

**Quantenchemische und Festkörper-NMR-
spektroskopische Untersuchungen von Wasserstoffbrü-
cken in Hydroxyzinen und verwandten Verbindungen**

DISSERTATION

Zur Erlangung des Doktorgrades der
Naturwissenschaften im Fachbereich Chemie
der Universität Duisburg-Essen

vorgelegt von

Uwe Albersmeyer

aus Essen

2003

Prüfungsvorsitzender: Prof. Dr. F. Bandermann
Referent: Prof. Dr. P. Rademacher
Korreferent: Prof. Dr. G. Jansen

Tag der Disputation: 10. April 2003

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom November 1998 bis Dezember 2002 am Institut für Organische Chemie der Universität Essen angefertigt. Mein Dank gilt meinem Doktorvater

Herrn Prof. Dr. Paul Rademacher

für die interessante Themenstellung und die mir stets gewährte freundliche Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit.

Herrn Prof. Georg Jansen danke ich für die Übernahme des Korreferates sowie die anregenden Gespräche über alle Belange der quantenchemischen Rechnungen.

Bei Herrn Prof. Dr. Bandermann bedanke ich mich für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes.

Herrn Prof. Dr. R. Boese sowie seinen Mitarbeitern Herrn D. Bläser, Herrn Dr. Michael Kirchner und Herrn Carsten Schauerte gilt mein Dank für die Aufnahme der Röntgenstrukturanalysen sowie die Unterstützung bei der Durchführung von CSD-Recherchen.

Herrn Prof. Dr. R. Sustmann und Herrn W. Sicking danke ich für die Überlassung des Programmes Pergra sowie in besonderer Weise Herrn Sicking für die Einführung in die Welt der quantenchemischen Rechnungen, Multiprocessor-Systemen und die vielen unbezahlbaren Tricks und Kniffe, die ich von Ihm erlernen durfte.

Herrn Dr. Torsten Schaller möchte ich meinen Dank aussprechen für die Aufnahme der Festkörper-NMR-Spektren, das Lektorat der NMR-theoretischen Grundlagen sowie sein stets offenes Ohr über die Jahre in denen diese Arbeit entstand.

Herrn Heinz Bandmann danke ich für die Aufnahme der Lösungs-NMR-Spektren.

Herrn Klaus Kowski danke ich in besonderer Weise für das engagierte Lektorat dieser Arbeit.

Für die Hilfe in allen Bereichen, die Erstellung zahlreicher Analysen, die Beantwortung vieler Fragen und einfach für diese schöne Zeit danke ich Herrn Bernd Porath, Frau Ursula Lottermoser, Herrn Levan Kehlshvili, Herrn Klaus Kowski, Herrn Rainer Poppek, Frau Inge Reiter, Frau Heike Wöll, Frau Dr. Eva Zeppenfeld, Herrn Werner Karow, Herrn Dr. Frank Wurche, Frau Dr. Uta Seelbach, Frau Prof. Dr. Monika Mazik und all den anderen ehemaligen und derzeitigen Mitarbeitern des Institutes für Organische Chemie. Es war eine sehr schöne Zeit in der viele Freundschaften entstanden die ich nicht missen möchte.

Mein größter Dank jedoch gilt meiner Frau und meiner Familie für ihre Unterstützung und ihre schier nicht enden wollende Geduld.

Für Dörte, Juliana und Marius

Carpe Diem

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	3
2	Problemstellung	5
3	Verwendete Methoden.....	9
3.1	IR-Spektroskopie	9
3.2	Röntgenstrukturanalyse.....	10
3.3	Neutronenbeugung.....	12
3.4	NMR-Spektroskopie	13
3.5	Festkörper NMR-Spektroskopie	19
4	Theoretische Methoden	28
4.1	Einführung und Überblick	28
4.2	Molekülmechanische Methoden.....	28
4.3	Quantenchemische Methoden.....	29
4.4	Dichtefunktionaltheorie	40
4.5	Basissätze	45
4.6	Theoretische Berechnung Chemischer Verschiebungen.....	49
5	Darstellung der Verbindungen.....	54
5.1	Darstellung von 2-Hydroxybenzaldehydazin (1), (Salicylaldehydazin).....	54
5.2	Darstellung von 2-Hydroxymethylbenzaldehydazin (2).....	55
5.3	Darstellung von 2-Methoxybenzaldehydazin (3).....	55
5.4	Darstellung von 2-Methylbenzaldehydazin (4), (o-Tolualdehydazin).....	56
5.6	Darstellung von 2-Ethylbenzaldehydazin (5)	56
5.7	Darstellung von Benzaldehydazin (6).....	56
5.8	Darstellung von Isobutyraldehydazin (7).....	57
5.9	Darstellung von 2,2'-Bipyridin-3,3'-diol (13)	57
6	Quantenchemische Berechnungen	58
6.1	Quantenchemische Berechnungen für 2-Hydroxybenzaldehydazin (1)	60
6.2	Quantenchemische Berechnungen für 2-Hydroxymethylbenzaldehydazin (2)	67
6.3	Quantenchemische Berechnungen für 2,2'-Bipyridin-3,3'-diol (13)	74
6.4	Quantenchemische Berechnungen für ein Formadioxim-Dimer (12)	80
6.5	Quantenchemische Berechnungen für weitere untersuchte Verbindungen	86
7	NMR-spektroskopische Untersuchungen.....	89
7.1	¹⁵ N-NMR-Spektroskopie	89
7.2	¹ H-NMR-Spektroskopie	93

8	Vergleich der Ergebnisse quantenchemischer Untersuchungen mit experimentellen Daten.....	94
8.1	Vergleich der Ergebnisse quantenchemischer Untersuchungen mit experimentellen Daten für den ^{15}N -Kern von Verbindung 1, 2, 12 und 13	94
8.2	Vergleich der Ergebnisse quantenchemischer Untersuchungen mit experimentellen Daten für die ^1H -Kerne der Verbindungen 1, 2, 12 und 13	99
8.3	Vergleich der Ergebnisse quantenchemischer Untersuchungen mit experimentellen Daten für der ^{15}N -Kern der Verbindungen 3 – 7	100
8.4	Vergleich der Ergebnisse quantenchemischer Untersuchungen mit experimentellen Daten für die ^{15}N -Kerne der Verbindungen 8, 9 und 10	101
8.5	Doppelquanten-NMR-Spektroskopie	103
9	Zusammenfassung.....	105
10	Experimenteller Teil	109
10.1	Verwendete Geräte und Methoden	109
10.2	Synthese der Verbindungen.....	111
Anhang	128
AI.	Daten der Röntgenstrukturanalysen.....	128
AII	Geometrieparameter aus Quantenchemischen Rechnungen.....	138
AIII	Quantenchemisch berechnete isotrope Abschirmungstensoren.....	152
	Literaturverzeichnis:	155

1 Einleitung

Wasserstoffbrückenbindungen gehören zu den wichtigsten gerichteten inter- und intramolekularen Wechselwirkungen. Sie spielen eine entscheidende Rolle für die Konformation, Aggregation und Funktion einer großen Anzahl chemischer Systeme über fast alle Felder der Chemie bis hin zur Pharmakologie und Medizin. Seit der Erkenntnis der Bedeutung von Wasserstoffbrückenbindungen durch Latimer und Rodebush^[1] in den 1920er Jahren ist das Interesse an dieser Art der zwischenmolekularen Kräfte ungebrochen. Allein in den letzten zwei Jahren wurden weltweit fast 4000 Artikel veröffentlicht, die sich mit der Thematik der Wasserstoffbrücke befassen haben.

Wasserstoffbrückenbindungen bilden sich in der Regel zwischen einem an ein Atom eines elektronegativen Elements gebundenen Wasserstoff und dem einsamen Elektronenpaar eines anderen elektronegativen Atoms oder den π -Elektronen einer Mehrfachbindung aus. Es sind auch einige wenige C-H $\cdots\pi$ -Wechselwirkungen bekannt, die in den Bereich der Wasserstoffbrückenbindung fallen.^[2] Auch der Cyclopropan-Ring kann als H-Brücken-Akzeptor fungieren.

Üblicherweise wird eine Wasserstoffbrückenbindung durch ein X-H \cdots Y System beschrieben. Sie ist hauptsächlich elektrostatischer Natur, und ihre Bindungsenergie variiert in einem Bereich von 8 – 30 kJ/mol^[3]. Ihre Bindungsenergie beträgt im Vergleich nur $1/10$ der kovalenten Bindung, ist jedoch um ein Vielfaches stärker als die *van der Waals*-Kräfte, die in einem Bereich von 1 – 2 kJ/mol liegen.

Als einfaches Beispiel ist in Abb.1.1 das Dimer des Wassers mit seinen gerichteten Wechselwirkungen abgebildet.

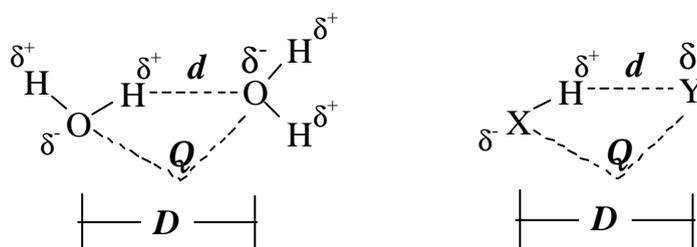


Abb. 1.1: Dimer des Wassers und Geometrieparameter der Wasserstoffbrückenbindung.

Man kann eine Wasserstoffbrückenbindung X-H \cdots Y mit Hilfe von drei Parametern beschreiben. Der Abstand H \cdots Y wird mit dem Parameter d beschrieben, während D den X \cdots Y Abstand angibt. Q beschreibt den Winkel, der von X-H \cdots Y eingeschlossen wird. Alternativ können auch die drei Atomabstände O-H, H \cdots O = d und O \cdots O = D verwendet werden.

Betrachtet man die Ladungsverteilung im Wassermolekül, so stellt man fest, dass auf Grund des starken Elektronegativitätsunterschieds zwischen H und O jedem Wasserstoffatom eine Partialladung von $+0.4$ C und den Sauerstoffatomen dementsprechend eine Partialladung von -0.8 C zukommt.^[4, 5] Benachbarte Wassermoleküle orientieren sich so, dass die lokalen Dipole $O^{\delta-}-H^{\delta+}$ auf negative Partialladungen $O^{\delta-}$ zeigen und somit auf die freien Elektronenpaare der gefüllten p-Orbitale des Sauerstoffatoms. Hierdurch verkürzt sich der inter-molekulare Abstand im Vergleich zur Summe der *van der Waals*-Radien um ca. 100 pm, was auf eine signifikante Überlappung von Orbitalen und die Bildung einer Drei-Zentren-Vier-Elektronen-Bindung hinweist. Dominiert wird diese Wechselwirkung, trotz eines gewissen Ladungstransfers, von den elektrostatischen Kräften, was die große Flexibilität in Bindungslänge und -winkel begründet. Die Dissoziationsenergie dieser Wasserstoffbrückenbindung liegt in einem Bereich von 8 - 30 kJ/mol.

Diese Beschreibung der Wasserstoffbrückenbindung im Wasser-Dimer kann auch, mit geringfügigen Änderungen, zur Betrachtung anderer Wasserstoffbrücken-bildender Systeme des Typs $X-H\cdots Y$ herangezogen werden, in denen $X-H^{\delta+}$ als stark polare Gruppe auf der einen Seite und $Y^{\delta-}$ auf der anderen Seite stehen ($X = O, N, \text{Hal}$; $Y = O, N, S$ etc.).

Wasserstoffbrücken stellen sich jedoch nicht nur in dieser Form dar. Sie erstrecken sich über ein sehr großes Gebiet, und diese Form der klassischen Wasserstoffbrücke ist nur ein Typ, wenn auch einer der wichtigsten, unter vielen. Man kennt Wasserstoffbrücken, die so stark sind, dass sie den Eindruck kovalenter Bindungen machen, während andere Wasserstoffbrückenbindungen so schwach sind, dass man sie kaum von reinen *van der Waals*-Wechselwirkungen unterscheiden kann. Die Unterschiede zur kovalenten Bindung, der ionischen Bindung oder den *van der Waals*-Wechselwirkung sind fließend, und eine genaue Grenzlinie ist nicht zu ziehen. Es gibt Fälle, bei denen Wasserstoffbrückenbindungen elektrostatisch dominiert sind, die $H\cdots Y$ -Bindung ist nicht in allen Wasserstoffbrückenbindungen kürzer als die Summe der *van der Waals*-Radien. Ebenso reicht eine leichte Polarisierung der $X-H$ -Bindung, woraus folgt, dass X im $X-H\cdots Y$ -Bindungssystem nicht unbedingt eine sehr hohe Elektronegativität besitzen muss. Das bedeutet, auch Gruppen wie C-H oder P-H können Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden. Auch Y muss kein sehr elektronegatives Atom oder Anion sein. Eine negative Teilladung, die sterisch zugänglich ist, reicht aus. Die Skala der Dissoziationsenergien überstreicht einen Bereich ca. 0.8 – 170 kJ/mol. All dies zeigt, dass man nicht einfach von „der Wasserstoffbrückenbindung“ sprechen kann, die dem klassischen Beispiel der Brückenbindung im Wasser-Dimer genügt.

Ein Vorschlag in der Literatur^[4] lautet: „Eine $X-H\cdots Y$ -Wechselwirkung wird als Wasserstoffbrückenbindung bezeichnet, wenn sie 1. eine lokale Bindung darstellt und wenn 2. $X-H$ als Protonendonator gegenüber Y auftritt“. Diese Definition erfasst das gesamte Spektrum der Wasserstoffbrückenbindung, grenzt sie von anderen Bindungs- und Wechselwirkungstypen ausreichend ab und ist allgemein genug, um das Gebiet nicht auf spezielle Typen der Wasserstoffbrücken zu beschränken.

2 Problemstellung

Die Bestimmung des H \cdots Y-Abstandes in einem X-H \cdots Y-Wasserstoffbrückensystem stellt ein zentrales Problem bei der Untersuchung dieser molekularen Wechselwirkung dar. Gerade im Bereich des zielgerichteten „Designs“ neuer Moleküle sind exakte Aussagen und Voraussagen über diese Art der Wechselwirkung von enormer Bedeutung. Es gibt heutzutage unterschiedliche Ansätze zur Lösung dieses Problems. Die modernen Methoden der Strukturaufklärung, wie Röntgen- und Neutronenbeugungsexperimente, liefern gute Ergebnisse, sind aber jeweils mit Problemen behaftet. Im Falle der Röntgenstrukturanalyse ist die Position der Wasserstoffatome experimentell nicht exakt bestimmt, sondern wird auf Grund empirischer Parameter extrapoliert. Bei Neutronenbeugungsexperimenten stellt sich dieses Problem nicht, hier lassen sich die Positionen der H-Atome in Kristall sehr genau bestimmen. Jedoch stellt sich das Problem, dass für diese Art der Untersuchung sehr große Einkristalle zur Verfügung stehen müssen, deren Zucht sich häufig als nicht trivial erweist. Des Weiteren sind die Zugänge zu entsprechend geeigneten Neutronenquellen, wie zum Beispiel ESRF/Grenoble, DESY/Hamburg, ILL/Grenoble, ISIS/Oxford, PSI/Villingen oder HMI/Berlin, nur begrenzt möglich, und entsprechend begehrt ist ein Nutzungszeit-Kontingent an diesen Institutionen.

Die Schwingungsspektroskopie (IR und Raman) kann über das Modell des anharmonischen Oszillators ebenfalls Auskunft über den Aufenthaltsort des H-Atoms in der Brücke liefern, dies jedoch nur mit mäßiger Genauigkeit. Hier wird jedoch nicht direkt der H \cdots Y-Abstand bestimmt, sondern vielmehr der X-H Abstand. Der gesuchte H \cdots Y-Abstand ergibt sich aus dem z.B. durch Röntgenstrukturanalyse bestimmten X $\cdots\cdots$ Y-Abstand und dem sich aus der Schwingungsanalyse ergebenden X-H-Abstand. In größeren Molekülen kann es aber auf Grund von Überlagerungen mitunter schwer sein, die exakte Schwingungsfrequenz der X-H-Streckschwingung zu bestimmen. Die direkte Messung der H \cdots Y-Schwingungsfrequenz ist möglich, jedoch liegen diese Frequenzen in einem schwer zugänglichen und auswertbaren Bereich von 100-300 cm $^{-1}$. Eine Analyse der Schwingungsfrequenzen ist somit unter normalen Bedingungen in größeren organischen Molekülen nicht möglich.

Eine weitere Möglichkeit stellt die UV/VIS-Elektronenspektroskopie dar. Diese Methode beschränkt sich jedoch auf die Moleküle, die in der X- oder Y-Position der Wasserstoffbrücke chromophore Gruppen tragen. Hier werden die Verschiebungen der Absorptionsmaxima der n- π^* - oder der π - π^* -Elektronenübergänge in den chromophoren Gruppen betrachtet. Die hier gewonnenen Ergebnisse liefern jedoch in der Regel nur die Energiebeträge der beteiligten Wasserstoffbrückenbindungen.

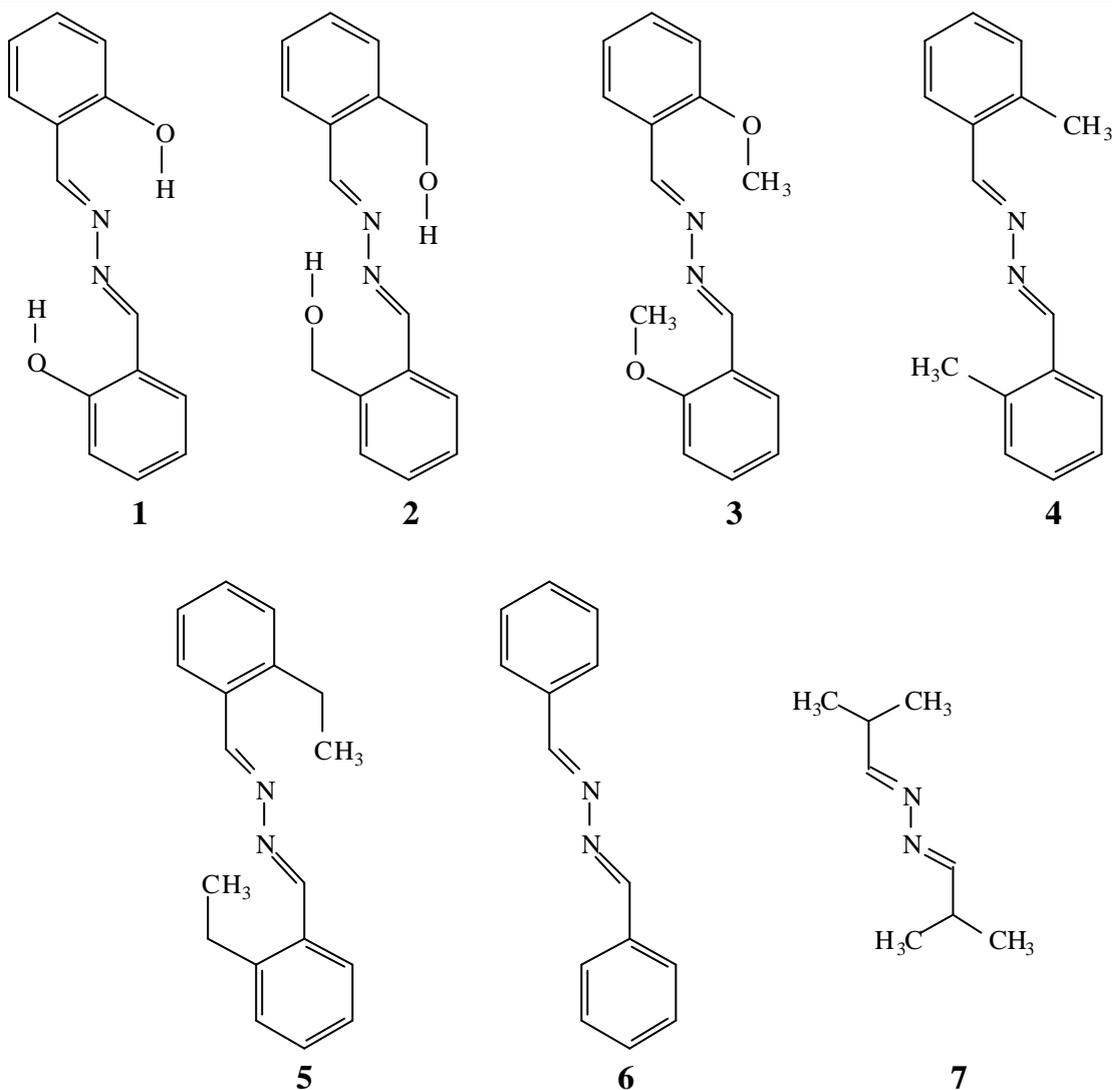
Intramolekulare Wasserstoffbrücken können in geeigneten Fällen auch mit Hilfe der Photoelektronenspektroskopie in der Gasphase untersucht werden.^[6-16]

Die ^1H -NMR-Spektroskopie liefert sehr gute Informationen über das strukturelle Umfeld der beobachteten Protonen. Diese Methode lässt sich sowohl in Lösung als auch im Festkörper anwenden und stellt heute eine der leistungsfähigsten Methoden zur Untersuchung von Strukturfragen da. Jedoch liegt die chemische Verschiebung, das sogenannte spektrale Fenster, in einem Bereich von wenigen ppm, wodurch sich auch kleine Ungenauigkeiten stark auf die Qualität der Positionsbestimmung des Protons auswirken.

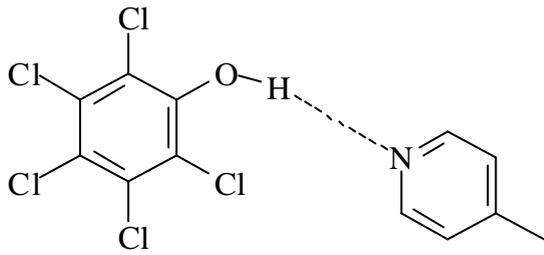
Andere, mit Hilfe der Kernspinresonanzspektroskopie zu untersuchende Kerne, besitzen ein weit größeres spektrales Fenster, so dass sie sich als empfindliche Sonden gegenüber der H-Position in der Wasserstoffbrückenbindung erweisen könnten. Als besonders geeignet erscheint hier der ^{15}N -Kern. Er weist ein spektrales Fenster von mehr als 1000 ppm auf, und Stickstoffatome kommen als Akzeptoren in sehr vielen Wasserstoffbrückenbindungen vor.

Die Ergebnisse der ^{15}N -NMR-Spektroskopie lassen jedoch alleine keine genaue Aussage über Protonenpositionen zu. Der grundlegende Gedanke dieser Arbeit ist es, die experimentellen Ergebnisse der Kernspinresonanzspektroskopie mit Ergebnissen quantenchemischer Berechnungen zu vergleichen, um auf diesem Wege Aussagen über das H-Atom in einer $\text{X-H}\cdots\text{N}$ -Wasserstoffbrückenbindung treffen zu können. Moderne Algorithmen in Quantenchemischen Programmpaketen und leistungsfähige Computersysteme lassen die Berechnung von Strukturen und die sich aus ihnen ergebenden isotropen chemischen Verschiebungen der einzelnen Kerne mit kalkulierbarem zeitlichen Aufwand zu.

