **1931**.

[82] SLATER, J. C.: *Phys. Rev.* (37), 481, **1931**.

[83] FOSTER, J. P.; WEINHOLD, F.: *J. Am. Chem. Soc.* (102), 7211, **1980**.

[84] WEINHOLD, F.; CARPENTER, J. E.: *J. Mol. Struc.* (165), 189, **1988**.

[85] BENT , H. A.: *Chem. Rev.* (61), 275, **1961**.

[86] CARPENTER, J. E.; WEINHOLD, F.: *J. Am. Chem. Soc.* (110), 369, **1988**.

[87] REED, A. E.; RAGUÉ SCHLEYER, P. VON: *J. Am. Chem. Soc.* (109), 7363, **1987**.

Danksagung

Herrn Prof. Dr. Paul Bleckmann danke ich für die wissenschaftliche Förderung und wertvolle Unterstützung bei der Erstellung dieser Arbeit. Herrn Prof. Dr. Alfons Geiger danke ich für die Übernahme des Korreferats.

Für diese Arbeit unerläßlich waren die experimentellen Arbeiten der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. Joachim Heinicke (Universität Greifswald) und Herrn Prof. Dr. Jovan A. Jovanovic (Universität Belgrad). Bei beiden möchte ich mich für die gute Zusammenarbeit und stete Diskussionsbereitschaft bedanken.

Für die mir übertragene wissenschaftliche Assistentenstelle für die Bereiche EDV und Umweltforum danke ich Herrn Prof. Dr. Michael Spiteller (Institut für Umweltforschung).

Den Herren Tobias Brüggemann, Dirk C. Kleb und Oliver B. Warzecha danke ich für die vielen fachlichen Diskussionen, den schnellen Hilfen bei Problemen aller Art und den zahlreichen Anlässen gemütlichen Beisammenseins.

Allen Mitarbeitern des Arbeitskreises Bleckmann und des Instituts für Umweltforschung danke ich für die gute Atmosphäre.

Bei den Herren Michael Schmolders (Hochschulrechenzentrum Dortmund), Johannes Boll (Regionales Rechenzentrum, Universität Köln) und Dr. Lars Packschies (Regionales Rechenzentrum, Universität Köln) bedanke ich mich für ihre Hilfen bei Problemen auf den Großrechnern.

Mein besonderer Dank gilt meinen Eltern für ihre Unterstützung während meines Studiums.

Ganz herzlich möchte ich mich bei meiner Lebensgefährtin Eleni Gourzoulidou bedanken. Sie hat mich durch die Höhen und Tiefen des Studiums und dieser Arbeit begleitet.

[45] ROOTHAAN, C. C. J.: *Rev. Mod. Phys.* (23), 541, **1951**.

[46] HALL, G. G.: *Proc. Royal Soc.* A, (205), 541, **1951**.

[47] KOHN, W.; SHAM, L. J.: *Phys. Rev.* 4A, (140), 1133–1138, **1965**.

[48] VOSKO,S. H.; WILK, L.; NUSAIR, M.: *Canadian J. Phys.* (58), 1200, **1980**.

[49] HOHENBERG, P.; KOHN, W.: *Physical Review.* (136), B864, **1964**.

[50] KOHN, W.; SHAM, L. J.: *Physical Review.* (140), A1133, **1965**.

[51] SLATER, J. C.: *Quantum Theory of Molecular and Solids. Vol. 4: The Self-Consistent Field for Molecular and Solids.* McGraw-Hill, New York, **1974**.

[52] BECKE, A. D.: *J. Chem. Phys.* 7, (98), 5648–5652, **1993**.

[53] BECKE, A. D.: *J. Chem. Phys.* 12, (97), 9173–9177, **1992**.

[54] BECKE, A. D.: *J. Chem. Phys.* 3, (96), 2155–2160, **1992**.

[55] BECKE, A. D.: *Phys. Rev.* A, (38), 3098, **1988**.

[56] LEE, C.; YANG, W.; PARR, R. G.: *Phys. Rev.* B, (37), 785, **1988**.

[57] MIEHLICH, B.; SAVIN, A.; STOLL, H.; PREUSS, H.: *Chem. Phys. Lett.* (157), 200, **1989**.

[58] BECKE, A. D.: *J. Chem. Phys.* (98), 5648, **1993**.

[59] POPLE, J. A.; HEAD-GORDON, M.; FOX, D. J.; RAGHAVACHARI, K.; CURTISS, L. A.: *J. Chem. Phys.* 10, (90), 5622–5629, **1989**.

[60] CURTISS, L. A.; JONES, C.; TRUCKS, G. W.; RAGHAVACHARI K.; A. POPLE, J. A.: *J. Chem. Phys.* (93), 2537, **1990**.

[61] SOSA, C.; LEE, C.: *J. Chem. Phys.* 10, (98), 8004–8011, **1993**.

[62] HEHRE, W. J.; STEWART, R. F.; POPLE, J. A.: *J. Chem. Phys.* (51), 2657, **1969**.

[63] COLLINS, J. B.; SCHLEYER,P. V. R.; BINKLEY, J. S.; POPLE, J. A.: *J. Chem. Phys.* (64), 5142, **1976**.

[64] REINHOLD, J.: *Quantentheorie der Moleküle.* Teubner Studienbücher Chemie, Stuttgart, **1994**.

[65] DEFREES, J. D.; LEVI, B. A.; POLLACK, S. K.; HEHRE, W. J.; BINKLEY, J. S.; POPLE, J. A.: *J. Am. Chem. Soc.* 15, (101), 4085–4089, **1979**.

[32] MORRISON, R. T.; BOYD, R. N.: *Lehrbuch der Organischen Chemie*. *3. Aufl.* VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo, **1986**.

[33] ATKINS, P. W.: *Quanten - Begriffe und Konzepte für Chemiker*. *1. Aufl.* VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo, **1993**.

[34] FALBE, J.; REGITZ, M.: *CD Römpp Chemie Lexikon*. *Version 1.0* Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **1995**.

[35] BROOKS, B.; SCHÄFER; H. F.: *J. Chem. Phys.* (70), 5092, **1979**.

[36] BROOKS, B. *et al*: *Physica Scripta.* (21), 312, **1980**.

[37] SHEPART, R.: *Advances in Chemical Physics.* (69), 63–200, **1987**.

[38] CARSKY, P.; HESS, B. A.; SCHAAD, L. J.: *J. Comput. Chem.* (5), 280, **1984**.

[39] CIZEK, J.: *J. Chem. Phys.* (45), 4256, **1966**.

[40] KUNZ, R. W.: *Molecular Modelling für Anwender*. *2. Aufl.* Teubner Studienbücher, Stuttgart, Germany, **1997**.

[41] FRISCH, M. J.; TRUCKS, G. W.; SCHLEGEL, H. B.; SCUSERIA, G. E.; ROBB, M. A.; CHEESEMAN, J. R.; ZAKRZEWSKI, V. G.; MONTGOMERY, J. A.; STRATMANN, R. E.; BURANT, J. C.; DAPPRICH, S.; MILLAM, J. M.; DANIELS, A. D.; KUDIN, K. N.; STRAIN, M. C.; FARKAS, O.; TOMASI, J.; BARONE, V.; COSSI, M.; CAMMI, R.; MENNUCCI, B.; POMELLI, C.; ADAMO, C.; CLIFFORD, S.; OCHTERSKI, J.; PETERSSON, G. A.; AYALA, P. Y.; CUI, Q.; MOROKUMA, K.; MALICK, D. K.; RABUCK, A. D.; RAGHAVACHARI, K.; FORESMAN, J. B.; CIOSLOWSKI, J.; ORTIZ, J. V.; STEFANOV, B. B.; LIU, G.; LIASHENKO, A.; PISKORZ, P.; KOMAROMI, I.; GOMPERTS, R.; MARTIN, R. L.; FOX, D. J.; KEITH, T.; AL-LAHAM, M. A.; PENG, C. Y.; NANAYAKKARA, A.; GONZALEZ, C.; CHALLACOMBE, M.; GILL, P. M. W.; JOHNSON, B. G.; CHEN, W.; WONG, M. W.; ANDRES, J. L.; HEAD-GORDON, M.; REPLOGLE, E. S.; POPLE, J. A.: *Gaussian 98*. Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, *Revision A.9*, **1998**.

[42] WEDLER, G.: *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*. *4. Aufl.* Wiley-VCH-Verlag, GmbH Weinheim, **1997**.

[43] HARTREE, D. R.: *Proc. Cambr. Phil. Soc.* (24), 89, **1927**.

[44] FOCK, V.: *Z. Phys.* (61), 126–148, **1930**.

Inhaltsverzeichnis

[16] ELDING, L. I.; GRÖNING, Ö.: *Inorg. Chem.* Vol. 17, (No. 7), 1872–1880, **1978**.

[17] SPITELLER, M.; JOVANOVIĆ, J. A.: *Fuel.* (78), 1263–1276, **1999**.

[18] SCHEUERMANN, A.: *CT-Online.* Chemie Technik und Pharma+Food, http://www.chemietechnik.huething.de/news, (6), **2002**.

[19] SPITELLER, P.; SPITELLER, M.; JOVANOVIĆ, J. A.: *Magn. Reson. Chem.* (40), 371–376, **2002**.

[20] JOVANOVIĆ, J. A.; ELLING, W.; SCHÜRMANN, M.; PREUT, H.; SPITELLER, M.: *Acta. Cryst.Sec. E Structure Reports Online.* (E58), o67–o68, **2001**.

[21] JOVANOVIĆ, J. A.; SPITELLER, M.; ELLING, W.: *J. Serb. Chem. Soc.* 67, (6), 393–406, **2002**.

[22] JOVANOVIĆ, J. A.; SPITELLER, M.; SPITELLER, P.: *J. Serb. Chem. Soc.* 66, (11-12), 753–763, **2001**.

[23] JOVANOVIĆ, J. A.; SCHÜRMANN, M.; PREUT, H.; SPITELLER, M.: *Acta. Cryst.Sec. E Structure Reports Online.* (E58), o33–o34, **2002**.

[24] JOVANOVIĆ, J. A.; ELLING, W.; SCHÜRMANN, M.; PREUT, H.; SPITELLER, M.: *Acta. Cryst.Sec. E Structure Reports Online.* (E58), o35–o36, **2002**.

[25] JOVANOVIĆ, J. A.; ELLING, W.; SCHÜRMANN, M.; PREUT, H.; SPITELLER, M.: *Acta. Cryst.Sec. E Structure Reports Online.* (E58), o815–o816, **2002**.

[26] GELLERT, W.; LENK, R.; PFEIFER, T.: *Fachlexikon ABC Physik.* Verlag Harri Deutsch, Zürich und Frankfurt am Main, **1974**.

[27] ATKINS, P. W.: *Physikalische Chemie.* *1. Aufl.* VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo, **1990**.

[28] TIPLER, P. A.: *Physik.* Spektrum Akademischer Verlag GmbH.

[29] CAREY, F. A.; SUNDBERG, R. J.: *Organische Chemie - Ein weiterführendes Lehrbuch.* *1. Aufl.* VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo, **1995**.

[30] LEACH, A. R.: *Molecular Modelling - Principles And Applications.* Addison Wesley Longman Limited, Edinburgh Gate, Harlow, **1996**.

[31] MINKIN, V. I.; SIMKIN, B. Y.; MINYAEV, R. M.: *Quantum Chemistry of Organic Compounds.* Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokyo, Hong Kong, Barcelona, **1990**.

Literaturverzeichnis

[1] ZIPSE, H.; SCHULZ, A.: *Angew. Chem.* (115), 2248–2294, **2003**.

[2] NOBEL FOUNDATION: *The Nobel Prize in Chemistry 1998.* Chemistry 1998.

[3] KEIM, W.: *Angew. Chem.* (102), 251–260, **1990**.

[4] KEIM, W.; IN GRAZANI, M.; GIONGO M.: *Fundamental Research in Homogeneous Catalysis. 4, Aufl.* Plenum Press, New York, **1984**.

[5] SHELL CHEMICALS LIMITED: *Shell Chemicals Magazine.* (2), http://www.shellchemicals.com/chemicals/magazine/, **2002**.

[6] KEIM, W.: *Chem. Ing. Tech.* 11, (56), 850, **1984**.

[7] EMPSALL, H. D.; SHAW, B. L.; TURTLE, L.: *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 992, **1974**.

[8] HEINICKE, J.; KOESLING, M.; BRÜLL, R.; KEIM, W.; PRITZKOW, H.: *Eur. J. Inorg. Chem.* 299-305, **2000**.

[9] HEINICKE, J.; HE, M.; DAL, A.; KLEIN, H.F.; HETCHE, O.; KEIM, W.; FLÖRKE, U.; HAUPT, H.J.: *Eur. J. Inorg. Chem.* 431-440, **2000**.

[10] HEINICKE, J.; DAL, A.; KLEIN, H.F.; HETCHE, O.; KEIM, W.; FLÖRKE, U.; HAUPT, H.J.: *Z. Naturforsch.* (54b), 1235–1243, **1999**.

[11] HUHEEY, J.: *Anorganische Chemie.* Walter de Gruyter, Berlin, New York, **1988**.

[12] BASOLO, F.; PEARSON, R. G.; : *Progr. Inorg. Chem.* (4), 381, **1962**.

[13] KAUFFMANN, G. B.: *J. Chem. Edu.* Vol. 54, (2), 86–89, **1977**.

[14] PIDCOCK, A.; RICHARD, R. E.; VENANZI, L. M. : *J. Chem. Soc.* A.

[15] BURDETT, J. K.: *Inorg. Chem.* Vol. 16, (No. 12), 3013–3025, **1977**.

Kapitel 1

Einleitung

In den letzten Jahren drangen die Methoden der Quantenchemie verstärkt in die organische Chemie ein [1]. Ein Grund hierfür ist, daß der hohe Bedarf an Rechenleistung und Speicherkapazität mit modernen Computern immer mehr an Bedeutung verliert. Heute bringt jeder neue Bürorechner genügend Kapazitäten mit, um quantenchemische Berechnungen durchzuführen, die vor zehn Jahren noch sogenannten Supercomputern vorbehalten waren.

Der Stellenwert der Quantenchemie wird unter anderem durch den Nobelpreis deutlich, den POPLE für herausragende Arbeiten auf vielen Gebieten der Quantenchemie gemeinsam mit KOHN für Entwicklungen auf dem Gebiet der Dichtefunktionaltheorie 1998 erhalten haben [2]. Die Ergebnisse von quantenchemischen Berechnungen stellen nicht nur eine große Unterstützung bei der Diskussion von experimentellen Ergebnissen dar, sondern machen viele Auswertungen erst möglich, wie populäre Veröffentlichungen beweisen.

Im ersten Teil der vorliegenden Arbeit werden Eigenschaften von Nickelkomplexen unter Anwendung quantenchemischer Methoden diskutiert. Nickel-Verbindungen besitzen aufgrund ihrer katalytischen Eigenschaften große industrielle Bedeutung [3]. Hierzu zählen Nickel-Chelatkomplexe, deren Chelatring über Stickstoff und Sauerstoff an das zentrale Nickelatom gebunden wird. Diese sogenannten Nickel-P⌒O-Chelatkomplexe, wie in 1.1 abgebildet, zeigen hinsichtlich der homogenen Katalyse besonders interessante Eigenschaften. In dem von KEIM entwickelten SHOP-Verfahren

(**S***hell* **H***igher* **O***lefin* **P***rocess*) werden solche Komplexe zur Synthese von Olefinen eingesetzt [4].

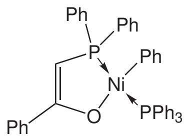


Abbildung 1.1: Potentieller Katalysator für den SHOP

Im Jahr 1990 wurden mit Hilfe dieser Synthese 1 000 kt Olefine produziert und erst im Jahr 2002 ist eine neue Anlage mit einer Jahresproduktion von 320 kt Olefinen in Betrieb genommen worden [5]. Damit ist der SHOP eines der bedeutensten Verfahren in der Homogenkatalyse durch Übergangsmetalle. Bei diesem Prozeß wird Ethen zu gradzahligen, langkettigen Olefinen mit Kettenlängen von C_8 bis C_{18} umgesetzt. Nach destillativer Trennung können die endständigen Olefine durch Isomerisierung und Metathese zu innenständigen Olefinen aufgearbeitet werden [6]. Diese Kombination aus Verwendung verschiedener Katalysatoren, Isomerisierung und Metathese in Verbindung mit Destillation und Rezirkulation bietet eine einzigartige Technologie zur Darstellung fast jeder gewünschten Produktverteilung.

Zu dieser Verbindungsklasse der potentiellen Katalysatoren gehören Bis-(phosphanyl)-phenolato-Komplexe, die SHAW *et al.* untersucht haben [7]. Ihnen gelang die Darstellung von Komplexen mit verschiedenen Metallen als Zentralatom.

HEINICKE *et al.* [8, 9, 10] untersuchen analoge Nickelkomplexe. Bei der Darstellung der Komplexe bleiben Fragen zur erhaltenen Stereoisomerie der Verbindungen offen. Bei den bisher durchgeführten Reaktionen ordnen sich die Liganden am Nickel immer quadratisch planar und isomerenrein an. Die Stereoisomerie des Komplexes wird dabei scheinbar durch den Einfluß der Chelatliganden bestimmt.

Der sog. *trans-Effekt* bietet Erklärungsversuche für Anordnungen der Liganden in quadratisch-planaren Komplexen hinsichtlich von Substitutionen. [11, 12, 13, 14].

Darunter versteht man, daß vorhandene Liganden die neuen Liganden bei Substitution in trans-Stellung dirigieren. *Cis-Effekte* werden hingegen weniger ausführlich diskutiert [15, 16]. Diese kinetischen Effekte, sowie die Anwendung experimenteller und spektroskopischer Methoden brachten bisher keine befriedigende Erklärung für die Anordnung der Liganden.

Die quantenchemische Diskussion hinsichtlich der Bildung der Komplexe ist ein wichtiger Beitrag zur Aufklärung des Mechanismus. Im Rahmen dieser Arbeit werden die von HEINICKE [8, 9, 10] untersuchten Bis-(phosphanyl)-phenolato-Nickelkomplexe bezüglich ihrer thermodynamischen Stabilität miteinander verglichen, der Einfluß von Lösungsmitteln untersucht und mögliche Mechanismen diskutiert.

Im zweiten Teil der Arbeit werden quantenchemische Methoden eingesetzt, um ^{1}H- und ^{13}C-NMR-Spektren von Dimeren des 1*H*-Indens aufzuklären. Zahlreiche Isomere der Inden-Dimere sind Folgeprodukte der Naphtha-Dampf-Pyrolyse [17]. Dieser auch unter der Bezeichnung *Steamcracken* bekannte Prozeß gehört zu den produktionsintensivsten Verfahren der Erdölindustrie [18]. Jährlich fallen 10^{7} t eines Rückstandes, dem sogenannten **r***esidual* **p***yrolysis* **o***il* (RPO) an. Dieser findet Verwendung als Schmier- und Heizöle, Holzschutzmittel, Rohstoffe (Herstellung von Ruß) und hocharomatische Lösungsmittel. Problematisch ist die bei nicht-sachgerechter Anwendung des RPOs ausgehende Gefahr für die Umwelt. Die genaue Kenntnis der Zusammensetzung des RPOs sowie möglicher Folgeprodukte ist für umweltanalytische Untersuchungen unerläßlich.

Die Folgeprodukte beeinflussen insbesondere die rheologischen Eigenschaften des RPOs. RPO enthält mit 1*H*-Inden und Styrol Verbindungen, die leicht polymerisieren können. In Gegenwart von FRIEDEL-CRAFTS-Katalysatoren werden sie dimerisiert und oligomerisiert. JOVANOVIĆ *et al.* [19, 20, 21, 22, 23, 24, 25] untersuchen das Rückstands-Pyrolyseöl mit hohem analytischen Aufwand unter Verwendung von gaschromatographischen, massenspektroskopischen und verschiedenen NMR-spektroskopischen Methoden sowie der Röntgenstrukturanalyse. Es konnten zahlreiche Dimere

des $1H$-Indens umfassend analysiert werden.

Begleitend zu den Untersuchungen der $1H$-Inden-Dimeren ergab sich aus der Zusammenarbeit mit Herrn JOVANOVIĆ, daß mit der Verwendung quantenchemischer Methoden insbesondere die Auswertung der NMR-Spektren unterstützt werden kann. Anstelle von komplizierten und zeitaufwendigen mehrdimensionalen NMR-Messungen können mit geeigneten theoretischen Methoden Zeit und Kosten gespart werden.

Tabellenverzeichnis

Kapitel 2

Theoretische Grundlagen

2.1 Struktur und Energie

Zur Beschreibung von Systemen beliebiger Art werden Potentiale verwendet [26]. Potentiale sind je nach Problemstellung von physikalischen Größen, wie Druck, Temperatur oder Volumen abhängig. Moleküle können mit Hilfe geeigneter Potentialsysteme beschrieben werden. Werden dabei äußere Einflüsse konstant gehalten, sind Potentiale des betrachteten Moleküls nur von den Ortskoordinaten $\vec{r}$ jeden Atoms im Molekül abhängig.

In der Nähe des Gleichgewichtsabstandes R_{Ggw} eines zweiatomigen Moleküls kann die potentielle Energie E bei einem tatsächlichen Abstand R_i durch die klassische Mechanik (Gl. 2.1) beschrieben werden [27, 28]. Dabei betrachtet man die Atome als starre Kugeln, die über Federn miteinander verbunden sind. Die Kraftkonstante K ist eine aus dem HOOKschen Gesetz stammende Richtgröße, die von den Eigenschaften der betrachteten Bindung abhängt [26]. Sie kann aus schwingungsspektroskopischen Untersuchungen, wie z. B. der IR-Spektroskopie, erhalten werden.

$$E = \frac{1}{2} \cdot K \cdot (R_i - R_{Ggw})^2 \tag{2.1}$$

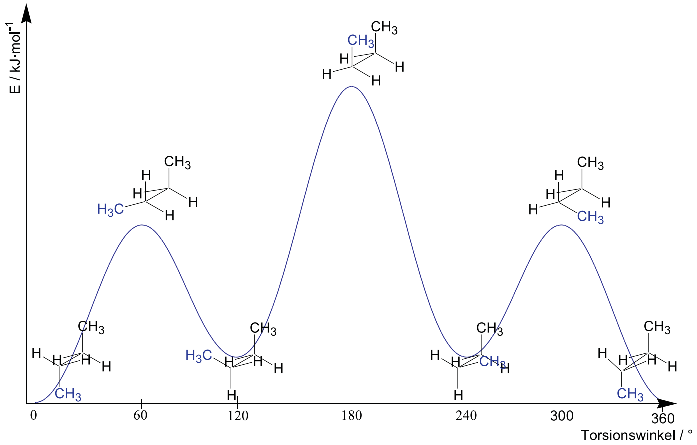


Abbildung 2.1: Die Änderung der potentiellen Energie bei der Torsion der C-2–C-3–Bindung um 360° von *n*-Butan.

Die Abhängigkeit der potentiellen Energie von den Atomkoordinaten läßt sich gut am Beispiel von Konformeren des Butans verdeutlichen (Abb. 2.1).

Zu jeder beliebigen Anordnung von Atomen, die in einem Molekül eingenommen werden, gehört eine potentielle Energie E [29]. So spannen Energie und Struktur zusammen einen mehrdimensionalen Raum auf, die sogenannte Energiehyperfläche [30]. Die Dimension des Raumes ist von der berücksichtigten Anzahl der Freiheitsgrade abhängig. Im gezeigten Beispiel wird nur ein Freiheitsgrad zugelassen: die Rotation einer Ethylgruppe um die C-2–C-3-Bindungsachse. Für die Beschreibung genügt eine zweidimensionale Energiekurve für die Auftragung der Energie gegen den Torsionswinkel der Bindungsachse.

Für die Beschreibung eines Moleküls mit N Atomen werden $3 \cdot N$ kartesische Koordinaten benötigt; die gesamte Anzahl der Freiheitsgrade beträgt für ein lineares Molekül $3 \cdot N - 5$ und für ein nicht-lineares $3 \cdot N - 6$ [27]. So besitzt ein nicht-lineares Molekül mit $N = 10$ Atomen demnach 24 interne Freiheitsgrade. Für die Berechnung der potentiellen Energie an nur 10 Punkten eines eindimensionalen Schritts wären 10^{24}

einzelne Rechnungen nötig. Mit einer Dauer von 1 s pro Rechnung werden 10^{15} Jahre Prozessorzeit benötigt. Es ist mit der heutigen Leistungsfähigkeit der Rechner unmöglich, auch nur einen kleinen Ausschnitt der Energiehyperfläche von größeren Molekülen zu berechnen.

Für die Charakterisierung eines Systems reicht die Kenntnis stationärer Punkte auf der Hyperfläche aus [31]. Stationäre Punkte sind Minima, Maxima und Sattelpunkte. Diese Punkte besitzen die Eigenschaft, daß die Ableitungen der potentiellen Energie zu den Ortskoordinaten $\vec{r_i}$ Null ergibt (2.2):

$$E_i = \frac{\partial E}{\partial \vec{r_i}} = 0 \tag{2.2}$$

Minima zeigen einen stabilen Gleichgewichtszustand des Moleküls an und sind dadurch charakterisiert, daß die potentielle Energie bei infinitisimaler Auslenkung eines oder mehrerer Atome steigt. Deshalb muß die Matrix der zweiten Ableitung der Energiehyperfläche, die sogenannte HESSE-Matrix (2.3), betrachtet werden:

$$\vec{H} = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 E}{\partial \vec{r}_1^2} & \frac{\partial^2 E}{\partial \vec{r}_1 \cdot \partial \vec{r}_2} & \cdots & \frac{\partial^2 E}{\partial \vec{r}_1 \cdot \partial \vec{r}_{3 \cdot N-6}} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial \vec{r}_2 \cdot \partial \vec{r}_1} & \frac{\partial^2 E}{\partial \vec{r}_2^2} & \cdots & \frac{\partial^2 E}{\partial \vec{r}_2 \cdot \partial \vec{r}_{3 \cdot N-6}} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial^2 E}{\partial \vec{r}_{3 \cdot N-6} \cdot \partial \vec{r}_1} & \frac{\partial^2 E}{\partial \vec{r}_{3 \cdot N-6} \cdot \partial \vec{r}_2} & \cdots & \frac{\partial^2 E}{\partial \vec{r}_{3 \cdot N-6}^2} \end{pmatrix} \tag{2.3}$$

Für ein Minimum und damit für einen physikalisch sinnvollen, stabilen Gleichgewichtszustand muß die gesamte HESSE-Matrix negativ sein. Eine vollständig positive Matrix beschreibt ein Maximum, das keine physikalische Bedeutung besitzt. Sattelpunkte sind dagegen bedeutend, da sie wichtige Übergangszustände beschreiben können. Abbildung 2.2 zeigt z. B. verschiedene mögliche drei-dimensionale Ausschnitte von Energiehyperflächen, zur Verdeutlichung der stationären Punkte.