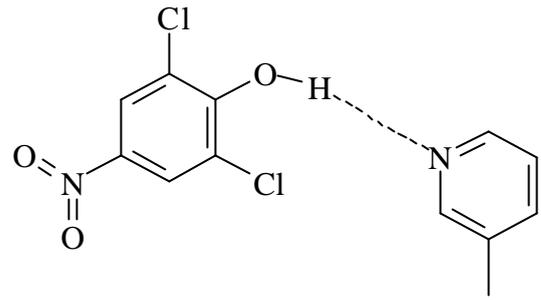
Ein geeignetes Modellsystem für diese Untersuchung ist das 2-Hydroxybenzaldehydazin (**1**). Diese von Cajar et al.^[17] bereits 1898 beschriebene Verbindung ist als Kondensationsprodukt des Salicylaldehyds mit Hydrazinhydrat synthetisch leicht zugänglich und besitzt zwei starke intramolekulare $\text{O-H}\cdots\text{N}$ Wasserstoffbrücken. Verbindung **1** besitzt eine weitestgehend planare Geometrie und verfügt über freie Elektronenpaare an den Stickstoffatomen, die in Richtung der an der Wasserstoffbrückenbindung beteiligten H-Atome liegen. Durch Variation der Substituenten an den Benzolringen lässt sich eine Serie von Verbindungen erstellen, die alle ähnliche Strukturen besitzen und sich somit zur systematischen Untersuchung der chemischen Verschiebung an den Stickstoffatomen eignen. Dazu bieten sich an: das 2-Hydroxymethylbenzaldehydazin (**2**), 2-Methoxybenzaldehydazin (**3**), 2-Methylbenzaldehydazin, (**4**), 2-Ethylbenzaldehydazin (**5**), Benzaldehydazin (**6**), sowie das Isobutyraldehydazin (**7**) sein. Die nicht zur Ausbildung von H-Brücken befähigten Verbindungen **3-7** dienen zu Vergleichszwecken.



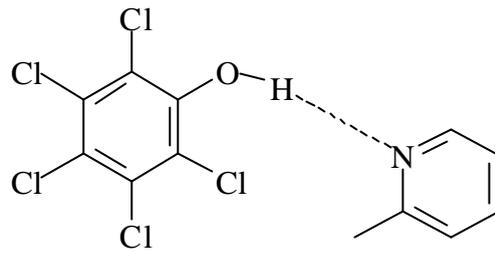
Als weitere Systeme wurden drei unterschiedliche Cokristalle (**8-10**), die von Frau Professor Irena Majers aus Warschau zur Verfügung gestellt wurden, untersucht. Diese Systeme weisen intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen auf, die von Gestalt und $X \cdots Y$ -Abstand denen im 2-Hydroxybenzaldehyd (**1**) stark ähnlich sind und bereits im Arbeitskreis Majers mit Hilfe von Neutronenbeugungs-Experimenten auf ihre Struktur hin untersucht wurden. Diese Verbindungen und die Verbindungen (**11**), (**12**) und (**13**) sollen als Referenzsysteme dienen.



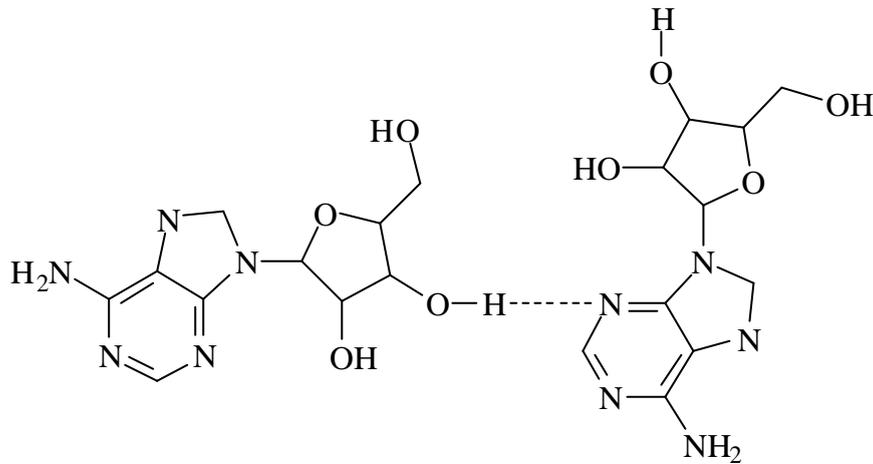
Pentachlorphenol / 4-Methylpyridin (8)



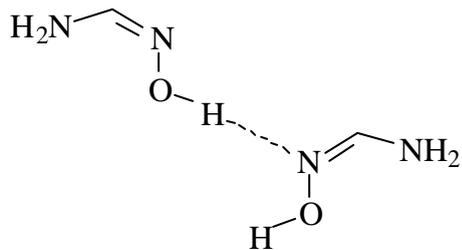
2,6-Dichlor-4-nitrophenol / 3-Methylpyridin (9)



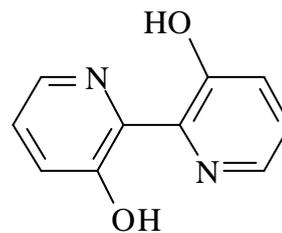
Pentachlorophenol / 2-Methylpyridin (10)



Adenosin (11)



Formadinoxim (12)



2,2'-Bipyridin-3,3'-diol (13)

3 Verwendete Methoden

3.1 IR-Spektroskopie

Durch die Ausbildung von Wasserstoffbrücken $X-H\cdots Y$ wird die $X-H$ -Bindung geschwächt. Diese Schwächung kann im IR-Spektrum anhand der Verschiebung der $X-H$ -Valenzschwingungsband zu niedrigeren Wellenzahlen beobachtet werden. Gemäß des Modells des anharmonischen Oszillators ist diese Veränderung der Schwingungsfrequenz gleichzusetzen mit einer Vergrößerung der $X-H$ -Bindungslänge.^[18-21]

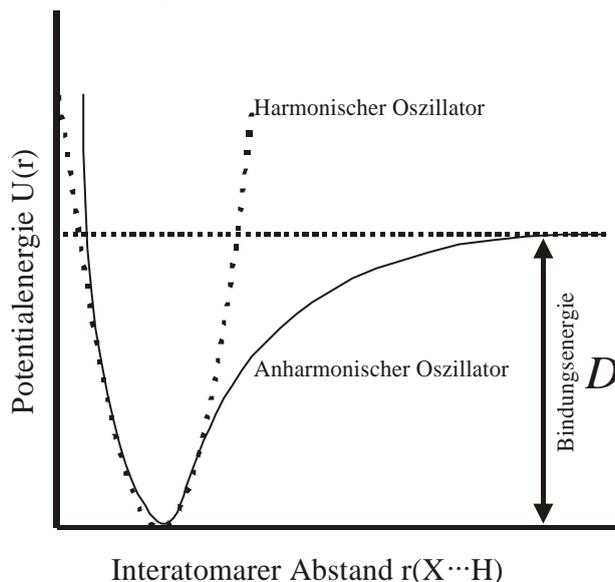


Abb. 3.1: Modell des harmonischen und anharmonischen Oszillators

Für die Untersuchung von Wasserstoffbrücken sind vor allem die Molekülschwingungen von Interesse, an denen die Brückenatome X , H und Y beteiligt sind. Von diesen Schwingungen sind $X-H$ -Valenz- und Deformationsschwingungen experimentell gut zu bestimmen, während die $H\cdots Y$ -Schwingungen auf Grund ihrer im Vergleich wesentlich geringeren Bindungsstärke nur sehr schwer mit hinreichender Genauigkeit zu bestimmen sind.

Die Auswirkungen einer Wasserstoffbrückenbindung auf die Lage und Bandenbreite der $X-H$ -Valenz- und -Deformationsschwingung sind in der Literatur hinreichend beschrieben.^[22]

Eine Bestimmung des $H\cdots Y$ -Abstandes kann somit nur indirekt mit Hilfe der IR-Spektroskopie im Vergleich mit Daten aus der Röntgenstrukturanalyse oder anderen Methoden zur $X\cdots Y$ -Abstandsbestimmung geschehen. Erschwerend kommt hinzu, dass die aus der IR-Spektroskopie gewonnenen Daten stark von Parametern wie Konzentration, Druck, Lösungsmittel oder Temperatur abhängig sind.

Dahingegen ist eine Unterscheidung von inter- und intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen mittels der IR-Spektroskopie unter Verwendung von Verdünnungsreihen sehr gut möglich. Im Fall der intermolekularen Wasserstoffbrücke nimmt bei zunehmender Verdünnung die Intensität der $O-H$ -Valenzschwingung deutlich ab.

3.2 Röntgenstrukturanalyse

Die Röntgenstrukturanalyse^[23-26] ist eine der wichtigsten Methoden zur Ermittlung von Strukturdaten kristalliner Verbindungen. Sie liefert zuverlässige Daten über die Elektronendichteverteilung im Kristall.

Der Effekt der Röntgenbeugung am Kristall wurde erstmals von *von Laue* im Jahre 1912 beobachtet und bildet die Grundlage der Röntgenstrukturanalyse. Gleichzeitig wurde durch diese Beobachtung erstmals die Wellennatur der Röntgenstrahlung bewiesen.

Röntgenstrahlen gehören genauso wie Licht zu der Gruppe der elektromagnetischen Strahlung. Ihre Wellenlänge liegt in einem Bereich von $\lambda = 50 - 230$ pm, in Abhängigkeit von der Energie E . Allgemein gilt für die elektromagnetische Welle:

$$l = \frac{c}{v} = 2p \frac{c}{w} = \frac{2pc\hbar}{E} \sim \frac{1}{E} \quad (1)$$

Für die Röntgenstrahlung ergibt sich gemäß dieser Proportionalitätsbeziehung^[23]

$$\lambda_{\text{Röntgen}}^{[27]} = \frac{12.4}{E[\text{keV}]} \quad (2)$$

Röntgenstrahlung wird an den Elektronen der Atome gebeugt, woraus sich für die Bestimmung der H-Atomposition mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse das Problem ergibt, dass Massenschwerpunkt (Kern) und Punkt höchster Elektronendichte nicht zusammenfallen, da im Falls des Wasserstoffs keine Rumpfelektronen vorhanden sind. Für alle anderen Elemente besteht dieses Problem nicht.

Das grundlegende Prinzip der Röntgenstrukturanalyse ist, dass, wenn eine Wellenfront auf eine eindimensionale Atomreihe trifft, von allen Atomen Kugelwellen ausgehen, die sich durch Interferenzen überlagern. Daraus entsteht gebeugte Röntgenstrahlung erster und höherer Ordnung, deren Interferenzmuster sich mit Hilfe der *Bragg'schen* Gleichung^[28] interpretieren lassen.

$$n\lambda = 2d_{\text{hkl}} \sin Q \quad \text{mit } Q = \text{Reflektionswinkel} \quad (3)$$

Nach *W.L. Bragg* erfolgt eine Interferenz von Röntgenstrahlung an Netzebenen genau dann, wenn die Differenz der Wege zwischen zwei Strahlen, die von auf einander folgenden Gitterebenen im Kristall zurückgeworfen werden, genau einem ganzzahligen Vielfachen der Wellenlänge entspricht. Die Indices hkl werden als *Miller'sche* Indices bezeichnet und geben die Orientierung der Netzebenenschar im Raum wieder.

Es gibt zwei unterschiedliche Methoden, Röntgenbeugungsexperimente durchzuführen. Zum einen das Pulververfahren, bei dem durch die statistisch verteilte Ausrichtung der Kristalle im Raum immer eine Netzebenenschar vorhanden ist, die der *Bragg'schen* Beugungsbedingung gehorcht. In der hierbei meist verwendeten *Debye-Scherrer*-Methode wird harte, monochroma-

tische Röntgenstrahlung, z.B. die $K\alpha$ -Linie des Kupfers oder Molybdäns zur Messung verwendet. Dieses Verfahren lässt in der Regel jedoch keine Aussage über die Elementarzelle und somit über die molekulare Struktur der untersuchten Substanz zu.

Zum anderen gibt es Einkristallverfahren, bei denen ein entsprechend großer Einkristall der zu untersuchenden Substanz vorhanden sein muss. Bei den Einkristallverfahren muss man zwischen zwei Methoden unterscheiden. Bei dem auf *Max von Laue* zurückgehenden Verfahren wird der Kristall in seiner Orientierung festgehalten, während man ihn mit „weißer“, d.h. Röntgenstrahlung mit einem kontinuierlichen Spektrum von ca. 0.01 – 10 nm, bestrahlt. Informationen über die Beugungswinkel und Gitterkonstanten des Systems aus der Lage der Reflexe, sowie das Kristallsystem und die Raumgruppe aus der Symmetrie des Beugungsbildes lassen sich mit dieser Methode zwar gut bestimmen, jedoch hat dieses Verfahren den Nachteil, dass sich die Elementarzellen und damit die Struktur der Moleküle nicht gut bestimmen lässt, da sich die dazu notwendige Bestimmung der Intensität der Reflexe sehr schwierig gestaltet.^[29]

Bessere Ergebnisse liefert das sogenannte Drehkristallverfahren. Bei diesem Verfahren wird ein Einkristall auf der Spitze einer Drehachse montiert und mit monochromatischer Röntgenstrahlung bestrahlt.

Heute finden fast ausschließlich Einkristall-Diffraktometer Verwendung.

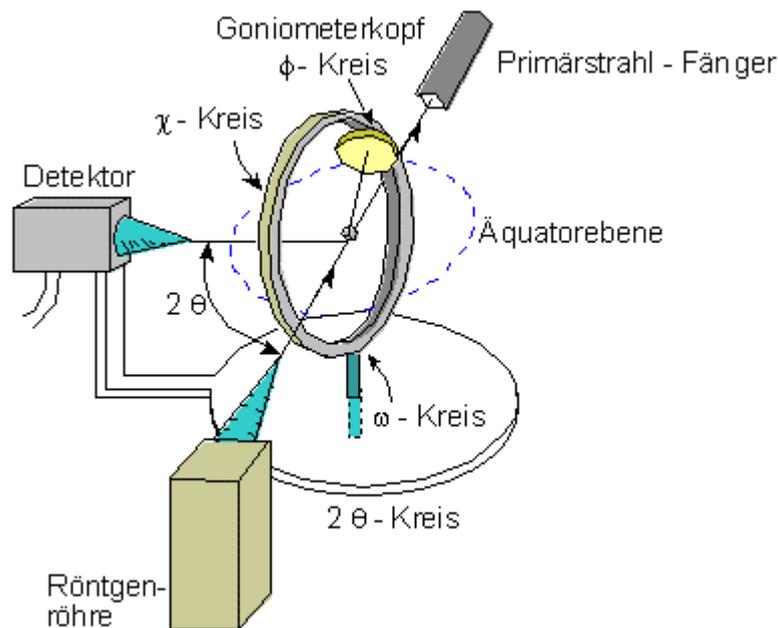


Abb. 3.2: Abbildung eines Vierkreis-Diffraktometers (Quelle^[29])

Ein solches Diffraktometer erlaubt es, beliebige Netzebenenscharen in Reflexionsstellung zum einfallenden Röntgenstrahl zu bringen und die Intensität des gestreuten Röntgenstrahls mit einem Zählrohr als Detektor zu messen. Unter Zuhilfenahme von Rechnersystemen lassen

sich aus den so gewonnenen Ergebnissen sehr genaue Aussagen über die Elementarzelle des untersuchten Kristalls und der darin enthaltenen Molekularstruktur treffen.

3.3 Neutronenbeugung

Im Gegensatz zu Röntgenstrukturanalyse werden bei Neutronenbeugungsexperimenten die Neutronen nicht an den Elektronen, sondern an den Atomkernen abgelenkt. Dies hat den Vorteil, dass auch die Position leichter Kerne wie Wasserstoff mit dieser Methode sehr genau bestimmt werden kann. Deshalb ist die Neutronenbeugung sicherlich die am besten geeignete Methode zur Untersuchung von Wasserstoffbrückenbindungen, insbesondere bei der Bestimmung der Wasserstoffposition innerhalb der Brückenbindung.

Das größte Problem dieser Methode liegt im schweren Zugang zu geeigneten Neutronen. Zwar fallen in Kernkraftwerken sehr viele Neutronen als „Abfallprodukt“ an, jedoch sind diese wegen ihrer energetischen Uneinheitlichkeit nicht für systematische Untersuchungen geeignet. Besonders geeignet, da sehr ergiebig und energetisch einheitlich, sind sogenannte Spallationsneutronenquellen, bei denen Protonen aus einem Teilchen-Beschleuniger auf ein Metall-Target geschossen werden.

Neutronen sind, wie Photonen, elektrisch neutral, wodurch sie also ohne *Coulomb*-Barriere und ohne Vielfach-Streuung in die Materie eindringen können. Bis auf die *Coulomb*-Kraft lassen sie sich durch alle Kernkräfte, den Magnetismus und die Schwerkraft beeinflussen. Neutronen gehorchen dem Prinzip des Welle-Teilchen-Dualismus und haben somit auch eine, von ihrer Energie abhängige, Wellenlänge.

$$\lambda_{\text{Neutronen}}^{[27]} = \frac{9.04}{\sqrt{E[\text{keV}]}} = \sqrt{\frac{81.7}{E[\text{keV}]}} \quad (4)$$

Die Neutronenbeugung beruht auf den selben Grundlagen wie die Röntgenstrukturanalyse. Auch hier ist es möglich, entweder nach der *Debye-Scherrer*-Methode an Kristallpulvern oder nach der *Bragg'schen* Drehkristallmethode an Einkristallen Untersuchungen vorzunehmen. Wie bei der Röntgenbeugung lassen sich jedoch nur bei der Drehkristallmethode Informationen über die Elementarzelle des Kristalls und somit über die molekulare Struktur der untersuchten Verbindung gewinnen.

Eine weitere Schwierigkeit liegt, neben dem Zugang zu geeigneten Neutronen, in der Größe der benötigten Einkristalle, die um eine mehrfache größer sein müssen als im vergleichbaren Röntgenexperiment.

3.4 NMR-Spektroskopie

Die Kernspinresonanz-Spektroskopie gehört sicherlich zu den wichtigsten Methoden der zerstörungsfreien Strukturuntersuchung in der Chemie. Sie kann heute durch leistungsstarke Magnete und moderne Rechnersysteme, sowie der Anwendung spezieller Puls-Techniken auch von Kernen niedriger natürlicher Häufigkeit, wie z.B. ^{15}N oder ^{17}O , hochaufgelöste Spektren sowohl in Lösung als auch im Festkörper liefern. Da in dieser Arbeit sehr viel Aufmerksamkeit der quantenchemischen Berechnung von chemischen Verschiebungen gewidmet wird, sollen im folgenden die theoretischen Grundlagen der NMR-Spektroskopie erläutert werden.^[30-32]

3.4.1 Theoretische Grundlagen

Atomkerne mit einer ungeraden Zahl an Protonen oder Neutronen besitzen einen Kerndrehimpuls, der als Kernspin \vec{S} bezeichnet wird:

$$|\vec{S}| = \hbar \cdot \sqrt{I(I+1)} \quad (5)$$

mit $I = 0, 1/2, 1, 3/2, 2, \dots, 9/2 \equiv$ magnetische Kernspinzahlnzahl

Atomkerne mit $I > 0$ besitzen ein magnetisches Kernmoment \vec{m} . Kernspin und Kernmoment sind über das gyromagnetische Verhältnis γ miteinander verknüpft.

$$\vec{m} = \gamma \cdot \vec{S} \quad (6)$$

Das gyromagnetische Verhältnis ist eine kernspezifische Konstante, die für jeden Kern bestimmt werden muss.

Legt man an ein Atom oder Molekül ein magnetisches Feld \vec{B}_0 an, so unterliegt der Kernspin dem Einfluss des äußeren Feldes und wird in seiner zeitlichen und räumlichen Orientierung beeinflusst. Quantenchemisch ist dieser Zustand mit der zeitabhängigen *Schrödinger-Gleichung* zu beschreiben:

$$i \frac{\partial \Psi}{\partial t}(r, t) = \hat{H}(r, t) \Psi(r, t) \quad (7)$$

Die Wechselwirkungen werden durch den zeitabhängigen *Hamilton-Operator* \hat{H} beschrieben. Wird das System nun in einem geeigneten Koordinatensystem betrachtet, verliert der *Hamilton-Operator* seine Zeitabhängigkeit. Durch Separation verliert die Wellenfunktion ebenfalls ihre Zeitabhängigkeit, woraus sich die von der Zeit unabhängige *Schrödinger-Gleichung* ergibt.^[33]

$$\hat{H}(r)\mathbf{Y}_n(r) = E_n\mathbf{Y}_n(r) \quad (8)$$

Im Fall von diamagnetischen Substanzen lässt sich der *Hamilton-Operator* in verschiedene Beiträge zerlegen.

$$\hat{H} = \hat{H}_Z + \hat{H}_\delta + \hat{H}_D + \hat{H}_Q + \hat{H}_{RF} + \hat{H}_j \quad (9)$$

mit:

$$\begin{aligned} \hat{H}_Z &= \text{Zeeman-Wechselwirkung} \\ \hat{H}_\delta &= \text{Chemische Verschiebung} \\ \hat{H}_D &= \text{Dipolare Wechselwirkung} \\ \hat{H}_Q &= \text{Quadrupolare Wechselwirkung} \\ \hat{H}_{RF} &= \text{Hochfrequenzfeld-Wechselwirkung} \\ \hat{H}_j &= \text{J-Kopplung} \end{aligned}$$

Im *Hamilton-Operator* \hat{H}_Z der *Zeeman-Wechselwirkung* wird ω_L , die *Larmor-Frequenz*, berücksichtigt. Für sie gilt:

$$\omega_L = -\mathbf{g} \cdot B_0 \quad (10)$$

Diese Gleichung stellt auch die Resonanzbedingung des NMR-Experimentes dar. Wirkt auf eine Probe in einem äußeren magnetischen Feld eine Strahlung mit der entsprechenden *Larmor-Frequenz* ein, so ist Resonanz zwischen den *Zeeman-Niveaus* und der einwirkenden Strahlung möglich.

Die Elektronenhülle der Atome verändert das am Kernort wirkende magnetische Feld. Dieser Beeinflussung wird durch die Einführung des *Hamilton-Operators* der chemischen Verschiebung \hat{H}_δ Rechnung getragen.

$$\hat{H}_\delta = \gamma \cdot \tilde{\sigma} \cdot \hat{I} \cdot B_0 \quad \text{mit} \quad \tilde{\sigma} = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & \dots & \dots \\ \dots & \sigma_{yy} & \dots \\ \dots & \dots & \sigma_{zz} \end{pmatrix} \quad (11)$$

Der diese Wechselwirkung repräsentierende Tensor 2. Stufe $\tilde{\mathcal{S}}$ wird *Abschirmungstensor* genannt und ist auf Grund seiner Abhängigkeit vom atomaren System quantenmechanisch ableitbar. Diese Möglichkeit führt dazu, dass sich chemische Verschiebungen quantenchemisch berechnen lassen. Zur genaueren Erklärung der Berechnung chemischer Verschiebungen wird auf das entsprechende Kapitel in den Theoretischen Methoden verwiesen.

Die dipolare Wechselwirkung ist eine Wechselwirkung zwischen zwei Spins, I_1 und I_2 , und hat die Form:

$$\hat{H}_D = \hat{I}_1 \cdot \tilde{D} \cdot \hat{I}_2 \quad (12)$$

Dabei ist \tilde{D} ein axialsymmetrischer, spurloser Tensor 2. Stufe:

$$\tilde{D} = \begin{pmatrix} -d/2 & 0 & 0 \\ 0 & -d/2 & 0 \\ 0 & 0 & d \end{pmatrix} \quad \text{mit} \quad d = \frac{\hbar \mu_0}{4\pi} \cdot \frac{\gamma_{I_1} \cdot \gamma_{I_2}}{r_{12}^2} \quad (13)$$

Die J-Kopplung

$$\hat{H}_J = \hat{I}_1 \cdot \tilde{J} \cdot \hat{I}_2 \quad (14)$$

kann ebenfalls durch einen Tensor dargestellt werden. In Lösung reduziert sich diese Wechselwirkung auf einen skalaren Wert

$$J = \frac{1}{3} J_{xx} + J_{yy} + J_{zz} \quad (15)$$

Im Festkörper wird diese J-Kopplung nur in seltenen Fällen beobachtet, da die übliche Linienbreiten größer als die J-Kopplung sind. Sie wird durch die Kopplung der Kernmomente hervorgerufen, da das magnetische Moment eines Kernspins dem magnetischen Dipolfeld seiner Nachbarkerne ausgesetzt ist. Die Art der Wechselwirkung führt im Fall der Festkörper-NMR-Spektroskopie zu einer starken Linienverbreiterung.

Atomkerne mit einer Kernspinquantenzahl $I > 1/2$ besitzen eine nicht-sphärische Ladungsverteilung, was zu einem elektrischen Quadrupolmoment Q führt, das mit dem elektrischen Feldgradienten \tilde{V} in Wechselwirkung tritt. Dieser Feldgradient wird im wesentlichen durch die chemische (kovalente) Bindung erzeugt. Dieser Beitrag wird durch den *Hamilton-Operator* \hat{H}_Q eingeführt. Ähnlich dem gyromagnetischen Verhältnis γ ist Q für jeden Kern eine charakteristische Konstante.^[34]

Den letzten Beitrag zum *Hamilton-Operator* liefert die Wechselwirkung des Kernspins mit einem Hochfrequenzfeld. In einem Puls-NMR-Experiment wird die zu untersuchende Probe im angelegten homogenen Magnetfeld B_0 mit kurzen, energiereichen Hochfrequenz-Pulsen B_1 bestrahlt, die bei richtiger Frequenz zur Resonanz mit den *Zeeman-Niveaus* führt. In \hat{H}_{RF} wird \vec{B}_{RF} als linear polarisierter Vektor beschrieben, der sich in zwei zirkular polarisierte

Komponenten zerlegen lässt. Nur die mit dem Kernspin rotierende Komponente überträgt Energie auf das Spinsystem.^[33]

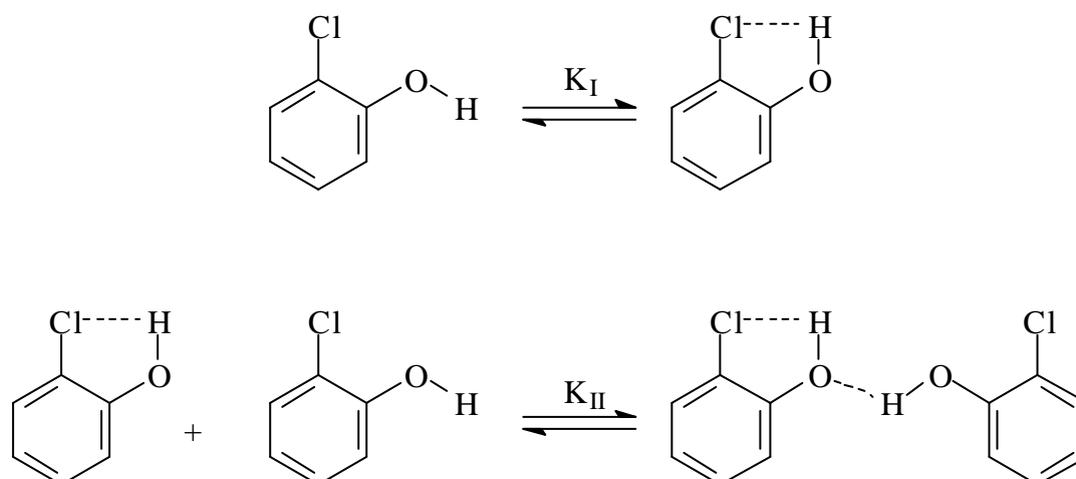
3.4.2 ¹H-NMR-Spektroskopie

Im Vergleich zur IR-Spektroskopie ist die Lokalisierung des zur Wasserstoffbrücke gehörenden ¹H-Resonanzsignals in der NMR-Spektroskopie einfacher, da nur ein einzelnes Signal mit meist hinreichend geringer Halbwertsbreite beobachtet wird. Die Lage des Signals ist je nach Art der Wasserstoffbrückenbindung von Konzentration, Temperatur und Lösungsmittel abhängig. Bedingt dadurch, dass durch Solvation mit polaren Lösungsmitteln sowohl inter- als auch intramolekulare Wasserstoffbrücken gestört werden, ist die Untersuchung der Wechselwirkungsart nur in unpolaren, deuterierten Lösungsmitteln möglich.^[32, 35-38]

Im Fall der intermolekularen Wasserstoffbrücke beobachtet man bei zunehmender Konzentration eine Verschiebung des Resonanzsignals zu tieferem Feld, was auf die Entschirmung des entsprechenden Protons zurückzuführen ist. Man bezeichnet diesen Effekt als Assoziationsverschiebung K, die als Differenz der chemischen Verschiebung des beobachteten Protonensignals in der reinen Substanz und der chemischen Verschiebung in unendlicher Verdünnung bzw. in der Gasphase definiert wird. In aller Regel liegen die beobachteten Assoziationsverschiebungen in einem Bereich von 4 ppm.

Im Fall der intramolekularen Wasserstoffbrückenbindung ist das beobachtete Resonanzsignal des Brücken-Protons konzentrations- und in weiten Bereichen auch temperaturunabhängig.

Durch Variation der Konzentration lassen sich somit sehr gut inter- und intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen mittels der Protonenkernresonanzspektroskopie unterscheiden. Zu Fehlinterpretationen kann es im Fall von Konkurrenz zwischen inter- und intramolekularen Wasserstoffbrücken kommen. Als Beispiel sei hier das 2-Chlorphenol^[22] angeführt:



In einem solchen Fall wird ebenfalls eine Assoziationsverschiebung beobachtet, jedoch ist K_{II} hier deutlich kleiner als in Systemen mit rein intermolekularen Wasserstoffbrücken.

Betrachtet man die theoretische Grundlage des ^1H -NMR-Experiments, so lässt sich die am Kernort wirksame Feldstärke des angelegten Magnetfeldes B_0 mit Hilfe der Formel beschreiben:^[31]

$$B_{\text{lokal}} = B_0(1 - \sigma) \quad (16)$$

σ wird als Abschirmungskonstante des betreffenden Kerns bezeichnet. Bei einer ungestörten sphärischen Elektronenverteilung, wie im Wasserstoffatom, führt die induzierte Ladungsbewegung zu reinem Diamagnetismus. Die Abschirmungskonstante σ kann dann mit der *Lamb*-Formel aus der kernumgebenden Elektronendichte $r(r)$ beschrieben werden:

$$\sigma = \frac{m_0 e^2}{3m_e} \int_0^\infty r r(r) dr \quad (17)$$

Im Molekül hingegen liegen kompliziertere Wechselwirkungen vor, da hier die Elektronenzirkulation im gesamten Molekül berücksichtigt werden muss. Durch die Gegenwart anderer Kerne wird die rein sphärische Symmetrie herabgesetzt, und es treten paramagnetische Momente auf, die am Kernort zu einer Verstärkung von B_0 führen.

Da man für eine quantitative Aussage über den Betrag von σ die durch das angelegte Feld im gesamten Molekül induzierte Elektronenbewegung kennen muss, die jedoch unbekannt ist, erhält man erst dann einen brauchbaren Formalismus, wenn man eine Aufteilung der Abschirmungskonstante in Beträge der einzelnen Atome und Atomgruppen im Molekül vornimmt.

$$\sigma = \sigma_{\text{dia}}^{\text{lokal}} + \sigma_{\text{para}}^{\text{lokal}} + \sigma' \quad (18)$$

Hierin ist $\sigma_{\text{dia}}^{\text{lokal}}$ der Diamagnetismus am betrachteten Kern, $\sigma_{\text{para}}^{\text{lokal}}$ der Paramagnetismus am betrachteten Kern und σ' der kombinierte dia- und paramagnetische Effekt der benachbarten Atome sowie die interatomare Elektronenzirkulation in benachbarten Atomgruppen.^[31]

Für Protonen sind im wesentlichen die Faktoren des $\sigma_{\text{dia}}^{\text{lokal}}$ sowie σ' von Bedeutung. Paramagnetismus tritt nur dann auf, wenn energetisch tiefliegende unbesetzte Atomorbitale vorhanden sind. Im Fall des Protons sind solche Orbitale jedoch nicht vorhanden. Bei schwereren Kernen wie z.B. ^{13}C oder ^{15}N sind diese paramagnetischen Anteile jedoch von zentraler Bedeutung. Bei Vorhandensein solcher tiefliegenden Atomorbitale mischen sich, hervorgerufen durch das Magnetfeld, die Wellenfunktionen des Grundzustands mit solchen aus angeregten Zuständen, was dann zum Paramagnetismus führt.

3.4.3 ^{15}N -NMR-Spektroskopie

Stickstoff ist ähnlich wie Sauerstoff ein guter Akzeptor für Wasserstoffbrücken. Seine herausragende Bedeutung, z.B. für die Struktur von Nucleinsäuren und Proteinen, ist hinlänglich bekannt. Das dominierende Isotop, mit 99.63 % Anteil, ist das ^{14}N . Dieser Kern besitzt jedoch ein Quadrupolmoment, was zu einer sehr starken Linienverbreiterung im NMR-Experiment führt. Deshalb eignet sich dieser Kern nur sehr eingeschränkt für die Untersuchung von Wasserstoffbrücken. Das Isotop ^{15}N mit dem Kernspin $\frac{1}{2}$ hingegen eignet sich sehr gut für die Untersuchung Stickstoff-involvierender Wasserstoffbrückenbindungen. Eingeschränkt wird sein Nutzen vor allem durch die geringe natürliche Häufigkeit von nur 0.37 %. Moderne Pulssequenz-FT-NMR-Experimente lassen jedoch auch eine Untersuchung bei natürlicher Anreicherung mit einem guten Signal / Rausch-Verhältnis zu. Ein großer Vorteil dieses Kerns liegt in seinem sehr großen Bereich möglicher isotroper chemischer Verschiebung von ca. 1100 ppm. Dadurch wird Stickstoff mit seinem Isotop ^{15}N zu einer sehr empfindlichen NMR-spektroskopischen Sonde zur Untersuchung von Wechselwirkungen, an denen das beobachtete Stickstoffatom beteiligt ist.

Im Fall des ^{15}N gewinnt, wie bereits erwähnt, der paramagnetische Anteil $\mathbf{s}_{para}^{lokal}$ der Abschirmungskonstante bedeutenden Einfluss auf \mathbf{s} . Der Einfluss von \mathbf{s}_{dia}^{lokal} und \mathbf{s}' auf \mathbf{s} ist hingegen vernachlässigbar. Die Substituenten-bedingte Änderung von \mathbf{s}_{dia}^{lokal} für einen beobachteten Schwerkern X_i lässt sich semiempirisch durch die der *Lamb*-Formel für das freie Atom ähnlichen Formel wiedergeben:

$$\mathbf{s}_{dia}^i = \frac{m_0}{4p} \frac{e^2}{3m_e} \sum_{j \neq i} Z_j R_{ij}^{-1} \quad (19)$$

Hier ist Z_j die Atomzahl des Kerns j und R_{ij} der Kernabstand.

Für den paramagnetischen Beitrag $\mathbf{s}_{para}^{lokal}$ haben theoretische Untersuchungen zu folgendem Zusammenhang geführt^[31]:

$$\mathbf{s}_{para}^i \sim -\frac{1}{\Delta E} \left(\frac{1}{r_i^3} \right) \sum_{j \neq i} Q_{ij} \quad (20)$$

Hierbei ist ΔE die durchschnittliche Anregungsenergie für die niedrig liegenden Elektronenübergänge, r_i der mittlere Radius des $2p_z$ Orbitals und Q_{ij} der Bindungsordnungsterm.

Hinsichtlich der Abhängigkeit von ΔE sind also alle niedrig liegenden $n \rightarrow p^*$ und $n \rightarrow s^*$ Elektronenübergänge wichtig. Der stärkste Beitrag kommt üblicherweise von den niedrigst liegenden Übergängen, welche häufig von den $n \rightarrow p^*$ -Übergängen des Lone-Pair herrühren. Daraus geht hervor, dass eine Beeinflussung des einsamen Elektronenpaares am Stickstoff, wie sie durch eine Wasserstoffbrücke hervorgerufen wird, eine deutliche Auswirkung auf die Abschirmungskonstante und somit auf die beobachtete chemische Verschiebung hat.

Ähnlich der ^1H -NMR-Spektroskopie ist die ^{15}N -Lösungs-NMR-Spektroskopie beim Vorliegen von intermolekularer Wasserstoffbrücken empfindlich gegenüber Lösungsmittel-, Konzentrations- und Temperaturänderungen. Die Empfindlichkeit gegenüber Temperatur und Konzentration besteht, ebenso wie beim ^1H -NMR-Experiment, nicht, wenn intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen untersucht werden.

3.5 Festkörper NMR-Spektroskopie

3.5.1 Magic Angle Spinning (MAS)

Bei Flüssigkeiten findet durch die schnelle Bewegung der Teilchen Mittelung bestimmter orientierungsabhängiger anisotroper Wechselwirkungen, wie z. B. der Dipol-Dipol-Wechselwirkung, der chemischen Verschiebung oder der Quadrupol-Wechselwirkung statt. Aus diesem Grund werden in Flüssigkeits-NMR-Experimenten in der Regel nur isotrope Werte für die chemische Verschiebung registriert. Im Festkörper gestaltet sich die Situation auf Grund der ortsfesten Lage der Moleküle innerhalb der Probe problematischer. Aus dieser Unbeweglichkeit resultiert in aller Regel eine massive Linienverbreiterung des Resonanzsignals. Eine Möglichkeit, den Einfluss der dipolaren Wechselwirkungen zu minimieren, liegt in der *Magic Angle Spinning*-Technik (MAS).^[39-41] Bei dieser Technik wird die meist pulverförmige Probe um einen „magischen Winkel“ von 54.7° zur Richtung des Magnetfeldes gekippt und mit hoher Geschwindigkeit rotiert (bis 35kHz).

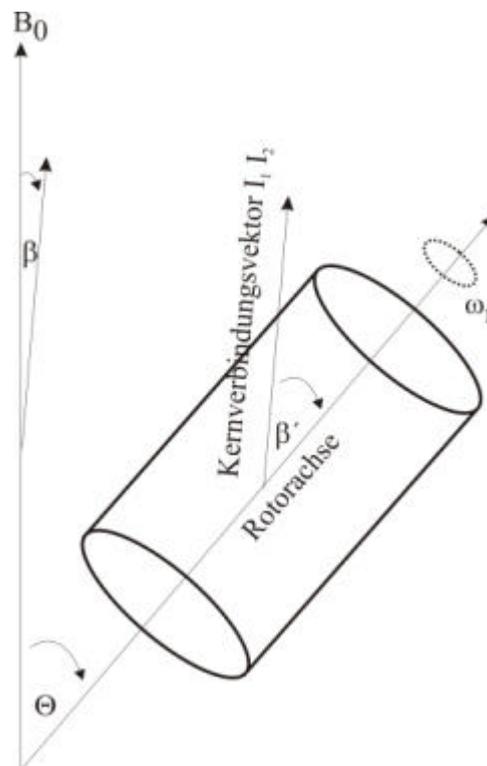


Abb. 3.3: Aufbau des MAS-Experiments

An einem 2-Spin-System mit $I_1 = I_2 = 1/2$ soll exemplarisch der Einfluss der MAS-Technik auf die NMR-Spektren dargestellt werden. Hierzu ist es wichtig, sich den betreffenden *Hamilton-Operator* im sphärischen Koordinatensystem anzusehen. Für die dipolaren Wechselwirkungen ist der Term der direkten Dipol-Dipol-Wechselwirkungen im Festkörper dominant.

$$\hat{H}_D \approx \hat{H}_D^{(2)} = -\frac{1}{2} \left(\frac{\mathbf{g}_1 \cdot \mathbf{g}_2 \cdot \hbar}{r_{12}^3} \right) \cdot \left(\frac{\bar{\mu}_0}{4\pi} \right) \cdot (3 \cos^2 \mathbf{b} - 1) \cdot (3 \hat{I}_{1z} \hat{I}_{2z} - \hat{I}_1 \hat{I}_2) \quad (21)$$

Der Winkel \mathbf{b} ist hier der vom Kernverbindungsvektor zweier Kerne I_1 und I_2 und dem Richtungsvektor des äußeren Magnetfeldes B_0 eingeschlossene Winkel. Der Winkel \mathbf{b}' (Gl. 22) hingegen ist der vom Kernverbindungsvektor und der Rotorachse eingeschlossene Winkel.

Nach Mittelung über die Zeit ergibt sich aus der Abhängigkeit der Winkel \mathbf{b} , \mathbf{b}' und Θ voneinander

$$\hat{H}_D^{(2)} = -\frac{1}{2} \left(\frac{\gamma_1 \cdot \gamma_2 \cdot \hbar}{r_{12}^3} \right) \cdot \left(\frac{\bar{\mu}_0}{4\pi} \right) \cdot (1 - 3 \cos^2 \Theta) (3 \cos^2 \beta' - 1) \cdot (3 \hat{I}_{1z} \hat{I}_{2z} - \hat{I}_1 \hat{I}_2) \quad (22)$$

Bei Rotation um den magischen Winkel verschwinden alle Terme, die von $(1 - 3 \cos^2 \Theta)$ abhängig sind. Ist die Rotationsfrequenz viel größer als die durch \hat{H}_D hervorgerufene Linienbreite, wird die dipolare Wechselwirkung ausgemittelt; bei niedrigerer Rotationsfrequenz entstehen Rotationsseitenbänder mit einem Abstand von $n\nu_r$ ($n = 1, 2, \dots$) von der isotropen Linien (Abb. 3.4).^[42] Aus den Intensitäten des isotropen Signals und der Rotationsseitenbänder können Informationen über die Anisotropie der beobachteten Abschirmung gewonnen werden.^[43]

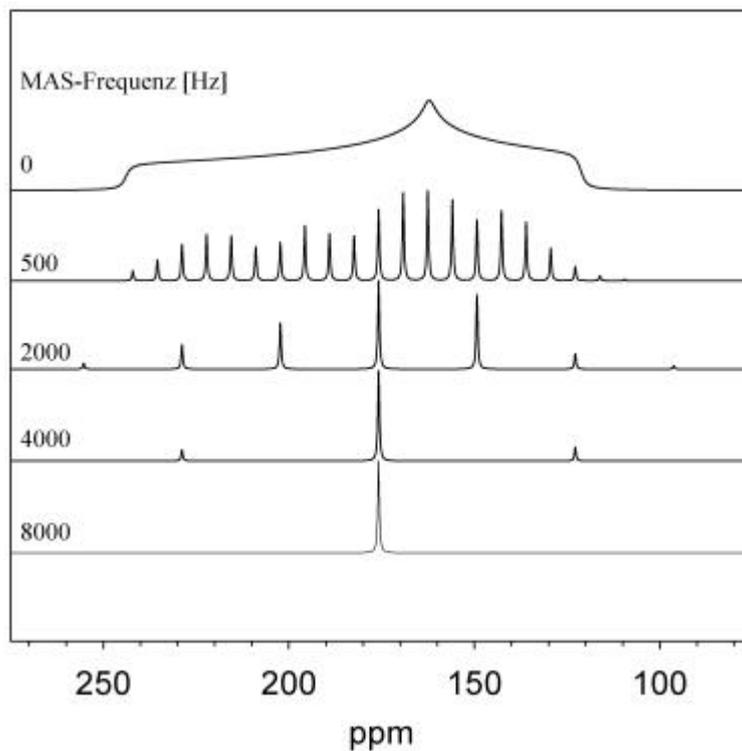


Abb. 3.4: Resonanzsignal in Abhängigkeit von der Rotationsfrequenz

3.5.2 Polarisationstransfer

Die NMR-Spektroskopie an heteronuklearen Kernen ist im Vergleich zur ^1H -NMR-Spektroskopie durch eine geringe Signalstärke der Kernspinresonanz gekennzeichnet. Gerade im Fall des ^{15}N -Kerns stellt dies auf Grund seines kleinen gyromagnetischen Verhältnisses von $-2.7107 \cdot 10^7 \text{ rad/Ts}$ ein großes Problem dar. Eine Möglichkeit der Signalverstärkung liegt in den sogenannten Polarisationstransfer-Experimenten. Dieses Verfahren, bei dem die Magnetisierung von einem Kern A auf einen Kern X übertragen wird, kann überall dort zum Einsatz gelangen, wo zwischen den Kernen A und X eine skalare oder dipolare Kopplung besteht.

Betrachtet man ein AX-Zweispinsystem aus einem empfindlichen Kern und einem unempfindlichen Kern, wie z.B. ^1H und ^{15}N , werden hier die Besetzung der Energieniveaus (im Gleichgewichtszustand) und damit auch die relative Intensität der A- und X-Resonanzsignale gemäß dem *Boltzmann*-Gesetz verteilt. Für den Besetzungsunterschied zwischen zwei Zuständen $E_{\alpha\alpha}$ und $E_{\beta\beta}$ ist dann das gyromagnetische Verhältnis γ des Kerns, der seine Spineinstellung ändert, maßgebend. Für den empfindlichen Kern A resultiert aus seinem größeren γ ein größerer Besetzungsunterschied als für den unempfindlichen Kern X mit einem entsprechend kleinerem γ .

Für den Fall eines ^1H , ^{15}N -Kernpaares ergeben sich wegen $\gamma(^1\text{H}) / \gamma(^{15}\text{N}) = 10$ die relativen Besetzungszahlen 11, 9, -9 und -11 gemäß den Formeln für die Absorptionslinie X_2 ($I = 1 + \gamma_A/\gamma_X$) und die Emissionslinie X_1 ($I = 1 - \gamma_A/\gamma_X$). Für die relativen Intensitäten der NMR-

Resonanzlinien ergibt sich ein der entsprechenden Differenz direkt proportionales Verhältnis von $I(^1\text{H}) / I(^{15}\text{N}) \sim 1 : 10$.

Wenn man durch selektive Populationsinversion der Spins der A-Kerne die entsprechende Spinpopulation vertauscht, verstärken sich die Intensitäten der Absorptions- (X_2) oder Emissionsübergänge (X_1) der X-Kerne. Die vorher nur für den A-Kern (^1H) geltende Gesamtintensität von 20 gilt nun auch für den unempfindlichen X-Kern (^{15}N).