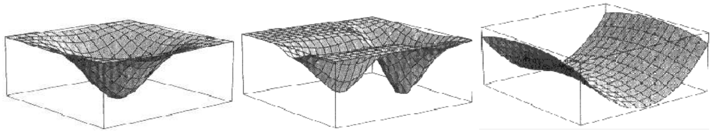


Abbildung 2.2: Ausschnitte verschiedener Energiehyperflächen: a) globales Minimum, b) globales und lokales Minimum, c) Sattelpunkt.

Als Beispiel können hier Konformere von Cyclohexan dienen: Die Hyperfläche **b** (Abb. 2.2) könnte mit den beiden Minima die Twistformen beschreiben. Der Übergangszustand wird mit der Wannenform gebildet, die durch **c** dargestellt wird [32].

2.2 Quantenchemische Methoden

2.2.1 Grundlagen

Die Beziehung zwischen Molekülstruktur und Energie läßt sich mit den folgenden Verfahren bestimmen:

- *Ab initio*-**Methoden**: Diese Rechenverfahren lassen in der ursprünglichen Definition keine anderen Informationen zu als die der Fundamentalkonstanten (Elementarladung e, PLANCKsche Konstante $\hbar$, Masse der Elektronen m_e, der Protonen m_p und der Neutronen m_n) sowie die Kernladungen der beteiligten Atome. In erweiterten Definitionen zählen dazu alle Verfahren, die keine experimentellen Informationen zulassen [33].

- **Molekularmechanische Methoden**: Diese basieren auf einem der klassischen Mechanik entliehenem Modell eines Moleküls. Ein Molekül wird durch ein Ensemble von atomaren, starren Kugeln repräsentiert, die als durch Federn verbundene Massenschwerpunkte behandelt werden [34].

- **Semiempirischen Methoden**: Hier werden die Integrale in den rechenintensiven Abschnitten der *ab initio*-Methoden vernachlässigt oder durch Näherungen

Abbildungsverzeichnis

Me .... Methyl
MNDO .... Modified INDO-Version
MO .... Molekülorbital
MPn .... MØLLER-PLESSET-Verfahren n-ter Ordnung
MS .... Massenspektroskopie
NBO .... Natural Bond Orbital
NMR .... magnetische Kernresonanz
Ph .... Phenyl
PM3 .... 3. Parametrisierung von MNDO
ppm .... parts per million
R .... aliphatischer oder aromatischer Substituent
RPO .... residual pyrolysis oil
RSA .... Röntgenstrukturanalyse
S. .... Seite
SCF .... self consistent field
SDD .... Double-ζ-Basissatz der Stuttgarter Gruppe
SHOP .... shell higher olefine process
STO .... GAUSS Type Orbitals
SVWN .... Funktional VWN mit Berücksichtung des SLATER-Austausch Funktionals [49, 50, 51]
Tab. .... Tabelle
THF .... Tetrahydrofuran
TMS .... Tetramethylsilan
TZV .... Triple-ζ-Basissatz von AHLRICHS *et al.* [73]
VWN .... Funktional von VOSKO, WILK und NUSAIR [48]
z. B. .... zum Beispiel
z. T. .... zum Teil

ersetzt. Der Erfolg der Ergebnisse ist von diesen Vernachlässigungen und Ersetzungen abhängig. Bekannte Vertreter der semiempirischen Methoden sind INDO (Intermediate neglect of differential overlap), MNDO (Modified INDO-Version), AM1 (AUSTIN-Model 1) oder PM3 (3. Parametrisierung von MNDO) [30].

Zu den *ab initio*-Methoden zählen HARTREE-FOCK-, sogenannte Post-HARTREE-FOCK- und Dichtefunktionalmethoden sowie verschiedene Hybride aus mehreren Methoden. Post-HARTREE-FOCK-Methoden zeichnen sich dadurch aus, daß sie auf HARTREE-FOCK aufbauen, Molekülorbitale (MOs) aber anders beschreiben. Hierzu gehören z. B. die Konfigurationswechselwirkungsmethode (CI) [35, 36], die Multikonfigurations-self-consistent-field-Rechnung (MCSCF) [37], das Møller-Plesset-Verfahren zweiter oder höherer Ordnung (MPn) [38] sowie die coupled-cluster Verfahren [39]. Die genannten Methoden sind nur im weiteren Sinne Vertreter der *ab initio*-Methoden, weil sie verschiedene Abstraktionen und Parametrisierungen verwenden. Die haben gemeinsam, daß sie sehr rechenintensiv sind und hohe Anforderungen an den Arbeitsspeicher stellen. Dieses gilt insbesondere für Moleküle mit großen Atomzahlen, da die Anforderungen nicht linear mit der Anzahl der Elektronen steigen, sondern exponentiell. Bei molekülmechanischen Verfahren ist die Rechenzeit proportional zum Quadrat der Anzahl der Atome im Molekül, bei Møller-Plesset-Verfahren 2. Ordnung ist sie hingegen schon proportional zur 6. Potenz und mit weiter entwickelten Methoden kann sie entsprechend steigen.

In sogenannten Singlepoint-Rechnungen wird aus einer vorgegebenen Anordnung der Atome die potentielle Energie bestimmt. Bei Geometrieoptimierungen wird die vorgegebene Anordnung der Atome solange variiert bis ein Minimum auf der Energiehyperfläche erreicht ist. Hierzu gibt es verschiedene mathematische Ansätze, die in Suchmethoden, Gradientenmethoden und NEWTON-Methoden eingeteilt werden können [40].

Die Berechnungen in dieser Arbeit wurden mit dem Programmpaket *Gaussian 98* [41] durchgeführt. Als Plattform stehen die zum Rechnerverbund Nordrhein-Westfalen gehörenden Großrechner der Universität Dortmund und der Universität Köln zur Verfügung. Außerdem haben wir in unserer Gruppe im Fachbereich Chemie einen Rechner-Cluster aus 30 Computern aufgebaut. Unter dem Betriebssystem Linux mit dem Programmpaket NQS (**N**etwork **Q**ueue **S**ystem) können individuelle Anforderungen der Rechnungen mit selbstentwickelten Programmen angepaßt werden.

Die Ergebnisse auf Grundlage einfacher molekülmechanischer Verfahren eignen sich nicht zur quantenchemischen Untersuchung der in der vorliegenden Arbeit zu diskutierenden Strukturen. Semiempirische Methoden können nicht angewendet werden, da für Nickel in *Gaussian 98* keine empirischen Werte vorgegeben sind und eine entsprechende Parametrisierung zu zeitaufwendig ist.

Mit den verfügbaren Dichtefunktionalmethoden, bzw. Hybriden aus Dichtefunktional- und HARTREE-FOCK-Methoden können jedoch in vertretbarer Zeit zufriedenstellende Ergebnisse erzielt werden.

2.2.2 Schrödinger-Gleichung und Born-Oppenheimer Approximation

Die grundlegende Gleichung zur Berechnung von Molekülgeometrien ist die SCHRÖDINGER-Gleichung 2.4 [42].

$$\Delta\psi + \frac{8 \cdot \pi^2 \cdot m}{h^2} \cdot (E_{ges} - E) \cdot \psi_T = 0 \tag{2.4}$$

In dieser Gleichung steht ψ für die Wellenfunktion des Teilchens, m für seine Masse, E_{ges} für seine Gesamtenergie, E für seine potentielle Energie und h für das PLANCKsche Wirkungsquantum. Der LAPLACEsche Differentialoperator Δ ist die zweite partielle Ableitung nach den Raumkoordinaten.

k	BOLTZMANN-Konstante, $k = 1,38066 \cdot 10^{-23}$ J·K^{-1} [33]
m	Masse
N	Ganze Zahl zwischen 1 und ∞
R	allgemeine Gaskonstante R = 8,31441 J·mol^{-1}·K^{-1} [33]
R_i	Abstand zwischen zwei Atomen
R_{Ggw}	Gleichgewichts-Abstand zwischen zwei Atomen
V_{eff}	effektives Einteilchenpotential
V_{XC}	Korrelationsbeitrag der nicht-lokalen Dichteapproximation
$\mathbf{F}$	FOCK-Matrix
$\mathbf{S}$	Überlappungsmatrix
°C	Grad Celsius
a.u.	atomic units
Abb.	Abbildung
Ac	Acetyl
aliph.	aliphatisch
AM1	AUSTIN-Model 1
AO	Atomorbital
arom.	aromatisch
B3LYP	Drei-Parameter-Funktional von BECKE [52, 53, 54]
ber.	berechnet
bzw.	beziehungsweise
CI	configuration interaction
Cp	Cyclopentadienyl
CSGT	Continuous Set of Gauge Transformations
d. h.	das heißt
DFT	density functional theory
Et	Ethyl
exp.	experimentell
GC	Gaschromatographie
GIAO	Gauge-Including Atomic Orbital
Gl.	Gleichung
gly	Dimethylglyoximato
GTO	SLATER Type Orbitals
HF	HARTREE-FOCK
Hz	Herz
INDO	Intermediate neglect of differential overlap
K	Kelvin
Kat.	Katalysator
LCAO	linear combination of atomic orbitals
LDA	lokale Dichteapproximation
LM	Lösungsmittel
M	Metall
MCSCF	Multikonfigurations-SCF

Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

$\hat{\mathbf{H}}$ .... HAMILTON-Operator
Δ .... LAPLACEscher Differentialoperator
δ .... chemische Verschiebung eines Kerns in ppm
ϵ .... Kapitel 2: Energieeigenwert des Orbitals, bzw.
Kapitel 4: Dielektrizitätskonstante
$\hbar$ .... PLANCKsches Wirkungsquantum, $\hbar = h/2 \cdot \pi$ [33]
μ .... magnetisches Moment
ν_0 .... Betriebsfrequenz des NMR-Geräts
ν_i .... LARMOR-Frequenz eines Kerns i
∂ .... partielle Ableitung
Φ .... Produkt quadratisch integrierbarer Ein-Elektronen-Wellenfunktionen
π .... transzendente Zahl, $\pi = 3,1415...$
Ψ .... Wellenfunktion eines Molekülorbitals
ψ .... Wellenfunktion eines Mehr-Elektronen-Systems
ψ_T .... Wellenfunktion eines Teilchens
ρ .... Elektronendichte
σ_i .... Abschirmungskonstante eines Kerns
φ .... Wellenfunktion eines Atomorbitals
φ_e .... Ein-Elektronen-Wellenfunktionen
$\vec{H}$ .... HESSE-Matrix
$\vec{r}$ .... kartesische Ortskoordinaten
^{i}Pr .... Isopropyl
^{t}Bu .... tertiär Butyl
B .... Magnetfeld
c .... Koeffizient
E .... potentielle Energie
E_C .... Elektron-Kern-COULOMB-Wechselwirkungsterm
E_H .... Elektron-Elektron-COULOMB-Wechselwirkungsterm
E_{KE} .... kinetische Energie
E_{XC} .... Wechselwirkungs- und Korrelationsbeitrag
h .... PLANCKsches Wirkungsquantum, $h = 6,62608 \cdot 10^{-34}$ J·s [33]
K .... Kraftkonstante nach der klassischen Mechanik

Mit Einführung des HAMILTON-Operators $\hat{\mathbf{H}}$

$$\hat{\mathbf{H}} = -\frac{\hbar^2}{2 \cdot m}\Delta + E \quad ; \quad \text{mit} \quad \hbar = \frac{h}{2 \cdot \pi} \tag{2.5}$$

erhält man die Kurzform der SCHRÖDINGER-Gleichung durch

$$\hat{\mathbf{H}}\ \psi = E_{ges}\ \psi \tag{2.6}$$

Neben der SCHRÖDINGER-Gleichung ist die BORN-OPPENHEIMER-Approximation eine wesentliche Voraussetzung für die meisten quantenchemischen Methoden. Diese besagt, daß sich aufgrund des großen Massenverhältnisses von Atomkern- und Elektronenmassen die Bewegungen des Kerns und der Elektronen hinreichend gut voneinander separieren lassen [40]. Die SCHRÖDINGER-Gleichung wird so zu einer Eigenwertgleichung, die nur noch von den Wellenfunktion der Elektronen abhängig ist. Die Koordinaten der Atomkerne werden als Parameter übergeben.

2.2.3 Quantenchemische Behandlung von Mehr-Elektronen-Systemen

Die Wellenfunktion ψ eines Systems ist eine mathematische Funktion, die den Zustand eines (quantenmechanischen) Systems vollständig beschreibt. Für zwei-Teilchen-Systeme kann die SCHRÖDINGER-Gleichung 2.4 exakt gelöst werden [42]. In Mehrelektronen-Systemen ist die Bewegung eines Elektrons von allen anderen Elektronen abhängig, die SCHRÖDINGER-Gleichung kann nicht exakt, sondern nur auf numerischer Basis gelöst werden. Dazu wird im HARTREE-FOCK-Verfahren die Wellenfunktion ψ des Mehrelektronensystems durch ein Produkt Φ aus quadratisch integrierbaren Einelektronenwellenfunktionen φ_e ersetzt [43]:

$$\psi(x_1, x_2, \ldots, x_N) \approx \Phi(x_1, x_2, \ldots, x_N) \tag{2.7}$$

Ein Produktansatz von Einelektronenwellenfunktionen erfüllt in jedem Fall das PAULI-Prinzip, indem man die N Wellenfunktionen der N Elektronen $x_1,\ x_2,$

$\ldots, x_N$ in den i Orbitalen $\varphi_\alpha, \varphi_\beta, \ldots, \varphi_N$ als sogenannte SLATER-Determinate (2.8) schreibt [44]:

$$\Phi(x_1, x_2, \ldots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N}} \cdot \begin{vmatrix} \varphi_\alpha(x_1) & \varphi_\beta(x_1) & \ldots & \varphi_N(x_1) \\ \varphi_\alpha(x_2) & \varphi_\beta(x_2) & \ldots & \varphi_i(x_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_\alpha(x_N) & \varphi_\beta(x_N) & \ldots & \varphi_N(x_N) \end{vmatrix} \tag{2.8}$$

In der Anwendung werden die Wellenfunktionen Ψ der Molekülorbitale (MOs) eines Moleküls durch Linearkombination (Gl. 2.9) von bekannten Basisfunktionen, bzw. Basissätze φ der Atomorbitale (AOs) gebildet (LCAO):

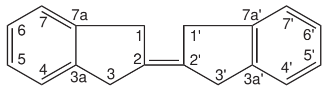
$$\Psi_i = \sum_\mu c_{\mu i} \cdot \varphi_\mu \tag{2.9}$$

Zur iterativen Lösung wird ein lineares Variationsprinzip angewendet. Hierzu werden die Koeffizienten c_i solange verändert, bis Selbstkonsistenz im Rahmen einer vorgegebenen Abweichung erreicht ist. Dieses Verfahren wird als SCF (**s**elf **c**onsistent **f**ield) bezeichnet [33]. Zur Anwendung kommt hier die sogenannte ROOTHAAN-HALL-Gleichung 2.10 [45, 46]. Diese wird mit der FOCK-Matrix **F**, den Energieeigenwerten ϵ_i der Orbitale und der Überlappungsmatrix **S** gebildet:

$$\mathbf{F}\, c_i = \mathbf{S}\, c_i\, \epsilon_i \tag{2.10}$$

Nachteil des HARTREE-FOCK-Verfahrens ist, daß Elektronenkorrelationen nicht berücksichtigt werden. Die Wechselwirkung eines Elektrons zu den anderen Elektronen wird nur in einer gemittelten Ladungsverteilung erfaßt. Berücksichtigt werden Elektronenkorrelationen mit den erwähnten Post-HARTREE-FOCK-Verfahren.

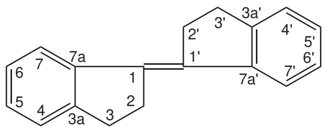
1,3,1',3'-Tetrahydro-[2,2']biindenylinden (48)



Atom	Chemische Verschiebung δ/ppm					
	$^{13}C_{exp.}$	$^{13}C_{CSGT}$	$^{13}C_\epsilon$	$^{1}H_{exp.}$	$^{1}H_{CSGT}$	$^{1}H_\epsilon$
1	38,5	35,6	35,6	3,67	3,12	3,21
				3,67	3,12	3,31
2	131,4	141,7	145,1			
3	38,5	35,6	35,6	3,67	3,14	3,22
				3,67	3,14	3,30
3a	143,1	151,0	151,2			
4	125,4	133,4	133,6	7,3	7,00	7,15
5	127,0	135,8	136,1	7,2	6,89	7,03
6	127,0	135,8	136,1	7,2	6,89	7,03
7	125,4	133,4	133,6	7,3	7,01	7,16
7a	143,1	151,1	151,3			
7a'	143,1	151,1	152,0			
7'	125,4	133,4	133,5	7,3	7,00	7,21
6'	127,0	135,8	136,6	7,2	6,89	7,13
5'	127,0	135,8	136,4	7,2	6,89	7,10
4'	125,4	133,4	133,3	7,3	7,00	7,15
3a'	143,1	151,1	151,4			
3'	38,5	35,6	35,2	3,67	3,13	3,18
				3,67	3,13	3,33
2'	131,4	141,7	138,5			
1'	38,5	35,5	35,3	3,67	3,12	3,23
				3,67	3,12	3,33

Tabelle 6.12: Chemische Verschiebungen ^{1}H und ^{13}C von 1,3,1',3'-Tetrahydro-[2,2']-biindenylinden (**48**).
(exp. $\Rightarrow$ NMR-Experiment; CSGT $\Rightarrow$ berechnete Werte nach der CSGT-Methode; ϵ $\Rightarrow$ berechnete Werte nach der lösungsmittelabhängigen CSGT-Methode.)

(*E*)-2,3,2',3'-Tetrahydro-[1,1']-biindenyl (42)



Atom	Chemische Verschiebung δ/ppm					
	$^{13}C_{exp.}$	$^{13}C_{CSGT}$	$^{13}C_{\epsilon}$	$^{1}H_{exp.}$	$^{1}H_{CSGT}$	$^{1}H_{\epsilon}$
1	136,1	142,1	140,1			
2	32,5	32,1	32,0	3,18	2,50	2,64
				3,18	2,64	2,74
3	31,8	30,1	30,0	3,15	2,56	2,73
				3,15	2,64	2,68
3a	147,8	155,9	156,6			
4	125,7	132,7	133,4	7,33	7,05	7,25
5	127,6	136,9	136,8	7,21	6,95	7,09
6	127,0	134,4	134,2	7,27	6,92	7,04
7	125,2	134,3	133,7	7,63	7,24	7,35
7a	143,9	150,7	150,9			
7a'	143,9	150,7	149,6			
7'	125,2	134,3	135,0	7,63	7,24	7,38
6'	127,0	134,4	134,5	7,27	6,92	7,09
5'	127,6	136,9	138,3	7,21	6,95	7,16
4'	125,7	132,7	133,0	7,33	7,05	7,24
3a'	147,8	155,9	157,2			
3'	31,8	30,1	30,1	3,15	2,56	2,71
				3,15	2,64	2,73
2'	32,5	32,1	32,4	3,18	2,50	2,57
				3,18	2,64	2,60
1'	136,1	142,1	144,9			

Tabelle 6.11: Chemische Verschiebungen ^{1}H und ^{13}C von (*E*)-2,3,2',3'-Tetrahydro-[1,1']-biindenyl (**42**).
(exp. ⇒ NMR-Experiment; CSGT ⇒ berechnete Werte nach der CSGT-Methode; ϵ ⇒ berechnete Werte nach der lösungsmittelabhängigen CSGT-Methode.)

2.2.4 Dichtefunktionaltheorie

HOHENBERG und KOHN schufen 1964 die Grundlagen dieser Theorie, nach der die Grundzustandsenergie E ein eindeutiges Funktional der Elektronendichte $\rho(\vec{r})$ ist (2.11). Die Gesamtenergie ist die Summe aus der kinetischen Energie E_{KE}, dem Elektron-Kern-COULOMB-Wechselwirkungsterm E_C, dem Elektron-Elektron-COULOMB-Wechselwirkungsterm E_H und einem Wechselwirkungs- und Korrelationsbeitrag E_{XC}:

$$E_{ges}[\rho(\vec{r})] = E_{KE}[\rho(\vec{r})] + E_C[\rho(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + E_{XC}[\rho(\vec{r})] \tag{2.11}$$

Ähnlich der HARTREE-FOCK-Methode muß das lineare Variationsprinzip gültig sein. Außerdem wird die LCAO-Methode angewendet, so daß die Energie nur noch eine Funktion der Koeffizienten c ist. Die Elektronendichte wird durch die Summe aller Wellengleichungen ψ_i der N Elektronen mit den Ortskoordinaten $\vec{r}$ bestimmt (2.12):

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N} (\psi_i(\vec{r}_i))^2 \tag{2.12}$$

Auf diesen Grundlagen haben KOHN und SHAM Gl. 2.13 formuliert [47], mit der die Gesamtenergie des Moleküls aus der Elektronendichte bestimmt werden kann.

$$\epsilon_i\,\psi_i(\vec{r}) = \left[-\frac{1}{2}\Delta + V_{eff}(\vec{r}) + \int_{\vec{r}'} d\vec{r}'\,\frac{\rho(\vec{r})}{|\vec{r}-\vec{r}'|} + V_{XC}(\vec{r})\right]\psi_i(\vec{r}) \tag{2.13}$$

Diese Gleichung enthält den Beitrag der Einzelenergie ϵ jedes Elektrons, den Beitrag der COULOMBschen Wechselwirkung zwischen den Elektronen, einen Korrelationsbeitrag V_{XC} der nicht lokalen Dichteapproximation sowie den Beitrag des effektiven Einteilchenpotentials V_{eff}.

Hier geht die Idee ein, Einteilchenzustände nicht wechselwirkender Elektronen zu finden, die zur gleichen Elektronendichte führen, wie das wechselwirkende Elektronensystem. Mit der Annahme, daß sich das inhomogene Elektronengas in Bezug auf

Austausch und Korrelation an jedem Ort wie ein freies Elektronengas konstanter Dichte verhält, wird für das Austausch-Korrelation-Potential $V_{XC}(\vec{r})$ die lokale Dichteapproximation (LDA) eingeführt (2.14) [30]. Die lokale Dichteapproximation hat sich als Standard-Methode in der Theorie elektronischer Eigenschaften von Atomen, Molekülen und Festkörpern etabliert.

$$V_{XC}(\vec{r}) \cong \int \rho(\vec{r}) \cdot \epsilon_{XC}[\rho(\vec{r})]\, d\vec{r} \tag{2.14}$$

In der vorliegenden Arbeit wird das Funktional VWN von VOSKO, WILK und NUSAIR [48] unter Berücksichtigung des SLATER-Austausch Funktionals (SVWN) benutzt [49, 50, 51]. Diese Kombination wird in der Literatur häufig als LSDA (Local Spin Density Approximation) bezeichnet. Sie stellt eine Verbesserung der LDA dar, weil für verschiedene Orbitale und Spindichten für Elektronen unterschiedlichen Spins genutzt werden.

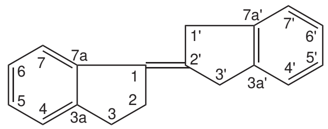
Alle Methoden haben ihre Stärken und ihre Schwächen. Um die Stärken miteinander zu kombinieren und die Schwächen zu minimieren, werden sogenannte Hybridfunktionen verwendet. Zu diesen Funktionen zählt das Drei-Parameter-Funktional B3LYP von BECKE [52, 53, 54], welches ebenfalls Anwendung in dieser Arbeit findet. Dieses kombiniert die Funktionale SLATER [49], HF [43, 44], Becke88 [55], VWN [48] und LYP [56, 57] in der folgenden Form (2.15):

$$\begin{aligned} E_{B3LYP} &= A \cdot E_X^{Slater} + (1-A) \cdot E_X^{HF} + B \cdot E_X^{Becke88} \\ &\quad + E_{XC}^{VWN} + C \cdot \Delta E_{XC}^{LYP} \end{aligned} \tag{2.15}$$

Die dimensionslosen Parameter A, B und C sind von BECKE anhand des G1 Molekül Satzes [58, 59, 60] gefittete Konstanten mit den Beträgen: $A = 0,80$; $B = 0,72$ und $C = 0,81$.

Vergleiche der unterschiedlichen Methoden der Dichtefunktionaltheorie werden in der Literatur dargestellt [61].

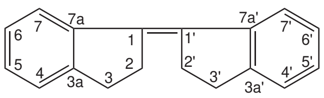
2,3,1',3'-Tetrahydro-[1,2']biindenyliden (39)



Atom	Chemische Verschiebung δ/ppm					
	$^{13}C_{exp.}$	$^{13}C_{CSGT}$	$^{13}C_{\epsilon}$	$^{1}H_{exp.}$	$^{1}H_{CSGT}$	$^{1}H_{\epsilon}$
1	135,1	142,7	140,8			
2	30,8	29,0	28,8	2,76	2,24	2,37
				2,76	2,24	2,39
3	30,4	29,0	28,9	3,07	2,59	2,71
				3,07	2,59	2,70
3a	147,3	155,5	156,1			
4	125,4	133,2	134,7	7,3	7,02	7,30
5	126,8	136,8	137,7	7,19	6,93	7,17
6	126,6	134,7	134,8	7,27	6,96	7,11
7	123,9	133,5	132,3	7,55	7,24	7,31
7a	141,6	149,4	148,6			
7a'	141,6	150,2	150,5			
7'	124,8	133,1	133,4	7,32	7,03	7,19
6'	126,7	135,8	136,3	7,22	6,90	7,06
5'	126,7	135,7	136,0	7,22	6,93	7,08
4'	125,0	133,3	133,6	7,34	7,09	7,23
3a'	142,9	151,3	150,9			
3'	38,6	36,8	36,9	3,8	3,16	3,32
				3,8	3,16	3,32
2'	131,1	140,5	144,0			
1'	40,3	37,1	37,2	4,04	3,42	3,54
				4,04	3,42	3,44

Tabelle 6.10: Chemische Verschiebungen ^{1}H und ^{13}C von 2,3,1',3'-Tetrahydro-[1,2']biindenyliden (**39**).
(exp. $\Rightarrow$ NMR-Experiment; CSGT $\Rightarrow$ berechnete Werte nach der CSGT-Methode; $\epsilon \Rightarrow$ berechnete Werte nach der lösungsmittelabhängigen CSGT-Methode.)