Experimentell kann dieser Polarisationstransfer durch einen selektiven 180° Puls im ^1H -Kanal des NMR-Spektrometers erreicht werden (Abb. 3.5).^[31]

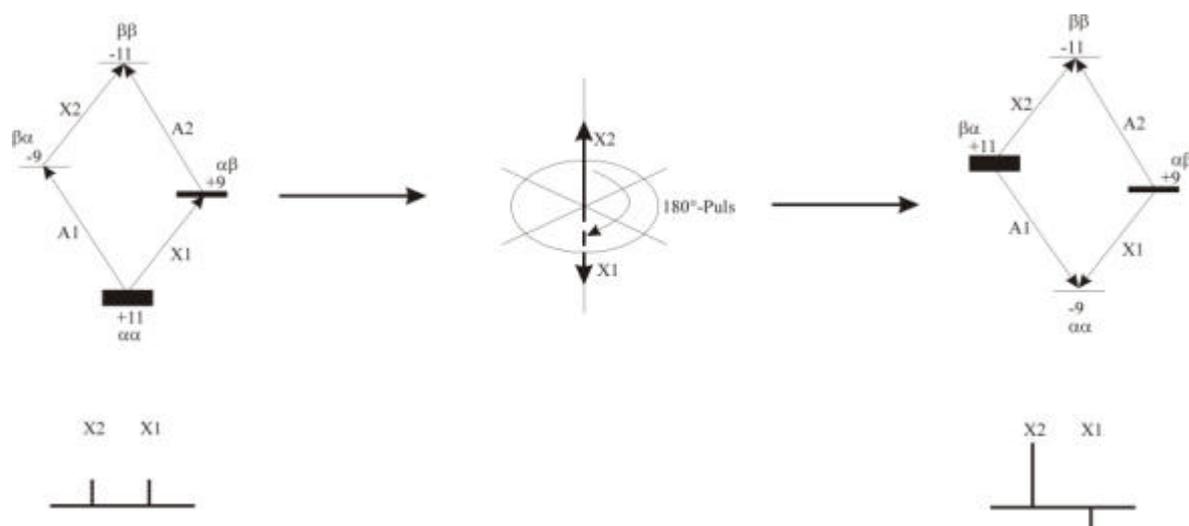


Abb. 3.5: Spinschema, Pulsfolge und resultierendes Resonanzsignal beim Polarisationstransfer

3.5.3 Kreuzpolarisation

In den 1960er Jahren entwickelten *Hartmann* und *Hahn*^[44] ein Verfahren zur Steigerung der Signalintensität des Resonanzsignals eines unempfindlichen Kerns in einem heteronuklearen Spinsystem mittels Magnetisierungstransfer von einem empfindlichen Kern zum Ziel. Zum Verständnis wurde das Spin-Temperatur-Konzept eingeführt, das mit „heißen“ und „kalten“ Spinreservoirs operiert.^[31] Die „Temperatur“, oder besser Energie, eines Spinsystems hängt von seinem Besetzungsverhältnis N_a/N_b ab. Eine Gruppe von empfindlichen Kernen mit hohem Besetzungsüberschuss im Grundzustand besitzt eine niedrige Spintemperatur, während eine Gruppe von unempfindlichen Kernen mit nur geringem Besetzungsüberschuss eine hohe Spintemperatur besitzt.

Für den Fall eines ^1H und ^{15}N Spins gilt auf Grund des gyromagnetischen Verhältnisses $\gamma(^1\text{H})/\gamma(^{15}\text{N}) = 10$ das Verhältnis $T_k(^{15}\text{N})/T_s(^1\text{H}) = 10 : 1$. Stellt man nun einen Kontakt zwischen energiereichem und energiearmen Spinreservoir her, so sollte sich das „heiße“ Reservoir der unempfindlichen Kerne auf Kosten des „kalten“ Reservoirs der empfindlichen Kerne abkühlen, bis im bestem Fall ein Ausgleich beider Reservoirs eintritt. Der Austausch der Magnetisierung findet über dipolare Kopplung statt. In Lösung sind diese dipolaren Wechsel-

wirkungen jedoch ausgemittelt, weshalb diese Art des Polarisationsstransfers so ohne weiteres nur im Festkörper funktioniert.

Energieaustausch zwischen Spins erfolgt im Festkörper bei homonuklearen Systemen nach einem *flip-flop*-Mechanismus. Spin-Spin-Wechselwirkung führt zum Austausch von Energiequanten γB_0 , wobei die Spinumkehr eines Kerns die entgegengesetzte Spinumkehr eines Nachbarkerns bewirkt. Für den heteronuklearen Fall jedoch gilt:

$$\gamma(A)B_0 \neq \gamma(X)B_0 \quad (23)$$

Da alle Größen in dieser Gleichung festgelegt sind, gibt es keine Möglichkeit, diese Ungleichung in eine Gleichung zu verwandeln um einen Magnetisierungstransfer zu erreichen. Dies ändert sich jedoch bei Einstrahlung von HF-Pulsen mit der Amplitude $B_1(A)$ bzw. $B_1(X)$, die folgender Gleichung gehorchen:

$$\gamma(A)B_1(A) = \gamma(X)B_1(X) \quad (24a)$$

wobei die Amplitude von B_1 variabel ist und so zur Erfüllung der Gleichung geändert werden kann. Diese Gleichung wird als *Hartmann-Hahn*-Bedingung bezeichnet. Bei Erfüllung dieser Bedingung kann durch Kreuzpolarisation (*cross polarization*, CP) Energie zwischen beiden Spinreservoirs ausgetauscht werden.

Experimentell nutzt man dabei einen 90° -Puls im ^1H -Kanal (X-Kanal) um die Magnetisierung aus der z-Achse in die y-Achse zu kippen.^[45] Das anregende Feld B_1 wird dann von der x-Richtung in die y-Richtung verschoben. Die Protonenmagnetisierung verhält sich dann in diesem neuen Feld wie vorher im B_0 -Feld, das heißt sie präzediert mit der Frequenz $\omega(^1\text{H}) = \gamma(^1\text{H})B_1$ um die y-Achse. Dieser Vorgang wird als „Spinlock“ bezeichnet. Wird nun auf dem A-Kanal, im Fall von Stickstoff der ^{15}N -Kanal, das $B_1(^{15}\text{N})$ so justiert, dass die *Hartmann-Hahn*-Bedingung (Gl.24a) erfüllt wird, oszillieren die z-Komponenten beider Magnetisierungen mit gleicher Frequenz und ein Energietransfer wird möglich (Abb. 3.6).

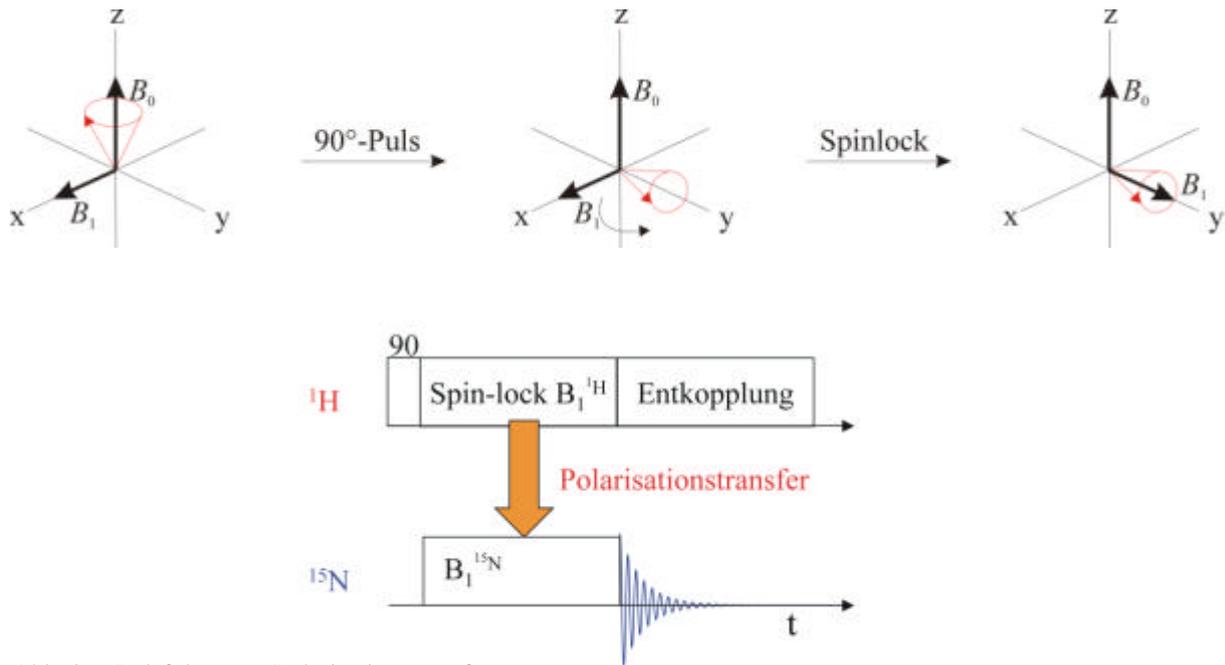


Abb. 3.6: Pulsfolge zum Polarisationstransfer

In einer ruhenden Probe muss die *Hartmann-Hahn*-Bedingung (Gl. 24a) nicht streng eingehalten werden, um einen Energie- bzw. Magnetisierungstransfer zu erreichen. In Abhängigkeit von der Stärke der homo- und heteronuklearen dipolaren Kopplung sind Abweichungen für $B_1(X)$ von bis zu 10 kHz unkritisch.

Unter den Bedingungen des Magic Angle Spinning funktioniert diese Art des Polarisationstransfers nicht ohne weiteres. Durch die Probenrotation wird die für die Kreuzpolarisation notwendige dipolare Kopplung zwischen den Kernspins reduziert. Die *Hartmann-Hahn*-Bedingung modifiziert sich zu

$$\gamma_X^{B_1(X)} = \gamma_A^{B_1(A)} \pm n\omega_r \quad \text{mit } n = 0, 1, 2, \dots \quad (24b)$$

Das heißt, dass a) maximaler Magnetisierungstransfer nicht unbedingt bei $n = 0$ stattfinden wird und b) dass es technisch schwieriger wird, diese Bedingung zu erfüllen, da die sogenannte „Matching-Kurve“ in scharfe Seitenbanden zerfällt.

Eine Technik um diese Problematik zu umgehen, ist der Einsatz von Amplituden-Rampen (Abb 3.7).^[46]

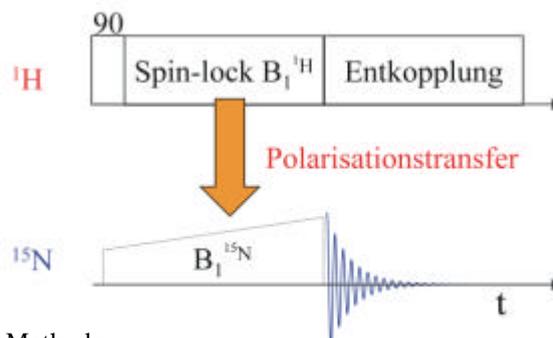


Abb. 3.7: Rampen Puls-CP-Methode

3.5.4 Doppelquantenspektroskopie im Festkörper

Ähnlich den zweidimensionalen NMR-Experimenten in Lösung ist es auch im Festkörper möglich, Doppelquantenübergänge zu beobachten. Voraussetzung für diese Art der Spektroskopie ist, dass eine messbare Kopplung zwischen den zu beobachteten Kernen herrscht. Diese Kopplungen können durch Bindungen (through bond) oder durch die räumliche Nähe (through space) hervorgerufen werden.

Das sogenannte *Solomon-Schema*^[47] (Abb. 3.8) zeigt die möglichen Quantenübergänge für ein Zwei-Spin-System aus zwei Kernen A und X mit der Spinquantenzahl $I = 1/2$. Dabei bezeichnen α und β die Orientierung des Spins im Magnetfeld B_0 .

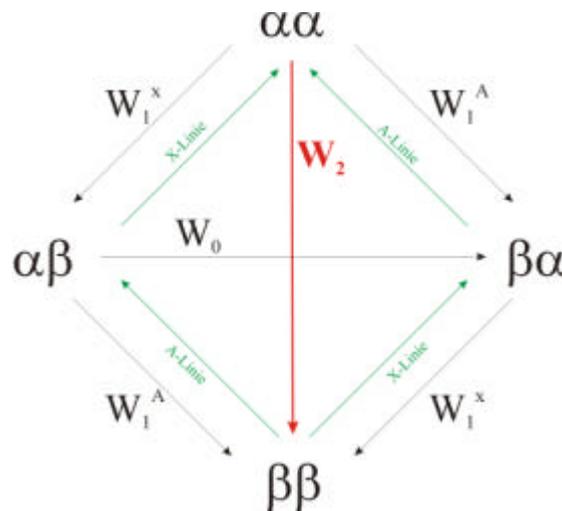


Abb. 3.8: Solomon-Schema

In Abbildung 3.8 stellt W_2 den Doppelquantenübergang dar. Wird nun mit der Resonanzfrequenz eines Kerns, z. B. der des A-Kerns bestrahlt, so tritt eine Intensitätssteigerung für die Linie des X-Kerns auf; allerdings nur dann, wenn die Wahrscheinlichkeit des Nullquantenübergangs W_0 wesentlich geringer ist als die Wahrscheinlichkeit des Doppelquantenübergangs W_2 . Da die W_0 -Resonanzfrequenz aber gewöhnlich im Bereich von Hz oder kHz liegt, während die W_2 -Resonanzfrequenz im Bereich von MHz liegt, ist dies unter der Voraussetzung von leicht beweglichen Molekülen in Lösungen geringer Viskosität in der Regel der Fall. Die quantitative Beschreibung dieses Phänomens führt zur sogenannten *Solomon-Gleichung*, die einen Ausdruck für die Steigerung der Signalintensität, das heißt für die durch das Zusatzfeld bei n_A bedingte Zunahme der z Magnetisierung des Kerns X, M_z^X , relativ zur Gleichgewichtsmagnetisierung M_0^X , liefert.

$$\frac{M_z^X}{M_0^X} = 1 + \frac{W_2 - W_0}{2W_1^X + W_2 + W_0} \frac{\gamma_A}{\gamma_X} \quad (25)$$

Besteht zwischen zwei Kernen eine reine Dipol-Dipol-Wechselwirkung, so gilt unter den oben genannten Verhältnissen $W_2 : W_1 : W_0 = 1 : 1/4 : 1/6$, und Gleichung (25) vereinfacht sich zu:

$$\frac{M_z^X}{M_0^X} = 1 + \frac{\gamma_A}{2\gamma_X} \quad (26)$$

Die maximale Intensitätszunahme ergibt sich dann in Abhängigkeit vom gyromagnetischen Verhältnis zu 50%, wenn $\gamma_A = \gamma_X$.

Im Fall des Festkörpers gestaltet sich die Situation vollkommen anders. Hier kann unter normalen Bedingungen nicht von leicht beweglichen Molekülen in einer Lösung ausgegangen werden. Es liegen keine Rotations- und Translationsbewegungen der Teilchen vor.

Durch Einsatz der *MAS*-Technik lässt sich dieses Problem umgehen. Allerdings führt die Rotation der Probe mit hoher Frequenz um den „*Magic Angle*“ zu dem Verlust der dipolaren Kopplung. Dies ist im Fall der H-H Kopplung auch sinnvoll, jedoch verliert man auch die heteronuklearen Kopplungen, da diese wesentlich schwächer sind als die H-H-Kopplungen. Dies bedeutet jedoch den Verlust von wichtigen Informationen. So können z.B. aus heteroatomaren Kopplungsdaten Abstandsinformationen gewonnen werden. Um diesen Informationsverlust auszugleichen, werden die heteronuklearen Kopplungen selektiv wieder eingeführt. Die Kombination von derartigen „recoupling“ Pulsfolgen mit aus der Lösungs-NMR-Spektroskopie übernommenen Methoden zur Anregung von Doppelquantenkohärenzen wird bei Saalwächter und Schnell beschrieben.^[48, 49] So werden einfache Pulsfolgen wie HMQC (*Heteronuclear Multiple Quantum Correlation*)^[50, 51] kombiniert mit dem rotationssynchronen Einstrahlen von Pulsen auf X- und H-Kanal [wie z.B. REDOR (*Rotational Echo Double Resonance*)].

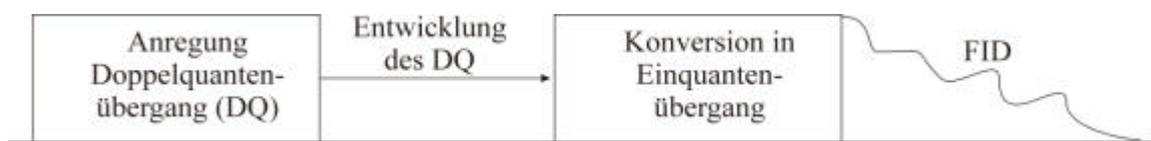


Abb. 3.5.4.2: Pulsfolge für Doppelquanten-NMR-Experiment

Durch zwei aufeinander folgende Fourier-Transformationen gelingt es nun, das erhaltene FID-Signal in ein zweidimensionales Spektrum zu überführen. Aus diesem 2D-Spektrum können Schnitte erstellt werden, die in die Papierebene gebracht, das Rotationsbandenmuster wiedergeben. Durch Simulation des Spektrums und Vergleich mit den erhaltenen experimentellen Daten, insbesondere der Intensitäten der Rotationsseitenbanden, sowie deren Muster, können Aussagen über die Abstände der koppelnden Kerne gemacht werden.

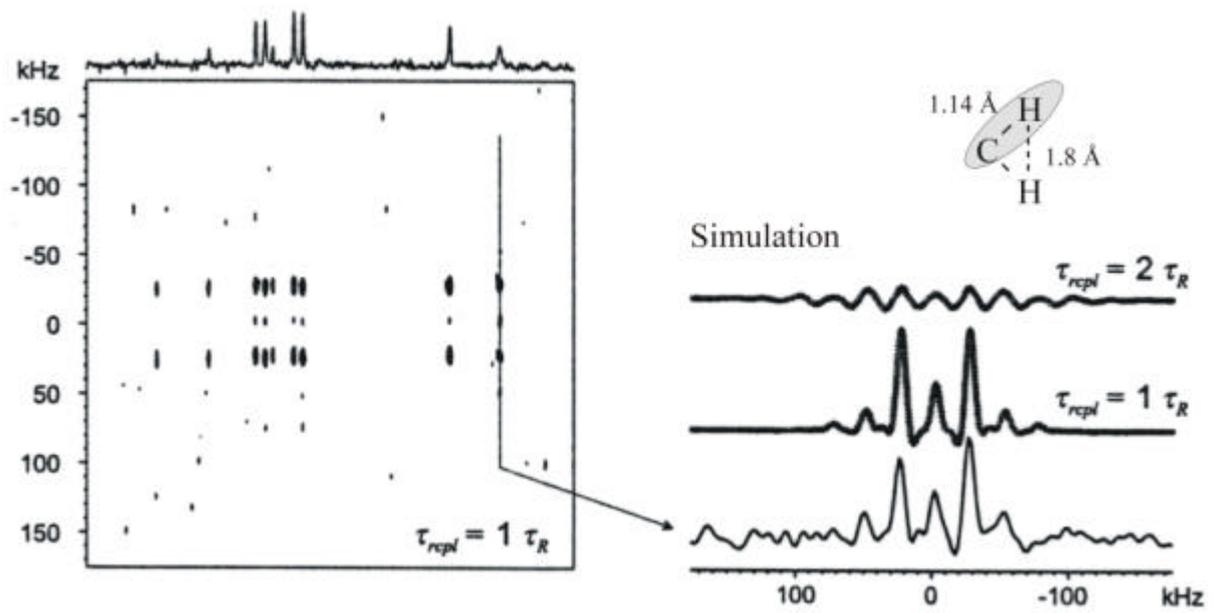


Abb. 3.5.4.3: 2-D-NMR-Spektrum aus Doppellequanten-Experiment und zugehöriges simuliertes Spektrum.

4 Theoretische Methoden

4.1 Einführung und Überblick

Die Bestimmung von Gleichgewichtsgeometrien, sowie elektronischen und magnetischen Eigenschaften ist Dank moderner Prozessrechner nicht nur mit experimentellen, sondern auch mit theoretischen Methoden möglich. Dies erlaubt eine genaue Untersuchung von Reaktionswegen oder -mechanismen und die Vorhersage der Eigenschaften von Verbindungen.

Bei den theoretischen Methoden muss zwischen den molekülmechanischen und den quantenchemischen Methoden unterschieden werden.

Bei den molekülmechanischen Methoden wird davon ausgegangen, dass zwischen den Atomen eines Moleküls attraktive und repulsive Kräfte wirken, die der klassischen Mechanik gehorchen. Eine Optimierung der Molekülstruktur unter Verwendung dieser Methoden soll mittels empirisch entwickelter Potentialfunktionen für jeden Atomtyp zu einem möglichst spannungsfreien Molekül führen.

Die quantenchemischen Methoden gehen von einem anderen Ansatz aus. Ihnen liegt zugrunde, dass die chemischen und physikalischen Eigenschaften von Substanzen durch ihre Elektronenverteilung bestimmt werden. Die theoretische Grundlage dieser Methoden bildet die Quantenmechanik mit der *Schrödinger*-Gleichung. Innerhalb der quantenchemischen Methoden muss man zwei Hauptrichtungen unterscheiden. Zum einen die *ab initio*-Methoden, zum anderen die semiempirischen Verfahren.

4.2 Molekülmechanische Methoden

Anstatt die Molekülgeometrie, Konformation und die dazugehörigen Energiewerte über wechselwirkende Kerne und Elektronen zu beschreiben, bedient man sich beim molekülmechanischen Ansatz der Vorstellung, dass ein Molekül aus miteinander verbundenen Atomen besteht und dass sich die Geometrie aus Bindungsabständen, Bindungswinkeln und Torsionswinkeln ergibt. Hierbei werden interne Koordinaten verwendet, was den Vorteil der guten Übertragbarkeit auf andere Moleküle hat. Beispielsweise liegt die Bindungslänge von C-C Einfachbindungen im Allgemeinen in einem Bereich von 1.45 Å bis 1.55 Å. Weiterhin wird die Bindungslänge z.B. von dem Hybridisierungszustand der Atome beeinflusst. Die Gesamtenergie der betrachteten Moleküle lässt sich aus der Summe über alle Bindungsabstandsterme (E^{stretch}), Bindungswinkel (E^{bend}), Torsionswinkelsterme (E^{tor}), allen Wechselwirkungstermen für nicht gebundene Atome ($E^{\text{n.b.}}$) und den elektrostatischen Wechselwirkungen (E^{e}) berechnen.

$$E^{tot} = \sum_i E_i^{stretch} + \sum_i E_i^{bend} + \sum_i E_i^{tor} + \sum_{i<j} E_{ij}^{n.b.} + \sum_{i<j} E_{ij}^e \quad (27)$$

Die einzelnen Energien werden jeweils durch die Anwendung empirisch ermittelter Parameter bestimmt. Exemplarisch soll dies hier am Beispiel der Bindungslänge gezeigt werden, wobei die Bindung wie eine elastische Feder in der klassischen Mechanik behandelt werden soll.

$$E^{stretch}(r_i) = \frac{1}{2} k_i^{stretch} (r_i - r_i^{equi})^2 \quad (28)$$

r^{equi} ist hierbei die idealisierte Bindungslänge, die entweder aus anspruchsvollen *ab initio*-Berechnungen oder aus experimentell ermittelten Daten stammen kann. $k^{stretch}$ ist die empirisch bestimmte „Kraftkonstante“. Durch Variation der Atomkoordinaten und die Bestimmung der dazugehörigen Energie versucht man so, ein Minimum auf der Potentialhyperfläche zu finden. Molekülmechanische Methoden können sich stark in den angewandten Termen und vor allem in ihrer Parametrisierung unterscheiden. Beides zusammen wird als Kraftfeld bezeichnet. Neben dem Vorteil, auch große Moleküle in sehr kurzer Zeit zu berechnen, liefern diese Rechnungen bei der Wahl des geeigneten Kraftfeldes gute Molekülgeometrien und können sehr gut zur dreidimensionalen Visualisierung von Molekülen oder als Startgeometrien für anspruchsvollere Rechnungen eingesetzt werden. Ihr großer Nachteil liegt sicherlich darin, dass man keine systematische Verbesserung der Rechenergebnisse durchführen kann. Bekannte Vertreter dieser Kraftfelder sind z.B. das von der Firma Tripos entwickelte *sybyl force field*, das von Merck Pharmaceuticals entwickelte *Merck molecular force field* (MMFF) oder das von Allinger entwickelte MMX-Kraftfeld.^[52, 53]

4.3 Quantenchemische Methoden

Innerhalb der Gruppe der auf der *Schrödinger*-Gleichung basierenden quantenchemischen Methoden muss man zwischen zwei Ansätzen unterscheiden. Zum einen die sogenannten semiempirischen Methoden, zum anderen die *ab initio*-Verfahren.