(Z)-2,3,2',3'-Tetrahydro-[1,1']-biindenyl (38)



Atom	Chemische Verschiebung δ/ppm					
	$^{13}C_{exp.}$	$^{13}C_{CSGT}$	$^{13}C_{\epsilon}$	$^{1}H_{exp.}$	$^{1}H_{CSGT}$	$^{1}H_{\epsilon}$
1	135,7	141,5	139,6			
2	35,4	34,6	34,7	2,82	2,34	2,45
				2,82	2,22	2,39
3	31,3	30,3	30,2	3,00	2,59	2,64
				3,00	2,33	2,50
3a	141,3	157,0	157,9			
4	125,9	132,5	133,1	7,3	7,02	7,23
5	127,9	137,5	137,7	7,15	6,94	7,13
6	126,2	133,6	133,7	7,16	6,83	6,98
7	123,9	134,0	133,3	8,08	8,04	8,08
7a	149,0	148,9	148,8			
7a'	149,0	148,9	148,1			
7'	123,9	133,9	133,3	8,08	8,05	7,95
6'	126,2	133,6	133,5	7,16	6,83	6,95
5'	127,9	137,5	138,5	7,15	6,95	7,15
4'	125,9	132,5	133,5	7,3	7,02	7,25
3a'	141,3	157,0	158,9			
3'	31,3	30,2	30,2	3,00	2,58	2,66
				3,00	2,33	2,50
2'	35,4	34,7	34,9	2,82	2,34	2,45
				2,82	2,22	2,35
1'	135,7	141,5	144,4			

Tabelle 6.9: Chemische Verschiebungen ^{1}H und ^{13}C von (Z)-2,3,2',3'-Tetrahydro-[1,1']-biindenyl (**38**).
(exp. $\Rightarrow$ NMR-Experiment; CSGT $\Rightarrow$ berechnete Werte nach der CSGT-Methode; $\epsilon \Rightarrow$ berechnete Werte nach der lösungsmittelabhängigen CSGT-Methode.)

2.2.5 Basisfunktionen

MOs werden durch Linearkombination der gegebenen Wellenfunktionen der AOs nach Gl. 2.9 gebildet. Die Wellenfunktion eines Elektrons kann durch eine SLATER-Funktion STO (**S**later **T**ype **O**rbitals) exakt wiedergegeben werden. Aus numerischen Gründen werden aber in der Regel GAUSS-Funktionen GTO (**G**auss **T**ype **O**rbitals) bevorzugt, obwohl sie dem realen Verlauf der STOs nicht entsprechen (Abb. 2.3). Die SLATER-Funktion beschreibt mit $\chi(r) \propto e^{-r}$ den Verlauf der Wellengleichung der Elektronen in Kernnähe und in weitem Abstand besser als die GAUSS-Funktion mit $\chi(r) \propto e^{-r^2}$.

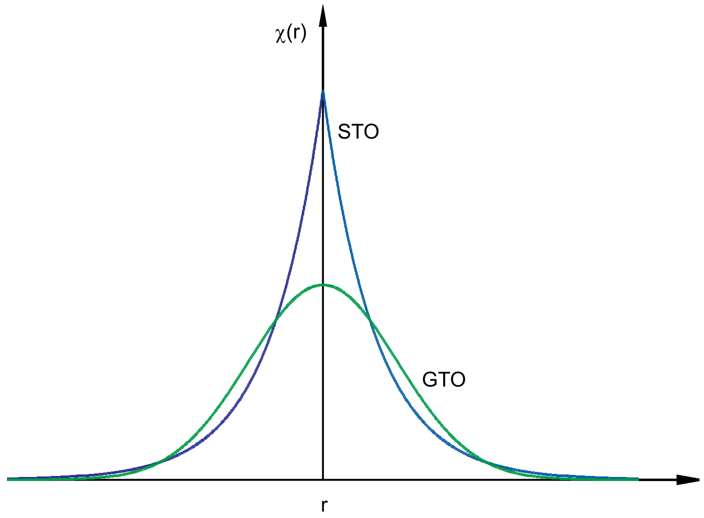


Abbildung 2.3: Vergleich der Wellenfunktion von STO (**S**later **T**ype **O**rbitals) und GTO (**G**auss **T**ype **O**rbitals).

Durch Linearkombination mehrerer GAUSS-Funktionen läßt sich eine SLATER-Funktion approximieren [30] (Abb. 2.4).

In minimalen Basissätzen vom Typ STO-nG wird ein SLATER-Orbital durch n GAUSS-Funktionen approximiert [62, 63]. Sie werden als kontrahierte GAUSS-Funk-

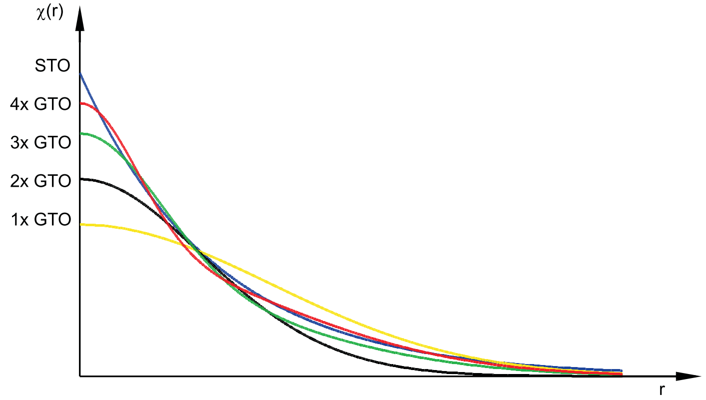


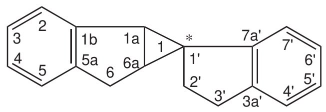
Abbildung 2.4: Linearkombination mehrerer GAUSS-Funktionen im Vergleich zu einer SLATER-Funktion.

tionen bezeichnet.

SLATER-Orbitale können noch besser durch sogenannte Double-ζ- oder Triple-ζ-Basissätze beschrieben werden. Hier verwendet man zwei bzw. drei Basisfunktionen mit unterschiedlichen LCAO-Koeffizienten [40].

In sogenannten POPLE-Basen werden beide Eigenschaften miteinander kombiniert. Die inneren Atomorbitale werden durch eine kontrahierte Funktion aus GAUSS-Funktionen und die Valenz-Atomorbitale mindestens durch eine Double-ζ-Basis von GAUSS-Funktionen beschrieben (z. B. 3-21G). Die genannten Basissätze machen folgende Vereinfachungen: Die vorhandene Anisotropie der Ladungsverteilung eines Atoms in einem Molekül wird nicht berücksichtigt, die insbesondere bei stark polaren Bindungen auftritt. Dies gleichen Basissätze aus, die zusätzliche Basisfunktionen mit höheren Nebenquantenzahlen enthalten, sogenannte Polarisationsfunktionen. Solche Basissätze sind mit einem “*” gekennzeichnet (z. B. 3-21G*). Für Systeme mit Wasserstoffbrückenbindungen werden zusätzliche Polarisationsfunktionen für Wasserstoff benötigt, die mit “**” beschrieben werden (z. B. 6-311G**) [64]. Für elektronenreiche, insbesondere anionische Systeme werden zusätzliche Funktionen für diffuse Or-

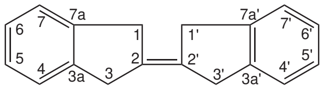
Spiro-[1,1a,6,6a-tetracyclohydropropa-[*a*]-inden-1,1’-2’,3’-dihydro-1’*H*-inden] (36)



Atom	Chemische Verschiebung δ/ppm					
	$^{13}C_{exp.}$	$^{13}C_{CSGT}$	$^{13}C_{\epsilon}$	$^{1}H_{exp.}$	$^{1}H_{CSGT}$	$^{1}H_{\epsilon}$
1	38,4	36,3	36,2			
1a	40,1	31,3	31,4	2,70	2,03	2,16
1b	144,3	153,7	154,5			
2	125,2	133,5	133,7	7,25	6,92	7,06
3	126,3	134,9	134,8	7,13	6,84	6,93
4	126,8	135,7	135,7	7,18	6,87	6,98
5	125,2	133,4	133,6	7,19	7,02	7,16
5a	144,3	153,2	153,8			
6	33,9	38,4	38,2	3,37	2,76	2,84
				3,02	2,42	2,43
6a	30,7	27,7	27,4	2,21	1,83	2,20
1’	38,4	36,3	36,2			
2’	24,5	25,8	25,9	1,31	0,98	0,92
				1,76	1,55	1,55
3’	30,7	30,0	30,0	2,93	2,45	2,48
				2,93	2,34	2,42
3a’	144,2	151,7	151,6			
4’	125,0	133,1	133,1	7,16	6,57	6,77
5’	126,7	135,3	136,1	7,13	6,89	7,08
6’	127,3	135,8	136,4	7,18	6,84	7,03
7’	119,3	127,9	128,7	6,80	6,93	7,04
7a’	148,3	156,0	155,5			

Tabelle 6.8: Chemische Verschiebungen ^{1}H und ^{13}C von Spiro-[1,1a,6,6a]-tetracyclohydropropa-[*a*]-inden-1,1’-2’,3’-dihydro-1’*H*-inden] (**36**).
(exp. ⇒ NMR-Experiment; CSGT ⇒ berechnete Werte nach der CSGT-Methode; ϵ ⇒ berechnete Werte nach der lösungsmittelabhängigen CSGT-Methode.)

1,3,1',3'-Tetrahydro-[2,2']biindenylinden (48)



Atom	Vergleich der chemischen Verschiebung δ/ppm mit den Atomladungen der Populationsanalysen					
	$\delta^{13}C_{exp.}$	$C_{MULLIKEN}$	C_{NBO}	$\delta^{1}H_{exp.}$	$H_{MULLIKEN}$	H_{NBO}
1	38,5	−0,597	−0,464	3,67	0,212	0,232
2	131,4	0,174	0,015			
3	38,5	−0,597	−0,464	3,67	0,212	0,232
3a	143,1	0,264	−0,013			
4	125,4	−0,404	−0,212	7,3	0,234	0,215
5	127,0	−0,225	−0,214	7,2	0,217	0,216
6	127,0	−0,225	−0,214	7,2	0,217	0,216
7	125,4	−0,404	−0,212	7,3	0,234	0,215
7a	143,1	0,264	−0,013			
7a'	143,1	0,264	−0,013			
7'	125,4	−0,404	−0,212	7,3	0,234	0,215
6'	127,0	−0,225	−0,214	7,2	0,217	0,216
5'	127,0	−0,225	−0,214	7,2	0,217	0,216
4'	125,4	−0,404	−0,212	7,3	0,234	0,215
3a'	143,1	0,264	−0,013			
3'	38,5	−0,597	−0,464	3,67	0,212	0,232
2'	131,4	0,174	0,015			
1'	38,5	−0,597	−0,464	3,67	0,212	0,232

Tabelle 6.7: Chemische Verschiebungen ^{1}H und ^{13}C von 1,3,1',3'-Tetrahydro-[2,2']-biindenylinden (**48**).
(exp. ⇒ NMR-Experiment; MULLIKEN ⇒ Ladungen nach der MULLIKEN-Populationsanalyse; NBO ⇒ berechnete Ladungen nach der NBO-Populationsanalyse.)

bitale eingeführt. Hiermit wird die größere Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen mit zunehmendem Kernabstand berücksichtigt. Solche Basissätze haben in der Bezeichnung ein "+" (z. B. 3-21+G). Polarisationsfunktionen und diffuse Funktionen werden in weiteren Basissätzen (z. B. 6-311+G**) miteinander kombiniert.

Für Rechnungen höchster Qualität werden flexible Basissätze benötigt. Inwieweit die Nutzung eines Basissatzes ausreichend ist, hängt von der Problemstellung ab. Die Effekte, die verschiedene Basissätze auf die Qualität der Rechnung haben, sind in der Literatur beschrieben [65, 66]. In der vorliegenden Arbeit werden die in Tabelle 2.1 (Seite 17) angegebenen Basissätze verwendet.

Basissatz	**Beschreibung**
6-311G	Der Triple-ζ-Basissatz beschreibt die inneren Atomschalen mit 6 GAUSS-Orbitalen pro SLATER-Funktion. Für die Valenz-Atomorbitale wird eine Linearkombination aus einer kontrahierten Basisfunktion (bestehend aus drei GAUSS-Funktionen) sowie zwei weiteren GAUSS-Funktionen angewendet. Die Orbitale für Atome ab der zweiten Periode werden durch den Basissatz von MACLEAN-CHANDLER [67, 68] beschrieben, der insbesondere für Phosphor, Schwefel und Chlor optimiert ist. Die erste Übergangsmetallreihe wird durch die Basissätze von WACHTERS und HAY beschrieben [69, 70], die alle Elektronen berücksichtigen. Für NMR-Rechnungen wird dieser Basissatz mit Polarisationsfunktionen (einschließlich für Wasserstoff) und diffusen Funktionen verwendet (6-311+G**).
SDD	Der Double-ζ-Basissatz der Stuttgarter Gruppe ist eine Kombination des DUNNING–HUZINAGA-Basissatzes D95 [71] für Elemente der ersten Periode und des Stuttgart/Dresden ECP-Basissatz für die übrigen Elemente [72].
TZV	Der Triple-ζ-Basissatz von AHLRICHS *et al.* [73] ist optimiert worden für Übergangsmetalle und komplexe Bindungsverhältnisse.

Tabelle 2.1: Beschreibung der verwendeten Basissätze [41].

2.3 Populationsanalysen

Durch Kernladungen und Ladungsverteilung der Elektronen wird ein elektrostatisches Potential hervorgerufen [30]. Um dieses in vergleichbare Zahlenwerte zu überführen, wird die Elektronendichteverteilung in einer sogenannten Populationsanalyse auf Atome und Atomgruppen abgebildet. Hierdurch erhält man Werte für Atomladungen und Bindungsstärken. Es gibt verschiedene Ansätze für Populationsanalysen.

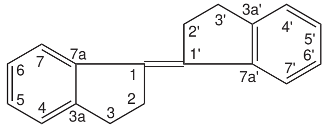
Bei MULLIKEN-Populationsanalysen wird die Elektronendichte dem Atom zugeordnet, an dem das betrachtete Orbital lokalisiert ist [30]. Die verbleibenden Elektronen der delokalisierten Orbitale werden gleichmäßig den benachbarten Atomen zugeordnet. Die Ladung eines Atoms läßt sich mit der Kernladung berechnen [74]. Ein Nachteil dieser und vieler anderer Methoden ist die große Basissatzabhängigkeit, d. h. die Ergebnisse von Berechnungen, die sich nur durch den Basissatz unterscheiden, variieren zum Teil deutlich [75, 76, 77].

Diesen Nachteil gleicht die **N***atural* **B***ond* **O***rbital* Populationsanalyse (NBO) aus [78]. Informationen aus der Elektronendichte der SCF-Berechnung werden unabhängig vom Basissatz oder Methode in lokalisierte Orbitale überführt. Auf diesem Weg erhält die NBO-Analyse einen "natürlichen" Charakter. Ladungen und Bindungsstärken können für eine bestimmte Geometrie nahezu unabhängig vom verwendeten Basissatz ermittelt werden [79, 80]. Mit der NBO-Analyse können Aussagen über Hybridorbitale [81, 82, 83, 84, 85, 86] und koordinative Wechselwirkungen [87] gemacht werden. Ausführliche Untersuchungen hierzu wurden von BRAUNSCHWEIG [88] durchgeführt.

2.4 Quantenchemische Simulation von NMR-Spektren

Für die Strukturaufklärung von organischen Molekülen sind primär die chemischen Verschiebungen δ der ^{1}H- und ^{13}C-Kerne von Bedeutung. Die Kerne in einem Molekül können verschiedenen lokalen Magnetfeldern ausgesetzt sein, z. B. aufgrund unterschiedlicher Elektronendichten in der Umgebung des Kerns [89]. Jedem Kern kommt

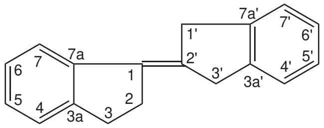
(*E*)-2,3,2',3'-Tetrahydro-[1,1']-biindenyl (42)



Atom	Vergleich der chemischen Verschiebung δ/ppm mit den Atomladungen der Populationsanalysen					
	$\delta^{13}C_{exp.}$	$C_{MULLIKEN}$	C_{NBO}	$\delta^{1}H_{exp.}$	$H_{MULLIKEN}$	H_{NBO}
1	136,1	0,171	−0,010			
2	32,5	−0,521	−0,428	3,18	0,215	0,224
3	31,8	−0,539	−0,423	3,15	0,212	0,225
3a	147,8	0,262	0,007			
4	125,7	−0,405	−0,219	7,33	0,231	0,216
5	127,6	−0,221	−0,207	7,21	0,217	0,217
6	127,0	−0,263	−0,214	7,27	0,216	0,217
7	125,2	−0,318	−0,204	7,63	0,239	0,213
7a	143,9	0,075	−0,064			
7a'	143,9	0,075	−0,064			
7'	125,2	−0,318	−0,204	7,63	0,239	0,213
6'	127,0	−0,263	−0,214	7,27	0,216	0,217
5'	127,6	−0,221	−0,207	7,21	0,217	0,217
4'	125,7	−0,405	−0,219	7,33	0,231	0,216
3a'	147,8	0,262	0,007			
3'	31,8	−0,539	−0,423	3,15	0,212	0,225
2'	32,5	−0,521	−0,428	3,18	0,215	0,224
1'	136,1	0,171	−0,010			

Tabelle 6.6: Chemische Verschiebungen ^{1}H und ^{13}C von (*E*)-2,3,2',3'-Tetrahydro-[1,1']-biindenyl (**42**).
(exp. ⇒ NMR-Experiment; MULLIKEN ⇒ Ladungen nach der MULLIKEN-Populationsanalyse; NBO ⇒ berechnete Ladungen nach der NBO-Populationsanalyse.)

2,3,1',3'-Tetrahydro-[1,2']biindenyliden [122] (39)



Atom	Vergleich der chemischen Verschiebung δ/ppm mit den Atomladungen der Populationsanalysen					
	$\delta^{13}C_{exp.}$	$C_{MULLIKEN}$	C_{NBO}	$\delta^{1}H_{exp.}$	$H_{MULLIKEN}$	H_{NBO}
1	135,1	0,100	−0,029			
2	30,8	−0,484	−0,424	2,76	0,208	0,222
3	30,4	−0,527	−0,426	3,07	0,212	0,225
3a	147,3	0,258	0,006			
4	125,4	−0,400	−0,218	7,30	0,231	0,215
5	126,8	−0,219	−0,209	7,19	0,217	0,216
6	126,6	−0,271	−0,213	7,27	0,216	0,217
7	123,9	−0,297	−0,203	7,55	0,239	0,211
7a	141,9	0,056	−0,063			
7a'	141,6	0,261	−0,013			
7'	124,8	−0,406	−0,212	7,32	0,234	0,215
6'	126,7	−0,224	−0,214	7,22	0,217	0,217
5'	126,7	−0,225	−0,214	7,22	0,217	0,217
4'	125,0	−0,406	−0,212	7,34	0,234	0,215
3a'	142,9	0,255	−0,010			
3'	38,6	−0,630	−0,472	4,04	0,218	0,235
2'	131,1	0,257	0,039			
1'	40,3	−0,609	−0,465	3,80	0,213	0,233

Tabelle 6.5: Chemische Verschiebungen ^{1}H und ^{13}C von 2,3,1',3'-Tetrahydro-[1,2']-biindenyliden [122] (**39**).
(exp. ⇒ NMR-Experiment; MULLIKEN ⇒ Ladungen nach der MULLIKEN-Populationsanalyse; NBO ⇒ berechnete Ladungen nach der NBO-Populationsanalyse.)

deshalb eine bestimmte magnetische Umgebung zu. Die Folge ist, daß gleiche Kernarten in einem homogenen Magnetfeld unter Radiofrequenz-Strahlung ν_0 eine geringfügig verschiedene Resonanzfrequenz, die LARMOR-Frequenz ν_i aufweisen, durch die die chemische Verschiebung berechnet werden kann. Zur Vereinheitlichung der NMR-Experimente wird die LARMOR-Frequenz auf die Betriebsfrequenz bezogen und relativ zu einem Standard angegeben (2.16), wie z. B. Tetramethylsilan (TMS) für Wasserstoff, Kohlenstoff und Silicium [90]:

$$\delta_i = \frac{\nu_i - \nu_{Standard}}{\nu_0} \tag{2.16}$$

Die Resonanzfrequenz eines Kerns wird durch Änderung des äußeren Magnetfelds hervorgerufen, welches durch die lokale Elektronendichteverteilung beeinflußt wird. Mit der sog. Abschirmungskonstanten σ_i des Kerns i gilt für das lokale Magnetfeld B_i (2.17):

$$B_i = B_0 \cdot (1 - \sigma_i) \tag{2.17}$$

Die Abschirmungskonstante σ eines Kerns i ist definiert als die zweite Ableitung der potentiellen Energie E nach dem externen Magnetfeld B und dem magnetischen Moment μ (2.18):

$$\sigma_i^{\alpha\beta} = \frac{\partial^2 E}{\partial B^\alpha \cdot \partial \mu_i^\beta} \tag{2.18}$$

Zur Berechnung dieser Abschirmungskonstanten und damit zur Berechnung von chemischen Verschiebungen oder Kopplungskonstanten von Molekülen sind verschiedene Formalismen möglich [91]. Von POPLE wurden 1964 die Grundlagen für semiem-

pirische Berechnungen geschaffen [92, 93, 94]. Zu den bekanntesten Verfahren für Berechnungen auf *ab initio* Level gehören die von DITCHFIELD entwickelte GIAO-Methode (**G**auge-**I**ncluding **A**tomic **O**rbital) [95, 96, 97, 98] und die von KEITH und BADER entwickelte CSGT-Methode (**C**ontinuous **S**et of **G**auge **T**ransformations) [99].

Die GIAO-Methode verwendet die Basisfunktionen für Berechnungen der magnetischen Eigenschaften. Damit ist eine hohe Abhängigkeit vom verwendetem Basissatz gegeben [100, 101, 102].

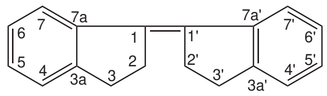
Dagegen wird die Abschirmungskonstante in der CSGT-Methode mit der Elektronendichte $\rho(\vec{r})$ und den Ortskoordinaten $\vec{r}_i$ bestimmt [103, 104, 105] (2.19):

$$\sigma_i^{\alpha\beta} = \frac{\partial^2 E}{\partial B^\alpha \cdot \partial \mu_i^\beta} = -\frac{1}{B \cdot c} \cdot \int \left[\vec{r}_i \times \frac{\rho_\alpha(\vec{r})}{r_i^3} \right]_\beta d\vec{r}_i \qquad (2.19)$$

Die Abschirmungskonstante σ_i wird hier unabhängig vom Basissatz ermittelt. Mit Kenntnis der Abschirmungskonstanten des zu untersuchenden Kerns und Kenntnis der Abschirmungskonstanten des zum Elements gehörenden Standards kann die chemische Verschiebung δ_i berechnet werden.

Nachteil dieser Methoden ist, daß der starke Einfluß der Solvatation auf die chemische Verschiebung in den Theorien nicht berücksichtigt wird. Diese verhindert die Simulation von NMR-Parametern mit einer dem Experiment vergleichbaren Präzision [40]. Hierzu haben KLEINPETER *et al.* zahlreiche Verbindungen experimentell und theoretisch untersucht [106, 107, 108]. Die Gruppe hat komplexere Berechnungen mit intramolekularen Wechselwirkungen zur gleichen Spezies und zu Lösungsmittelmolekülen durchgeführt, dabei aber keine mit dem NMR-Experiment deutlicher übereinstimmenden Ergebnisse erhalten.

(*Z*)-2,3,2',3'-Tetrahydro-[1,1']-biindenyl (38)



Atom	Vergleich der chemischen Verschiebung δ/ppm mit den Atomladungen der Populationsanalysen					
	$\delta^{13}C_{exp.}$	$C_{MULLIKEN}$	C_{NBO}	$\delta^1H_{exp.}$	$H_{MULLIKEN}$	H_{NBO}
1	135,7	0,166	−0,015			
2	35,4	−0,524	−0,420	2,82	0,212	0,221
3	31,3	−0,530	−0,424	3,00	0,211	0,224
3a	141,3	0,257	0,006			
4	125,9	−0,406	−0,221	7,3	0,231	0,216
5	127,9	−0,227	−0,207	7,15	0,217	0,217
6	126,2	−0,245	−0,214	7,16	0,219	0,217
7	123,9	−0,369	−0,205	8,08	0,262	0,223
7a	149,0	0,102	−0,065			
7a'	149,0	0,102	−0,065			
7'	123,9	−0,369	−0,205	8,08	0,262	0,223
6'	126,2	−0,245	−0,214	7,16	0,219	0,217
5'	127,9	−0,227	−0,207	7,15	0,217	0,217
4'	125,9	−0,406	−0,221	7,3	0,231	0,216
3a'	141,3	0,257	0,006			
3'	31,3	−0,530	−0,424	3,00	0,211	0,224
2'	35,4	−0,524	−0,420	2,82	0,212	0,221
1'	135,7	0,166	−0,015			

Tabelle 6.4: Chemische Verschiebungen ^1H und ^{13}C von (*Z*)-2,3,2',3'-Tetrahydro-[1,1']-biindenyl (**38**).
(exp. ⇒ NMR-Experiment; MULLIKEN ⇒ Ladungen nach der MULLIKEN-Populationsanalyse; NBO ⇒ berechnete Ladungen nach der NBO-Populationsanalyse.)

Lösungsmittel		Valenzelektronen													
		Ni						P				O			
		d_{xy}	d_{xz}	d_{yz}	$d_{x^2-y^2}$	d_{z^2}	s	s	p_x	p_y	p_z	s	p_x	p_y	p_z
H_2O	cis	0,64	1,20	1,95	1,94	1,95	1,89	1,49	1,26	1,10	1,00	1,78	1,23	1,61	1,60
	trans	0,65	1,18	1,95	1,97	1,94	1,88	1,49	1,23	1,10	1,02	1,75	1,25	1,57	1,64
MeOH	cis	0,63	1,22	1,93	1,91	1,94	1,93	1,49	1,25	1,10	1,02	1,78	1,23	1,61	1,61
	trans	0,65	1,34	1,79	1,94	1,95	1,91	1,49	1,26	1,08	1,01	1,79	1,27	1,56	1,62
EtOH	cis	0,64	1,83	1,32	1,92	1,93	1,93	1,49	1,27	1,00	1,10	1,77	1,23	1,58	1,64
	trans	0,63	1,56	1,62	1,88	1,88	1,95	1,50	1,25	1,12	1,00	1,78	1,23	1,57	1,64
MeCl	cis	0,64	1,89	1,24	1,93	1,94	1,93	1,49	1,27	1,00	1,09	1,77	1,23	1,62	1,61
	trans	0,65	1,87	1,26	1,95	1,89	1,95	1,49	1,26	1,01	1,08	1,78	1,22	1,61	1,61
Et_2O	cis	0,64	1,91	1,20	1,94	1,94	1,93	1,50	1,26	1,01	1,09	1,77	1,23	1,62	1,60
	trans	0,66	1,95	1,19	1,96	1,88	1,94	1,48	1,24	0,99	1,11	1,79	1,23	1,61	1,60
THF	cis	0,64	1,94	1,18	1,94	1,94	1,93	1,49	1,26	1,00	1,10	1,77	1,10	1,82	1,48
	trans	0,66	1,84	1,39	1,92	1,82	1,96	1,48	1,19	1,11	1,05	1,77	1,10	1,71	1,60
n-Hexan	cis	0,64	1,93	1,21	1,93	1,92	1,92	1,49	1,28	1,01	1,09	1,77	1,23	1,62	1,58
	trans	0,66	1,94	1,24	1,95	1,86	1,93	1,49	1,24	1,00	1,11	1,79	1,22	1,63	1,59
Benzol	cis	0,64	1,94	1,20	1,92	1,93	1,93	1,49	1,27	1,00	1,09	1,77	1,23	1,62	1,59
	trans	0,66	1,82	1,49	1,92	1,74	1,96	1,49	1,18	1,16	1,02	1,79	1,27	1,58	1,58
Ohne	cis	0,62	1,20	1,94	1,92	1,95	1,90	1,50	1,27	1,09	1,00	1,78	1,23	1,58	1,60
	trans	0,65	1,19	1,95	1,96	1,95	1,87	1,49	1,26	1,10	0,99	1,79	1,23	1,60	1,60

Tabelle 6.3: Vergleich der Valenzelektronen von Nickel und den umgebenen Phosphor- bzw. Sauerstoff-Atomen mit verschiedenen koordinierten Lösungsmittelmolekülen des Me/Me-Komplexes.

Kapitel 3

Stereoisomere Nickel-Bis(2-phosphanylphenolato)-Chelatkomplexe

3.1 Grundlagen

3.1.1 Nickel und seine Verbindungen als Katalysatoren

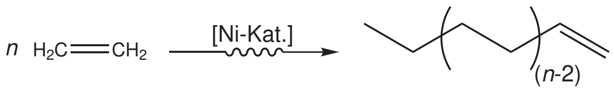
In den letzten 250 Jahren hat sich der Ruf des Elementes Nickel vom bösen Berggeist hin zu einem wichtigen Produkt der chemischen Industrie gewandelt. Nickel wird für Legierungen (z. B. Nickelstahl, Monelmetal oder Nitinol), Vernickelung von Eisenoberflächen und der Herstellung von Katalysatoren verwendet. Für die Herstellung von Katalysatoren wird mengenmäßig der geringste Teil der Nickelproduktion verwendet, dagegen erfahren Nickelkatalysatoren eine breite Anwendung [109].

- In Gegenwart von Nickelmetall als Katalysator lassen sich z. B. Benzol zu Cyclohexan, Phenol zu Cyclohexanol oder Ketone mit NH_3 zu Aminen reduzieren [34].
- Nickel(II)-Carbonat dient als Katalysator bei der Fetthärtung [34].
- Nickeltetracarbonyl wird zur Reinherstellung von Nickel und als CO-übertragender Katalysator bei der Synthese von Säuren (Reppe-Verfahren) verwendet [110].

- Substituierte Nickel-Carbonylkomplexe katalysieren Polymerisations- und Cyclisierungsreaktionen bei ungesättigten Kohlenwasserstoffen und SCHIFFschen Basen [111].

- Komplexe Nickel-organische Verbindungen werden für C–C-Verknüpfungsreaktionen mit GRIGNARD-Reaktionen verwendet [34].

Von KEIM wurde in den neunziger Jahren der **S***hell* **h***igher* **o***lefin* **p***rocess* (SHOP) entwickelt [3]. Bei diesem Verfahren wird Ethen **1** in Gegenwart von Nickelkomplexen zu α-Olefinen **2** mit Kettenlängen von C_8 ($n = 2$) bis C_{18+} ($n \geq 18$) umgesetzt (Schema 3.1). Diese werden für die Herstellung von Waschmitteln, Kunststoff-Weichmachern und Schmierölen benötigt [112].



1 **2**

Schema 3.1: Darstellung von α-Olefinen nach dem **S***hell* **h***igher* **o***lefin* **p***rocess* (SHOP)

Beim SHOP werden Nickelkomplexe eingesetzt, die aus einem Chelatteil und einem Organoteil aufgebaut sind (Abbildung 3.1). Beispiele für solche Verbindungen (**3-5**) zeigt Abbildung 3.2 [3].

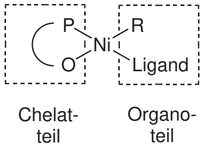


Abbildung 3.1: Allgemeine Form der Katalysator-Vorstufe beim SHOP.

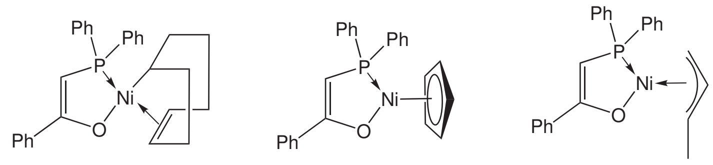
Diese Verbindungen sind lediglich Vorstufen des eigentlich wirkenden Katalysators. Mechanistische Untersuchungen haben ergeben, daß Nickelhydridkomplexe als

Komplex		Valenzelektronen Ni						P				O			
R/R'		d_{xy}	d_{xz}	d_{yz}	$d_{x^2-y^2}$	d_{z^2}	s	s	p_x	p_y	p_z	s	p_x	p_y	p_z
^{i}Pr/Ph	cis	0,65	1,24	1,94	1,90	1,95	1,91	1,50	1,23	1,13	1,03	1,78	1,24	1,62	1,59
	trans	0,62	1,38	1,91	1,91	1,82	1,89	1,50	1,31	1,04	1,03	1,79	1,25	1,59	1,62
^{t}Bu/Ph	cis	0,65	1,28	1,92	1,87	1,95	1,90	1,53	1,28	1,05	1,07	1,78	1,23	1,59	1,62
	trans	0,65	1,46	1,91	1,90	1,74	1,90	1,51	1,34	1,02	1,04	1,78	1,28	1,54	1,62
Me/Ph	cis	0,63	1,23	1,92	1,92	1,94	1,92	1,50	1,28	1,09	1,00	1,77	1,23	1,57	1,63
	trans	0,62	1,30	1,92	1,93	1,90	1,85	1,48	1,35	1,05	1,01	1,78	1,25	1,58	1,62
Ph/Ph	cis	0,63	1,66	1,47	1,90	1,95	1,94	1,50	1,27	1,02	1,10	1,78	1,23	1,58	1,64
	trans	0,62	1,75	1,92	1,87	1,46	1,91	1,50	1,37	1,00	1,00	1,78	1,36	1,49	1,60
^{i}Pr/^{i}Pr	cis	0,65	1,29	1,86	1,91	1,93	1,93	1,53	1,29	1,09	1,02	1,77	1,25	1,64	1,56
	trans	0,67	1,27	1,93	1,95	1,88	1,89	1,51	1,33	1,05	1,02	1,79	1,25	1,59	1,61
Et/Et	cis	0,64	1,20	1,94	1,93	1,94	1,92	1,50	1,27	1,09	1,03	1,77	1,24	1,58	1,62
	trans	0,66	1,25	1,89	1,91	1,95	1,92	1,50	1,30	1,06	1,02	1,79	1,24	1,63	1,58
^{t}Bu/^{t}Bu	cis	0,66	1,16	1,94	1,95	1,94	1,92	1,57	1,31	1,03	1,07	1,78	1,25	1,55	1,61
	trans	0,68	1,22	1,93	1,96	1,90	1,89	1,54	1,31	1,06	1,02	1,76	1,25	1,56	1,66
Me/Me	cis	0,63	1,22	1,93	1,91	1,94	1,93	1,49	1,25	1,10	1,02	1,78	1,23	1,61	1,61
	trans	0,65	1,34	1,79	1,94	1,95	1,91	1,49	1,26	1,08	1,01	1,79	1,27	1,56	1,62

Tabelle 6.2: Vergleich der Valenzelektronen von Nickel und den umgebenen Phosphor- bzw. Sauerstoff-Atomen mit koordinierten Methanolmolekülen.

Komplex		Valenzelektronen													
		Ni						P				O			
R/R'		d_{xy}	d_{xz}	d_{yz}	$d_{x^2-y^2}$	d_{z^2}	s	s	p_x	p_y	p_z	s	p_x	p_y	p_z
^{i}Pr/Ph	cis	0,64	1,22	1,94	1,91	1,95	1,90	1,50	1,25	1,11	1,03	1,77	1,23	1,59	1,60
	trans	0,65	1,50	1,93	1,97	1,64	1,88	1,50	1,36	1,01	1,02	1,78	1,29	1,54	1,60
Me/Ph	cis	0,63	1,24	1,94	1,89	1,95	1,90	1,49	1,25	1,11	1,02	1,78	1,23	1,59	1,59
	trans	0,65	1,23	1,94	1,97	1,91	1,88	1,49	1,31	1,05	1,02	1,79	1,24	1,58	1,61
Ph/Ph	cis	0,63	1,21	1,93	1,92	1,95	1,90	1,50	1,28	1,12	1,01	1,78	1,23	1,58	1,60
		0,64	1,78	1,93	1,97	1,35	1,88	1,49	1,36	1,00	1,03	1,78	1,36	1,47	1,60
^{t}Bu/Ph	cis	0,64	1,21	1,94	1,92	1,95	1,90	1,52	1,27	1,06	1,07	1,78	1,23	1,59	1,60
	trans	0,66	1,54	1,94	1,97	1,59	1,88	1,51	1,36	1,00	1,03	1,78	1,30	1,53	1,61
^{i}Pr/^{i}Pr	cis	0,64	1,21	1,92	1,93	1,94	1,91	1,53	1,30	1,09	1,01	1,78	1,25	1,57	1,59
	trans	0,67	1,25	1,94	1,97	1,87	1,88	1,51	1,32	1,05	1,01	1,79	1,25	1,59	1,60
Et/Et	cis	0,63	1,20	1,94	1,92	1,95	1,90	1,51	1,28	1,10	1,02	1,78	1,23	1,58	1,60
	trans	0,66	1,19	1,94	1,97	1,94	1,88	1,50	1,29	1,06	1,01	1,79	1,23	1,60	1,60
^{t}Bu/^{t}Bu	cis	0,64	1,19	1,93	1,92	1,93	1,93	1,57	1,32	1,05	1,04	1,77	1,26	1,57	1,59
	trans	0,68	1,29	1,94	1,97	1,84	1,88	1,52	1,33	1,05	1,01	1,78	1,25	1,58	1,61
Me/Me	cis	0,62	1,20	1,94	1,92	1,95	1,90	1,50	1,27	1,09	1,00	1,78	1,23	1,58	1,60
	trans	0,65	1,19	1,95	1,96	1,95	1,87	1,49	1,26	1,10	0,99	1,79	1,23	1,60	1,60

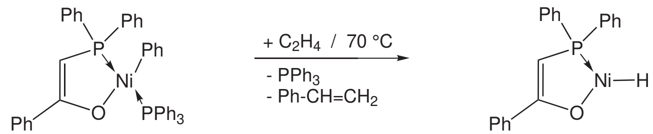
Tabelle 6.1: Vergleich der Valenzelektronen von Nickel und den umgebenen Phosphor- bzw. Sauerstoff-Atomen ohne koordinierte Lösungsmittelmoleküle.



3 **4** **5**

Abbildung 3.2: Beispielverbindungen für Katalysator-Vorstufen für den SHOP [3].

aktive Katalysatoren fungieren. Aus den Katalysator-Vorstufen werden durch Substitution des Organoteils Nickelhydridkomplexe *in situ* gebildet (Schema 3.2).



6 **7**

Schema 3.2: Bildung eines SHOP-Katalysators [3]

Der SHOP nimmt einen besonderen Stellenwert in der industriellen Katalyse ein, da die Produktverteilung gezielt durch den Katalysator gesteuert werden kann. Allein durch Änderung der Phosphanyl-Substituenten können gezielt bestimmte Produkte hergestellt werden. Außerdem besitzt das verwendete Lösungsmittel große Bedeutung. Mit Toluol werden Aktivitäten von 6 000 mol Ethen pro Mol Katalysator erreicht. Olefine werden mit Ausbeuten von 99% gebildet. Das Produktgemisch besteht zu 98% aus α-Olefinen. Mit Hexan als Lösungsmittel entsteht dagegen ein hochmolekulares, lineares Polyethylen. Gründe hierfür sind in der Literatur noch nicht beschrieben.

3.1.2 Bis(2-phosphanylphenolato)-Chelatkomplexe

Zu den trans-konfigurierten Bis(2-phosphanylphenolato)-Chelatkomplexen gehören Verbindungen, wie sie die Abbildung 3.3 zeigt.

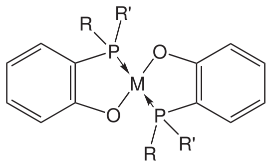
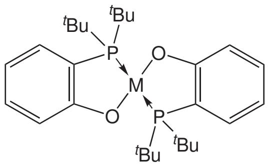


Abbildung 3.3: Allgemeine Struktur der trans-konfigurierten Bis(2-phosphanylphenolato)-Chelatkomplexe

Das zentrale Metallatom M wird von Phosphor und Sauerstoff quadratisch-planar koordiniert. Zur Verdeutlichung der Koordinierung durch Chelatliganden werden solche Komplexe als Bis-(P⌒O)-Chelatkomplexe bezeichnet. Für die Diskussion der Stereoisomerie der dargestellen Bis-P⌒O-Chelatkomplexe ist insbesondere die Phosphanylgruppe von Bedeutung, die aus Phosphor und seinen zwei aromatischen oder aliphatischen Resten R und R' gebildet wird.

SHAW *et al.* gelang durch thermische Spaltung von Phosphanylphenolether-Komplexen bzw. durch thermische Umsetzung von Phosphanylphenolen mit Metallsalzen die Darstellung der trans-Bis-(2-(di-tert.-butyl-phosphanyl)-phenolato)-[O,P]-metall(II)-Komplexe **8-12** (Abbildung 3.4).

Bei dieser Synthese werden die Chelatliganden ausschließlich in trans-Konfiguration um das zentrale Metall (Nickel, Palladium, Platin, Rhodium oder Iridium) angeordnet [7]. Entsprechend den Verbindungen, die als Katalysator beim SHOP Verwendungen finden, besitzen Derivate des Nickel-Chelatkomplexes **8** katalytische Eigen-



8: M = Ni
9: M = Pd
10: M = Pt
11: M = Rh
12: M = Ir

Abbildung 3.4: Bis-(2-(di-tert.-butyl-phosphanyl)-phenolato)-[O,P]-metall(II)

Kapitel 6

Anhang

6.1 Tabellen

Auf den folgenden Seiten sind in den Tabellen 6.1 bis 6.3 die Elektronenkonfigurationen von Nickel, Phosphor und Sauerstoff der untersuchten Nickelkomplexe angegeben.

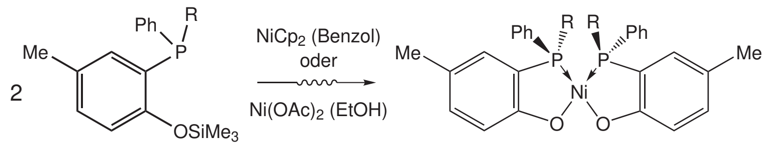
Tabelle 6.1 zeigt die Elektronenkonfigurationen der quadratisch-planaren Komplexe. Tabelle 6.2 zeigt die Elektronenkonfigurationen der wegen koordinierenden Methanolmolekülen oktaedrisch koordinierten Komplexe. Tabelle 6.3 ist die Auflistung der Elektronenkonfigurationen des Me/Me-Vergleichskomplex mit unterschiedlichen Solventien.

Die Tabellen 6.4 bis 6.7 zeigen die NMR-Daten der Inden-Dimere im Vergleich zu den Atomladungen aus der MULLIKEN- und der NBO-Populationsanalyse. Die Tabellen 6.8 bis 6.12 geben die berechneten Verschiebungen der ^{1}H- und ^{13}-Kerne im Vergleich zu den experimentellen Werten an.

inden. Von dieser Verbindung sind zwei Enantiomere denkbar. Das ^{1}H- und das ^{13}C-NMR wurde für beide Enantiomere simuliert. Ein Vergleich mit den experimentellen Messungen erbrachte, daß ausschließlich die S-konfigurierte Spezies analysiert wurde. Nur durch Messung des ^{1}H-NMRs ist es unter Einbeziehung der Ergebnisse quantenchemischer Methoden möglich genaue Aussagen über die Konfiguration einer Verbindung zu machen.

Für die Zukunft wären ganze Bibliotheken aufgrund von NMR-Simulationen ausgesuchter Kohlenwasserstoff-Isomere denkbar. So würden insbesondere in der Umweltanalytik schnellere und sichere Ergebnisse von noch nicht analysierten Verbindungen möglich.

schaften. Dies bestätigen Untersuchungen von HEINICKE *et al.* [8, 9, 10, 113]. Durch Umsetzung von o-Hydroxyarylphosphanen oder deren o-Silylether **13-15** mit Nickelocen $NiCp_2$ oder Nickelacetat $Ni(OAc)_2$ in verschiedenen Lösungsmitteln werden diamagnetische Nickel-Chelatkomplexe **16-18** in cis-Konfiguration erhalten (Schema 3.3) [3].



13: R = Me
14: R = ^{i}Pr
15: R = Ph

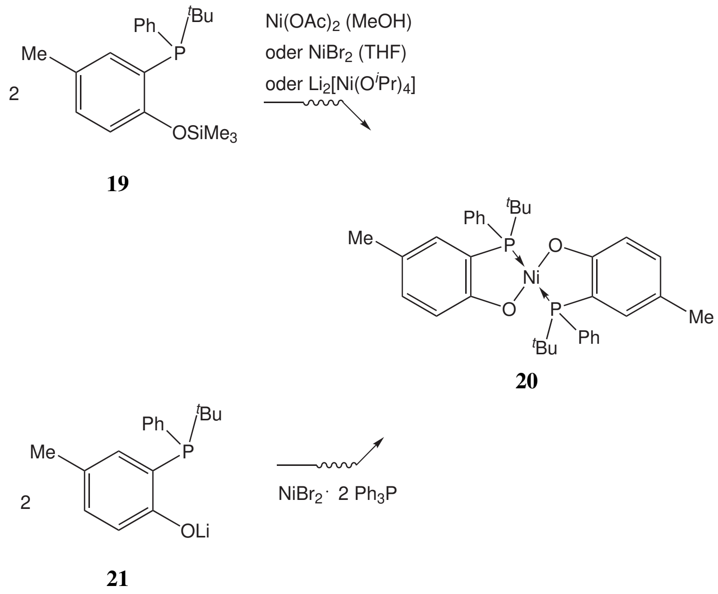
16: R = Me
17: R = ^{i}Pr
18: R = Ph

Schema 3.3: Darstellung von cis-konfigurierten Nickel-Chelat-Komplexen.

Die trans-konfigurierten Nickel-Bis(P⌒O-Chelat)-Komplexe **20** und **24** werden nach analogen Darstellungsweisen erhalten (Schemata 3.4 und 3.5). Von den Komplexen **17** (Abbildung 3.5, Seite 28) und **24** (Abbildung 3.6, Seite 28) konnten Einkristalle isoliert werden, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet sind. Die Röntgenstrukturanalysen zeigen, daß die Chelatliganden quadratisch-planar um Nickel koordiniert sind. Bei den Synthesen hat die Abgangsgruppe der potentiellen Liganden anscheinend keine Auswirkung auf die spätere Konfiguration des Komplexes. Einzig die organischen Reste der Phosphanylsubstituenten bestimmen augenscheinlich die Konfiguration der Komplexe bei der Synthese.

Bei der Bildung der Komplexe wird häufig die cis-Konfiguration bevorzugt. Erst bei sterisch anspruchsvollen Phosphanylgruppen entsteht die trans-konfigurierte Spezies. Es gibt keine experimentellen Befunde, die als Indizien für einen möglichen Mechanismus herangezogen werden können. Bezieht man den in der Literatur diskutierten *trans-Effekt* [11, 12, 13, 14] auf den Mechanismus der Bis(P⌒O-Chelat)-

Nickelkomplexe, sollte die trans-konfigurierte Spezies bevorzugt gebildet werden. Nur aufgrund der geringen Polarisierbarkeit von Nickel kann der trans-Effekt abgeschwächt werden. Aussagen mit Hilfe dieses kinetischen Effektes können aber nicht getroffen werden.



Schema 3.4: Synthesewege des trans-konfigurierten Nickel-Chelat-Komplexes **20**.

auf Dichtefunktional-Niveau unter Verwendung BECKES dreiparametriger Dichtefunktionalmethode mit LEE-YANG-PARR Korrelationsfunktionalen B3LYP in Kombination mit dem Stuttgarter Basissatz SDD unterworfen. Die daraus erhaltenen potentiellen Energien geben Aussage darüber, mit welcher Wahrscheinlichkeit ein bestimmtes Isomer im Reaktionsgemisch vorhanden ist. Für die analytischen Untersuchungen ist die Kenntnis der chemischen Verschiebung der aliphatischen ^{1}H-Kerne von besonderer Bedeutung. Nur durch diese Kenntnis läßt sich das Isomer eindeutig zuordnen. Die Kenntnis der chemischen Verschiebungen im aromatischen Bereich ist dagegen nur von sekundären Interesse.

Mit Hilfe der NBO-Populationsanalyse erhält man numerische Werte für die Atomladungen der einzelnen Kerne im Molekül. Atomladungen und chemische Verschiebung der Kerne im nicht-aromatischen Bereich sind linear voneinander abhängig. Damit ist es möglich, alle denkbaren Isomere eines Kohlenwasserstoffs im voraus zu berechnen. Zur schnellen Analyse reicht nur die Messung eines ^{1}H-NMRs zur vollständigen Strukturbeschreibung.

Mit der Kenntnis des Isomers wären dann quantenchemische NMR-Simulationen auf *ab initio*-Niveau sinnvoll. Mit diesen Berechnungen kann die Tendenz der chemischen Verschiebung gezeigt und damit die Zuordnung vollständig erbracht werden. Dieses gilt für die ^{1}H- und ^{13}C-Kerne sowohl im nicht-aromatischen als auch aromatischen Bereich. Weiterhin wird gezeigt, daß mit komplexeren quantenchemischen Berechnungen mit lösungsmittelabhängigen Methoden keine mit dem NMR-Experiment genauer übereinstimmenden Ergebnisse gelingen. Der größere Zeitaufwand wird nicht gerechtfertigt.

Mit Hilfe der experimentellen Ergebnisse wird die Zuverlässigkeit der quantenchemischen Methoden gezeigt, nicht vollständig zugeordnete Verschiebungen konnten mit Hilfe der Simulation vollständig zugeordnet werden und für noch nicht aufgeklärte Strukturen sind theoretische Werte tabellarisch für zukünftige Untersuchungen aufgelistet.

Besonders hervorzuheben ist die Verbindung 2-(2',3'dihydro-1'*H*-inden-1'-yl)-1*H*-

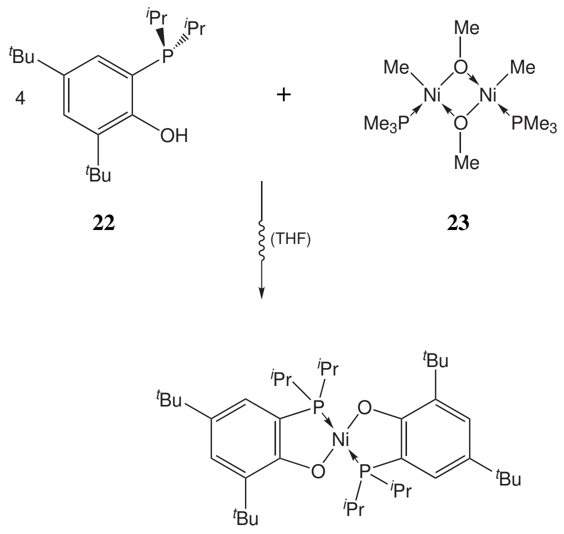
ne Reihe von experimentellen Untersuchungen für die Nickel-P⌒O-Chelatkomplexe notwendig. Theoretische Untersuchungen sind trotz der Leistungsfähigkeit heutiger Rechner aufgrund der großen Atomzahl der Komplexe und der qualitativ hochwertigen quantenchemischen Methoden sehr zeit- und damit kostenintensiv. Die Aufklärung des Bildungsmechanimus unter Einbeziehung verschiedener potentieller Liganden ist daher zur Zeit nicht sinnvoll.

5.2 Chemische Umgebung von Dimeren des Indens

Das Steamcracken ist ein bedeutendes Verfahren der erdölverarbeitenden Industrie. Neben den gewünschten Produkten bleiben pro Jahr mindestens 10^7 t Rückstand über, das sogenannte **r***esidual* **p***yrolysis* **o***il* (RPO). Das RPO besteht unter anderem aus Styrolen, Indenen und weiteren Verbindungen, die leicht polymerisieren können. In Gegenwart von FRIEDEL-CRAFTS-Katalysatoren findet Dimerisierung, Oligomerisierung und Alkylierung statt. Durch Verwendung bei der Herstellung von Holzschutzmittel, hocharmatischen Lösungsmittel, Rohstoffen, wie Ruß, sowie von Heiz- und Schmierölen wird RPO in der Umwelt weit verbreitet. Durch unsachgemäßen Gebrauch sind Umweltschäden durch RPO und den potentiellen Produkten wahrscheinlich. Deshalb ist die Kenntnis der Zusammensetzung von großer umweltanalytischer Bedeutung.

JOVANOVIĆ *et al.* untersuchen das RPO und dessen Alkylierungs- und Dimerisierungsprodukte mit hohem analytischen Aufwand. Es wird eine große Anzahl von $1H$-Inden-Dimerisierungsprodukten gezeigt und es gelingen z. T. detaillierte NMR-Untersuchungen.

Anhand dieser Untersuchungen wird gezeigt, daß mit quantenchemischen Methoden hilfreiche Ergebnisse für analytische Untersuchungen in kurzer Zeit erbracht werden können. Zur Geometrieoptimierung der einfachen Kohlenwasserstoffe reichen semiempirische Verfahren, deren Rechenaufwand auf modernen Computern im einstelligen Minutenbereich liegt. Die erhaltene Struktur wird einer Singlepoint-Berechnung



24

Schema 3.5: Synthesewege des trans-konfigurierten Nickel-Chelat-Komplexes **24**.

3.2 Anwendbarkeit quantenchemischer Methoden auf die Problemstellung

Der Arbeitsgruppe HEINICKE ist es gelungen, zahlreiche Nickel-Bis(P⌒O-Chelat)-Komplexe darzustellen [8, 9, 10, 113]. Bei der Synthese entsteht jeweils immer isomerenrein das cis- oder das trans-konfigurierte Stereoisomer, eine gezielte synthetische Steuerung ist bisher nicht bekannt. Experimentelle Ergebnisse oder Beschreibung durch kinetische Effekte bringen keine befriedigende Erklärung zur Konfiguration der Stereoisomere.

Ein quantenchemische Diskussion zur Bildung der Nickel-Bis(P⌒O-Chelat)-Komplexe kann einen entscheidenden Beitrag zur Synthese potentieller Katalysatoren geben und damit Einfluß auf zukünftige industrielle Verfahren haben.