Die Schrödinger-Gleichung $\hat{H} \Psi = E \Psi$ lässt sich nur für sehr kleine Systeme wie z.B. den Wasserstoff exakt lösen. Daher werden in den quantenchemischen Methoden unterschiedliche mathematische Näherungen genutzt, um eine Annäherung an die exakte Lösung zu erreichen. Semiempirische Methoden greifen hierbei auf experimentell gewonnene Daten zurück, während die *ab initio*-Verfahren auf solches Datenmaterial verzichten und „von Anfang an“ (lat. *ab initio*) rechnen. Beide Methoden auf den Grundlagen der Quantenmechanik. *Ab initio*-Methoden verwenden nur Naturkonstanten wie Lichtgeschwindigkeit, Masse und Ladung der verwendeten Nuklide und des Elektrons sowie das *Planck'sche* Wirkungsquantum. Im Ge-

gensatz zu den semiempirischen Methoden lassen sich die aus *ab initio*-Rechnungen gewonnenen Ergebnisse systematisch durch Vergrößerung des Basissatzes verbessern.

Innerhalb der Klasse der *ab initio*-Methoden muss man zusätzlich zwei Gruppen unterscheiden. Zum einen die Gruppe der auf dem Variationsprinzip beruhenden Rechnungen, die in der Regel auf das s.g. *Hartree-Fock*-Verfahren zurückgehen, zum anderen die Gruppe der Verfahren, die sich der Störungstheorie nach Møller und Plesset ^[54] zur Lösung des Eigenwert-Problems der *Schrödinger*-Gleichung bedienen.

Seit einigen Jahren hat sich eine weitere Klasse quantenchemischer Verfahren, die Dichtefunktional-theoretischen Methoden (DFT), etabliert. Diese Methoden sind sehr attraktiv, weil sie mit einem weit geringeren Rechenaufwand zu vergleichbaren Ergebnissen wie die aufwendigeren *ab initio*-Methoden führen. Dies gelingt, weil in diesen Verfahren von vornherein explizit Effekte der Elektronenkorrelation mit berücksichtigt werden. DFT-Methoden liefern daher, insbesondere bei Fragestellungen, die die elektronische Struktur des Moleküls betreffen, genauere Ergebnisse, bei in der Regel, geringerem Rechenaufwand.

Wie man aus dieser kurzen Übersicht entnehmen kann, ist das Feld der theoretischen Chemie auf diesem Gebiet sehr weit und viel zu vielfältig, um sie in allen Einzelheiten im Rahmen dieser Arbeit zu erörtern. Dennoch sollen im folgenden die grundlegenden Prinzipien zumindest der erwähnten Methoden erklärt werden.

4.3.1 Grundlegende Gleichungen

Die grundlegende Gleichung für alle hier beschriebenen *ab initio*-Verfahren ist die zeitabhängige, nicht-relativistische *Schrödinger*-Gleichung:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (29)$$

Ψ ist die Wellenfunktion des zu beschreibenden atomaren Systems. Wird der *Hamilton*-Operator \hat{H} auf die Wellenfunktion Ψ angewendet, so werden die Energie-Eigenwerte des Systems erhalten. Der elektronische *Hamilton*-Operator in atomaren Einheiten für ein System mit N Elektronen und M Kernen hat die Form:

$$\hat{H} = \underbrace{-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \Delta_i}_{\text{kinetische Energie der Elektronen}} - \underbrace{\sum_{k=1}^M Z_K \sum_{i=1}^N \frac{1}{r_i}}_{\text{Elektron-Kern Wechselwirkung}} + \underbrace{\sum_{i < j}^N \frac{1}{r_{ij}}}_{\text{Elektron-Elektron Wechselwirkung}} \quad (30)$$

In die Eigenwert-Gleichung (Gl.29) und den *Hamilton*-Operator (Gl.30) sind Näherungen eingegangen, die nachfolgend erläutert werden. Zum einen ist die Zeitabhängigkeit von der allgemeinen Wellenfunktion $\Phi(r, t)$ vernachlässigt. Mathematisch kann in der zeitabhängigen

Schrödinger-Gleichung der zeitabhängige Term der Wellenfunktion durch einen Separationsansatz vom ortsabhängigen Term getrennt werden^[55, 56]:

$$\text{zeitabhängige Schrödinger-Gleichung:} \quad i \frac{\partial \Phi(r,t)}{\partial t} = \hat{H}(r,t) \Phi(r,t)$$

$$\text{im zeitunabhängigen Kraftfeld:} \quad \hat{H}(r,t) \rightarrow \hat{H}(r) \quad (31)$$

$$\text{Separationsansatz:} \quad \Phi(r,t) = \Psi(r) \cdot f(t) = \Psi(r) \cdot e^{-i \frac{E}{\hbar} t}$$

Durch Lösen der zeitunabhängigen *Schrödinger*-Gleichung sind $\Psi(r)$ und E bekannt, so dass mit Hilfe von Gleichung (30) die Wellenfunktion zu jedem Zeitpunkt bestimmt werden kann. Da die Elektronenstruktur der Moleküle im zeitlichen Mittel die physikalischen Größen sind, die durch die Rechnung ermittelt werden sollen, ist es auch physikalisch sinnvoll, vom allgemeinen, zeitabhängigen Ansatz auf den zeitunabhängigen Ansatz zu vereinfachen.

Zweitens erfüllt die *Schrödinger*-Gleichung in Form (Gl.29) nicht die Anforderungen der speziellen Relativitätstheorie und beschreibt somit auch nicht die Eigenschaften des Eigendrehimpulses der Elektronen (Spin \vec{s}), wie sie durch die Gleichung von *Dirac*^[57-60] korrekt beschrieben werden. Durch den Eigendrehimpuls des Elektrons ist mit der Bewegung des Elektrons auch ein magnetisches Moment

$$\vec{m}_s = - \frac{e \cdot \vec{s}}{mc} \quad (32)$$

verbunden, das mit dem Bahnmoment der Elektronen wechselwirkt. Diese Kräfte müssen im *Hamilton*-Operator durch einen Spin-Bahn-Kopplungs-Operator berücksichtigt werden. Die Größe dieser Kräfte ist aber auf Grund des Terms $1/mc$ sehr klein gegenüber den Kräften des spinfreien *Hamilton*-Operators. Quantenchemisch haben diese Effekte demnach erst bei Elementen mit sehr hohen Ordnungszahlen einen merklichen Einfluss. Sind diese Effekte klein, kann die orts- und spinabhängige Wellenfunktion $\varphi(x,y,z,s)$ wiederum durch einen Separationsansatz in einen ortsabhängigen und einen spinabhängigen Teil getrennt werden.

$$\varphi(x,y,z,s) = \Psi(x,y,z) \cdot \chi(s) \quad (33)$$

$\chi(s)$ wird durch zwei Funktionen α und β repräsentiert, die als Eigenfunktion zum Spinoperator der z-Komponente des Eigendrehimpulses der Elektronen zu den Eigenwerten $\pm \hbar / 2$ führen. Diese müssen orthogonal und normiert zueinander sein. Durch einen solchen Ansatz kann der Spin der Elektronen auch in der nicht-relativistischen *Schrödinger*-Gleichung be-

rücksichtigt werden, d.h. der Spin kann als relativistische Korrektur des Bahndrehimpulses aufgefasst werden, jedoch werden relativistische Effekte dadurch noch nicht berücksichtigt. Im *Hamilton-Operator* (Gl.30) ist die *Born-Oppenheimer-Näherung* ^[61] enthalten. In dieser Näherung werden die Bewegungen der Kerne von den Bewegungen der Elektronen separiert, da sich die Kerne im Mittel wesentlich langsamer als die Elektronen bewegen. Unter der weiteren Annahme, dass die Kerne ruhen, fällt der Term der kinetischen Energie der Kerne aus dem *Hamilton-Operator* (Gl.30) heraus. Der Term, der die Wechselwirkung zwischen den Kernen beschreibt, ist dann eine Konstante und es resultiert ein ausschließlich Elektronen beschreibender *Hamilton-Operator*.

Die exakte Lösung der Schrödinger-Gleichung ist auch mit heutigen Rechner-Systemen, abgesehen vom Fall des 2- und 3-Teilchen-Fall, ein unlösbares Problem, das zum einen in der Lösung einer Eigenwertfunktion und zum anderen in der Behandlung des Viel-Teilchen-Problems besteht. Um diese Problematik zu kompensieren sind verschiedene approximative Lösungsansätze entwickelt worden. Einige dieser Verfahren sollen, da sie in dieser Arbeit verwendet wurden oder verwendete Methoden als Basis dienen, im Folgenden kurz erläutert werden.

4.3.2 Variationsprinzip

Die Anwendung des Variationsprinzip ist sehr verbreitet unter den approximativen Lösungsverfahren. Nach Multiplikation mit einer komplex-konjugierten Wellenfunktion und Integration über den Raum ergibt sich durch Umformung aus der *Schrödinger-Gleichung* (Gl.29) der *Ritzsche Quotient* (Gl.34)^[55]

$$\frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} = E \quad (34)$$

Die Gleichung ist in der auf Dirac^[57-60] zurückgehenden und in der Quantenmechanik weit verbreiteten Bracket-Schreibweise formuliert.

Das Variationsprinzip besagt nun, dass durch eine beliebig gewählte Wellenfunktion Ψ nur eine Energie berechnet werden kann, die gleich oder größer der wahren Energie des betrachteten Systems ist. Durch bloßes Raten eine Wellenfunktion zu finden, die die exakte Energie des betrachteten Systems beschreibt, ist sehr unwahrscheinlich. Durch geeignete Rechenoperationen ist es möglich, die Funktion soweit anzupassen, dass die Lösung der *Schrödinger-Gleichung* mit diesen Funktionen sich der exakten Energie des Systems annähert. Auf diesem Prinzip beruht das *SCF-Verfahren*. Hierbei wird die Energie zunächst mit einer Start-Wellenfunktion berechnet und dann die Wellenfunktion so verändert, dass die Energie des

Systems kleiner wird. In dieser Schleife wird die Wellenfunktion nun soweit variiert, bis die Änderung der Energie zwischen zwei Wellenfunktionen einen vorher festgelegten Toleranzrahmen nicht mehr überschreitet. Die Güte der Annäherung ist von der eingesetzten Methodik, d.h. der mathematisch-physikalischen Form der Wellenfunktion, die mit dem sogenannten Basis-Satz beschrieben wird, und der Form des *Hamilton-Operators* mit der damit verbundenen Art der Berücksichtigung der Elektronenkorrelation abhängig.

4.3.3 Störungstheorie

Eine andere Möglichkeit, das Eigenwertproblem der *Schrödinger-Gleichung* approximativ zu lösen, ist die *Rayleigh-Schrödinger* Störungstheorie und ihre von *Møller* und *Plesset* ^[54] entwickelte Anwendung: Es existiert ein System, das durch den *Hamilton-Operator* $\hat{H}^{(0)}$ ausreichend beschrieben wird, und ein zweites System, das dem ersten ähnlich ist, so dass dieses zweite durch den *Hamilton-Operator* $\hat{H}^{(0)}$ und einen bekannten Störungsoperator $I \cdot \hat{P}$ ($0 \leq I \leq 1$) beschrieben werden kann als:

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + I \cdot \hat{P} \quad (35)$$

Ist die Störung klein, werden sich die Energiewerte bzw. Wellenfunktionen des gestörten Systems nur wenig von denen des ungestörten Systems unterscheiden. Diese können als Potenzreihen entwickelt werden. Für den einfachsten Fall einer Störung erster Ordnung, d.h. Entwicklung bis zu den Elementen I^1 ergibt sich:

$$E_n = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} \quad (36a)$$

$$\Psi_n = \Psi_n^{(0)} + \lambda \Psi_n^{(1)} \quad (36b)$$

Einsetzen der Gleichungen (32) und (36a-b) in die *Schrödinger-Gleichung* (29) ergibt nach Umformung:

$$\left(\hat{H}^{(0)} \Psi_n^{(0)} - E_n^{(0)} \Psi_n^{(0)} \right) + \lambda \left(\left(\hat{H}^{(0)} - E_n^{(0)} \right) \cdot \Psi_n^{(1)} + \left(\hat{P} - E_n^{(1)} \right) \cdot \Psi_n^{(0)} \right) = 0 \quad (37)$$

Diese Gleichung ist nur dann erfüllt, wenn der Faktor hinter I null wird.

$$\left(\hat{H}^{(0)} - E_n^{(0)} \right) \cdot \Psi_n^{(1)} + \left(\hat{P} - E_n^{(1)} \right) \cdot \Psi_n^{(0)} = 0 \quad (38)$$

Aus dieser Bedingung lässt sich die Störungsenergie erster Ordnung durch Multiplikation mit den komplexkonjugierten Wellenfunktionen des Grundzustandes $\Psi_n^{(0)*}$ und anschließender Integration über den Raum ableiten:

$$E_n^{(1)} = \left\langle \Psi_n^{(0)} \left| \hat{P} \right| \Psi_n^{(0)} \right\rangle \equiv \hat{P}_{nn} \quad (39)$$

Durch Entwicklung der Wellenfunktion $\Psi_n^{(1)}$ aus der Wellenfunktion der Grundzustandes nach

$$\Psi_n^{(1)} = \sum_i a_i \cdot \Psi_i^{(0)} \quad (40)$$

lässt sich durch Einsetzen von Gleichung (40) in Gleichung (38) die gestörte Wellenfunktion erster Ordnung ableiten:

$$\Psi_n = \Psi_n^{(0)} - \lambda \cdot \sum_j \frac{\hat{P}_{jn}}{E_j^{(0)} - E_n^{(0)}} \Psi_j^{(0)} \quad (41)$$

Hier sind alle Größen des gestörten Systems auf bekannte Größen zurückgeführt, so dass eine vollständige Beschreibung des gestörten Systems unter Berücksichtigung der gemachten Näherungen möglich ist.

Durch Einführung weiterer Elemente in die Potenzreihen können auch Störungsenergien höherer Ordnung berechnet und so die Beschreibung des Systems verbessert werden.

4.3.4 Die Slater-Determinante

Die in den beiden letzten Abschnitten beschriebenen Verfahren dienen zur approximativen Lösung des Eigenwertproblems der *Schrödinger*-Gleichung. Für die Betrachtung höheratomarer und molekularer Systeme stellt sich jedoch für die exakte Lösung der *Schrödinger*-Gleichung noch ein weiteres Problem. Im Fall von Mehrteilchensystemen lässt sich die *Schrödinger*-Gleichung nicht in geschlossener Form, also nicht numerisch exakt, lösen. Deshalb müssen Mehrteilchensysteme durch Näherungen gelöst werden. In der Quantenmechanik ist das einfachste Modell zur Beschreibung von Mehrteilchensystemen die *Slater-Determinante*^[62]. Der *Hamilton*-Operator der *Schrödinger*-Gleichung sei eine Summe aus Ein-Elektronen-*Hamilton*-Operatoren:

$$\hat{H} = \sum_i \hat{H}_i \Rightarrow \text{Ein-Elektronen-Schrödinger-Gleichung: } \hat{H}_i \phi_j^{(i)} = \epsilon_i \phi_j^{(i)} \quad (42)$$

Die Wellenfunktion des gesamten N-Elektronensystems hat dann die Form einer Determinante:

$$\Psi(1,2,\dots,N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \mathbf{j}_1^1 & \mathbf{j}_1^2 & \dots & \mathbf{j}_1^N \\ \mathbf{j}_2^1 & \mathbf{j}_2^2 & \dots & \mathbf{j}_2^N \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \mathbf{j}_N^1 & \mathbf{j}_N^2 & \dots & \mathbf{j}_N^N \end{vmatrix} \Rightarrow \sum_i \hat{H}_i \cdot \Psi(1,2,\dots,N) = E \cdot \Psi \quad (43)$$

Die einzelnen Elemente \mathbf{j}_i^j in der Determinante sind die sogenannten Spinorbitale, die die Form der Gleichung (33) haben und die Ein-Elektronen-*Schrödinger*-Gleichung (42) erfüllen. Diese Form der Wellenfunktion erfüllt das *Pauli-Prinzip*^[63, 64]. Für geschlossenschalige Moleküle werden die einzelnen Orbitalfunktionen zweimal gebraucht, jedoch mit unterschiedlichen Spinfunktionen α und β , d.h. jedes Orbital ist mit zwei Elektronen entgegengesetzten Spins besetzt. Werden im *Hamilton*-Operator nur die Ein-Teilchen-Operatoren berücksichtigt, ohne den Operator für die Elektron-Elektron-Wechselwirkung, ist die *Schrödinger*-Gleichung innerhalb dieser Näherung vollständig lösbar. Werden darüber hinaus die Elektron-Elektron-Wechselwirkungen mit einbezogen, ist die Gesamtenergie für ein System mit M doppelt besetzten Orbitalen berechenbar nach:

$$E = 2 \sum_i^M \varepsilon_i + \sum_{i,j}^M (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (44)$$

Hierin steht der erste Term für die Summe der Ein-Elektronen-Energien, d.h. kinetische Energie und Elektron-Kern-Wechselwirkungen, und der zweite Term beschreibt die Zwei-Elektron-Wechselwirkungen, wobei J_{ij} für die Abstoßungsenergie und K_{ij} für die Austauschenergie der Elektronen stehen. Diese Gleichung (44) enthält zwar Zwei-Teilchen-Terme, allerdings sind die Orbitale für ein System ohne zwei-Elektronen-Wechselwirkung erhalten worden. Bessere Orbitale erhält man mittels des von *Hartree*^[65] und *Fock*^[66] vorgeschlagen Lösungsansatzes.

4.3.5 Hartree-Fock-Methode

Die *Hartree-Fock*-Methode basiert auf dem schon im Vorfeld erläuterten Variationsprinzip. Die analytische Form der Wellenfunktion, die in Form einer *Slater*-Determinante angesetzt werden kann, wird so weit optimiert, dass die Gesamtenergie des Systems minimal wird. Im Verlauf der Rechnung streben also Wellenfunktion und Energie einen Grenzwert entgegen und werden selbstkonsistent.

Die Operatoren, die die Elektron-Elektron-Energien in Gleichung (44) erzeugen, können wie folgt formuliert werden:

$$\text{Coulomb-Operator:} \quad \hat{J}_i(\mu)\varphi_j(\mu) = \left\langle \varphi_i(\nu) \left| \frac{1}{r_{\mu\nu}} \right| \varphi_i(\nu) \right\rangle \varphi_j(\mu) \quad (45)$$

$$\text{Austausch-Operator:} \quad \hat{K}_i(\mu)\varphi_j(\mu) = \left\langle \varphi_i(\nu) \left| \frac{1}{r_{\mu\nu}} \right| \varphi_j(\nu) \right\rangle \varphi_i(\mu)$$

Hierin stehen μ und ν für verschiedene Elektronen.

Daraus ergeben die Energie-Terme der Gleichung (44) zu:

$$J_{ij} = \left\langle \varphi_j(\nu) \left| \hat{J}_i(\nu) \right| \varphi_j(\nu) \right\rangle = \left\langle \varphi_i(\mu) \left| \hat{J}_j(\mu) \right| \varphi_i(\mu) \right\rangle \quad (46)$$

$$K_{ij} = \left\langle \varphi_j(\nu) \left| \hat{K}_i(\nu) \right| \varphi_j(\nu) \right\rangle = \left\langle \varphi_i(\mu) \left| \hat{K}_j(\mu) \right| \varphi_i(\mu) \right\rangle$$

Es ist zu erkennen, dass der *Coulomb*-Operator die Potentialenergie eines Elektrons im Feld aller Elektronen beschreibt. Somit entspricht

$$\sum_i |\varphi_i|^2 \quad (47)$$

einem Ausdruck für die Elektronendichte. Der Austausch-Operator ist ein quantenmechanisches Phänomen, das durch die antisymmetrische Eigenschaft der Elektronen erzeugt wird. Durch den Austausch-Operator werden die Elektronen μ und ν in den beiden Orbitalen φ_i und φ_j vertauscht. Unter Berücksichtigung der Orthonormierungsbedingung

$$\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \delta_{ij} \quad (48)$$

ergibt sich die Form eines Funktionals aus Gleichung (42) und (44) bis (47), welches, gleichbedeutend der Minimierung der Energie, gegen Null streben soll.

$$\begin{aligned} \delta F[E] = & 2 \sum_i \left(\langle \delta\varphi_i | \hat{H}_i | \varphi_i \rangle + \langle \varphi_i | \hat{H}_i | \delta\varphi_i \rangle \right) + \sum_{i,j} \left(\langle \delta\varphi_i | 2\hat{J}_j - \hat{K}_j | \varphi_i \rangle + \langle \varphi_i | 2\hat{J}_j - \hat{K}_j | \delta\varphi_i \rangle \right) \\ & + \sum_{i,j} \left(\langle \delta\varphi_j | 2\hat{J}_i - \hat{K}_i | \varphi_j \rangle + \langle \varphi_j | 2\hat{J}_i - \hat{K}_i | \delta\varphi_j \rangle \right) - 2 \sum_{i,j} \left(\lambda_{ij} \langle \delta\varphi_i | \varphi_j \rangle + \lambda_{ij} \langle \varphi_i | \delta\varphi_j \rangle \right) \end{aligned} \quad (49)$$

λ_{ij} sind hier zunächst unbestimmte Parameter, die als *Lagrange'sche* Multiplikatoren bezeichnet werden.

Durch Umformung ^[67] ergibt sich aus Gleichung (49):

$$\begin{aligned} \delta F[E] = & 2 \sum_i \left(\left\langle \delta \varphi_i \left| \hat{H}_i + \sum_j 2\hat{J}_j - \hat{K}_j \right| \varphi_i \right\rangle - \sum_j \lambda_{ij} \langle \delta \varphi_i | \varphi_j \rangle \right) \\ & + 2 \sum_i \left(\left\langle \delta \varphi_i \left| \hat{H}_i + \sum_j 2\hat{J}_j - \hat{K}_j \right| \varphi_i \right\rangle^* - \sum_j \lambda_{ij}^* \langle \delta \varphi_i | \varphi_j \rangle^* \right) \end{aligned} \quad (50)$$

Die Optimierungsvorschrift, $\delta F(E) = 0$, ist dann erfüllt, wenn beide der folgenden Gleichungen zutreffen:

$$\left[\hat{H}_i + \sum_j (2\hat{J}_j - \hat{K}_j) \right] \varphi_i = \sum_j \varphi_j \lambda_{ij} \quad (51)$$

$$\left[\hat{H}_i + \sum_j (2\hat{J}_j - \hat{K}_j) \right] \varphi_i^* = \sum_j \varphi_j^* \lambda_{ij}^* \quad (52)$$

Die Gleichungen (51) und (52) werden als *Hartree-Fock-Gleichungen* (*HF-Gleichungen*) bezeichnet und unterscheiden sich nur in den zueinander komplexkonjugierten Wellenfunktionen. Wird die komplexkonjugierte Form der Gleichung (52) von der Gleichung (51) subtrahiert, so kann gezeigt werden^[67], dass die *Lagrange'schen* Multiplikatoren Elemente einer hermiteschen Matrix sind, für die gilt:

$$\lambda_{ij} = \lambda_{ij}^* \quad (53)$$

Durch geeignete Basistransformationen^[67] der HF-Orbitale kann die Matrix diagonalisiert werden. Die Diagonalelemente λ_i dieser Matrix werden als *HF-Eigenwerte* bezeichnet. Durch weitere Umformung können die *HF-Gleichungen* Matrixform erhalten, woraus die pseudo-Eigenwertgleichung resultiert:

$$\left\langle \varphi_i \left| \left[\hat{H}_i + \sum_j (2\hat{J}_j - \hat{K}_j) \right] \right| \varphi_i \right\rangle = \langle \varphi_i | \hat{F} | \varphi_i \rangle = \lambda_i \quad (54)$$

Da die Wellenfunktion φ_i sowohl im HF-Operator \hat{F} vorkommt, als auch von diesem erzeugt wird, ist Gleichung (54) keine wirkliche Eigenfunktion und muss somit iterativ gelöst werden. Es werden Startorbitale gewählt, um den *HF-Operator* zu bilden, mit dem dann ein neuer Satz

von Orbitalen nach Gleichung (54) errechnet wird. Diese erreichen durch geringe Veränderungen zu den Startorbitalen eine Energierniedrigung. Die so erhaltenen neuen Orbitale dienen wiederum als Startorbitale für den nächsten Iterationsschritt. Diese Schritte werden solange wiederholt, bis die HF-Energie zwischen den Iterationsschritten konvergiert. Das Gleichungssystem ist dann nach Erreichen der Konvergenzgrenze selbstkonsistent (self-consistent-field, *SCF*). Die so erhaltenen *SCF*-Orbitale dienen dann zur Berechnung der Gesamtenergie des Systems unter Zuhilfenahme von Gleichung (44).