Die Nickelkomplexe sind mit etwa 100 Atomen pro Molekül relativ groß, eine

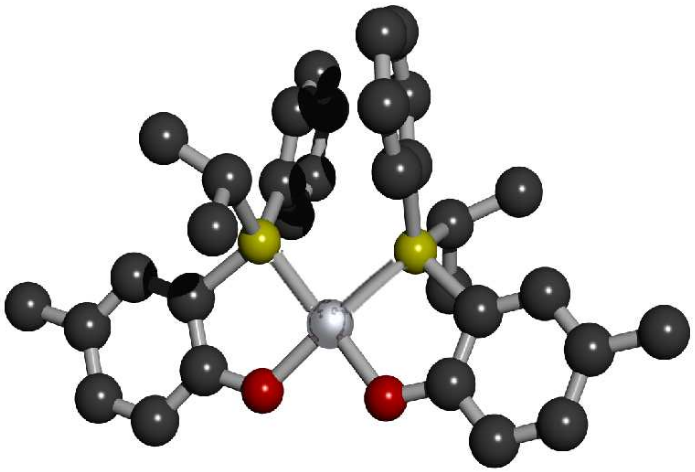


Abbildung 3.5: Röntgenstruktur des cis-konfigurierten ^{i}Pr/Ph-Komplexes **17** [8].

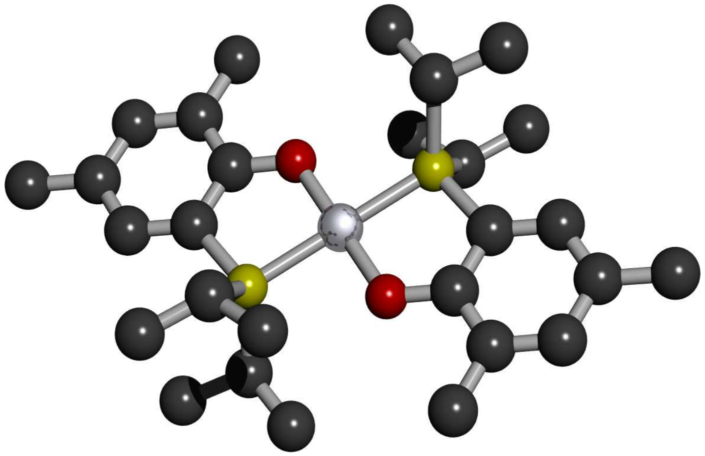


Abbildung 3.6: Röntgenstruktur des trans-konfigurierten ^{i}Pr/^{i}Pr-Komplexes **24** [9].

Nickelkomplexen beträgt bis zu 50 kJ·mol^{-1}. Nur durch die zusätzliche Koordinierung von zwei Solvent-Liganden ist die cis-Spezies bei einigen Komplexen energetisch im Vorteil.

Deutlicher wird der Effekt des Lösungsmittels beim Vergleich verschiedener Lösungsmittel. Ein Komplex mit sterisch wenig anspruchsvollen aliphatischen Phosphanylresten ist der Komplex mit vier Methylresten, der in der Literatur noch nicht beschrieben wird. Er eignet sich aber aufgrund der geringen Anzahl von Atomen hervorragend als Modellverbindung für quantenchemische Berechnungen. Mit dem Funktional SVWN und dem Basissatz 6-311G wurden beide Stereoisomere dieses Me/Me-Komplexes mit jeweils zwei Molekülen aus acht verschiedenen Lösungsmitteln optimiert. Die Lösungsmittel mit dem größten Einfluß sind Wasser und Benzol. Mit Wasser als Lösungsmittel ist der trans-konfigurierte Komplex um 80 kJ·mol^{-1} begünstigt, mit Benzol dagegen die cis-Spezies um fast 60 kJ·mol^{-1}. Damit wird die Abhängigkeit der thermodynamische Stabilität durch das Lösungsmittel nachgewiesen. Neben des sterischen Anspruchs der Phosphanylgruppen ist das Lösungsmittel wohl der bedeutendste Faktor, der zur Bildung eines bestimmten Stereoisomers beiträgt.

Weiterhin wird gezeigt, daß diese Energiedifferenzen Einfluß auf Struktur und Bindungsverhältnisse der Komplexe haben. Beim Vergleich der Strukturen zwischen quadratisch-planarer und oktaedrischer Koordinierung fällt ein größerer Ni–P- und Ni–O-Abstand der trans-konfigurierten Spezies auf, wenn Nickel von zwei weiteren Liganden neben den Chelatringen umgeben ist. Der Einfluß des Lösungsmittels bewirkt, daß die Bindungen von Nickel zum Chelatliganden deutlich geschwächt werden. Bei der cis-Spezies wird der Ni–O-Abstand im allgemeinen auch vergrößert, der Ni–P-Abstand jedoch verkürzt und damit stabilisiert.

Es müssen nicht unbedingt Lösungsmittelmoleküle sein, die als Liganden die Stereoisomerie des Komplexes beeinflussen. Vorstellbar sind andere potentielle Liganden, die im Reaktionsgemisch vorhanden sind, wie z. B. Bromid, Trimethylphosphan oder Cyclopentadienyl. Von anderen Nickelverbindungen ist bekannt, daß die Temperatur bei der Synthese eine bedeutende Rolle für die Koordinierung besitzt. Hier wären ei-

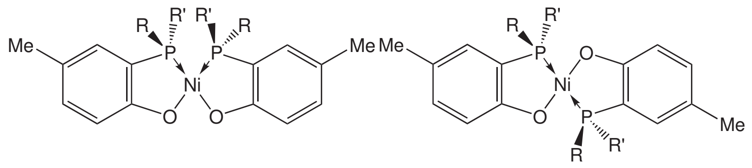


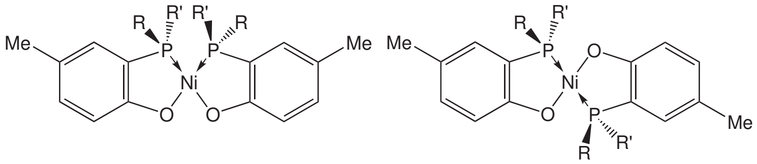
Abbildung 5.1: Struktur der cis- und trans-konfigurierten Nickel-Bis(P⌒O-Chelat)-Komplexe.

Isopropylresten in cis-Konfiguration angeordnet. Die Gründe für die bevorzugte Stereoisomerie konnten nicht experimentell oder mit kinetischen Effekten, wie z. B. dem in der Literatur beschriebenen *trans-Effekt* gedeutet werden.

Mit Hilfe quantenchemischer Methoden wird gezeigt, daß unter thermodynamischen Gesichtspunkten bei sterisch weniger anspruchsvollen Phosphanylresten beide Stereoisomere theoretisch darstellbar wären. Die Geometrie der quadratisch-planaren Komplexe wurde mit mit dem Funktional SVWN von VOSKO, WILK und NUSAIR mit Berücksichtigung des SLATER-Austausch Funktionals und dem Basissatz 6-311G optimiert. Die Differenz der potentiellen Energien beider Stereoisomere mit quadratisch-planar angeordneten Chelatliganden liegt bei allen untersuchten Komplexen (mit Ausnahme des Komplexes mit tert.-Butyl-Resten) unterhalb von 50 kJ$\cdot$mol^{-1} und damit weit unterhalb von typischen Aktivierungsenergien. Thermodynamisch gesehen wären beide Stereoisomere synthetisch möglich, energetisch hätte die trans-konfigurierte Spezies einen geringen Vorteil.

Lösungsmittel spielen allgemein bei Nickelkomplexen und insbesondere beim SHOP eine bedeutende Rolle. Bei der Darstellung der Chelat-Komplexe wird unter anderem Methanol verwendet. Die Geometrie der quadratisch-planaren Komplexe wurde deshalb durch Anordnung zweier Methanol-Moleküle in eine oktaedrische Koordinierung um Nickel verändert und die Geometrie mit der oben angesprochenen Methode optimiert. Damit kann der Einfluß des Lösungsmittels bestätigt werden. Die Energieunterschiede der Energiedifferenzen zwischen quadratisch-planaren und oktaedrischen

quantenchemische Untersuchung ist zeit- und damit kostenintensiv. Erste Indizien zeigen, daß der sterische Anspruch der Phosphanyl-Substituenten zwar eine bedeutende, aber wohl nicht die entscheidende Rolle spielt. Einflüsse, wie z. B. koordinierende Lösungsmittelmoleküle, sind bisher nicht genügend untersucht worden [114].



	R / R'	
17	^{i}Pr / Ph	**25**
16	Me / Ph	**26**
18	Ph / Ph	**27**
28	^{t}Bu / Ph	**20**
29	^{i}Pr / ^{i}Pr	**24**
30	Et / Et	**31**
32	^{t}Bu / ^{t}Bu	**33**
34	Me / Me	**35**

Abbildung 3.7: Für diese Arbeit relevante cis- und trans-konfigurierte Nickel-Bis(P⌒O-Chelat)-Komplexe.

In dieser Arbeit wird gezeigt, daß mit dem Funktional SVWN von VOSKO, WILK und NUSAIR [48] unter Berücksichtigung des SLATER-Austausch Funktionals (siehe Seite 14) und dem Basissatz 6-311G eine geeignete Methode zur Beschreibung der in Abbildung 3.7 (Seite 29) aufgelisteten Komplexe zur Verfügung steht. Mit dieser Methode werden die Geometrien beider Stereoisomere der Nickelkomplexen mit gleichem Basisgerüst optimiert. Die Rolle des Lösungsmittels wird in den folgenden Kapiteln diskutiert.

Die Komplexe **34** und **35** mit jeweils zwei Methylsubstituenten an den Phosphanylgruppen sind bisher nicht in der Literatur beschrieben worden. Diese beiden Stereoisomere bieten sich aber in zweierlei Hinsicht als ideale Vergleichssubstanzen an: Der Raumbedarf der aliphatischen oder aromatischen Phosphanylreste ist bei allen syn-

thetisierten Komplexen größer, als der Raumbedarf von Phosphanylgruppen mit zwei Methyl-Substituenten. Untersuchungen können zeigen, welche Konfiguration bevorzugt wird, wenn der sterische Einfluß der Phosphanylgruppen nur eine untergeordnete Rolle spielt. Da es sich hier um die Nickelkomplexe mit dem kleinsten denkbaren organischen Phosphanylgruppen handelt, können mit diesen Komplexen Vergleichsrechnungen unter geringerem Rechenaufwand durchgeführt werden.

Da das Grundgerüst bei allen betrachteten Komplexen identisch ist und die Komplexe nur durch die organischen Substituenten am Phosphanylrest unterscheidbar sind, wird in den weiteren Kapiteln wegen der Übersichtlichkeit nur die Konfiguration und die organischen Reste anstelle anderer Bezeichnungen angegeben. So werden die Komplexe **34** und **35** als cis-, bzw. trans-konfigurierter Me/Me-Komplex bezeichnet.

3.3 Quadratisch-planare Nickel-Komplexe

3.3.1 Thermodynamische Stabilität

Die Kombination von BECKES dreiparametriger Dichtefunktionalmethode mit LEE-YANG-PARR Korrelationsfunktionalen B3LYP mit dem Double-ζ-Basissatz der Stuttgarter Gruppe SDD hat sich für quantenchemische Berechnungen an Molekülen mit Metallen bewährt [88, 115]. Leider konnte dies für die Nickelkomplexe nicht bestätigt werden. Insbesondere die Abstände von Nickel zu den Liganden werden nicht korrekt wiedergegeben. Der berechnete Ni–O-Abstand ist zu gering (1,83 Åanstelle des aus der Röntgenstrukturanalyse erhaltenen Wertes von 1,89 Å), der Ni–P-Abstand wesentlich größer (2,28 Å anstelle des aus der Röntgenstrukturanalyse erhaltenen Wertes von 2,14 Å) [114].

Dafür können Geometrien, die mit dem Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse übereinstimmen, mit dem Funktional SVWN (siehe Seite 14) von VOSKO, WILK und NUSAIR [48] unter Berücksichtigung des SLATER-Austausch Funktionals und dem Basissatz 6-311G erhalten werden. Zum Vergleich der potentiellen Energien werden die optimierten Geometrien der Nickelkomplexe den in Tabelle 3.1 (Seite 31) angegebenen

Kapitel 5

Zusammenfassung

5.1 Stereoisomere Nickel-P⌒O-Chelatkomplexe

Nickelverbindungen und insbesondere Nickelkomplexe besitzen eine große industrielle Bedeutung wegen ihrer katalytischen Eigenschaften. Ein wichtiges Verfahren ist der von KEIM in den neunziger Jahren entwickelte **S***hell* **h***igher* **o***lefin* **p***rocess* (SHOP). In diesem Verfahren wird Ethen zu α-Olefinen umgesetzt. Als Katalysator in dieser homogenen Katalyse fungieren Nickel-P⌒O-Chelatkomplexe. Die Besonderheit dieses Verfahrens ist die Produktsteuerung. In Abhängigkeit der Struktur des Chelats kann eine bestimmte Produktverteilung eingestellt werden. Die Arbeitsgruppe von HEINICKE (Universität Greifswald) beschäftigt sich mit der Synthese solcher potentieller Katalysatoren. Es werden Bis(P⌒O)-Chelatkomplexe mit unterschiedlichen aliphatischen und aromatischen Phosphanylsubstituenten untersucht. Bei der Synthese stellt sich ein stereochemisches Problem in Bezug der Anordnung der beiden Chelatringe. Die Konfiguration, in der die Komplexe gebildet werden, läßt sich nicht steuern. Isomerenrein wird entweder nur die cis- oder nur die trans-konfigurierte Spezies dargestellt (Abbildung 5.1).

Phosphanylgruppen mit großen aliphatischen Resten R und R', wie z. B. mit zwei tert.-Butyl-Gruppen, können nur in trans-Konfiguration angeordnet werden, da aufgrund der sterischen Abstoßung die cis-konfigurierte Spezies stark verzerrt würde. Dagegen werden die sterisch weniger anspruchsvollen Phosphanylgruppen mit zwei

sechs Singlepoint-Berechnungen unterworfen.

Komplex	$\Delta E = E_{cis} - E_{trans}$ / $\mathbf{kJ \cdot mol^{-1}}$					
	SVWN			**B3LYP**		
R/R'	**6-311G**	**SDD**	**TZV**	**6-311G**	**SDD**	**TZV**
^{i}Pr/Ph	0,2	3,2	4,4	64,4	60,6	63,0
Me/Ph	3,2	2,6	8,4	50,5	52,1	51,1
Ph/Ph	0,4	-0,6	0,4	85,6	75,9	78,4
^{t}Bu/Ph	27,5	31,0	29,4	84,7	87,5	84,9
^{i}Pr/^{i}Pr	28,4	28,1	23,6	79,7	74,8	71,6
Et/Et	43,7	35,5	37,3	77,8	69,4	69,1
^{t}Bu/^{t}Bu	100,3	100,7	96,1	142,1	134,0	129,3
Me/Me	28,0	21,1	20,5	61,1	53,4	51,9

Tabelle 3.1: Energiedifferenzen aus den Ergebnissen der Singlepoint-Rechnungen zwischen der cis- und der trans-konfigurierten Spezies ohne koordinierende Lösungsmittelmoleküle (Abbildung 3.7, Seite 29). Die oberen Komplexe werden in cis- und die unteren in trans-Konfiguration gebildet. Der Me/Me-Komplex wird nicht in der Literatur beschrieben.

Die mit dem BECKE-Funktional B3LYP berechneten Energien sind zu groß. Dies läßt sich mit den berechneten Geometrien erklären. Die Geometrien sind unter Verwendung des SLATER-VOSKO-WILK-NUSAIR-Funktionals mit dem Stuttgarter Basissatz SDD optimiert worden. Die Ergebnisse der Berechnungen sind mit den Ergebnissen der Röntgenstrukturanalyse nahezu identisch. Die Strukturen der Geometrieoptimierungen unter Verwendung des BECKE-Funktionals haben dagegen unterschätzte Ni–P- und überschätzte Ni–O-Bindungslängen. Die angegebenen B3LYP-Energien

sind Ergebnisse aus Singlepoint-Rechnungen der SVWN-Geometrien. Diese liegen nicht im Energieminimum und können deswegen auch nicht korrekt wiedergegeben werden. Die Angaben sollen nur zur Einschätzung der SVWN-Ergebnisse dienen. Der Basissatz SDD kann Strukturen mit Metallen gut wiedergegeben, der Basissatz 6-311G ist unter anderem für Übergangsmetalle und Phosphor optimiert worden und der Basissatz TZV wurde zur Bestimmung von komplexen Bindungsverhältnissen eingeführt. Mit allen Basissätzen werden ungefähr gleiche Energien berechnet. Trotz der nicht-optimierten Struktur, die bei Singlepoint-Rechnungen unter Verwendung des BECKE-Funktionals B3LYP eingesetzt wurde, sind die angegeben Energien in der Größenordnung vergleichbar.

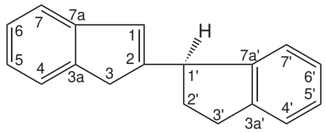
Thermodynamisch scheint die trans-konfigurierte Spezies leicht bevorzugt zu sein. Dieser Vorteil bewegt sich mit einer Ausnahme nur im zweistelligen kJ-Bereich. Die Bildung der Komplexe wird nicht durch unterschiedliche thermodynamische Stabilität eines bestimmten Isomers beeinflußt, da diese Energien bei Reaktionen leicht überwunden werden können. Entscheidend kann die Aktivierungsenergie sein. Untersuchungen hierzu führten zu keinem Ergebnis.

3.3.2 Elektronische Wechselwirkungen

Die Anordnung der Atome aus den Ergebnissen der Röntgenstrukturanalyse zeigt eine quadratisch-planare Koordinierung der Chelatliganden um Nickel. Für Komplexe, von denen noch keine Röntgenstruktur vorliegt, kann durch NMR-spektroskopische Untersuchungen die quadratisch-planare Koordinierung gezeigt werden. Die tetraedische Koordinierung wird bei keinem Komplex beobachtet. Für weitere Diskussionen wird die tetraedische Koordinierung deswegen nicht berücksichtigt.

Die untersuchten Nickelkomplexe liegen diamagnetisch vor, wie Messungen der magnetischen Suszeptibilität gezeigt haben. Dies entspricht den Untersuchungen von anderen quadratisch-planaren Nickelkomplexen, wie z. B. Bis(dimethylglyoximato)nikkel(II) $[Ni(gly)_2]$ oder $[Ni(CN)_4]^{2-}$. Diese quadratisch-planaren Komplexe besitzen nur gepaarte Elektronen [11] in d^8-Konfiguration. Das fünfte d-Orbital bleibt unbe-

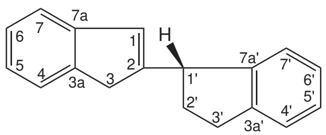
(*R*)-2-(2',3'-Dihydro-1'*H*-inden-1'-yl)-1*H*-inden (46)



Atom	Chemische Verschiebung δ/ppm					
	$^{13}C_{exp.}$	$^{13}C_{CSGT}$	$^{13}C_{\epsilon}$	$^{1}H_{exp.}$	$^{1}H_{CSGT}$	$^{1}H_{\epsilon}$
1	39,1	40,6	40,7	3,38	2,90	3,09
				3,31	2,80	3,05
2	152,9	165,6	168,9			
3	127,7	135,0	133,2	6,64	6,42	6,39
3a	145,6	154,5	154,5			
4	120,6	128,0	128,1	7,32	6,95	7,15
5	126,7	136,1	136,8	7,26	6,77	6,95
6	124,3	132,9	133,0	7,14	6,92	7,13
7	124,0	131,9	131,9	7,39	7,03	7,19
7a	143,7	151,1	151,0			
7a'	146,2	152,8	153,4			
7'	125,1	134,8	134,7	7,17	7,27	7,34
6'	127,1	135,1	135,1	7,18	6,93	7,05
5'	126,7	136,5	136,4	7,22	6,98	7,06
4'	124,9	132,9	133,2	7,31	7,03	7,19
3a'	144,3	153,5	154,3			
3'	32,2	31,4	31,5	3,08	2,50	2,57
				2,98	2,51	2,56
2'	34,2	39,3	39,2	2,50	2,13	2,32
				2,13	1,57	1,58
1'	47,8	45,4	45,2	4,36	3,56	3,78

Tabelle 4.4: Chemische Verschiebungen ^{1}H und ^{13}C von (*R*)-2-(2',3'-Dihydro-1'*H*-inden-1'-yl)-1*H*-inden (**46**).
(exp. ⇒ NMR-Experiment; CSGT ⇒ berechnete Werte nach der CSGT-Methode; ϵ ⇒ berechnete Werte nach der lösungsmittelabhängigen CSGT-Methode.)

(*S*)-2-(2',3'-Dihydro-1'*H*-inden-1'-yl)-1*H*-inden (43)



Atom	Chemische Verschiebung δ/ppm					
	$^{13}C_{exp.}$	$^{13}C_{CSGT}$	$^{13}C_{\epsilon}$	$^{1}H_{exp.}$	$^{1}H_{CSGT}$	$^{1}H_{\epsilon}$
1	39,1	34,9	35,2	3,38	2,63	2,93
				3,31	2,70	2,68
2	152,9	163,2	165,0			
3	127,7	138,1	137,3	6,64	6,60	6,68
3a	145,6	153,6	153,4			
4	120,6	127,9	127,7	7,32	7,01	7,13
5	126,7	135,7	136,0	7,26	6,91	7,05
6	124,3	133,3	133,7	7,14	6,77	6,94
7	129,0	132,2	133,0	7,39	6,96	7,18
7a	143,7	152,4	152,8			
7a'	146,2	154,7	155,6			
7'	125,1	133,7	132,5	7,17	6,94	6,86
6'	127,1	135,6	135,4	7,18	6,87	6,99
5'	126,7	136,3	136,5	7,22	6,94	7,11
4'	124,9	132,8	133,4	7,31	7,02	7,16
3a'	144,3	152,7	154,3			
3'	32,2	31,5	31,6	3,08	2,48	2,59
				2,98	2,55	2,60
2'	43,2	36,0	35,8	2,59	1,80	2,01
				2,13	1,94	2,10
1'	47,8	46,4	46,1	4,36	3,91	4,05

Tabelle 4.3: Chemische Verschiebungen ^{1}H und ^{13}C von (*S*)-2-(2',3'-Dihydro-1'*H*-inden-1'-yl)-1*H*-inden (**43**).
(exp. $\Rightarrow$ NMR-Experiment; CSGT $\Rightarrow$ berechnete Werte nach der CSGT-Methode; $\epsilon \Rightarrow$ berechnete Werte nach der lösungsmittelabhängigen CSGT-Methode.)

setzt. Eine Besetzung ist energetisch so ungünstig, daß diese Elektronenkonfigurationen nicht beobachtet werden. Die Ergebnisse der Suszeptibilitäten-Messung sprechen deswegen für die quadratisch-planare Koordinierung der Chelatliganden.

Durch Populationsanalysen (siehe Seite 18) wird die Elektronendichteverteilung auf die Atome und Atomgruppen abgebildet. Hierdurch erhält man Zahlenwerte für die Ladungen und Elektronenkonfigurationen der Atome.

In Tabelle 3.2 (Seite 34) sind die Konfigurationen der Valenzelektronen von Nickel, sowie drei Vergleichsverbindungen aufgeführt: die quadratisch-planaren Komplexe $[Ni(CN)_4]^{2-}$ und $[Ni(gly)_2]$ sowie der oktaedrisch koordinierte Nickel-Komplex $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$. Im Anhang sind die genauen Besetzungen der Valenzorbitale aufgelistet (Tabelle 6.1, Seite 82).

Der Vergleich der Elektronenkonfigurationen aus den NBO-Populationsanalysen zeigt keine signifikanten Unterschiede zwischen den Vergleichskomplexen [1]. Die NBO-Analyse scheint mit den verwendeten Methoden für das vorliegende Problem nicht geeignet, Elektronenkonfigurationen wiederzugeben. Weitere Untersuchungen mit Post-HARTREE-FOCK-Methoden haben die Grenzen der zur Verfügung stehenden Rechnerresourcen überschritten.

Die Atomladungen von Nickel (Tabelle 3.3, Seite 35) sprechen ebenfalls für eine quadratisch-planare Koordinierung. Nickel ist mit Ausnahme des Me/Ph-Komplexes nur in den synthetisierten Komplexen positiv geladen. Bei den nicht-synthetisierten Komplexen wird Nickel aufgrund der NBO-Analyse eine negative Ladung zugeschrieben.

Die quadratisch-planare Anordnung von vier Liganden ist nur der Extremfall einer starken oktaedrischen Verzerrung. Die verzerrt-oktaedrische Koordinierung im Vergleich zu der quadratisch-planaren Anordnung ist für die Aktivität des Katalysators von Bedeutung. Bei der Katalyse im SHOP wird Nickel temporär während eines Zyklus von Ethen koordiniert. Eine oktaedrische Koordinierung der untersuchten Komplexe ist nur mit zwei zusätzlichen Liganden möglich. Dies kann durch die häufig

[1] Bei den Berechnungen wurden Ladungen und Multiplizitäten des jeweiligen Komplexes angepaßt.

Komplex	Konfiguration der Valenzelektronen					
	cis			trans		
R/R'	Ni	O	P	Ni	O	P
^{i}Pr/Ph	$s^{0.6}\,d^{8.9}$	$s^{1.8}\,p^{4.4}$	$s^{1.5}\,p^{3.4}$	$s^{0.7}\,d^{8.9}$	$s^{1.8}\,p^{4.5}$	$s^{1.5}\,p^{3.4}$
Me/Ph	$s^{0.6}\,d^{8.9}$	$s^{1.8}\,p^{4.4}$	$s^{1.5}\,p^{3.4}$	$s^{0.7}\,d^{8.9}$	$s^{1.8}\,p^{4.5}$	$s^{1.5}\,p^{3.4}$
Ph/Ph	$s^{0.6}\,d^{8.9}$	$s^{1.8}\,p^{4.4}$	$s^{1.5}\,p^{3.4}$	$s^{0.7}\,d^{8.9}$	$s^{1.8}\,p^{4.5}$	$s^{1.5}\,p^{3.4}$
^{t}Bu/Ph	$s^{0.7}\,d^{8.9}$	$s^{1.8}\,p^{4.4}$	$s^{1.5}\,p^{3.4}$	$s^{0.7}\,d^{8.9}$	$s^{1.8}\,p^{4.5}$	$s^{1.5}\,p^{3.4}$
^{i}Pr/^{i}Pr	$s^{0.7}\,d^{8.9}$	$s^{1.8}\,p^{4.4}$	$s^{1.5}\,p^{3.4}$	$s^{0.7}\,d^{8.9}$	$s^{1.8}\,p^{4.5}$	$s^{1.5}\,p^{3.4}$
Et/Et	$s^{0.6}\,d^{8.9}$	$s^{1.8}\,p^{4.4}$	$s^{1.5}\,p^{3.4}$	$s^{0.7}\,d^{8.9}$	$s^{1.8}\,p^{4.4}$	$s^{1.5}\,p^{3.4}$
^{t}Bu/^{t}Bu	$s^{0.6}\,d^{8.9}$	$s^{1.8}\,p^{4.4}$	$s^{1.6}\,p^{3.4}$	$s^{0.7}\,d^{8.9}$	$s^{1.8}\,p^{4.5}$	$s^{1.5}\,p^{3.4}$
Me/Me	$s^{0.6}\,d^{8.9}$	$s^{1.8}\,p^{4.4}$	$s^{1.5}\,p^{3.4}$	$s^{0.7}\,d^{8.9}$	$s^{1.8}\,p^{4.4}$	$s^{1.5}\,p^{3.4}$
$[Ni(gly)_2]$	$s^{0.8}\,d^{8.9}$					
$[Ni(CN)_4]^{2-}$	$s^{0.9}\,d^{8.9}$					
$[Ni(H_2O)_6]^{2+}$	$s^{1.0}\,d^{8.6}$					

Tabelle 3.2: Konfiguration der Valenzelektronen von Nickel, Phosphor und Sauerstoff ohne koordinierende Lösungsmittelmoleküle im Vergleich zu den Konfigurationen von $[Ni(gly)_2]$, $[Ni(CN)_4]^{2-}$ und $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$.

beobachtete Koordinierung von Lösungsmittel-Molekülen erreicht werden.

ration werden die Kerne 1', 2' und 7' beeinflußt. Dieser Trend wird nur in den theoretischen Daten zur S-Spezies **43** wiedergegeben. In den Daten zur R-Spezies **46** wird genau der umgekehrte Trend gezeigt.

Die S-Konfiguration ist auch die thermodynamisch stabilere Form, wenn die Differenz der potentiellen Energie auch nur ca. 5 kJ·mol^{-1} beträgt.

Wie dieses Beispiel zeigt, helfen NMR-Berechnungen nicht nur ein bestimmtes Isomer zu charakterisieren, sondern auch das Enantiomer zu bestimmen. In den Berechnungen müssen dabei nicht unbedingt die physikalischen Eigenschaften des Systems berücksichtigt werden, da hierdurch die theoretischen Ergebnisse nur unwesentlich genauer werden. Mit NMR-Rechnungen auf niedrigen Niveau können alle Aussagen getroffen werden.

4.5 Konfiguration von 2-(2',3'dihydro-1'*H*-inden-1'-yl)-1*H*-inden

Anhand von NMR-Berechnungen können nicht nur die chemischen Verschiebungen im ^{1}H- und ^{13}C-Spektrum eindeutig zugeordnet werden, sondern zusätzlich noch Aussagen über die Konfiguration eines Isomers getroffen werden. Die Tabellen 4.4 (Seite 73) und 4.3 (Seite 72) zeigen die theoretischen Daten der S- und der R-konfigurierten Spezies im Vergleich zum gemessenen NMR von 2-(2',3'-Dihydro-1'*H*-inden-1'-yl)-10inden. Die ^{13}C-Daten sagen, im Gegensatz zum ^{1}H-NMR nur wenig über die Konfiguration aus. Das Diagramm in Abbildung 4.15 zeigt den Vergleich der theoretischen ^{1}H-Verschiebungen von beiden Enantiomeren zu dem Experiment.

Das chirale Zentrum der Verbindung liegt in Position 1'. Die Auftragung zeigt deutlich, daß es sich um die S-konfigurierte Spezies handeln muß. Von der Konfigu-

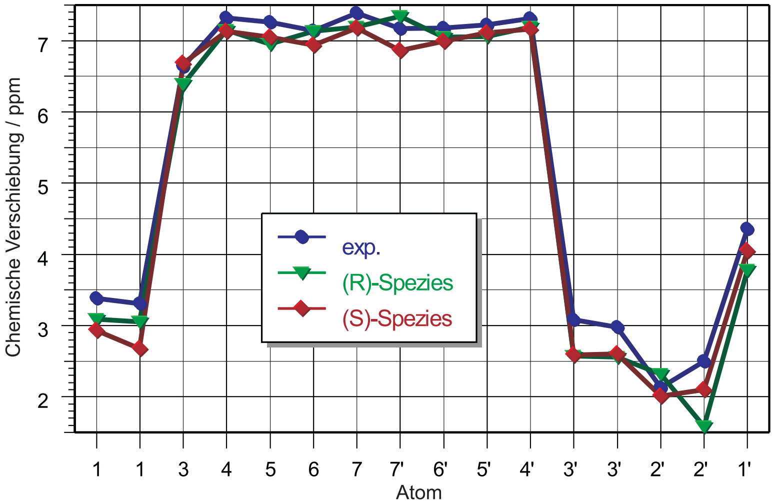


Abbildung 4.15: Vergleich der experimentellen chemischen Verschiebungen mit den berechneten des R- (46) und des S-Isomers (**43**). Die Linien wurden als 'guide to the eye' eingezeichnet.

3.4 Oktaedrisch koordinierte Nickel-Komplexe

3.4.1 Energetischer Vergleich zwischen oktaedrischer und quadratisch-planarer Struktur

Die Darstellung der Nickelkomplexe findet meist in polaren Lösungsmitteln wie Methanol, Ethanol oder THF statt. Mit Methanol steht ein Lösungsmittel mit einer relativ geringen Anzahl von Atomen pro Molekül für quantenchemische Berechnungen zur Verfügung. An allen untersuchten quadratisch-planaren Komplexen wurden zwei Methanolmoleküle angelagert und die Geometrie mit dem Funktional SVWN in Kombination mit dem Basissatz 6-311G optimiert. Die Geometrieoptimierung er-

Komplex	NBO-Ladungen					
	cis			trans		
R/R'	Ni	O	P	Ni	O	P
^{i}Pr/Ph	0,059	−0,054	0,020	0,046	−0,049	0,020
Me/Ph	0,035	−0,043	0,021	0,039	−0,048	0,024
Ph/Ph	0,037	−0,043	0,017	0,043	−0,047	0,021
^{t}Bu/Ph	0,042	−0,043	0,013	0,046	−0,048	0,017
^{i}Pr/^{i}Pr	0,042	−0,043	0,009	0,039	−0,048	0,015
Et/Et	0,034	−0,043	0,015	0,033	−0,046	0,022
^{t}Bu/^{t}Bu	0,050	−0,043	0,002	0,049	−0,049	0,012
Me/Me	0,035	−0,043	0,021	0,030	−0,046	0,028

Tabelle 3.3: NBO-Ladungen von Nickel, Phosphor und Sauerstoff ohne koordinierende Lösungsmittelmoleküle.

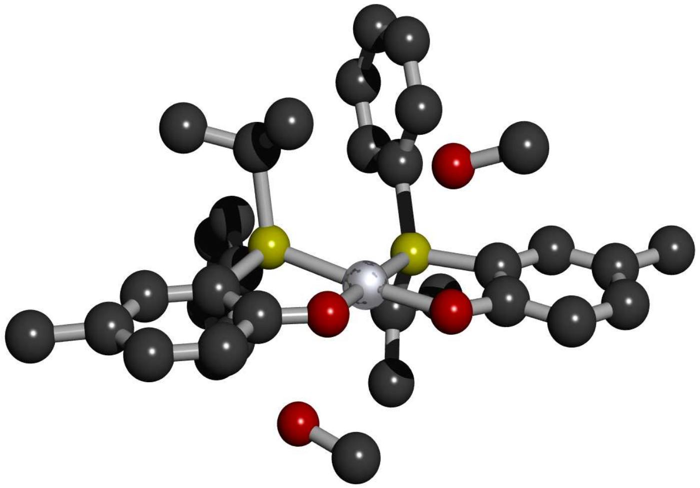


Abbildung 3.8: Berechnete Struktur des cis-konfigurierten ^{i}Pr/Ph-Komplexes **17** mit Methanolmolekülen als Lösungsmittel-Liganden.

gibt, daß die Methanolmoleküle spiegelsymmetrisch um Nickel angelagert werden. Als Beispiel zeigen die Abbildungen 3.8 (Seite 36) und 3.9 (Seite 37) die berechneten Strukturen der Komplexe **17** und **24**. Dies sind die beiden Komplexe, von denen Röntgenstrukturen vorliegen. Struktur und Bindungsverhältnisse werden im folgenden Unterkapitel diskutiert, zunächst werden energetische Differenzen gezeigt. Tabelle 3.4 (Seite 38) zeigt den Vergleich der Energiedifferenzen zwischen der cis- und der trans-konfigurierten Spezies mit und ohne koordinierende Methanolmoleküle.

Den Berechnungen der Geometrieoptimierung liegt das Funktional SVWN/6-311G zugrunde, die Werte der Berechnungen mit dem BECKE-Funktional (Seite 14) sind wie im letzten Kapitel Ergebnisse der Singlepoint-Rechnungen. Aufgrund der zeitintensiven Rechnungen mit dem TZV-Basissatz wurde hier auf Singlepoint-Rechnungen verzichtet, da ähnliche Ergebnisse zu erwarten sind. Der Vergleich der Methoden zeigt, daß die Energien des SLATER-VOSKO-WILK-NUSAIR-Funktionals auch hier in der

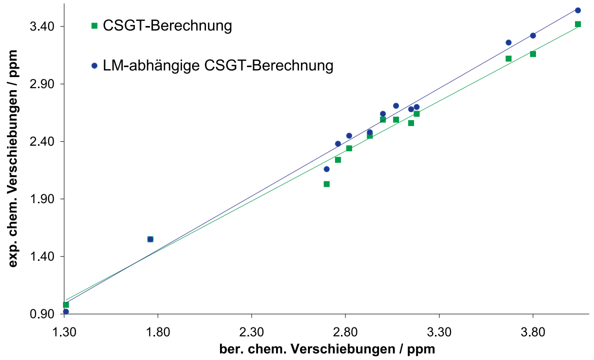


Abbildung 4.13: Auftragung der chemischen Verschiebungen der aliphatischen Protonen der Verbindungen **38**, **39**, **42** und **48** aus dem Experiment mit den Ergebnissen aus den NMR-Berechnungen mit und ohne Lösungsmittelabhängigkeit.

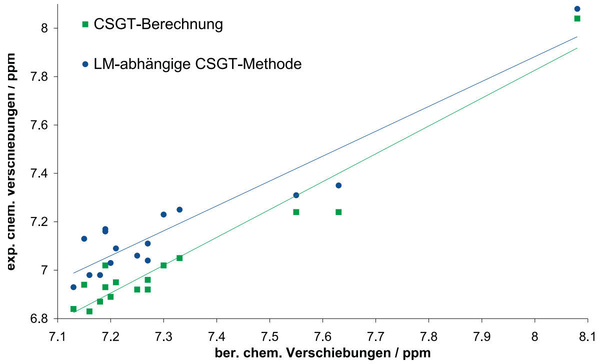
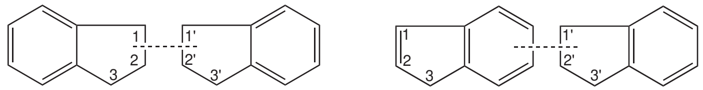


Abbildung 4.14: Auftragung der chemischen Verschiebungen der aromatischen Protonen der Verbindungen **38**, **39**, **42** und **48** aus dem Experiment mit den Ergebnissen aus den NMR-Berechnungen mit und ohne Lösungsmittelabhängigkeit.



Nr.	Chemische Verschiebung δ/ppm											
	1		**2**		**3**		**3’**		**2’**		**1’**	
	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b
42			2,5	2,6	2,7		2,7	2,6	2,6	2,7		
39			2,3	2,3	2,7	2,7	3,3	3,3			3,5	3,4
38			2,4	2,3	2,6	2,5	2,6	2,5	2,4	2,3		
43	6,6				2,9	2,6	2,5	2,6	2,0	2,1	4,0	
44	6,3				3,1	3,0	2,7	2,6	3,3		2,7	2,6
45			6,4		3,0	6,5	2,6	2,7	2,1	2,4	3,9	
46	3,0	3,0			6,3		2,5	2,5	2,3	1,5	3,7	
37			6,3		3,0	3,0	2,6	3,0	3,2		3,1	2,3
47			6,3		3,0	2,9	2,5	2,6	1,6	2,4	4,1	
48	3,1	3,3			3,2	3,3	3,2	3,3			3,2	3,3
49	6,6		6,7		3,0	3,0	2,6	2,6	2,2	1,8	3,9	
50	6,7		6,5		2,9	2,9	2,5	2,5	2,2	1,7	4,0	
51	6,8		6,6		3,0	2,9	2,6	2,6	2,2	1,7	4,1	
52	7,0		6,6		3,0	3,0	2,6	2,6	2,2	1,6	4,4	
53	3,1		6,5		6,7		2,7	2,6	2,1		2,8	2,9
54	3,3		6,8		6,7		2,7	2,8	3,0		1,8	1,8
55	3,2		6,6		6,6		2,9	2,5	2,2	2,1	2,4	
56	3,4		6,7		6,7		2,5	2,5	2,0	1,8	2,5	
36	2,1		2,2		2,8	2,4	2,4	2,4	0,9	1,5		

Tabelle 4.2: Berechnete chemische Verschiebungen (unter Berücksichtigung des Lösungsmittels) δ^1H aller Verbindungen aus Tabelle 4.1

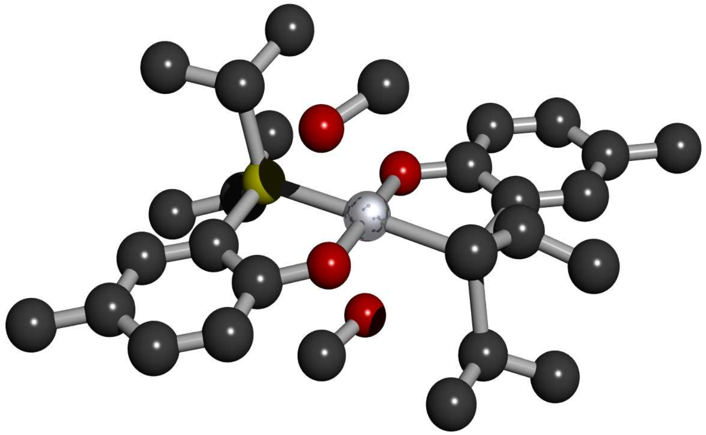


Abbildung 3.9: Berechnete Struktur des trans-konfigurierten ^{i}Pr/^{i}Pr-Komplexes **24** mit Methanolmolekülen als Lösungsmittel-Liganden.

Größenordnung übereinstimmen. Alle Energiedifferenzen werden zum Teil deutlich verschoben, so daß nun die cis-konfigurierten Komplexe begünstigt sind. Beim Ph/Ph, Me/Me- und ^{i}Pr/Ph-Komplex macht diese Begünstigung fast 50 kJ·mol^{-1} aus, bei den übrigen deutlich weniger. Die cis-konfigurierten Spezies der genannten Komplexe sind dadurch thermodynamisch stabiler als die trans-konfigurierte Spezies. Bei den in trans-Konfiguration dargestellten Komplexe beträgt der energetische Vorteil der cis-Struktur nur etwa 10 kJ·mol^{-1}. Ausnahmen bilden hierbei die ^{t}Bu/^{t}Bu-Komplexe **32** und **33** sowie die ^{i}Pr/^{i}Pr-Komplexe **24** und **29**. Die deutliche thermodynamisch stabilere trans-Spezies des ^{t}Bu/^{t}Bu-Komplexes ist mit dem Raumbedarf der Phosphanyl-Substituenten zu erklären. Wie in [114] gezeigt, sind die ^{t}Bu-Substituenten sterisch anspruchsvoll. Eine cis-Konfiguration kann nur eingenommen werden, wenn die planare Anordnung verzerrt wird. Lediglich bei der trans-Spezies ist die planare Anordnung der Chelatliganden ohne Verzerrung möglich.

Komplex	$\Delta E = E_{cis} - E_{trans}$ / $\mathbf{kJ \cdot mol^{-1}}$			
	ohne Lösungsmittel		**mit Methanol**	
R/R'	**SVWN/ 6-311G**	**B3LYP/ SDD**	**SVWN/ 6-311G**	**B3LYP/ SDD**
^{i}Pr/Ph	0,2	3,2	−48,9	−6,3
Me/Ph	3,2	2,6	3,1	13,2
Ph/Ph	0,4	−0,6	−47,4	−1,7
^{t}Bu/Ph	27,5	31,0	13,4	66,4
^{i}Pr/^{i}Pr	28,4	28,1	−4,6	30,1
Et/Et	43,7	35,5	31,5	48,9
^{t}Bu/^{t}Bu	100,3	100,7	105,6	115,7
Me/Me	28,0	21,1	−27,4	−2,0

Tabelle 3.4: Vergleich der Energiedifferenzen zwischen der cis- und der trans-konfigurierten Spezies mit und ohne koordinierende Methanolmoleküle. Die oberen Komplexe werden in cis- und die unteren in trans-Konfiguration gebildet. Der Me/Me-Komplex wird nicht in der Literatur beschrieben.

3.4.2 Struktur und Bindungsverhältnisse

Aus den Energieunterschieden allein kann die Stereoisomerie der dargestellten Komplexe nicht erklärt werden, da diesie zu gering sind. Interessanter ist die Frage nach der Struktur der Komplexe. Die potentielle Energie eines Komplexes ist eine Funktion der Anordnung der Atome des Komplexes. In Tabelle 3.5 (Seite 39) sind deshalb die Abstände von Nickel zu seinen umgebenden Atomen aufgelistet.

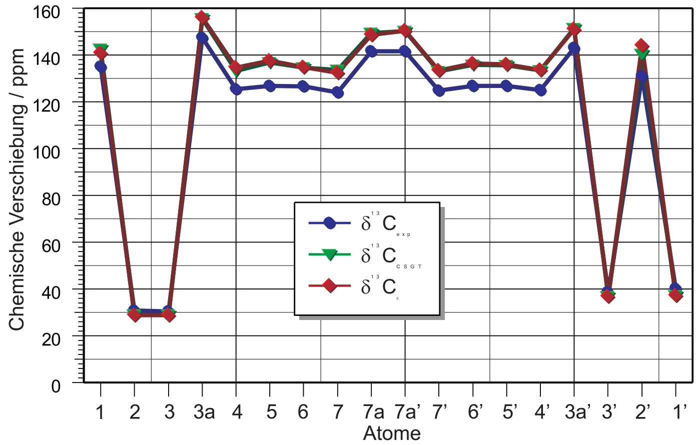


Abbildung 4.12: Vergleich der chemischen Verschiebungen der Kohlenstoffatome aus dem Experiment ($^{13}C_{exp}$) mit den Ergebnissen aus den NMR-Berechnungen ohne ($^{13}C_{CSGT}$) und mit ($^{13}C_{\epsilon}$) Lösungsmittelabhängigkeit für Verbindung **39**. Die Linien wurden als 'guide to the eye' eingezeichnet.

chen werden. Sind genauere Untersuchungen notwendig, können NMR-Simulationen auf *ab initio* Level durchgeführt werden. Mit Hilfe quantenchemischer Methoden steht damit ein preiswertes und effizientes Mittel zur Strukturaufklärung zur Verfügung.

bungen für die Kerne im aromatischen Bereich richtig wiedergegeben werden. Dies gilt sowohl für die ^{1}H- als auch für die ^{13}C-Kerne.

Von den Verbindungen **36**, **37**, **39** und **54** konnten aufgrund der geringen Probenmengen nur einfache NMR-Messungen gemacht werden. Für diese und den noch nicht gefundenen Verbindungen zeigt Tabelle 4.2 (Seite 68) die ^{1}H-Verschiebungen der relevanten Kerne.

Für schnelle Analysen und Strukturaufklärungen einfacher Kohlenwasserstoffe ist es lohnend, die Geometrie der potentiellen Verbindungen via semiempirischer Methoden zu optimieren und eine Singlepoint-Berechnung auf Dichtefunktionalniveau mit anschließender NBO-Analyse durchzuführen. Anhand der erhaltenen potentiellen Energien können Isomere miteinander in Bezug auf ihre thermodynamische Stabilität verglichen werden, so daß Aussagen zur potentiellen Bildung möglich sind. Mit den Werten aus den NBO-Analysen können Ergebnisse aus dem NMR-Experimente vergli-

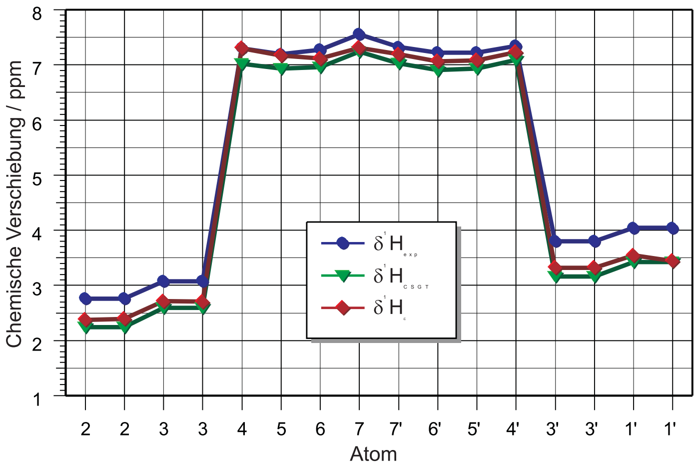


Abbildung 4.11: Vergleich der chemischen Verschiebungen der Protonen aus dem Experiment ($^{1}H_{exp}$) mit den NMR-Berechnungen ohne ($^{1}H_{CSGT}$) und mit ($^{1}H_{\epsilon}$) Lösungsmittelabhängigkeit für Verbindung **39**. Die Linien wurden als 'guide to the eye' eingezeichnet.

Komplex R/R'		Abstände / Å cis Ni-LM	cis Ni-O	cis Ni-P	trans Ni-P	trans Ni-O	trans Ni-LM
^{i}Pr/Ph	ohne LM		1,864	2,142	2,154	1,823	
	MeOH	3,025	1,857	2,129	2,186	1,837	3,207
	exp.		1,885	2,142			
Me/Ph	ohne LM		1,833	2,144	2,162	1,823	
	MeOH	2,480	1,869	2,140	2,158	1,843	2,946
Ph/Ph	ohne LM		1,832	2,152	2,174	1,821	
	MeOH	2,401	1,866	2,147	2,165	1,841	3,893
^{t}Bu/Ph	ohne LM		1,838	2,159	2,169	1,822	
	MeOH	2,931	1,884	2,172	2,181	1,839	2,403
	exp.				2,200	1,857	
^{i}Pr/^{i}Pr	ohne LM		1,835	2,173	2,181	1,820	
	MeOH	3,205	1,856	2,165	2,183	1,827	2,992
Et/Et	ohne LM		1,828	2,154	2,164	1,819	
	MeOH	2,969	1,838	2,146	2,179	1,846	3,127
^{t}Bu/^{t}Bu	ohne LM		1,827	2,227	2,185	1,822	
	MeOH	2,952	1,827	2,243	2,236	1,830	4,061
Me/Me	ohne		1,831	2,148	2,162	1,823	
	MeOH	2,518	1,863	2,129	2,182	1,825	2,654

Tabelle 3.5: Berechnete (SVWN/6-311G) Abstände von Nickel zu seinen koordinierenden Liganden der cis- und der trans-konfigurierten Spezies mit und ohne koordinierende Lösungsmittelmoleküle. Die oberen drei Komplexe werden in cis- und die unteren in trans-Konfiguration gebildet. Der Me/Me-Komplex wird nicht in der Literatur beschrieben. Die beiden experimentellen Werte (exp.) sind Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse [8, 9].

Beim Vergleich der quadratisch-planaren Komplexe mit den oktaedrischen Spezies fällt zunächst auf, daß die Bindungsabstände von Phosphor und Sauerstoff zu seinen aliphatischen und aromatischen Kohlenstoffatomen sich nicht signifikant verändern. Dies zeigen die Tabellen 3.9 (Seite 46) und 3.10 (Seite 47) im nächsten Kapitel. Wegen der Übersichtlichkeit sind sie hier nicht mit aufgeführt. Dagegen verändern sich die Abstände von Nickel zu Sauerstoff und zu Phosphor zum Teil deutlich. Koordinierende Methanolmoleküle bewirken eine Schwächung der Ni–O-Bindung, da der Ni–O-Abstand (mit Ausnahme des ^{i}Pr/Ph-Komplexes) im oktaedrisch koordinierten Komplex vergrößert wird. Die Abstände zwischen Nickel und Phosphor werden dagegen häufig verkleinert, d. h. stabilisiert, in einigen Fällen jedoch auch vergrößert. Die schwächere Ni–P-Bindung fällt insbesondere bei der trans-Spezies der synthetisierten trans-konfigurierten Komplexe auf. Dies hat Auswirkungen auf die Bindungsverhältnisse von Nickel zu den Chelatliganden. In Tabelle 3.6 (Seite 41) sind die Elektronenkonfigurationen der Valenzorbitale von Nickel und seinen umgebenen Atomen mit koordinierenden Lösungsmittelmolekülen aufgeführt. Die Besetzung der einzelnen Orbitale zeigt Tabelle 6.2 (Seite 83).

Beim Vergleich mit Tabelle 3.2 (Seite 34) fallen keine signifikanten Unterschiede auf. Auf die Besetzung der Valenzorbitale haben koordinierende Lösungsmittelmoleküle scheinbar keinen Einfluß. Wie schon gezeigt, liegt dies wohl an den Unzulänglichkeiten der verwendeten Methode. Qualitativ hochwertigere Methoden, wie das Møller-Plesset-Verfahren 2. Ordnung konnten aufgrund der hohen Anforderungen an Rechnerresourcen nicht angewendet werden.

Durch Veränderung der Bindungsabstände muß sich aber die Ladungsverteilung in der Umgebung von Nickel verändern. Tabelle 3.7 (Seite 42) zeigt die NBO-Ladungen von Nickel, Sauerstoff und Phosphor. Im Vergleich zu Tabelle 3.3 (Seite 35) ist Nickel deutlich positiver geladen. Sauerstoff und Phosphor verlieren ebenfalls Elektronendichte. Auch wenn die berechneten Elektronenkonfigurationen keine Veränderung zeigen, verändert sich die gesamte Verteilung der Elektronendichte. Dies hat wiederum eine Zunahme der thermodynamischen Stabilität der cis-konfigurierten Komplexe zur

unterscheiden sich kaum, die berechneten Werte mit Lösungsmittelabhängigkeit sind tendenziell etwas größer. Der Vergleich der aromatischen Werte im Diagramm 4.14 zeigt augenscheinlich deutlichere Unterschiede, insbesondere im Bereich um 7,2 ppm. Die Berechnungen mit beiden Methoden zeigen hier die gleichen Schwachpunkte, die lösungsmittelabhängige Berechnung zeigt keine Verbesserung des Ergebnisses.