4.3.6 Molekülorbital-Verfahren

Für die Behandlung von Molekülen ist die Formulierung einer geeigneten Wellenfunktion wesentlich schwieriger als für Atome, die eine sphärische Symmetrie besitzen. Eine Methode für die vereinfachte Beschreibung der elektronischen Struktur von Molekülen ist der *Molekülorbital-Linear-Combination-of-Atomic-Orbitals* Ansatz (*MO-LCAO*). Als Ein-Elektron-Wellenfunktion Φ_i werden Molekülorbitale definiert, die durch Linearkombination aus Atomorbitalen χ_k gebildet werden:

$$\Phi_i = \sum_k c_{ik} \chi_k \quad (55)$$

Die Faktoren c_{ik} werden als *LCAO*-Koeffizienten bezeichnet. Die Atomorbitale χ_k , die an verschiedenen Atomorten lokalisiert sind, sind nicht orthogonal, so dass Überlappungsintegrale s_{kl} definiert werden

$$s_{kl} = \langle \chi_k | \chi_l \rangle \quad (56)$$

mit denen die *MOs* die Normierungsbedingung der Gleichung (54) erfüllen:

$$\langle \Phi_i | \Phi_j \rangle = \sum_{k,l} c_{ik} \cdot c_{jl} \cdot s_{kl} = \delta_{ij} \quad (57)$$

Durch Kombination mit der *SCF-HF*-Methode ergibt sich ein Ansatz für molekulare Systeme. *Roothaan* und *Hall*^[68] lieferten mit der nach ihnen benannten *Roothaan-Hall*-Gleichung die erste Formulierung der *Hartree-Fock*-Gleichung in der *MO-LCAO*-Approximation. Hier geht die in der Lösungsvorschrift der *HF*-Methode geforderte Optimierung der analytischen Form der Orbitale in die Optimierung geeigneter *LCAO*-Koeffizienten über.

4.3.7 Semiempirische Verfahren

Reine *ab initio*-Verfahren sind wegen ihrer Komplexität mit großem Rechenaufwand verbunden. Die benötigte CPU-Zeit ist stark von der Molekülgröße und -symmetrie, sowie dem verwendeten Basis-Satz abhängig. Wenn N die Anzahl der Basis-Funktionen ist, so skaliert die CPU-Zeit mit N^4 . In den 1960er Jahren wurden semiempirische Verfahren entwickelt, die auch größere und somit für den praktischen Chemiker interessantere Moleküle mit den damals vorhandenen Rechnerleistungen berechenbar machten. Alle semiempirischen Verfahren haben die Verbesserung des Skalierungsverhaltens der Rechnung gemeinsam. Im wesentlichen wird dies durch zwei große Vereinfachungen erreicht. Erstens wird die Zahl der Elektronen auf die Anzahl der Valenzelektronen beschränkt. Zweitens und weitaus tiefgreifender in ihrer Einschränkung ist die starke Vereinfachung bis hin zur völligen Vernachlässigung der Integrale, die zur Berechnung der Elektron-Elektron-Wechselwirkung herangezogen werden. Programme, die in der Anorganischen Chemie oft zur Beschreibung von Festkörpern herangezogen werden, die s.g. *Extended-Hückel*-Programme, verzichten vollständig auf die die Elektron-Elektron-Wechselwirkung beschreibenden Integrale. Hierdurch lassen sich mit erstaunlich geringem Rechenaufwand elektronische Strukturen von Festkörpern beschreiben, die mit *ab initio*-Methoden auf Grund des sehr hohen Rechenaufwandes nicht berechenbar wären^[69]. Die Vereinfachung der Integrale ist auf unterschiedliche Weise durchgeführt und in die Rechenverfahren implementiert worden^[55, 56]. Die Grundlage ist bei fast allen heute gebräuchlichen semiempirischen Ansätzen gleich. Zum einen wird die Betrachtung der Elektron-Elektron-Wechselwirkung auf die Orbitale benachbarter Atome beschränkt. Alle Integrale werden zum anderen durch geeignete Parametrisierung vereinfacht, die aus experimentellen Daten ermittelt wurde. Entscheidend ist also die Wahl der richtigen Methode, die für das zu untersuchende Problem am besten parametrisiert ist. In dieser Arbeit wurde als semiempirische Methode ausschließlich der von *Stewart* ^[70-72] entwickelte *PM3*-Ansatz verwendet. Er basiert auf der *MNDO*-Methode (*Modified Neglect of Differential Overlap*) und unterscheidet sich von diesem durch eine bessere Parametrisierung. Dieser Ansatz ist für alle Haupt- und viele Nebengruppenelemente parametrisiert. Grundlage des *MNDO*-Modells ist die *Zero-Differential-Overlap*-Näherung (*ZDO*). Das heißt, die Vernachlässigung aller Überlappungsintegrale (Austauschwechselwirkungen) zwischen benachbarten Atomen. Die Näherung wird im *MNDO*-Modell jedoch modifiziert ^[73], und es geht ein spezielles Überlappungsintegral in die Integralrechnung ein.

Da das Ergebniss dieser Rechnungen stark von der Art der Parametrisierung abhängig ist, können die erhaltenen Strukturen und die dazugehörigen Energien zwischen den unterschiedlichen Modellen stark variieren. Es liegt also in der Erfahrung des Anwenders, das richtige Modell, ggf. durch Vergleich der Ergebnisse verschiedener Methoden, für eine bestimmte Problemstellung zu wählen.

4.3.8 Elektronenkorrelationsenergie

Um eine exakte Lösung der *HF*-Gleichung zu erreichen, ist eine unendliche Summe von Basis-Orbitalen für das Molekülorbital anzusetzen. Diese nicht zu erreichende Grenze wird als *Hartree-Fock*-Limit bezeichnet. Je größer der eingesetzte Basis-Satz, desto stärker nähert sich das Ergebnis diesem Limit. Auf Grund der einfachen Formulierung mit nur einer *Slater*-Determinante als Zustandsfunktion ist die Energie an diesem Limit aber mit einem Fehler behaftet. Die Gesamtenergie in der Nähe des Limits liegt ca. 1% über dem Wert für die exakte *Schrödinger*-Gleichung^[67]. Da Energiedifferenzen zwischen z.B. verschiedenen Zuständen oder Molekülgeometrien selber nur einen kleinen Prozentsatz zur Gesamtenergie des Moleküls beitragen, verursachen kleine Fehler in der Gesamtenergie aber einen relativ großen Fehler in diesen Größen. Die Energiedifferenz zwischen der exakten Energie des Systems und der *HF*-Energie wird als Korrelationsenergie bezeichnet:

$$E_{corr} = E_{exakt} - E_{HF} \quad (58)$$

Um die Grenzen des *HF*-Limits zu überschreiten, sind viele sogenannte *Post-HF*-Verfahren entwickelt worden. Zu ihnen gehören Methoden wie „*Configuration Interaction (CI)*“, „*Coupled-Cluster*“ (*CC*) oder das störungstheoretische Verfahren nach *Møller* und *Plesset* (*MP*), welches die in Abschnitt 4.3.3 bereits beschriebenen *Rayleigh-Schrödinger*-Störungstheorie auf Viel-Elektronen-Probleme anwendet.

4.4 Dichtefunktionaltheorie

Methoden, die über den *Hartree-Fock*-Ansatz hinausgehen, haben häufig eine deutliche Verbesserung der Ergebnisse zur Folge. Um dies zu erreichen, muss aber in vielen Fällen, wie bereits im vorherigen Kapitel erwähnt, eine sehr große Zahl von Determinanten berücksichtigt werden. Da die erforderliche Rechenleistung der gängigen *Post-Hartree-Fock*-Methoden, wie z.B. *MP2* bis *MP4*, *CC*, *CAS-SCF*, oder *CI*, mit der fünften bis achten Potenz der Systemgröße wächst, ist oftmals ein in der Regel unvertretbar großer numerischer Aufwand auch schon bei kleinen Systemen die Folge.

Eine Methode, die dieses Problem zu umgehen versucht, ist die Dichtefunktionaltheorie (*DFT*). Sie basiert auf einer völlig anderen Zugangsweise als die auf *Hartree-Fock* basierenden Methoden. In ihr wird die Berechnung der Grundzustandsenergie eines Systems aus *N* Elektronen auf eine Funktion zurückgeführt, die nur von der Elektronendichte $\mathbf{r}(\mathbf{r})$ abhängig ist.

4.4.1 Elektronendichte als Variable

In einer grundlegenden Arbeit ^[74] konnten *Hohenberg* und *Kohn* zeigen, dass die Grundzustandselektronendichte $\mathbf{r}_0(\mathbf{r})$ eines elektronischen Systems eindeutig den zugehörigen *Hamilton*-Operator und damit das äußere Potential \hat{V} sowie alle weiteren physikalischen Eigenschaften des Systems bestimmt. Die Grundzustandsenergie

$$E_0 = \min \left(\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle \mid \langle \Psi | \Psi \rangle = 1 \right) \quad (59)$$

ist somit auch eine Funktion von \mathbf{r}_0 . Geht man nun zuerst alle normierten, antisymmetrischen N -Teilchen Wellenfunktionen einer gegebenen Dichte durch und anschließend alle möglichen Dichten alle, so lässt sich die Grundzustandsenergie schreiben als ^[75-77]:

$$\begin{aligned} E_0 &= \underbrace{\min}_{\mathbf{r}} \underbrace{\min}_{\Psi \rightarrow \mathbf{r}} \left(\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle \right) \\ &= \underbrace{\min}_{\mathbf{r}} \underbrace{\min}_{\Psi \rightarrow \mathbf{r}} \left(\langle \Psi | \hat{V} + \hat{T} + \hat{W} | \Psi \rangle \right) \\ &= \underbrace{\min}_{\mathbf{r}} \left(\int d\mathbf{r} \mathbf{r}(r) \mathbf{n}_{ext}(r) + \underbrace{\min}_{\Psi \rightarrow \mathbf{r}} \left(\langle \Psi | \hat{T} + \hat{W} | \Psi \rangle \right) \right) \\ &= \underbrace{\min}_{\mathbf{r}} \left(\int d\mathbf{r} \mathbf{r}(r) \mathbf{n}_{ext}(r) + F[\mathbf{r}(r)] \right) \end{aligned} \quad (60)$$

$F[\mathbf{r}]$ ist eine universelle, vom äußeren Potential unabhängige Funktion. Durch Einsatz des Variationsprinzips wird gezeigt, dass dieser Ausdruck durch die Grundzustandselektronendichte ρ_0 minimiert und die Grundzustandsenergie E_0 liefert. Dies trifft auch für entartete Grundzustände zu, wo jede einzelne Dichte die Minimalitätsbedingung für E_0 erfüllt. Die genaue Form des Funktionals $F[\mathbf{r}]$ ist nicht bekannt. Für jede Approximation an das exakte $F[\mathbf{r}]$ gilt aber nicht das Variationsprinzip, so dass die mit Hilfe der Dichtefunktionalmethode gefundene Grundzustandsenergie eines elektronischen Systems nicht mehr notwendigerweise eine obere Schranke für E_0 darstellt. *Kohn* und *Sham* ^[78] schlugen vor, das Funktional in mehrere Anteile aufzuspalten:

$$F[\mathbf{r}] = T_S[\mathbf{r}] + U[\mathbf{r}] + E_{xc}[\mathbf{r}] \quad (61)$$

Dabei entspricht T_S der kinetischen Energie des nicht wechselwirkenden Referenzsystems mit derselben Grundzustandsdichte wie das betrachtete, wechselwirkende System. $U[\mathbf{r}]$ ist der sogenannte *Hartree*-Term, der die klassische *Coulomb*-Wechselwirkung der Ladungsdichte mit sich selbst beschreibt. Das Austauschkorrelationsfunktional $E_{xc}[\mathbf{r}]$ beinhaltet die Unterschiede zwischen der tatsächlichen kinetischen Energie und T_S sowie der vollen Elektron-Elektron-Wechselwirkung U .

Da sich die Wellenfunktion eines nicht wechselwirkenden Systems als *Slater-Determinante* bzw. *SCF* schreiben lässt, ergeben sich die für die dazugehörigen Spin-Orbitale die folgenden Einteilchen-Gleichungen:

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + \hat{V}_{eff}(r) \right) \varphi_i(x) = \varepsilon_i \varphi_i(x) \quad (62)$$

Die Bedingung, dass das nicht wechselwirkende System die selbe Grundzustandselektronendichte wie das zu betrachtende System mit Wechselwirkung haben soll, legt das effektive Potential $\hat{V}_{eff}(r)$ fest:

$$\hat{V}_{eff}(r) = v_{ext}(r) + u(r) + v_{xc}(r) \quad (63)$$

Das Austauschkorrelationspotential $v_{xc}(r)$ wird durch Ableitung von $E_{xc}[\mathbf{r}]$ nach der Elektronendichte $[\rho]$ erhalten:

$$v_{xc}(r) = \frac{dE_{xc}[\rho]}{d\rho} \quad (64)$$

Die Gleichungen (62) bis (64) werden nach ihren Entwicklern als *Kohn-Sham-Gleichungen* bezeichnet und müssen wie die *Hartree-Fock-Gleichungen* selbstkonsistent gelöst werden.

Den *Kohn-Sham-Orbitalen* $\varphi_i(x)$ kommt keine direkte physikalische Bedeutung zu, außer dass die Grundzustandselektronendichte $\rho_0(r)$ als Summe über die N Eigenfunktionen mit dem niedrigsten Energieeigenwerten von ihnen bestimmt wird (65).

$$\rho_0(r) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(x)|^2 \quad (65)$$

Die unterschiedlichen dichtefunktionaltheoretischen Methoden unterscheiden sich in der Form des Austauschkorrelationsfunktionals $E_{xc}[\mathbf{r}]$. In Abwesenheit eines äußeren Magnetfeldes ist der *Hamilton-Operator* in nicht-relativistischer Näherung vom Spin der Elektronen unabhängig. Die Information über die Elektronendichte reicht somit zur theoretischen Bestimmung der Grundzustandsenergie.

Da das exakte Funktional nicht bekannt ist und Näherungen an $E_{xc}[\mathbf{r}]$ nicht die notwendige Flexibilität aufweisen, sind die in der Praxis angewendeten Funktionale meist explizit vom Spin der Elektronen bzw. von der Spindichte abhängig, was zusätzliche Informationen über die Magnetisierung liefert.

$$\zeta = \frac{\rho_{\uparrow} - \rho_{\downarrow}}{\rho_{\uparrow} + \rho_{\downarrow}} \quad (66)$$

Diese „Spin-polarisierte“ Methode bringt jedoch die Komplikation mit sich, dass zwei Systeme, die die gleiche Elektronen-Dichte besitzen und sich nur in ihrer Spindichte unterscheiden, bei Verwendung dieser Funktionale häufig unterschiedliche Energien aufweisen. Auch der Gesamtspin des Systems wird in diesem Fall häufig falsch angegeben. Dieses als Spin-Kontamination bezeichnete Problem ist dadurch zu begründen, dass die *Kohn-Sham* Orbitale für α und β Spin nicht in ihren Ortsanteilen übereinstimmen müssen. Eine genaue Behandlung dieser Problematik findet sich in der Literatur^[79]. Spin-Kontamination tritt jedoch nur im dem Fall auf, wenn nicht alle Orbitale doppelt besetzt sind. Sind alle Orbitale doppelt besetzt, spricht man von einer sogenannten „nicht Spin polarisierten“ Methode, welche in ihrer Lösung dann dem *Hartree-Fock*-Verfahren ähnelt.

4.4.2 Austausch- und Korrelationsfunktionale

Man teilt das Funktional für die Austauschkorrelationsenergie üblicher Weise in einen Austausch- und einen Korrelationsanteil auf:

$$E_{xc}[\rho] = E_x[\rho] + E_c[\rho] \quad (67)$$

Hierbei sind die Summanden meist von der Spindichte ρ abhängig. Da die tatsächliche Gestalt dieser Ausdrucks nicht bekannt ist, wurden eine Reihe von Näherungen für E_x und E_c entwickelt, die sich beträchtlich in ihrer Form unterscheiden. Sie lassen sich in zwei Gruppen einteilen. Funktionale, die nur von den Werten der Elektronendichte selbst abhängig sind, werden der „lokalen Dichtenäherung“ (*local density approximation*, LDA) zugeordnet. Verallgemeinerte Gradientenmethoden (*general gradient approximation*, GGA) beziehen außerdem noch den Betrag des Gradienten von $\rho(\mathbf{r})$ mit ein.

Die Austauschkorrelationsenergie wird häufig in der folgenden Form angegeben:

$$E_{xc}[\rho] = \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) (\epsilon_x[\rho(\mathbf{r})] + \epsilon_c[\rho(\mathbf{r})]) \quad (68)$$

Die Form der verschiedenen Funktionale bezieht sich auf $\epsilon_x(\mathbf{r})$ bzw. $\epsilon_c(\mathbf{r})$.

4.4.3 Lokale Dichtenäherung

Der meist verwendete Term für die Austauschenergie in der lokalen Dichtenäherung geht auf die exakte Austauschenergie des homogenen Elektronengases zurück.

$$\epsilon_x^{LDA} = -\frac{3}{4} \left(\frac{3\rho}{\pi} \right)^{1/3} \quad (69)$$

Unter Berücksichtigung des Spin der Elektronen gelangt man zur sogenannten lokalen Spin-Dichtenäherung (*local spin density approximation*, LSDA)

$$\epsilon_x^{LSDA} = -\frac{3}{2}\rho^{1/3} \left((1+\zeta)^{3/4} + (1-\zeta)^{3/4} \right) \quad (70)$$

unter Berücksichtigung der in Gleichung (66) definierten Spindichte.

Die Korrelation eines Elektrons im homogenen Elektronengas ist als Funktion der Dichte in tabellierter Form bekannt^[79].

Die lokale (Spin-)Dichtenäherung ist frei von empirischen Parametern. Sie ist exakt für Systeme mit konstanter Elektronendichte und liefert auch für Systeme mit langsam variierender Elektronendichte gute Ergebnisse. Ein Problem der L(S)DA-Methode liegt jedoch in der Überschätzung der Korrelationsenergie, was in der Regel dazu führt, dass Bindungsenergien für Moleküle zu groß ausfallen.

4.4.4 Verallgemeinerte Gradientenmethode

Eine Verbesserung der Gesamtenergie des Moleküls ist durch eine verallgemeinerte Gradientenmethode (GGA) möglich. Hier werden Gradienten der Elektronendichte in die Berechnung der Austauschkorrelationsenergie miteinbezogen.

Gebäuchliche Ausdrücke für ϵ_x^{GGA} und ϵ_c^{GGA} beziehen sich meist auf die dimensionslose Variable:

$$x = \frac{|\nabla\rho|}{\rho^{4/3}} \quad (71)$$

Als Beispiel sei hier das von *Becke*^[75-77] vorgeschlagene Funktional für die Austauschenergie genannt:

$$\epsilon_x^{B88} = \epsilon_x^{LDA} - \beta\rho^{1/3} \frac{x^2}{1 + 6\beta x \sinh^{-1}(x)} \quad (72)$$

Ausdrücke für die Korrelationsenergie unterscheiden sich zumeist in den Randbedingungen, die sie erfüllen oder nicht. Das von *Lee et al.*^[80] vorgeschlagene Funktional ist selbstwechselwirkungsfrei, was bedeutet, dass es keine Korrelationsenergie für Systeme mit nur einem Elektron berücksichtigt. Durch diese Näherung wird allerdings der Grenzfall des homogenen Edelgases nicht korrekt beschrieben. In dem von *Perdew* und *Wang*^[81, 82] beschriebenen Funktional sind die Verhältnisse genau umgekehrt. Hierdurch wird deutlich, dass die Wahl eines bestimmten Funktionals für die Austausch- bzw. Korrelationsenergie für ein zu untersuchendes System eine große Bedeutung hat.

Eine Kombination aus lokaler Dichtenäherung, Gradientenkorrektur und einem Anteil der exakten HF-Austauschenergie wurde von *Becke* [77] vorgeschlagen. In diesem als Hybrid-Methode bezeichneten Ansatz wird die Austausch-Korrelationsenergie durch die Formel (Gl.73) beschrieben:

$$E_{xc}^{Hybrid} = E_{xc}^{LSDA} + a \left(E_x^{HF} - E_x^{LSDA} \right) + b \Delta E_x^{GGA} + c \Delta E_c^{GGA} \quad (73)$$

Für die Gradientenkorrektur schlug *Becke* ursprünglich die als B88 [75] bzw. PW91 [82] bezeichneten Funktionale vor. Die Parameter a , b und c sind empirisch bestimmte Parameter.

Der in dieser Arbeit verwendete Hybrid-Ansatz ist die sogenannte B3LYP Methode. In ihr wird die Korrelationsenergie durch eine Interpolationsformel nach *Vosko et al.* [83] und einer Gradientenkorrektur [80] dargestellt. Die anderen Terme stimmen mit Formel (Gl.73) überein. Durch die Kombination der unterschiedlichen Ansätze in dieser Methode werden die Über- oder Unterbewertungen bestimmter Energieanteile aus den einfließenden Methoden weitestgehend kompensiert.

4.5 Basissätze

Der Ausdruck „ab initio“ impliziert eine rigorose, nicht parametrisierte Molekül-Orbital-Behandlung entsprechend den Grundlagen der Quantenmechanik [73]. Dies ist in der reellen Anwendung nicht so. In der Quantenchemie finden sich nicht nur die grundlegenden Prinzipien der Quantenmechanik, sondern auch verschiedene Abstraktionen. Zum anderen wird durch den Ansatz, dass die Orbitale der *Slater*-Determinante durch eine Entwicklung von Atom-Orbitalen (AO) ausgedrückt werden können, nur garantiert, dass eine unendlich große Basis ein solches Molekül-Orbital (MO) in bestmöglicher Näherung darstellt. Ein Basissatz ist ein Satz von Funktionen, der dazu verwendet wird, die Gestalt von Orbitalen in Atomen zu beschreiben. MOs werden als Linearkombination von AOs ausgedrückt.

Man unterscheidet für die Basissätze zwischen zwei Arten von Orbitalen. Den *Slater*-Type-Orbitals (STO) und den *Gaussian*-Type-Orbitals (GTO).

Spricht man von AO's, sind damit meist wasserstoffähnliche Orbitale vom *Slater*-Typ gemeint [84]. STOs spiegeln das asymptotische Verhalten $r \rightarrow 0$ und $r \rightarrow \infty$ wider. Sie lassen sich beschreiben durch [85]:

$$\eta_{\zeta,n,l,m}^{STO} = N Y_{l,m}(\Theta, \varphi) r^{n-1} \exp[-\zeta r] \quad (74)$$

Hauptquantenzahl
Orbitalexponent "zeta"

Normierungs-faktor
sphärische harmonische Funktion

Diese Funktionen hängen von n, l, m und ζ ab und setzen sich aus dem Produkt einer radial und einer wellenabhängigen Funktion zusammen. Sie sind jedoch nur sehr

zeitaufwendig zu berechnen^[55] und liefern im Fall von 2-Elektronen-4-Zentren-Integralen keine analytische Lösung^[85].