Besonders wichtig ist die Zuordnung der aliphatischen Kerne in den Positionen 1 bis 3, bzw. 1' bis 3'. Nur anhand dieser Verschiebungen kann das zu charakterisierende Isomer bestimmt werden. Die aromatischen Verschiebungen sind hierfür nicht aussagekräftig. Hier liefern die Berechnungen wertvolle Hinweise. Mit einem gemessenen ^{1}H-Spektrum kann mit Hilfe der theoretischen Ergebnisse aufgrund der Tendenz das Isomer zugeordnet werden. Der größere Rechenaufwand der lösungsmittelabhängigen Methode ist hier nicht sinnvoll, da die Werte mit und ohne Lösungsmittelabhängigkeit nahezu identisch sind. Der größere Rechenaufwand der NMR-Simulation ist trotzdem für die genauere Strukturaufklärung wichtig, da die Tendenz der chemischen Verschie-

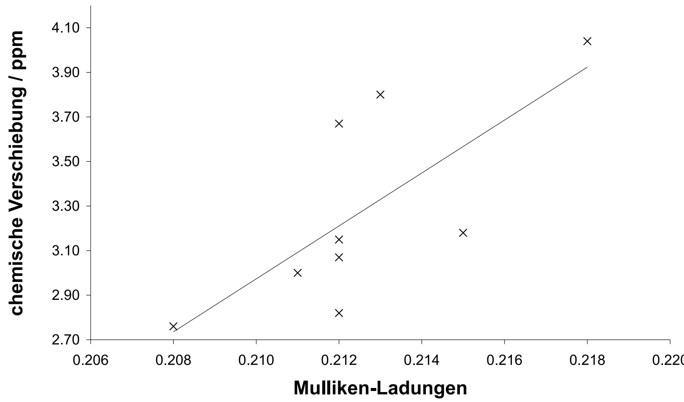


Abbildung 4.10: Auftragung der chemischen Verschiebung der aliphatischen Protonen der Verbindungen **38**, **39**, **42** und **48** gegen die Atomladungen aus den MULLIKEN-Populationsanalysen.

det. In diesem Kontinuumsmodell werden die Wechselwirkungen von Solvent und Solvens durch makroskopische Eigenschaften des Lösungsmittels, insbesondere der Dielektrizitätszahl beschrieben.

Beim Vergleich der Zahlenwerte fallen zunächst bei beiden Methoden Differenzen zu den experimentellen Werten auf. Die Tendenz der Verschiebung wird aber in richtiger Weise wiedergegeben. Dies kann mit den Auftragungen in den Diagrammen 4.11 und 4.12 belegt werden. Die lineare Abhängigkeit der berechneten Werte zeigen die Diagramme 4.13 und 4.14.

Die Auftragung 4.13 zeigt die berechneten Werte mit und ohne Lösungsmittelabhängigkeit gegen die experimentellen Werte der aliphatischen Protonen der Verbindungen **38**, **39**, **42** und **48**. Die gleiche Auftragung mit den Werten der aromatischen Protonen zeigt die Auftragung 4.14. Die beiden Graden im Diagramm 4.13

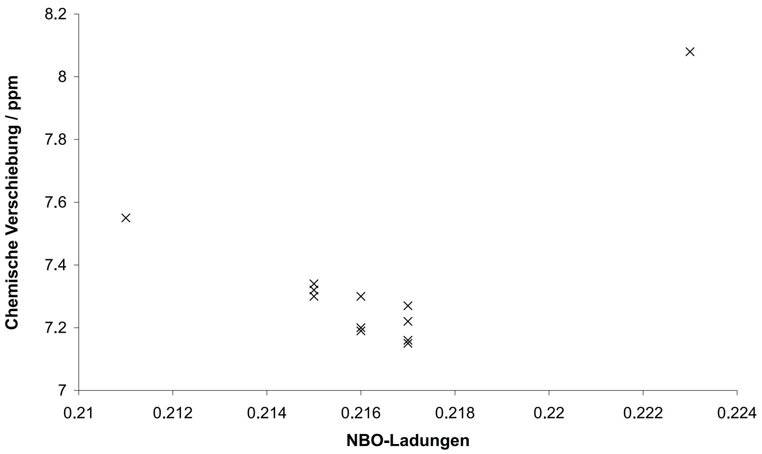


Abbildung 4.9: Auftragung der chemischen Verschiebung der aromatischen Protonen der Verbindungen **38**, **39**, **42** und **48** gegen die Atomladungen aus den NBO-Populationsanalysen.

Komplex R/R'	Summe der Valenzelektronen cis Ni	cis O	cis P	trans Ni	trans O	trans P
^{i}Pr/Ph	$s^{0.7}$ $d^{9.0}$	$s^{1.7}$ $p^{4.6}$	$s^{1.5}$ $p^{3.4}$	$s^{0.6}$ $d^{8.9}$	$s^{1.8}$ $p^{4.5}$	$s^{1.5}$ $p^{3.4}$
Me/Ph	$s^{0.6}$ $d^{8.9}$	$s^{1.8}$ $p^{4.5}$	$s^{1.5}$ $p^{3.4}$	$s^{0.6}$ $d^{8.9}$	$s^{1.7}$ $p^{4.6}$	$s^{1.5}$ $p^{3.4}$
Ph/Ph	$s^{0.6}$ $d^{8.9}$	$s^{1.8}$ $p^{4.5}$	$s^{1.5}$ $p^{3.4}$	$s^{0.6}$ $d^{8.9}$	$s^{1.7}$ $p^{4.5}$	$s^{1.5}$ $p^{3.4}$
^{t}Bu/Ph	$s^{0.7}$ $d^{8.9}$	$s^{1.8}$ $p^{4.5}$	$s^{1.5}$ $p^{3.4}$	$s^{0.7}$ $d^{8.9}$	$s^{1.8}$ $p^{4.5}$	$s^{1.5}$ $p^{3.4}$
^{i}Pr/^{i}Pr	$s^{0.7}$ $d^{8.9}$	$s^{1.7}$ $p^{4.6}$	$s^{1.5}$ $p^{3.4}$	$s^{0.7}$ $d^{8.9}$	$s^{1.8}$ $p^{4.5}$	$s^{1.5}$ $p^{3.4}$
Et/Et	$s^{0.6}$ $d^{9.0}$	$s^{1.8}$ $p^{4.5}$	$s^{1.5}$ $p^{3.4}$	$s^{0.7}$ $d^{8.9}$	$s^{1.8}$ $p^{4.5}$	$s^{1.5}$ $p^{3.4}$
^{t}Bu/^{t}Bu	$s^{0.7}$ $d^{8.9}$	$s^{1.8}$ $p^{4.5}$	$s^{1.6}$ $p^{3.4}$	$s^{0.7}$ $d^{8.9}$	$s^{1.8}$ $p^{4.5}$	$s^{1.6}$ $p^{3.4}$
Me/Me	$s^{0.6}$ $d^{9.0}$	$s^{1.8}$ $p^{4.5}$	$s^{1.5}$ $p^{3.4}$	$s^{0.7}$ $d^{8.9}$	$s^{1.7}$ $p^{4.5}$	$s^{1.5}$ $p^{3.4}$

Tabelle 3.6: Summe der Valenzelektronen von Nickel, Phosphor und Sauerstoff mit koordinierenden Methanolmolekülen.

Folge. Eine Erklärung für die Ausbildung der Stereochemie bei der Synthese kann hiermit nicht gezeigt werden. Die Ladungen von Nickel, Phosphor und Sauerstoff der cis-Spezies entsprechen in ihrer Größenordnung den Ladungen der Atome der trans-Spezies. Um hierzu genauere Aussagen treffen zu können, wird im nächsten Kapitel der Einfluß verschiedener koordinierender Lösungsmittel anhand der Komplexe **34** und **35** untersucht.

Komplex	NBO-Ladungen					
	cis			trans		
R/R’	Ni	O	P	Ni	O	P
^{i}Pr/Ph	0,075	−0,018	0,022	0,069	−0,017	0,015
Me/Ph	0,057	−0,015	0,021	0,064	−0,017	0,022
Ph/Ph	0,059	−0,017	0,017	0,059	−0,016	0,019
^{t}Bu/Ph	0,062	−0,015	0,013	0,059	−0,017	0,018
^{i}Pr/^{i}Pr	0,060	−0,017	0,011	0,065	−0,018	0,013
Et/Et	0,052	−0,017	0,018	0,062	−0,018	0,021
^{t}Bu/^{t}Bu	0,059	−0,017	0,004	0,056	−0,018	0,009
Me/Me	0,051	−0,017	0,025	0,048	−0,017	0,027

Tabelle 3.7: NBO-Ladungen von Nickel, Phosphor und Sauerstoff der durch Methanolmolekülen oktaedrisch koordinierten Komplexe.

3.4.3 Untersuchungen an Komplexen mit verschiedenen koordinierten Lösungsmittel-Liganden

Um Einflüsse von verschiedenen Lösungsmitteln auf die thermodynamische Stabilität und Struktur der Nickelkomplexe, sowie auf die Bindungsverhältnisse von Nickel zu seinen Liganden zu diskutieren, wurden die Geometrien der Vergleichskomplexe **34** und **35** mit verschiedenen potentiellen Lösungsmittelliganden optimiert. Jeweils zwei gleiche Lösungsmittelmoleküle wurden um das zentrale Nickelatom angeordnet, so daß Nickel oktaedrisch von den Liganden umgeben ist. Die Lösungsmittelmoleküle werden bei der Geometrieoptimierung immer spiegelsymmetrisch angeordnet, wie die Abbildungen 3.10 und 3.11 als Beispiel zeigen.

Atomladungen aus der NBO-Analyse werden so schnelle Vergleiche mit dem NMR-Experiment möglich. Insbesondere für unbekannte Verbindungen wird eine schnelle Strukturaufklärung nur anhand einer ^{1}H-NMR-Messung möglich. Mit den Daten der ^{1}H-NMR-Messung und der Anwendung der Quantenchemie können verläßliche Aussagen über das untersuchte Isomer getroffen werden.

4.4.2 NMR-Simulation der 1*H*-Indendimere

Zur Simulation von NMR-Messungen wird auf HARTREE-FOCK-Niveau mit dem Basissatz 6-311+G** mit der CSGT-Methode (Index CSGT) angewendet. Die Tabellen 6.9 (Seite 90), 6.10 (Seite 91), 6.12 (Seite 93) und 6.11 (Seite 92) zeigen die experimentellen NMR-Werte von ^{1}H und ^{13}C im Vergleich zu den berechneten.

Lösungsmitteleffekte besitzen für NMR-Messungen große Bedeutung. Für die NMR-Experimente wurde $CDCl_3$ als Lösungsmittel verwendet. Um diese Abhängigkeit quantenchemisch zu erfassen, wird im folgenden das Lösungsmittelmodell PCM verwen-

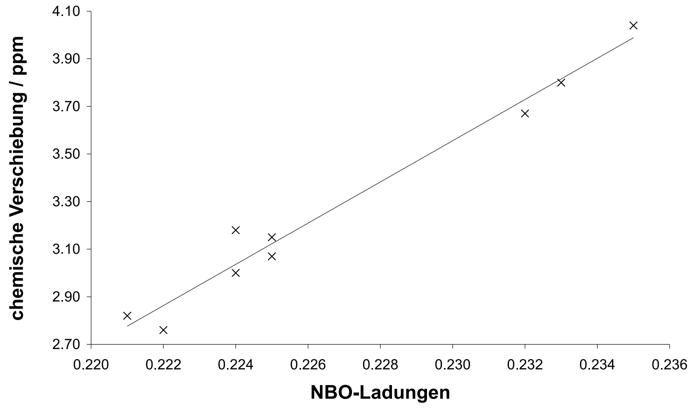


Abbildung 4.8: Auftragung der chemischen Verschiebung der aliphatischen Protonen der Verbindungen **38**, **39**, **42** und **48** gegen die Atomladungen aus den NBO-Populationsanalysen.

und **48** mit den Atomladungen aus der NBO-Analyse.

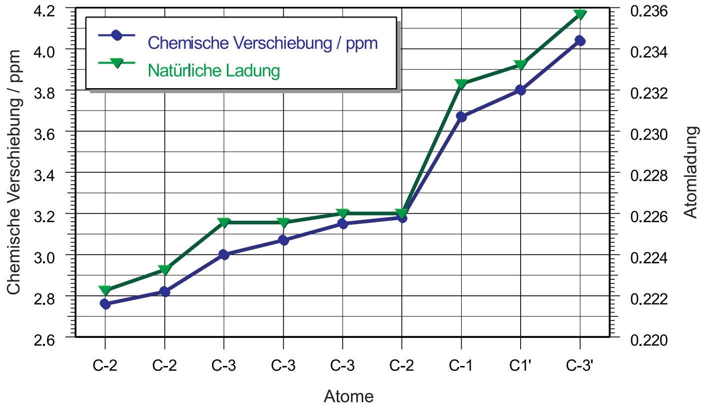


Abbildung 4.7: Vergleich der chemischen Verschiebung der aliphatischen Protonen der Verbindungen **38**, **39**, **42** und **48** mit den Atomladungen aus den NBO-Populationsanalysen. Die Linien wurden als 'guide to the eye' eingezeichnet.

Für diese Verbindungen kann mit Abbildung 4.8 eine lineare Abhängigkeit der aliphatischen Protonen mit der Atomladung gezeigt werden. Es ist also möglich mit einfachen quantenchemischen Berechnungen Hinweise auf die chemische Verschiebung aliphatischer Kohlenwasserstoffe zu erhalten. Diese lineare Abhängigkeit kann für die aromatischen Protonen nicht gezeigt werden (Abbildung 4.9). Eine MULLIKEN-Populationsanalyse ist ebenfalls nicht ausreichend, da die berechneten Werte streuen und eine lineare Abhängigkeit der MULLIKEN-Ladungen zu den chemischen Verschiebungen nicht vorhanden ist.

Für diese Kohlenwasserstoffe reicht zur Geometrieoptimierung die Qualität einer semiempirischen PM3-Rechnung für die Geometrie-Optimierung aus. Somit wird nur Prozessorzeit für die Singlepoint-Rechnungen auf Dichtefunktionalniveau benötigt und diese liegt bei diesen relativ kleinen Kohlenwasserstoffen der Summenformel $C_{16}H_{18}$ auf modernen PCs im zweistelligen Minutenbereich. Mit der Kenntnis der

Um den Einfluß der Lösungsmittel auf die potentielle Energie zu zeigen, sind in Tabelle 3.8 die Energiedifferenzen der cis- und der trans-konfigurierten Spezies im Vergleich zu den quadratisch-planaren Strukturen der Me/Me-Komplexe **34** und **35** aufgetragen. Die Tabelle zeigt, daß das Lösungsmittel einen entscheidenden Einfluß auf die Konfiguration des Komplexes ausübt. Mit Wasser als Lösungsmittel wird der trans-konfigurierte Komplex **35** zu 80 kJ·mol^{-1} bevorzugt, mit Benzol dagegen die cis-Spezies **34** zu 60 kJ·mol^{-1}. Nur durch Änderung des koordinierenden Lösungsmittels wird eine der beiden möglichen Konfigurationen um bis zu 140 kJ·mol^{-1} bevorzugt. Dies kann der entscheidende Faktor für das Resultat einer solchen Darstellung sein.

Nur durch Änderung der quadratisch-planaren Koordinierung des Nickelkomplexes zum oktaedrisch koordinierten Komplex werden abhängig von den zwei zusätzlichen Liganden deutliche Änderungen der potentiellen Energie und damit der thermodynamischen Stabilität hervorgerufen. Wenn die organischen Substituenten an den

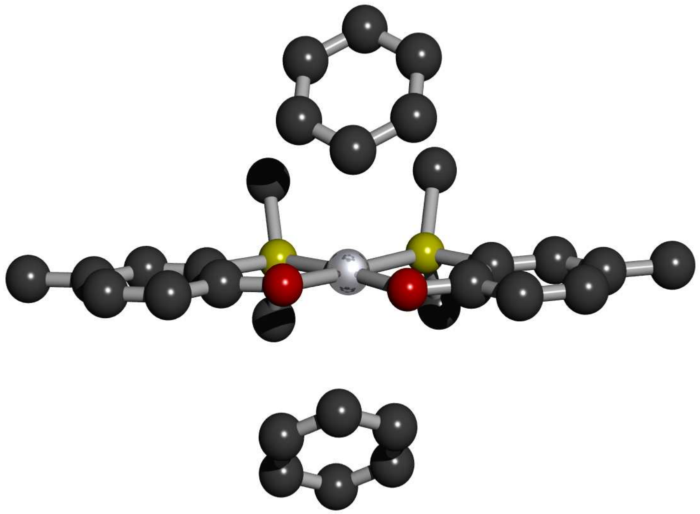


Abbildung 3.10: Berechnete Struktur des cis-konfigurierten Me/Me-Komplexes **34** mit Benzolmolekülen als Lösungsmittel-Liganden.

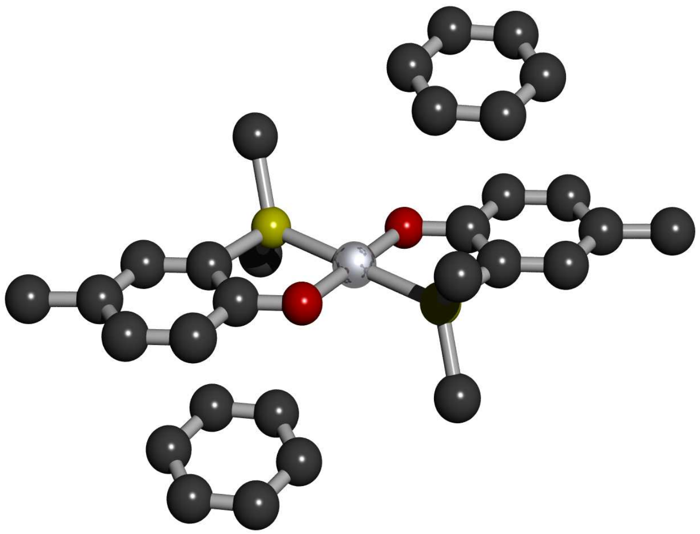


Abbildung 3.11: Berechnete Struktur des trans-konfigurierten Me/Me-Komplexes **35** mit Benzolmolekülen als Lösungsmittel-Liganden.

Phosphanylgruppen aus sterischen Gründen nicht nur ausschließlich die trans-Stellung ermöglichen, wie z. B. im ^{t}Bu/^{t}Bu-Komplex, sollte durch geeignete Wahl des Lösungsmittel eine gezielte Synthese eines bestimmten Stereoisomers möglich sein. Wie im vorherigen Unterkapitel gezeigt, müssen die Lösungsmittel-Liganden Einfluß auf die Struktur der Komplexe haben. In den Tabellen 3.9 und 3.10 sind die relevanten Bindungsabstände der Vergleichskomplexe **34** und **35** in Abhängigkeit der verschiedenen Lösungsmittel aufgelistet.

Das Lösungsmittel hat bei allen untersuchten Komplexen einen Abstand zwischen 2,8 und 3,8 Å und wird spiegelsymmetrisch zum zentralen Nickel angeordnet. Davon unabhängig sind die nahezu konstant bleibenden Abstände von Phosphor und Sauerstoff zu den Kohlenstoffatomen der aliphatischen und aromatischen Gruppen. Nur die Ni–O- und Ni–P-Abstände verändern sich signifikant. Beim trans-konfigurierten

(Abbildung 4.6, Seite 61). Hier wird der Verlauf der ^{13}C-Verschiebungen zum Teil sehr gut wiedergegeben. Das NMR-Experiment zeigt eine Tieffeldverschiebung von C-1 im Vergleich zu den identischen chemischen Verschiebungen von C-2 und C-3. Dieser Verlauf wird mit der NBO-Analyse genau wiedergegeben, aber nicht von der MULLIKEN-Analyse. Der Verlauf der Verschiebungen der Kerne C-1', C-2' und C-3' wird von beiden Populationsanalysen wieder richtig wiedergegeben. Für eine genaue Zuordnung im aromatischen Bereich C-4 bis C-4' geben auch hier beide Populationsanalysen keine verläßlichen Werte.

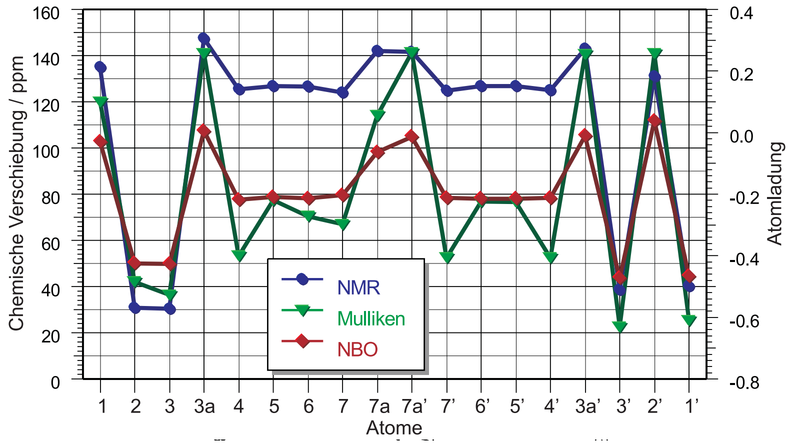


Abbildung 4.6: Vergleich der chemischen Verschiebungen der Kohlenstoffatome mit den Atomladungen aus der MULLIKEN- und der NBO-Populationsanalyse von Verbindung **39**. Die Linien wurden als 'guide to the eye' eingezeichnet.

Von besonderem Interesse sind die Verschiebungen der Kerne im nicht-aromatischen Bereich, da diese primär das Isomer beschreiben. Nur durch Kenntnis dieser Verschiebungen kann aus den Meßwerten des NMR-Experiments das untersuchte Isomer strukturell zugeordnet werden. Besonders aussagekräftig sind hier die Atomladungen aus den Werten der NBO-Analyse. Abbildung 4.7 (Seite 62) zeigt den Vergleich der chemischen Verschiebung der aliphatischen Protonen der Verbindungen **38**, **39**, **42**

gen der Protonen im Vergleich mit den Atomladungen aus der MULLIKEN- und der NBO-Populationsanalyse aufgetragen. Die Linien, die die gemessenen und die berechneten Punkte im Diagramm verbinden, wurden nur als 'guide to the eye' eingezeichnet.

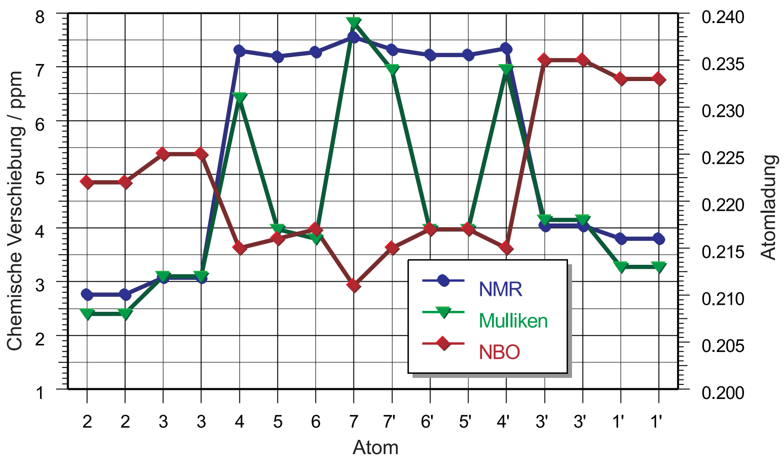


Abbildung 4.5: Vergleich der chemischen Verschiebungen der Protonen (linke Skala) mit den Atomladungen aus der MULLIKEN-und der NBO-Populationsanalyse (rechte Skala) von Verbindung **39**. Die Linien wurden als 'guide to the eye' eingezeichnet.

Der aromatische Bereich wird durch die Kerne in den Positionen 4 bis 4' beschrieben. Zur Aufklärung der Struktur des vorliegenden Dimers sind die Kerne an den Positionen 1 bis 3, bzw. 1' bis 3' insbesondere von Bedeutung, da nur mit der Kenntnis dieser Verschiebungen das Isomer eindeutig zugeordnet werden kann. Der Verlauf der chemischen Verschiebungen wird im aliphatischen Bereich von beiden Populationsanalysen richtig wiedergegeben. Aus Abbildung 4.5 erkennt man die Tieffeldverschiebung von den Kernen in Position 2 zu 3 und die Hochfeldverschiebung von den Kernen in Position 3' zu 1'. Kerne mit gleicher chemischer Verschiebung im NMR-Experiment haben auch gleiche Atomladungen in den Populationsanalysen.

Einen ähnlichen Verlauf zeigt der Vergleich der Atomladungen aus den Populationsanalysen mit den chemischen Verschiebungen der aliphatischen Kohlenstoffatome

	$\Delta E = E_{cis} - E_{trans}$ / $\mathbf{kJ \cdot mol^{-1}}$	
Lösungsmittel	**SVWN/6-311G**	**B3LYP/SDD**
Wasser	80,1	92,0
Methanol	−27,4	−2,0
Ethanol	−1,4	7,8
Methylchlorid	−17,1	7,1
Diethylether	−14,2	34,6
Tetrahydrofuran	−18,9	28,1
n-Hexan	−1,6	24,0
Benzol	−57,6	−9,0
Ohne LM	28,9	21,1

Tabelle 3.8: Vergleich der Energiedifferenzen zwischen der cis- und der trans-konfigurierten Spezies mit und ohne koordinierenden Lösungsmittelmolekülen.

Me/Me-Komplex werden beide Bindungsabstände, die von Nickel zu Phosphor und von Nickel zu Sauerstoff vergrößert oder bleiben zumindest gleich. D. h. keine der Bindungen wird energetisch stabilisiert. Beim cis-konfigurierten Komplex vergrößert sich der Abstand zwischen Nickel und Sauerstoff, wenn man den Komplex mit koordinierenden Lösungsmittel im Vergleich zu dem quadratisch-planaren Komplex ohne Solventliganden sieht. D. h. die Ni–O-Bindung wird durch Lösungsmittel geschwächt. Der Ni–P-Abstand verkleinert sich dagegen, wenn durch Solventmoleküle ein oktaedrisch koordinierter Komplex gebildet wird. Mit anderen Worten: Die Ni–O-Bindung wird energetisch geschwächt und die Ni–P-Koordinierung stabilisiert.

Zur weiteren Diskussion sollten die Besetzungen der Valenzorbitale von Nickel, Phosphor und Sauerstoff nützlich sein. Wie in den letzten Kapiteln jedoch gezeigt,

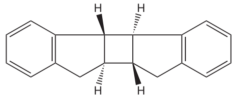
	Abstände / Å					
Lösungsmittel	**Ni–LM**	**Ni–O**	**Ni–P**	**O–C**	**P–C$_{arom}$**	**P–C$_{Me}$**
Wasser	3,057	1,844	2,145	1,354	1,829	1,844
Methanol	2,518	1,863	2,129	1,357	1,832	1,848
Ethanol	2,760	1,843	2,152	1,344	1,833	1,847
Methylchlorid	3,255	1,849	2,144	1,349	1,828	1,852
Diethylether	2,735	1,852	2,135	1,344	1,830	1,853
Tetrahydrofuran	2,847	1,852	2,133	1,342	1,832	1,855
n-Hexan	3,180	1,847	2,146	1,344	1,821	1,852
Benzol	2,800	1,858	2,147	1,342	1,827	1,851
Ohne LM		1,831	2,148	1,392	1,822	1,851
RSA **17**		1,885	2,142	1,324	1,800	1,844

Tabelle 3.9: Angabe von ausgewählten Bindungsabständen des cis-konfigurierten Me/Me-Komplexes **34** mit verschiedenen Lösungsmitteln. Zum Vergleich sind die Daten ohne Lösungsmittel und der Röntgenstrukturanalyse (RSA) [8] des cis-konfigurierten ^{i}Pr/Ph-Komplexes **17** angegeben.

werden die Elektronenkonfigurationen mit der verwendeten Methode nicht korrekt wiedergegeben, da sich die Besetzung der Valenzorbitale von Sauerstoff und Phosphor im Vergleich zu dem quadratisch-planaren Komplex nicht signifikant verändert, wie Tabelle 3.11 zeigt. Im Anhang verdeutlicht dies noch Tabelle 6.3 (Seite 84).

Die Atomladungen in Tabelle 3.12 von Nickel, Phosphor und Sauerstoff zeigen die Abnahme der Elektronendichte an den drei Atomen in oktaedrischen Komplexen im Vergleich zum quadratisch planaren Komplex.

Mit diesen Ergebnissen ist eine Analogie zu den LIFSCHITZ-Salzen gezeigt. Dies

Nr.	Struktur	Bezeichnung	ΔE
59		*trans*-Truxan [127].	275.6

4.4 Simulierte NMR-Experimente

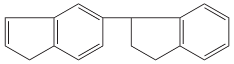
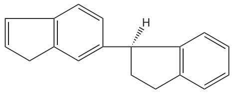
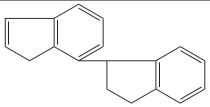
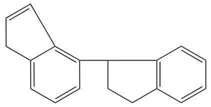
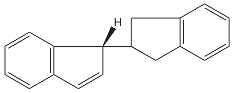
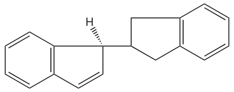
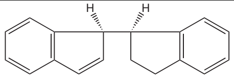
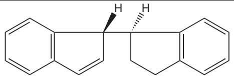
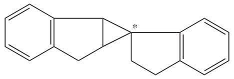
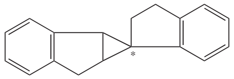
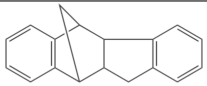
4.4.1 Populationsanalysen zur Strukturaufklärung

Mit Hilfe von Populationsanalysen läßt sich das durch Kernladungen und Ladungsverteilung der Elektronen hervorgerufene elektrostatische Potential in numerische Werte mit einem Rechenaufwand, der bei einem modernen PC im einstelligen Minutenbereich liegt, überführen. Die chemische Verschiebung der Atomkerne im magnetischen Feld ist neben den physikalischen Eigenschaften, wie Temperatur, verwendetes Lösungsmittel oder Konzentration, insbesondere von der chemischen Umgebung der Kerne abhängig [90].

Das elektrostatische Potential und die chemische Verschiebung eines Kerns sind von den umgebenden Atomen und Atomgruppen in einem Molekül abhängig. Deshalb könnte mit Hilfe der Populationsanalysen Aussagen über die chemischen Verschiebungen getroffen werden.

Die Strukturen **38**, **39**, **42**, **46** und **48** wurden von JOVANOVIĆ *et al.* mittels ^{1}H, ^{13}C-, COSY und HMBC untersucht. So können via NMR-spektroskopischer Untersuchungen genaue Aussagen über die chemischen Verschiebungen und die Position des jeweiligen Kerns im Molekül getroffen werden. Diese Verbindungen eignen sich dazu, die Ergebnisse der quantenchemischen Berechnungen mit den experimentellen Werten zu vergleichen.

Die Tabellen 6.4 (Seite 85), 6.5 (Seite 86), 6.6 (Seite 87) und 6.7 (Seite 88) zeigen den Vergleich der chemischen Verschiebung von ^{13}C und ^{1}H aus dem NMR-Experiment mit den Atomladungen aus der MULLIKEN- und NBO-Populationsanalyse. Exemplarisch für Verbindung **39** sind in Abbildung 4.5 die chemischen Verschiebun-

Nr.	Struktur	Bezeichnung	ΔE
49		5-(2',3'-Dihydro-1'H-inden-1'-yl)-1H-inden.	24.4
50		(S)-6-(2',3'-Dihydro-1'H-inden-1'-yl)-1H-inden [21].	24.7
51		(R)-7-(2',3'-Dihydro-1'H-inden-1'-yl)-1H-inden.	25.9
52		4-(2',3'-Dihydro-1'H-inden-1'-yl)-1H-inden.	26.8
53		(S)-1-(2',3'-Dihydro-1'H-inden-2'-yl)-1H-inden [21].	37.3
54		(R)-1-(2',3'-Dihydro-1'H-inden-2'-yl)-1H-inden [21].	38.4
55		(1RS,1'RS)-1-(2',3'-Dihydro-1'H-inden-1'yl)-1H-inden [119, 126].	45.0
56		(1RS,1'SR)-1-(2',3'-Dihydro-1'H-inden-1'yl)-1H-inden [119, 126].	50.1
36		(1S)-Spiro-[1,1a,6,6a-Tetracyclohydropropa-[a]inden-1,1'-2',3'-dihydro-1'H-inden] [20].	81.7
57		(1R)-Spiro-[1,1a,6,6a-Tetracyclohydropropa-[a]inden-1,1'-2',3'-dihydro-1'H-inden] [20].	93.1
58		2,3-Benzo-5,6-(2',3'-dihydro)-1'H-indeno-bicyclo[2.2.1]heptane.	145.7

Fortsetzung auf der nächsten Seite

	Abstände / Å					
Lösungsmittel	**Ni–LM**	**Ni–O**	**Ni–P**	**O–C**	**P–C$_{arom}$**	**P–C$_{Me}$**
Wasser	3,735	1,814	2,196	1,364	1,834	1,845
Methanol	2,654	1,825	2,182	1,351	1,828	1,849
Ethanol	2,223	1,835	2,180	1,350	1,831	1,845
Methylchlorid	3,302	1,825	2,162	1,353	1,829	1,846
Diethylether	3,467	1,824	2,174	1,351	1,826	1,851
Tetrahydrofuran	3,766	1,826	2,172	1,353	1,828	1,839
n-Hexan	3,332	1,825	2,182	1,350	1,828	1,848
Benzol	3,530	1,816	2,164	1,351	1,825	1,849
Ohne LM		1,816	2,162	1,352	1,827	1,846
RSA **29**		1,857	2,199	1,338	1,794	1,841

Tabelle 3.10: Angabe von ausgewählten Bindungsabständen des trans-konfigurierten Me/Me-Komplexes **35** mit verschiedenen Lösungsmitteln. Zum Vergleich sind die Daten ohne Lösungsmittel und die der Röntgenstrukturanalyse (RSA) [9] des trans-konfigurierten ^{i}Pr/^{i}Pr-Komplexes **29** angegeben.

sind Ni(II)-Komplexe mit substituiertem Ethylendiamin. Abhängig von der Temperatur, der Natur des Diamins, der Art der anwesenden Anionen und dem Lösungsmittel entstehen bei der Synthese von LIFSCHITZ-Salzen entweder gelbe diamagnetische quadratische Komplexe oder blaue paramagnetische oktraedische Komplexe, bei denen zwei weitere Liganden (Anionen oder Lösungsmittelmoleküle) an das Nickelion der quadratischen Komplexe angelagert sind [109].

So lassen sich die unterschiedlichen Bindungsabstände von den optimierten Strukturen zu den aus der Röntgenstrukturanalyse ermittelten Werten erklären. Andere Li-

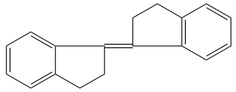
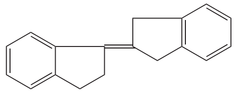
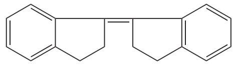
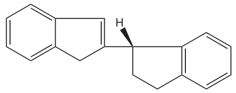
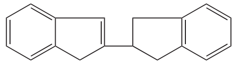
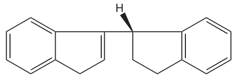
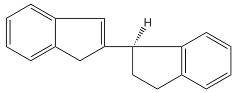
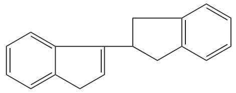
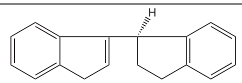
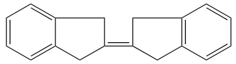
Koordiniertes Lösungsmittel	Summe der Valenzelektronen					
	cis			trans		
	Ni	O	P	Ni	O	P
Wasser	$s^{0.6}\,d^{9.0}$	$s^{1.8}\,p^{4.6}$	$s^{1.5}\,p^{3.4}$	$s^{0.7}\,d^{8.9}$	$s^{1.8}\,p^{4.7}$	$s^{1.5}\,p^{3.4}$
Methanol	$s^{0.6}\,d^{9.0}$	$s^{1.8}\,p^{4.5}$	$s^{1.5}\,p^{3.4}$	$s^{0.7}\,d^{8.9}$	$s^{1.7}\,p^{4.5}$	$s^{1.5}\,p^{3.4}$
Ethanol	$s^{0.7}\,d^{8.9}$	$s^{1.8}\,p^{4.5}$	$s^{1.5}\,p^{3.4}$	$s^{0.6}\,d^{8.9}$	$s^{1.7}\,p^{4.6}$	$s^{1.5}\,p^{3.4}$
Methylchlorid	$s^{0.7}\,d^{9.0}$	$s^{1.8}\,p^{4.5}$	$s^{1.5}\,p^{3.4}$	$s^{0.7}\,d^{8.9}$	$s^{1.8}\,p^{4.5}$	$s^{1.5}\,p^{3.4}$
Diethylether	$s^{0.6}\,d^{8.9}$	$s^{1.8}\,p^{4.4}$	$s^{1.5}\,p^{3.4}$	$s^{0.7}\,d^{8.9}$	$s^{1.7}\,p^{4.4}$	$s^{1.5}\,p^{3.4}$
Tetrahydrofuran	$s^{0.7}\,d^{8.9}$	$s^{1.8}\,p^{4.4}$	$s^{1.5}\,p^{3.4}$	$s^{0.7}\,d^{8.9}$	$s^{1.8}\,p^{4.4}$	$s^{1.5}\,p^{3.4}$
n-Hexan	$s^{0.7}\,d^{8.9}$	$s^{1.8}\,p^{4.4}$	$s^{1.5}\,p^{3.4}$	$s^{0.7}\,d^{8.9}$	$s^{1.8}\,p^{4.5}$	$s^{1.5}\,p^{3.4}$
Benzol	$s^{0.6}\,d^{8.9}$	$s^{1.8}\,p^{4.5}$	$s^{1.5}\,p^{3.4}$	$s^{0.7}\,d^{8.9}$	$s^{1.8}\,p^{4.5}$	$s^{1.5}\,p^{3.4}$
Ohne	$s^{0.6}\,d^{8.9}$	$s^{1.8}\,d^{4.4}$	$s^{1.5}\,d^{3.4}$	$s^{0.7}\,d^{8.9}$	$s^{1.8}\,d^{4.4}$	$s^{1.5}\,d^{3.4}$

Tabelle 3.11: Summe der Valenzelektronen von Nickel, Phosphor und Sauerstoff der Me/Me-Vergleichskomplexe **34** und **35** mit und ohne koordinierende Lösungsmittelmoleküle.

ganden als die entsprechenden Lösungsmittelmoleküle beeinflussen die Umgebung des Nickels in anderer Weise. So ist es durchaus wahrscheinlich, daß bei der Synthese des ^{i}Pr/^{i}Pr-Komplexes **24** nicht das Lösungsmittel THF als Koordinationspartner für den oktaedrischen Komplex zur Verfügung steht, sondern Trimethylphosphan (Siehe Schema 3.5, Seite 27). Wenn Nickelbromid bei der Darstellung verwendet wird, kann Bromid als Ligand fungieren (Siehe Schema 3.4, Seite 26).

Diese Liganden schwächen die Bindung von Nickel zu den P⌒O-Chelaten. Wie die Tabellen 3.5 (Seite 39), 3.9 (Seite 46) und 3.10 (Seite 47) zeigen, werden die Abstände von Nickel zu seinen nächsten Nachbarn in dieser Reihe signifikant vergrößert.

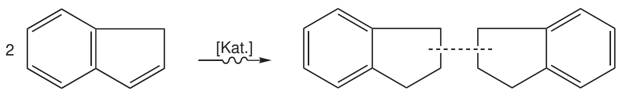
Tabelle 4.1: Potentielle Dimere $C_{18}H_{16}$, geordnet nach potentiellen Energien $\Delta E = E(\mathbf{i}) - E(\mathbf{42})$ relativ zur Verbindung **42** in $\mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$.

Nr.	Struktur	Bezeichnung	ΔE
42		(E)-2,3,2',3'-Tetrahydro-[1,1']-biindenyliden [119, 120, 121, 24].	0.0
39		2,3,1',3'-Tetrahydro-[1,2']biindenyliden [122].	10.8
38		(Z)-2,3,2',3'-Tetrahydro-[1,1']-biindenyliden [119, 120, 121, 24].	14.9
43		(S)-2-(2',3'-Dihydro-1'H-inden-1'-yl)-1H-inden [21, 23, 121, 123].	16.9
44		2-(2',3'-Dihydro-1H-inden-2'-yl)-1H-inden.	18.1
45		(S)-2,3,1',3'-Tetrahydro-[1,2']biindenyliden [21, 122].	20.7
46		(R)-2-(2',3'-Dihydro-1'H-inden-1'-yl)-1H-inden [21, 23, 121, 123].	21.2
37		3-(2',3'-Dihydro-1'H-inden-2'-yl)-1H-inden.	21.4
47		(R)-2,3,1',3'-Tetrahydro-[1,2']biindenyliden [21, 122].	22.2
48		1,3,1',3'-Tetrahydro-[2,2']biindenylinden [124, 125].	22.7

Fortsetzung auf der nächsten Seite

4.3 Energetischer Vergleich potentieller 1*H*-Inden Dimerisierungsprodukte

Bei der Dimerisierung von 1*H*-Inden **40** (Schema 4.1) können zahlreiche Produkte **41** mit der Summenformel $C_{18}H_{16}$ entstehen.



40 **41**

Schema 4.1: Dimerisierung von 1*H*-Inden **40**.

Tabelle 4.1 zeigt eine Auswahl potentieller Produkte. Die Geometrien aller Verbindungen wurden mit dem Hybridfunktional B3LYP (siehe Seite 14) und dem Stuttgarter Basissatz SDD optimiert. Die Strukturen in der Tabelle sind nach den Energien relativ zur Verbindung **42** mit der niedrigsten potentiellen Energie angeordnet. Die erhaltenen Koordinaten der Atome wurden in Singlepointrechnungen [40] für NBO-Analysen und zur chemische Verschiebungen eingesetzt. Die Verbindungen **36** bis **56** liegen in Bezug auf ihrer potentiellen Energie eng beieinander. Theoretisch könnte jedes dieser Dimere als Folgeprodukt des RPOs vorliegen. Somit stellen diese potentiellen Produkte interessante Modellverbindungen für NMR-spektroskopische Untersuchungen dar.

JOVANOVIĆ *et al.* konnten die Verbindungen **36**, **37**, **38**, **39**, **42**, **43**, **44**, **46**, **48**, **50**, **53** und **54** isolieren. Die Verbindungen **36**, **38**, **39**, **42**, **46**, **48** und **54** wurden NMR-spektroskopisch untersucht. Von diesen Verbindungen liegen zum Teil detaillierte Ergebnisse vor. Ausgehend von diesen Verbindungen werden in den folgenden Kapiteln Versuche zur Simulation der gemessenen NMR-Werte mit Hilfe quantenchemischer Methoden durchgeführt.

Koordiniertes	**NBO-Ladungen**					
	cis			**trans**		
Lösungsmittel	**Ni**	**O**	**P**	**Ni**	**O**	**P**
Wasser	0,053	−0,022	0,030	0,038	−0,022	0,027
Methanol	0,047	−0,017	0,025	0,047	−0,017	0,027
Ethanol	0,047	−0,017	0,025	0,054	−0,017	0,024
Methylchlorid	0,065	−0,048	0,026	0,064	−0,050	0,028
Diethylether	0,054	−0,011	0,025	0,045	−0,011	0,028
Tetrahydrofuran	0,050	−0,013	0,025	0,052	−0,013	0,028
n-Hexan	0,062	−0,043	0,024	0,065	−0,049	0,028
Benzol	0,065	−0,048	0,025	0,043	−0,048	0,029
Ohne	−0,005	−0,115	0,075	0,021	−0,067	0,051

Tabelle 3.12: NBO-Ladungen von Nickel, Phosphor und Sauerstoff der Me/Me-Vergleichskomplexe **34** und **35** mit koordinierende Lösungsmittelmoleküle.

Dies könnte soweit führen, daß die Bindung gebrochen wird. So ließen sich wiederum die unterschiedlichen Konfigurationen der Komplexe erklären. Wenn alle potentiellen Nickel-Liganden hinreichend klein sind, kann Nickel in einem trans-konfigurierten Komplex leicht angegriffen werden. In cis-Konfiguration steht dieser Raum nicht zur Verfügung.

Die Stereoisomerie der Nickel-Bis(P⌒O-Chelat)-Komplexe ist also nicht nur von der Art der Phosphanylreste abhängig, sondern insbesondere von allen potentiellen Liganden, die in dem Reaktionsgemisch vorhanden sind. Der angesprochene kinetische cis-Effekt ist hier nicht von Bedeutung, da er ausschließlich nur bei quadratisch-planaren Komplexen anwendbar ist.

teilung zu bestimmen. Da die chemische Verschiebung eines Kerns u. a. durch seine chemische Umgebung bestimmt wird und die chemische Umgebung wiederum die Ladungsverteilung beeinflußt, hätte man mit einem Zusammenhang zwischen Ladungsverteilung und chemischer Verschiebung eine schnelle und damit preiswerte Methode, NMR-Spektren zu interpretieren.

Desweiteren werden in dieser Arbeit Ergebnisse der NMR-Simulationen auf Basis der CSGT-Methode (**C***ontinuous* **S***et of* **G***auge* **T***ransformations*) [99] gezeigt.

Die NMR-Messungen wurden im Experiment in $CDCl_3$ durchgeführt. Das Lösungsmittel beeinflußt die Messung wesentlich [90]. Um Lösungsmitteleffekte in den Berechnungen zu berücksichtigen, wird die PCM-Methode (**P***olarizable* **C***ontinuum* **M***odel*) verwendet.

Solche Kontinuumsmodelle zeichnen sich dadurch aus, daß Wechselwirkungen durch makroskopischen Eigenschaften des Lösungsmittels, wie die Dielektrizitätszahl beschrieben werden. Die Solvent-Wechselwirkungen werden dabei auf Wechselwirkungen mit der Solvens-Solvent-Grenzfläche reduziert.

In der angewendeten PCM-Methode wird diese Grenzfläche durch eine gedachte Oberfläche simuliert. Diese Oberfläche wird dadurch gebildet, daß jedes Atom des gelösten Moleküls von einer Kugel in einem Abstand des 1,2-fachen VAN-DER-WAALS-Radiuses umgeben wird. Durch die Gesamtzahl der Kugeln wird eine Oberfläche mit Ladungsverteilung gebildet, die das Molekül umgibt. Die Ladungsverteilung wird durch Punktladungen q_i beschrieben. Diese Punktladungen werden aus den Gradienten des elektrostatischen Potentials V senkrecht zu den zugeordneten Oberflächensegmenten $\vec{S}_i$ gewonnen (4.1):

$$q_i = \sigma\left(\vec{s}_i\right) \cdot \Delta S_i = \left[\frac{(\epsilon - 1)}{4 \cdot \pi \cdot \epsilon}\right] \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial n}\right)_s \cdot \Delta S_i \tag{4.1}$$

Naphthaline. Durch die breiten Anwendungsmöglichkeiten [116], wie z. B. in Heiz- und Schmierölen bleiben Umweltschäden nicht aus. Die genaue Analyse von RPOs und den Folgeprodukten sind für umweltanalytische Untersuchungen von großer Bedeutung. Eine wichtige Rolle spielen die rheologischen Eigenschaften, die insbesondere durch die Dimerisierungs-, Oligomerisierungs- und Polymerisierungsprodukte bestimmt werden. Eine genaue Kenntnis über die Zusammensetzung des RPOs kann bei der Entsorgung und Sanierung von Umweltschäden helfen.

Eine Untersuchung via GC-MS setzt genaue Kenntnis über die Struktur der untersuchten Verbindung voraus. Dies gilt insbesondere für die strukturell ähnlichen Isomere der Dimere. Oftmals erhält man für Analysen nur sehr geringe reine Mengen eines Isomers. NMR-spektroskopisch sind weitere Untersuchungen nur via ^{1}H-NMR möglich.

Einen wichtigen Beitrag zur Aufklärung der Strukturen liefert hier die theoretische Chemie. Eine Vielzahl von Verbindungen kann geometrieoptimiert und einer simulierten NMR-Untersuchung unterzogen werden. So ist es möglich, bereits NMR-Spektren von Verbindungen zu erhalten, die bisher noch nicht experimentell untersucht worden sind.

Durch Zusammenarbeit mit JOVANOVIĆ (Universität Belgrad) lagen zu Beginn dieser Arbeit detaillierte Ergebnisse von aufwendigen NMR-Messungen vor [117, 118]. Damit wird gezeigt, daß die Simulation der NMR-Spektren ein gutes Mittel zur Strukturaufklärung der Isomere der $1H$-Indens-Dimere ist. Vergleiche mit Ergebnissen der aufwendigen NMR-Experimente zeigen eine fast vollkommene Übereinstimmung. Es wird gezeigt, daß die potentiellen Dimerisierungsprodukte noch vor den Analysen im voraus berechnet werden können. Auf diese Weise wird die Strukturaufklärung vereinfacht oder sogar erst möglich.

Dazu wurden die Geometrien der potentiellen Dimerisierungsprodukte mit BECKES dreiparametriger Dichtefunktionalmethode mit LEE-YANG-PARR Korrelationsfunktionalen B3LYP (siehe Seite 14) in Kombination mit dem Stuttgarter Basissatz SDD optimiert. Der Berechnung folgte eine NBO-Populationsanalyse um die Ladungsver-

Kapitel 4

Chemische Verschiebung von Indendimeren

4.1 Grundlagen

4.1.1 Produkte der Naphtha-Dampf-Pyrolyse

Die Aufarbeitung von Naphtha im Steamcracker gehört zu den bedeutendsten Verfahren in der Erdölindustrie. Seit 2001 wird in den USA in der zur Zeit weltweit größten Anlage produziert. Für die Realisierung wurden 1 000 000 000 US-Dollar investiert [18].

Das wichtigste Produkt der Naphtha-Pyrolyse ist Ethen, daneben werden aber auch andere wichtige Grundchemikalien, wie Wasserstoff, Methan, Propen, zahlreiche Diene und Aromaten gewonnen [116]. Nach destillativer Aufarbeitung dieser Produkte verbleiben im Sumpf alle Verbindungen mit einem Siedepunkt von über 180 °C. Dieser Rückstand, der als **r***esidual* **p***yrolysis* **o***il* (RPO) bezeichnet wird, findet Verwendung bei der Herstellung von Holzschutzmittel, hocharmatischen Lösungsmittel, Rohstoffen, wie Ruß, sowie von Heiz- und Schmierölen.

RPO besteht zum größten Teil aus Styrol, Methylstyrol, Inden, 4,5- und 6-Methylinden sowie Vinylnaphthalin und Acenaphthylen. Diese Stoffe können leicht polymerisieren. Findet diese Polymerisation in Gegenwart von FRIEDEL-CRAFTS-Katalysatoren statt, entstehen aromatische Petroleum-Harze [17].

Die Eigenschaften dieser Petroleum-Harze werden im wesentlichen durch Dimerisierungs-, Oligomerisierungs- und Alkylierungsprodukte bestimmt, die von JOVANOVIĆ *et al.* [117, 118] untersucht werden.

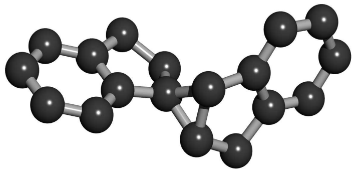
4.1.2 Analyse der Reaktionsprodukte des Pyrolyseöls

Zur Untersuchung potentieller Folgeprodukte wird das Rückstandsöl der Naphtha-Dampf-Pyrolyse in Gegenwart von Bortrifluorid unter verschiedenen Bedingungen (50-150 °C; 10-50 min) umgesetzt.

Die Produkte werden mittels präparativer HPLC gereinigt und durch GC-MS und HPLC-MS charakterisiert. Zur Ermittlung der chemischen Konstitution wurden ^{1}H- und ^{13}C-NMR-Spektren gemessen. Zur weiteren Charakterisierung wurden weitere NMR-Experimente (COSY, DEPT und HMBC) durchgeführt [19, 21, 22].

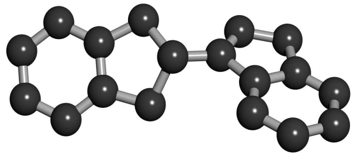
Von vier Produkten (Abbildungen 4.1 bis 4.4) konnten Einkristalle erhalten werden, die zur röntgenstrukturanalytischen Untersuchung geeignet sind [20, 23, 24, 25].

Die vier abgebildeten Verbindungen sind analytisch mit den oben angegebenen Methoden aufgeklärt, viele andere Verbindungen sind nur teilweise via ^{1}H-NMR oder GC-MS untersucht oder noch nicht analysiert worden. Mit Hilfe quantenchemischer Methoden können die experimentellen Ergebnisse verifiziert werden. Aus den erhaltenen Ergebnissen können die nur teilweise analysierten Verbindungen aufgeklärt und Grundlagen für noch zu analysierende Verbindungen geschaffen werden.



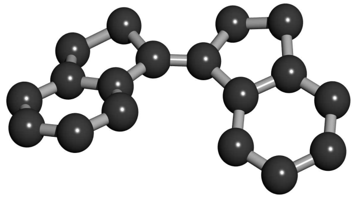
36

Abbildung 4.1: Röntgenstruktur von (1*S*)-Spiro-[1,1a,6,6a-Tetracyclohydropropa[a]-inden-1,1'-2',3'-dihydro-1'*H*-inden] (**36**) [20].



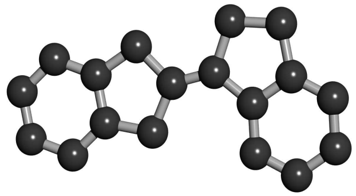
37

Abbildung 4.2: Röntgenstruktur von 3-(2',3'-Dihydro-1'*H*-inden-2'-yl)-1*H*-inden (**37**) [23].



38

Abbildung 4.3: Röntgenstruktur von (Z)-2,3,2',3'-Tetrahydro-[1,1']-biindenyliden (**38**) [24].



39

Abbildung 4.4: Röntgenstruktur von 2,3,1',3'-Tetrahydro-[1,2']biindenyliden (**39**) [25].

4.2 Ausgewählte quantenchemische Methoden

Bei der Naphtha-Dampfpyrolyse verbleibt als Rückstand das Pyrolyseöl RPO. Dieses ist ein Gemisch aus vielen verschiedenen Verbindungen, wie Styrole, Indene und