Gaussian-Type-Orbitals lassen sich beschreiben durch^[85]:

$$\eta_{l,m,n}^{GTO} = N x^{l_x} y^{l_y} z^{l_z} \exp[-\alpha r^2] \quad (75)$$

$l_x + l_y + l_z = 0, 1, 2 = s-, p-, d\text{-Funktion}$
 Normierungsfaktor Orbitalexponent

Integrale über *Gauss*-Funktionen sind deutlich leichter zu berechnen, da zwei Funktionen, zentriert auf verschiedene Atome, umgeschrieben werden können in eine *Gauss*-Funktion mit einem gemittelten Ursprung. Hierdurch lassen sich alle 3- oder 4-Zentrenintegrale auf 2-Zentrenintegrale reduzieren^[86]. GTOs unterscheiden sich erheblich von Wasserstoff-Funktionen; insbesondere fehlt den s-Funktionen die erforderliche Spitze (cusp) am Atomkern (Abb. 4.1), und ihre Kurven fallen nach außen stärker ab. Dieser Umstand ist für kovalente Bindungen (Anhäufung von Ladung in der Bindungsregion) nachteilig und muss berücksichtigt werden.

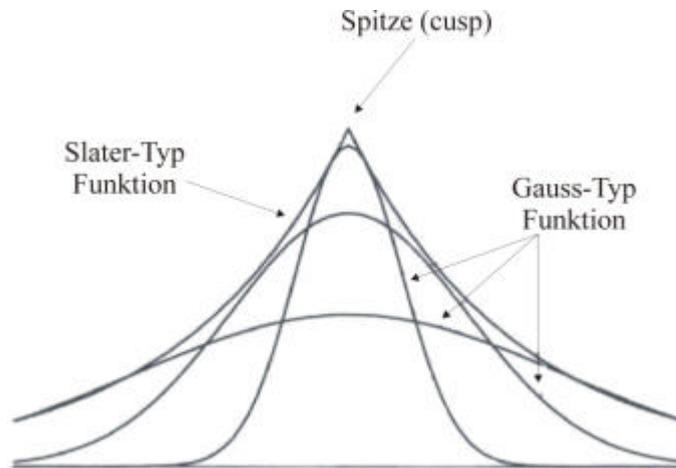


Abb. 4.1: Slater- und Gauss-Typ Orbitale

STOs lassen sich mit Hilfe von GTOs simulieren. Hierzu sind pro simuliertem STO mehrere, in der Regel 2-6 GTOs notwendig, die in einer Linearkombination zusammengefasst werden.

Quantenchemische Programme verwenden wegen ihrer mathematischen Eigenschaften fast ausschließlich *Gaussian*-Type-Orbitals, obwohl diese AOs schlechter beschreiben als *Slater*-Orbitale. Dabei haben sich spezielle Basissätze eingebürgert, die in den meisten Programmen implementiert sind.

4.5.1 STO-nG Basissätze

Die STO-nG Basen sind minimale Basissätze, bei welchen *Slater*-Orbitale durch n *Gauss*-Funktionen dargestellt werden. Der Ausdruck „minimaler Basissatz“ bedeutet, dass pro „klassisches“ Atomorbital ein *Slater*-Orbital existiert. Einer der weitverbreitetsten Basissätze dieser Art ist der STO-3G Basissatz. Solche Basen sind für die Elemente H – Xe publiziert.

^[87-93] Für ab initio Berechnungen von hoher Qualität sind diese Basen jedoch nicht geeignet, da ihre Flexibilität in radialer Richtung ungenügend ist. Für Berechnungen höheren Anspruchs sind andere Basissätze notwendig. Weitere sp-Basisorbitale verbessern dabei die radiale, d und höhere Funktionen die anguläre Flexibilität des Basissatzes^[73].

4.5.2 Double-Zeta-Basissätze

Oftmals reicht die Annahme eines einzelnen *Slater*-Typ-Orbitals zur Simulierung der 1s, 2s oder $2p_{x,y,z}$ Atomorbitale nicht aus. In diesen Fällen wählt man mehrere STO's mit unterschiedlichen ζ -Exponenten. Ansätze mit jeweils zwei STOs pro Atomorbital auf jedem Atom werden als double-zeta-Basen bezeichnet^[56]. Beschreibt man eine Wasserstoffverbindung von Atomen der zweiten Periode in einer double-zeta-Basis, ergeben sich für Schweratome jeweils 10 Funktionen ($2 \times 1s + 2 \times 2s + 2 \times 2p_x + 2 \times 2p_y + 2 \times 2p_z$) sowie 2 Funktionen für Wasserstoff. Für ein Molekül wie Ethan ergeben sich daraus 32 Funktionen und somit auch, im Fall eines linearen HF-Ansatzes, 32 zu variierende Koeffizienten. Daraus ergibt sich bereits für ein solch kleines Molekül eine 32-dimensionale Determinante, die zu lösen ist.

4.5.3 Split-Valence-Basissätze

Bei sogenannten split-valence-Basissätzen werden nur die Atomorbitale der Valenzschale in Form einer double-zeta-Basis beschrieben, während die inneren Orbitale durch nur jeweils ein STO simuliert werden. Dies führt im Vergleich zu reinen double-zeta-Basen zu einer deutlichen Verringerung der Dimension der zu berechnenden Determinanten und im Vergleich zu reinen STO-nG-Basissätzen zu einer verbesserten radialen Flexibilität^[73].

Die Bezeichnung dieser auch als *Pople'sche* Basissätze bekannten Basen folgt dem folgenden Schema:

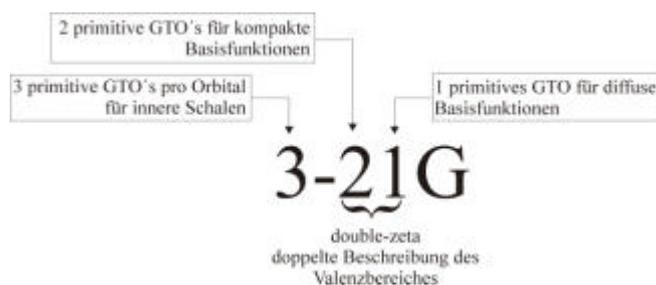


Abb. 4.2: Bezeichnung von Split-Valence-Orbitalen

4.5.4 Polarisations- und Diffuse Funktionen

Eine weitere Möglichkeit der Basissatzerweiterung bieten die sogenannten Polarisations- und Diffusfunktionen. Im Fall der Polarisationsfunktionen werden weitere Funktionen für höhere nicht besetzte Atomorbitale berücksichtigt. Das bedeutet, man berücksichtigt für Wasserstoffatome neben den s-Funktionen auch p-Funktionen und für die Atome der zweiten Periode auch d-Funktionen in der Basis. Dies führt zu einer besseren sogenannten azimuthalen Flexibilität^[73] des Basissatzes. Während es bei den split-valence-Basissätzen darum geht, die radiale Richtung der Orbitale möglichst harmonisch abzudecken, müssen Polarisationsfunktionen die „Richtungsänderung“ der Orbitallappen möglichst effizient bewerkstelligen. Dies ist möglich, wenn die Funktionen $r\Psi(r)$ ihr Maximum dort erreichen, wo der entsprechende Wert der zu polarisierenden Basisfunktion sein Maximum erreicht.

Diffusfunktionen berücksichtigen Funktionen mit relativ kleinen Orbitalexponenten, die mit größerem Abstand vom Kern langsamer abfallen und dadurch die Elektronendichte zwischen den Kernen besser simulieren. Polarisations- und Diffuse Funktionen sind für fast alle gängigen Basissätze publiziert worden^[94-101].

Die Wahl des Basissatzes hat großen Einfluss auf das Ergebnis der Rechnung und die Rechenzeit. Für die Beschreibung von Geometrien sind in der Regel schon kleinere Basissätze gut geeignet^[102-104], bei der Untersuchung von anderen Eigenschaften der Moleküle müssen jedoch meistens größere Basen angewendet werden. Die nachfolgende Tabelle gibt Aufschluss über die Anzahl der Basisfunktionen pro Atom in Abhängigkeit vom Basissatz.

Tabelle 4.1: Anzahl der Basisfunktionen in Abhängigkeit des Basis satzes

Atom	Basissatz						
	STO-3G	3-21G	3-21G*	3-21+G*	6-31G*	6-31G**	6-311G*
H	1	2	2	2	2	5	3
Li-Ne	5	9	9	13	15	15	18
Na-Ar	9	13	18	17	19	19	22

4.6 Theoretische Berechnung Chemischer Verschiebungen

Die chemische Verschiebung ist eine molekulare Eigenschaft zweiter Ordnung^[105]. Ihre Berechnung ist mit drei verschiedenen Formalismen möglich, die sich alle aus störungstheoretischen Ansätzen herleiten. Diese drei Methoden sind: Die auf der *Rayleigh-Schrödinger-Doppelstörung* (*Rayleigh-Schrödinger-Perturbation-Theorie*, RSPT) beruhende *sum-over-states-Methode* (SOS), die *self-consistent-perturbation-Methode* (SCP) und die *finite-perturbation-theory-Methode* (FPT), wobei SCP kaum Anwendung findet.

Im folgenden werden die Grundlagen der RSPT- und FPT-Methode erläutert.

4.6.1 Rayleigh-Schrödinger-Doppelstörungstheorie (RSPT)

In der RSPT wird die Störwellenfunktion als Potenzreihenentwicklung in B und \mathbf{m} um $B = 0$ und $\mathbf{m} = 0$ angesetzt.

$$\Psi(B, \mu_{\text{Kerne}}) = \Psi^0 + \Psi^{(0,1)} B + \sum_A^{\text{Kerne}} \Psi_A^{(0,1)} \mu_A + \dots \quad (76)$$

Hierin bezeichnet A die Kerne, B das Magnetfeld und \mathbf{m} das gesamt magnetische Moment des Kerns, das von dem Gesamtdrehimpuls J und der kernspezifischen gyromagnetischen Konstante \mathbf{g} abhängt. Der zugehörige *Hamilton-Operator* lautet:

$$\hat{H}(B, \mu_{\text{Kerne}}) = \hat{H}^0 + \hat{H}^{(0,1)} \cdot B + \sum_A \mu_A \hat{H}_A^{(0,1)} + \sum_A B \cdot \hat{H}^{(1,1)} \cdot \mu_A + \frac{1}{2} B \cdot \hat{H}^{(2,0)} \cdot B + \dots \quad (77)$$

Die Eigenwerte der *Schrödinger-Gleichung* mit diesem *Hamilton-Operator* zerfallen bei Vernachlässigung der Hyperfeinkopplung der Kerne in vier wesentliche Terme:

$$E(B, \mu_A) = E_0 + \sum_{\alpha} E_{\alpha}^{(1,0)} B_{\alpha} + \sum_A \sum_{\alpha} \sum_{\beta} B_{\alpha} E_{A\alpha\beta}^{(1,1)} \mu_{\alpha\beta} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \sum_{\beta} B_{\alpha} E_{\alpha\beta}^{(2,0)} B_{\beta} + \dots \quad (78)$$

Dabei ersetzen \mathbf{a} und \mathbf{b} die kartesischen Komponenten x , y , z . Für die Berechnung der Abschirmungskonstante eines Kerns A (bzw. dessen Abschirmungstensor) muss der Ausdruck $E_{A\alpha\beta}^{(1,1)}$ ausgewertet werden.

$$\sigma_A = E_A^{(1,1)} + I \quad (79)$$

Hierin ist I der Kernspin. Der Term $E_{\alpha}^{(1,0)}$ entspricht, bis auf das Vorzeichen, der \mathbf{a} -Komponente des magnetischen Dipolmoments der Elektronen, das für geschlossenschalige Systeme gleich null ist.

Der letzte Term der Gleichung (78) repräsentiert die diamagnetische Polarisierung, beinhaltet aber neben der gesuchten Abschirmung auch das magnetische Dipolmoment des „nackten“ Kerns.

Auflösung nach $E_{A\alpha\beta}^{(1,1)}$ führt schließlich zu^[105]:

$$E_{A\alpha\beta}^{(1,1)} = \langle \Psi^0 | \hat{H}_A^{(1,1)} | \Psi^0 \rangle + \langle \Psi^0 | \hat{H}_{A\alpha}^{(0,1)} | \Psi_\beta^{(1,0)} \rangle + \langle \Psi^0 | \hat{H}_\alpha^{(1,0)} | \Psi_{A\beta}^{(0,1)} \rangle \quad (80)$$

Die gestörten Wellenfunktionen in den kets des zweiten und dritten Terms, $\Psi_\beta^{(1,0)}$ und $\Psi_{A\beta}^{(0,1)}$, lassen sich ebenfalls in der Basis der ungestörten Wellenfunktion Ψ^k ausdrücken.

$$\Psi_\beta^{(1,0)} = \sum_{k \neq 0}^{\infty} C_{k\beta}^{(1,0)} \Psi^k \quad (81)$$

mit

$$C_{k\beta}^{(1,0)} = - \frac{\langle \Psi^k | H_\beta^{(1,0)} | \Psi^0 \rangle}{E_k - E_0} \quad (82)$$

Daraus ergibt sich für die Komponenten des Abschirmungstensors S_{Aab} :

$$\begin{aligned} \sigma_{A\alpha\beta} = & \delta_{\alpha\beta} + \langle \Psi^0 | \hat{H}_{A\alpha\beta}^{(1,1)} | \Psi^0 \rangle \\ & - \sum_{k \neq 0}^{\infty} \frac{\langle \Psi^0 | \hat{H}_{A\alpha}^{(0,1)} | \Psi^k \rangle \langle \Psi^k | \hat{H}_\beta^{(1,0)} | \Psi^0 \rangle + \langle \Psi^0 | \hat{H}_\alpha^{(1,0)} | \Psi^k \rangle \langle \Psi^k | \hat{H}_{A\beta}^{(0,1)} | \Psi^0 \rangle}{E_k - E_0} \end{aligned} \quad (83)$$

Die expliziten Störungsoperatoren lauten:

$$\hat{H}_{A\alpha\beta}^{(1,1)} = \frac{e^2}{2mc^2} \sum_i \frac{r_i \cdot r_{iA} \delta_{\alpha\beta} - r_{i\alpha} \cdot r_{iA\beta}}{r_{iA}^3} \quad (84)$$

$$\hat{H}_\alpha^{(1,0)} = \frac{e}{2mc} \sum_i L_{i\alpha} \quad (85)$$

$$\hat{H}_{A\alpha}^{(0,1)} = \frac{e}{mc} \sum_i \frac{L_{iA\alpha}}{r^3} \quad (86)$$

r_{iA} ist dabei der Kern-Elektron-Abstand, \mathbf{d}_{ab} das Kroneckerdelta, c die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum, m die Masse des Elektrons und L_i der elektronische Drehimpulsoperator bzw. die entsprechende kartesische Komponente.

Gleichung (83) ist namensgebend für diese Methode. Hier wird die Summe über alle Zustände gebildet (sum-over-states)^[106, 107].

4.6.2 Finite Störungstheorie

Aus der Anwendung der RSPT resultiert ein sehr komplexer SOS-Ausdruck, der, wegen der Schwierigkeit der Auswertung der entsprechenden Summation mit einer sehr langsamen Konvergenz, Probleme bereiten kann. Ein anderer Ansatz ist die Finite Störungstheorie, bei der die Entwicklung von \hat{H} in der folgenden Form geschrieben werden kann:

$$\hat{H}(\lambda) = \hat{H}^0 + \lambda_1 \hat{H}_1 + \lambda_2 \hat{H}_2 + \dots \quad (87)$$

Die Komponenten des Tensors der chemischen Verschiebung werden bestimmt, indem man eine Störentwicklung um die Stelle $\mathbf{m}_{Ab} = \mathbf{B}\mathbf{a} = 0$ vornimmt. Daraus ergibt sich:

$$\sigma_{A\alpha\beta} = \left[\frac{d^2 E(\mu_A, B)}{d\mu_{A\beta} dB_\alpha} \right]_{\mu_{A\beta} = B_\alpha = 0} + \delta_{\alpha\beta} \quad (88)$$

Gesucht wird die zweite Ableitung der Energie, die über die erste Ableitung eines gestörten *Hamilton*-Operators berechenbar sein sollte. Nach dem Hellmann-Feymann-Theorem^[108-110] gilt:

$$\frac{dE(\lambda)}{d\lambda_1} = \langle \Psi(\lambda) | \frac{d\hat{H}(\lambda)}{d\lambda_1} | \Psi(\lambda) \rangle = \langle \Psi(\lambda) | \hat{H}_1 | \Psi(\lambda) \rangle \quad (89)$$

Für die zweite Ableitung folgt:

$$\left[\frac{d^2 E(\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \dots)}{d\lambda_1 d\lambda_2} \right]_{\lambda_1 = \lambda_2 = 0} = \left[\frac{d}{d\lambda_2} \langle \Psi(\lambda_2) | \hat{H}_1 | \Psi(\lambda_2) \rangle \right]_{\lambda_2 = 0} \quad (90)$$

Identifiziert man λ_1 mit \mathbf{m}_i und λ_2 mit B , so wird deutlich, dass man zur Berechnung einer doppelt gestörten Energie in den beiden Störparametern nicht die Wellenfunktion benötigt,

sondern nur den *Hamilton*-Operator. Die Wellenfunktion geht lediglich als einfach gestörte Funktion in B ein, was dem *Dalgarnoschen* Austauschtheorem entspricht^[111]:

$$\hat{H}(B) = \hat{H}^0 + B\hat{H}_2 \quad (91)$$

Hierdurch fällt eine Abhängigkeit von der Kernanzahl heraus und die Berechnung von NMR-Verschiebungen für größere Moleküle wird erleichtert. Setzt man Gleichung (91) in Gleichung (93) für die Komponenten des Abschirmungstensors (Gl.88) ein, so erhält man:

$$\sigma_{A\alpha\beta} = \left[\frac{d}{dB_\alpha} \langle \Psi(B_\alpha) | \hat{H}_{A\beta}^{(0,1)} + \hat{H}_{A\alpha\beta}^{(1,1)} | \Psi(B_\alpha) \rangle \right]_{B_\alpha=0} + \delta_{\alpha\beta} \quad (92)$$

Ordnet man nach dem Drehimpuls, lassen sich paramagnetische und diamagnetische Anteile getrennt berechnen.

$$\sigma_{A\alpha\beta}^d = \langle \Psi^0 | \hat{H}_{A\alpha\beta}^{(1,1)} | \Psi^0 \rangle + \delta_{\alpha\beta} \quad (93)$$

$$\sigma_{A\alpha\beta}^p = \left[\frac{d}{dB_\alpha} \langle \Psi(B_\alpha) | \hat{H}_{A\beta}^{(0,1)} | \Psi(B_\alpha) \rangle \right]_{B_\alpha=0} \quad (94)$$

Im paramagnetischen Term taucht hier nur die gestörte Wellenfunktion $\Psi(B_a)$ auf. Es entsteht kein SOS-Ausdruck, was die Berechnung der chemischen Verschiebung deutlich vereinfacht.

4.6.3 Ursprungsabhängigkeit von Orbitalen

Die Ursprungsabhängigkeit oder Eichvarianz ist ein großes Problem bei der Berechnung chemischer Verschiebungen bzw. kernmagnetischer Abschirmungen, da die Lage der Abschirmungstensen zum äußeren Magnetfeld berücksichtigt werden müssen.

Formuliert man den elektronischen *Hamilton*-Operator als

$$\hat{H}^{elec} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_i \sum_k \frac{Z_k e^2}{r_{ik}} + \sum_i \sum_{j < i} \frac{e^2}{r_{ij}}, \quad (95)$$

so muss bei Anwesenheit eines äußeren Magnetfeldes der Impulsanteil im *Hamilton*-Operator $\hat{p} = -i\hbar\nabla$ um eA vergrößert werden. A ist hierbei das durch das angelegte Magnetfeld erzeugte Vektorpotential. Es ist charakterisiert durch drei Beziehungen:

$$A = \frac{1}{2} B \times r \quad (96)$$

$$\nabla \times A = B \quad (97)$$

$$\nabla \cdot A = 0 \quad (\text{Coulombgleichung}) \quad (98)$$

Selbst unter der Annahme eines absolut homogenen Magnetfeldes beinhaltet die Gleichung (96) mit r eine explizite Ortsabhängigkeit und für den realen Fall unvollständiger Basen damit eine Ursprungsabhängigkeit (gauge dependence). Es gibt jedoch verschiedene Möglichkeiten, diese Eichvarianz zu minimieren.^[112] In den meisten Veröffentlichungen finden heute London-Orbitale^[113] oder auch gauge independent atomic orbitals (GIAO)^[114] Verwendung.^[115] Hierbei ist anzumerken, dass die Namensgebung verwirrend wirkt, da die Orbitale sehr wohl einen Ursprung im Exponenten, eingefügt als Phasenfaktor, enthalten. Ditchfield^[114] bevorzugt deshalb auch die Formulierung gauge including atomic orbitals.

$$Q_{\mu}(B) = \chi_{\mu} \exp \left[-\frac{ie}{\hbar} A_{\mu} \cdot r \right] \quad (99)$$

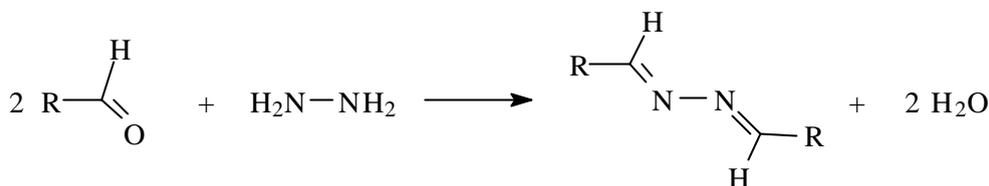
mit

$$A_{\mu} = \frac{1}{2} B \times r_{\mu} \quad (100)$$

Die Atomorbitale χ_{μ} werden mit einem Phasenfaktor versehen, der vom Eichursprung des Vektors abhängt. Der Wert von A am Kernort r_{μ} eines Atoms zum Atomorbital χ_{μ} ist A_{μ} . Hier ist r der Ortsvektor eines Elektrons in χ_{μ} . Im ab initio Rechenzyklus optimiert man diesen Phasenfaktor mit, wodurch die erste Ableitung nach B verschwindet. Die Wahl des Ursprungs ist grundsätzlich beliebig, üblicherweise wählt man jedoch die entsprechenden Kernkoordinaten als Ursprung für das GIAO. Die Eichabhängigkeit wird also nicht aufgehoben, sondern vielmehr auf viele Ursprünge verteilt und so eindeutig referenziert. Bei der Anwendung von GIAOs im Vergleich zu anderen Eichungs-Methoden zeigt sich auch, dass diese zu einer wesentlich schnelleren Basissatzkonvergenz neigen.^[104]

5 Darstellung der Verbindungen

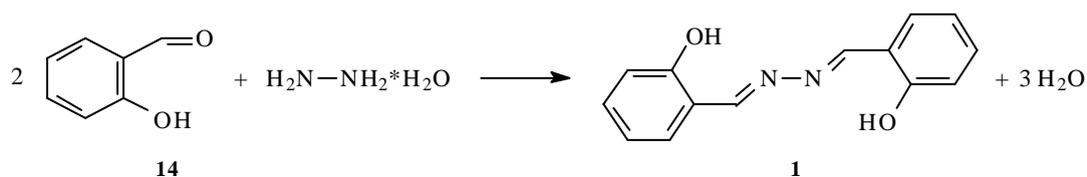
Azine sind Kondensationsprodukte von Aldehyden oder Ketonen und Hydrazin.^[17, 29]



Diese einfache Synthese ermöglicht auch einen guten Zugang zu isotopenangereicherten Azinen durch die Verwendung von ^{15}N -angereichertem Hydrazin. Eingesetzt wurde ausschließlich 99.5% ^{15}N -angereichertes Hydrazin. Sollten das Produkt eine geringere Anreicherung an ^{15}N -Stickstoff enthalten, wurde 99.5% ^{15}N -angereichertes Hydrazin mit Hydrazin natürlichen Isotopengehalts gemischt. Hierdurch wurde sichergestellt, dass immer beide Stickstoffpositionen gleichmäßig mit ^{15}N oder ^{14}N besetzt waren, wodurch in den ^{15}N -NMR-Experimenten ^{15}N - ^{14}N -Kopplungen vermieden wurden. Die verwendeten Edukte sind mit einer Ausnahme käuflich zu erwerben.

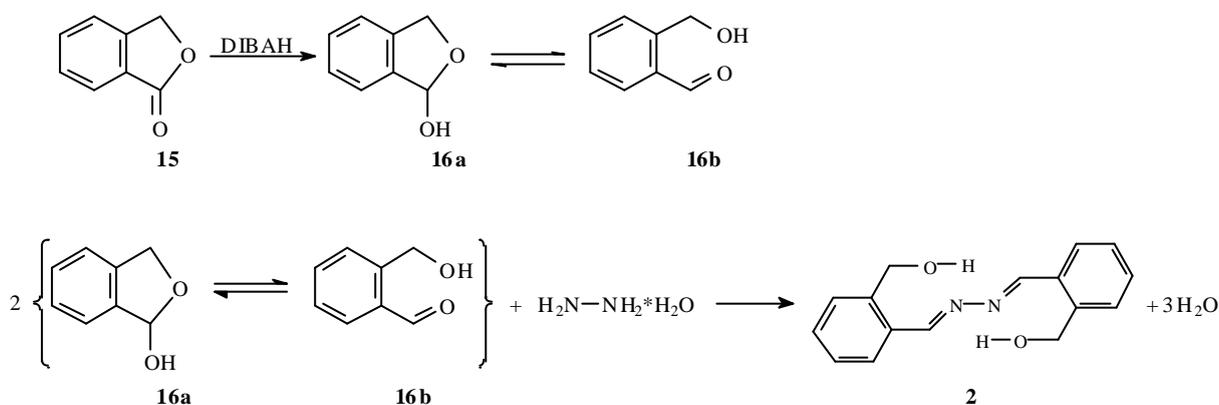
5.1 Darstellung von 2-Hydroxybenzaldehydazin (1), (Salicylaldehydazin)

2-Hydroxybenzaldehydazin (1) wurde ausgehend von Salicylaldehyd (14) und 99.5% ^{15}N -angereichertem Hydrazin-Monohydrat synthetisiert. Die Synthese wurde in Ethanol durchgeführt. Nach Zugabe des Hydrazin-Monohydrates zu einer ethanolischen Lösung von Salicylaldehyd bei Raumtemperatur fielen spontan große Mengen blass rosa farbene Kristalle aus, die sich nach dem Trocknen an Luft leuchtend gelb färbten. 2-Hydroxybenzaldehydazin (1) wurde in drei Anreicherungsstufen dargestellt: Natürlicher Gehalt an ^{15}N (0.37%), 10% Gehalt an ^{15}N und 99.5% Gehalt an ^{15}N . Alle Synthesen verliefen mit nahezu quantitativer Ausbeute.



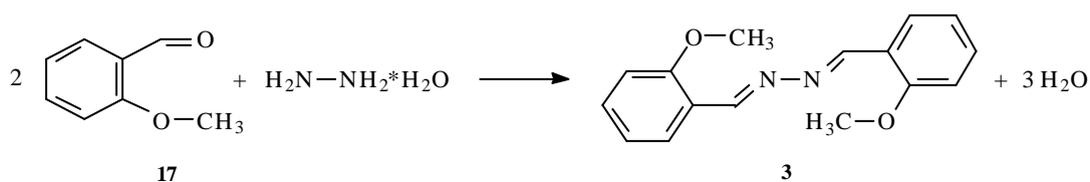
5.2 Darstellung von 2-Hydroxymethylbenzaldehydazin (2)

2-Hydroxymethylbenzaldehydazin (2) wurde ausgehend von 2-Hydroxymethylbenzaldehyd (16b) gemäß dem allgemeinen Syntheschema in natürlicher, 10% und 99.5% Anreicherung an ^{15}N synthetisiert. 1,3-Dihydro-1-benzofuranol (16b) wurde aus Phthalid (15) gewonnen, welches mit Diisobutylaluminiumhydrid (DIBAH) vom Lacton in den entsprechenden Hydroxyaldehyd bzw. das isomere Hydroxylacton (16a) reduziert wurde. Diese Reaktion findet bei -90°C statt,^[116] und diese Temperatur muss unbedingt eingehalten werden. Ansätze bei höheren Temperaturen, z. B. -60°C , zeigten, dass unter diesen Bedingungen weitere Reduktionen am Lacton-Sauerstoff beobachtet werden. Entgegen der Literatur wurde das Rohprodukt, da es noch deutliche Anteile an Edukt aufwies, säulenchromatographisch aufgearbeitet.



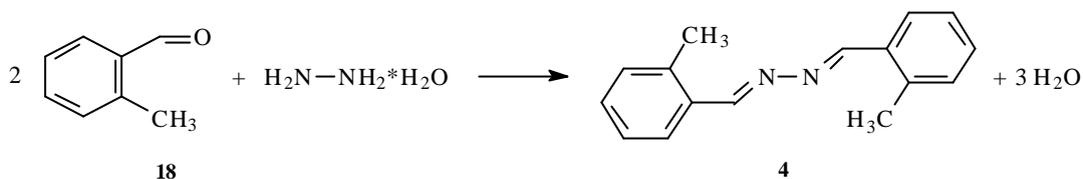
5.3 Darstellung von 2-Methoxybenzaldehydazin (3)

Ausgehend von 2-Methoxybenzaldehyd (17) wurde 2-Methoxybenzaldehydazin (3) gemäß dem allgemeinen Syntheschema mit natürlichem Gehalt an ^{15}N , sowie 10% angereichert als gelber Feststoff dargestellt.



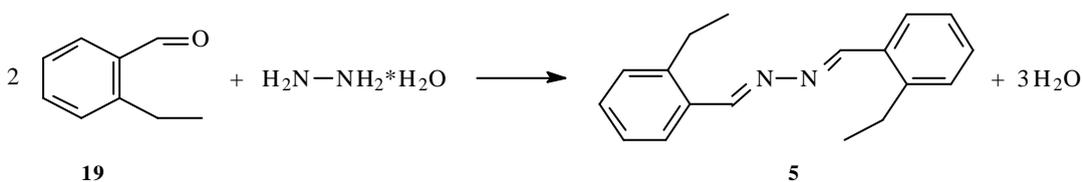
5.4 Darstellung von 2-Methylbenzaldehydazin (4), (o-Tolualdehydazin)

2-Methylbenzaldehydazin (4) wurde gemäß dem allgemeinen Reaktionsschema zur Synthese von Azinen, ausgehend von o-Tolualdehyd (18), in ethanolischer Lösung dargestellt. Im Unterschied zur Synthese der Verbindung (1) wurde jedoch nach Zugabe des Hydrazin-Monohydrates 1 Stunde unter Rückfluss erhitzt und der Reaktionsansatz zur Vervollständigung der Kristallisation über Nacht stehen gelassen. Die so geänderte Methode lieferte in guter Ausbeute den gelben Feststoff. Die Verbindung 4 wurde in natürlicher Häufigkeit des Stickstoffisotops ^{15}N , sowie 10% angereichert dargestellt.



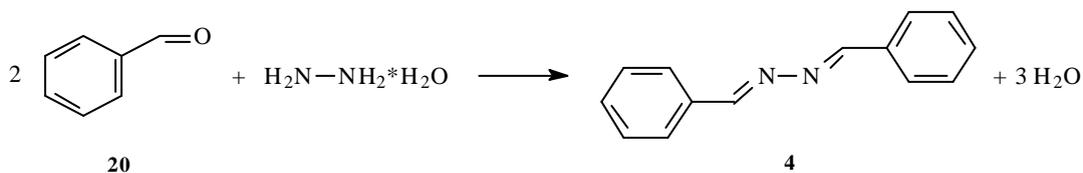
5.6 Darstellung von 2-Ethylbenzaldehydazin (5)

Ausgehend von 2-Ethylbenzaldehyd (19) wurde 2-Ethylbenzaldehydazin (5) gemäß dem allgemeinen Syntheschema mit natürlichem Gehalt an ^{15}N , sowie 10% angereichert als gelber Feststoff dargestellt.



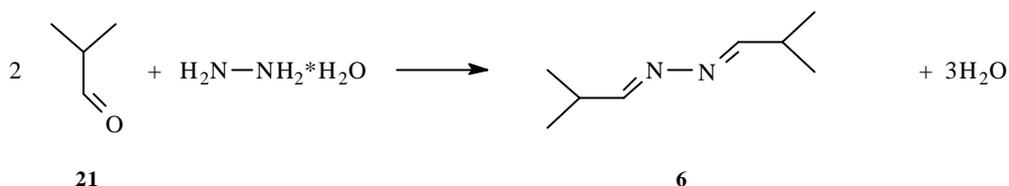
5.7 Darstellung von Benzaldehydazin (6)

Ausgehend von Benzaldehyd (20) wurde Benzaldehydazin (6) gemäß dem allgemeinen Syntheschema mit natürlichem Gehalt an ^{15}N , sowie 10% angereichert als gelber Feststoff dargestellt.



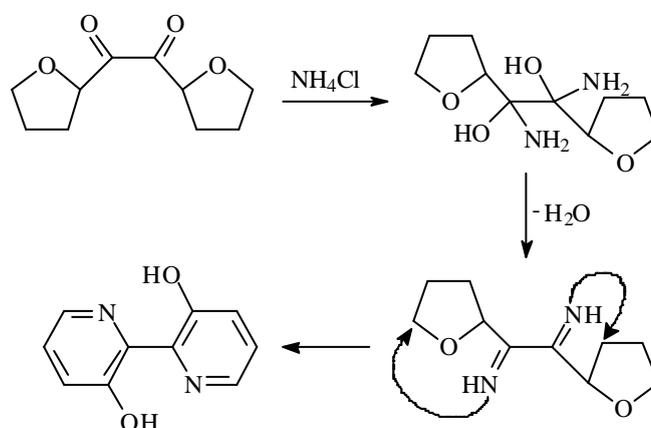
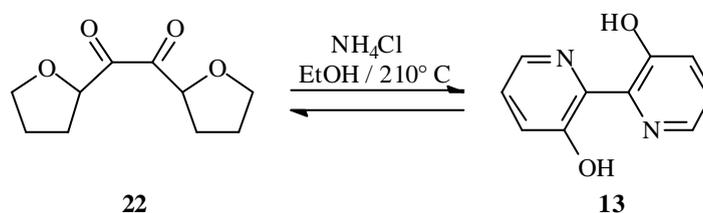
5.8 Darstellung von Isobutyraldehydazin (7)

Ausgehend von käuflich erworbenem Isobutyraldehyd (**21**) wurde Isobutyraldehydazin (**6**) gemäß dem allgemeinen Syntheschema in natürlicher Form, sowie 10% ^{15}N -angereichtert als gelbes Öl dargestellt.



5.9 Darstellung von 2,2'-Bipyridin-3,3'-diol (13)

2,2'-Bipyridin-3,3'-diol (**13**) wurde gemäß einer Literaturvorschrift^[117] synthetisiert. α -Furil (**22**) wurde in einer Zincke-Umlagerung^[118] in Methanol bei 210° C mit Ammoniumchlorid im Autoklaven zum Produkt (**13**) umgesetzt. Das Rohprodukt wurde mehrfach über Kieselgel filtriert. 2,2'-Bipyridin-3,3'-diol (**13**) wurde auf diese Weise mit natürlichem ^{15}N -Gehalt dargestellt.



6 Quantenchemische Berechnungen

In diesem Kapitel wird die dieser Arbeit zugrunde liegende Idee anhand des 2-Hydroxybenzaldehydazins (**1**) als Modellsystem erläutert, und die Ergebnisse der quantenchemischen Berechnungen werden vorgestellt. Für die Berechnungen der Geometrien sind das semiempirische PM3-Verfahren und die DFT-Methode B3LYP unter Verwendung eines double-zeta Basissatzes (6-31+G*) benutzt worden. Die Konvergenzkriterien zur Strukturoptimierung wurden im Rahmen der Möglichkeiten des GAUSSIAN 98 Programm-paketes herabgesetzt.

Abschirmungstensoren wurden ausschließlich auf B3LYP-Niveau mit triple-zeta Basissätzen unter Berücksichtigung von Polarisations- und Diffusfunktionen (6-311+G**) und Verwendung von GIAO berechnet.

Da, wie in Kapitel 3.4.2 beschrieben, die kernmagnetische Abschirmung am Stickstoff stark von der Beeinflussung des einsamen Elektronenpaares abhängt, sollte die Annäherung des H-Atoms innerhalb einer O-H...N-Wasserstoffbrücke eine Veränderung der Abschirmung des Kerns hervorrufen. Da es chemisch nicht möglich ist, die Länge der Wasserstoffbrückenbindung, also den H...N-Abstand, zu variieren, ohne das restliche Molekül zu verändern, war die Überlegung naheliegend, dieses quantenchemisch zu simulieren. Zu diesem Zweck wurde der H...N-Abstand innerhalb der Wasserstoffbrücke systematisch verändert. Die restlichen Atome des Modellsystems sollten frei um diesen Abstand relaxieren.

Zu diesem Zweck wurde die Eingangsgeometrie für die Strukturoptimierung in Form einer Z-Matrix erstellt, bei der die Abstände der an den Wasserstoffbrückenbindungen beteiligten Stickstoff- und Wasserstoffatome konstant gehalten wurden. Diese Form der Geometrikodierung wurde gewählt, um die OH...N-Abstände als unabhängige Parameter variieren zu können. Um den Rechenaufwand der DFT-Rechnungen auf B3LYP-Basis zu verringern, wurden die Startgeometrien vor Erstellung der Z-Matrix mittels PM3 optimiert.

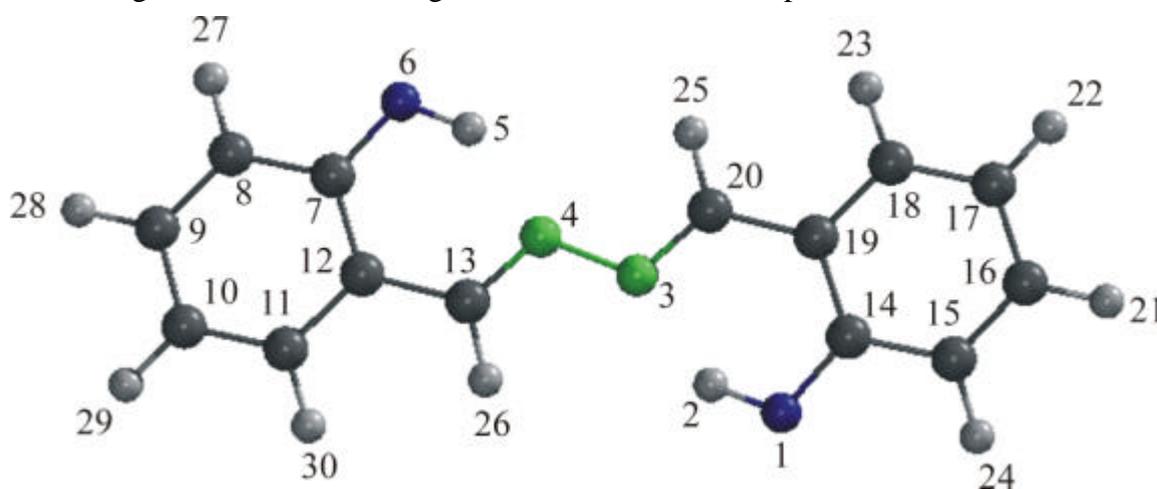


Abb. 6.1: Atomnummerierung des Modell-Systems 2-Hydroxybenzaldehydazin (**1**)

O					
H	1	r21			
N	2	r32	1	a321	
N	3	r43	2	a432	1 d4321 0
H	4	r32	3	a543	2 d5432 0
O	5	r65	4	a654	3 d6543 0
C	6	r76	5	a765	4 d7654 0
C	7	r87	6	a876	5 d8765 0
C	8	r98	7	a987	6 d9876 0
C	9	r109	8	a1098	7 d10987 0
C	10	r1110	9	a11109	8 d111098 0
C	11	r1211	10	a121110	9 d1211109 0
C	4	r134	3	a1343	2 d13432 0
C	1	r141	2	a1412	3 d14123 0
C	14	r1514	1	a15141	2 d151412 0
C	15	r1615	14	a161514	1 d1615141 0
C	16	r1716	15	a171615	14 d17161514 0
C	17	r1817	16	a181716	15 d18171615 0
C	18	r1918	17	a191817	16 d19181716 0
C	3	r203	2	a2032	1 d20321 0
H	16	r2116	15	a211615	14 d21161514 0
H	17	r2217	16	a221716	15 d22171615 0
H	18	r2318	17	a231817	16 d23181716 0
H	15	r2415	14	a241514	1 d2415141 0
H	20	r2520	3	a25203	2 d252032 0
H	13	r2613	4	a26134	3 d261343 0
H	8	r278	7	a2787	6 d27876 0
H	9	r289	8	a2898	7 d28987 0
H	10	r2910	9	a29109	8 d291098 0
H	11	r3011	10	a301110	9 d3011109 0
r21		1.002217			
r43		1.380243			
r65		1.002205			
r76		1.344664			
					
d291098		179.995011			
d3011109		180.032551			
r32		1.78			

Abb. 6.2: Z-Matrix für die Startgeometrie des Modell-Systems 2-Hydroxybenzaldehydazin (1)

Auf die Einführung von Symmetrie in der Z-Matrix wurde auf Grund systemimmanenter Probleme innerhalb des GAUSSIAN Programmpaketes verzichtet.

Die so ermittelten Molekülstrukturen (siehe Anhang) dienten als Eingangsgeometrien zur Berechnung der isotropen Abschirmungen.

6.1 Quantenchemische Berechnungen für 2-Hydroxybenzaldehydazin (1)

6.1.1 Strukturparameter aus DFT-Rechnungen für 2-Hydroxybenzaldehydazin (1)

Die folgenden Grafiken verdeutlichen, wie das Molekül auf die Variation des $N\cdots H$ -Abstandes reagiert, um die energetisch günstigste Struktur zu erreichen.

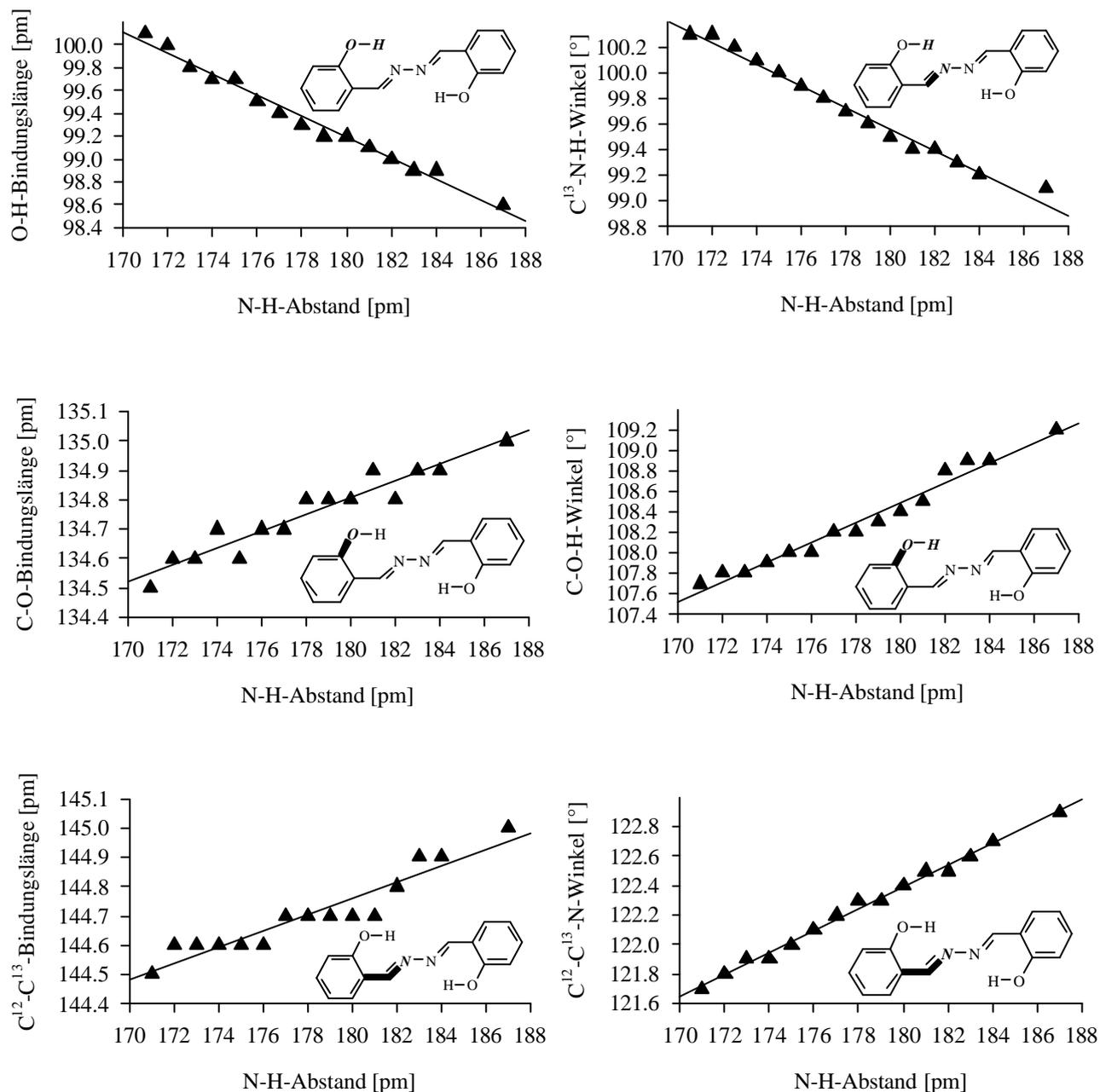


Abb. 6.3: Auswirkung der $N\cdots H$ -Abstandsvariation auf ausgesuchte Geometrieparameter (DFT).

Wie die Analyse der aus den quantenmechanischen Rechnungen erhaltenen Geometrien (Abb. 6.3) zeigt, wirkt sich die Veränderung des $N\cdots H$ -Abstandes deutlich auf die O-H-Bindungslänge ($\Delta=1.5$ pm) aus. Die Beeinflussung der C-O- sowie C^{12} - C^{13} -Bindungslänge liegt signifikant niedriger ($\Delta=0.5$ pm). Betrachtet man die Bindungswinkel, so stellt man fest, dass der C-O-H-Bindungswinkel die stärkste Beeinflussung durch die Abstandvariation erfährt ($\Delta=1.5^\circ$), wobei jedoch die C-N-H- und C-C-N-Bindungswinkel nur geringfügig weniger ($\Delta=1.2^\circ$) beeinflusst werden.

6.1.2 Strukturparameter aus PM3-Rechnungen für 2-Hydroxybenzaldehyddiazin (1)

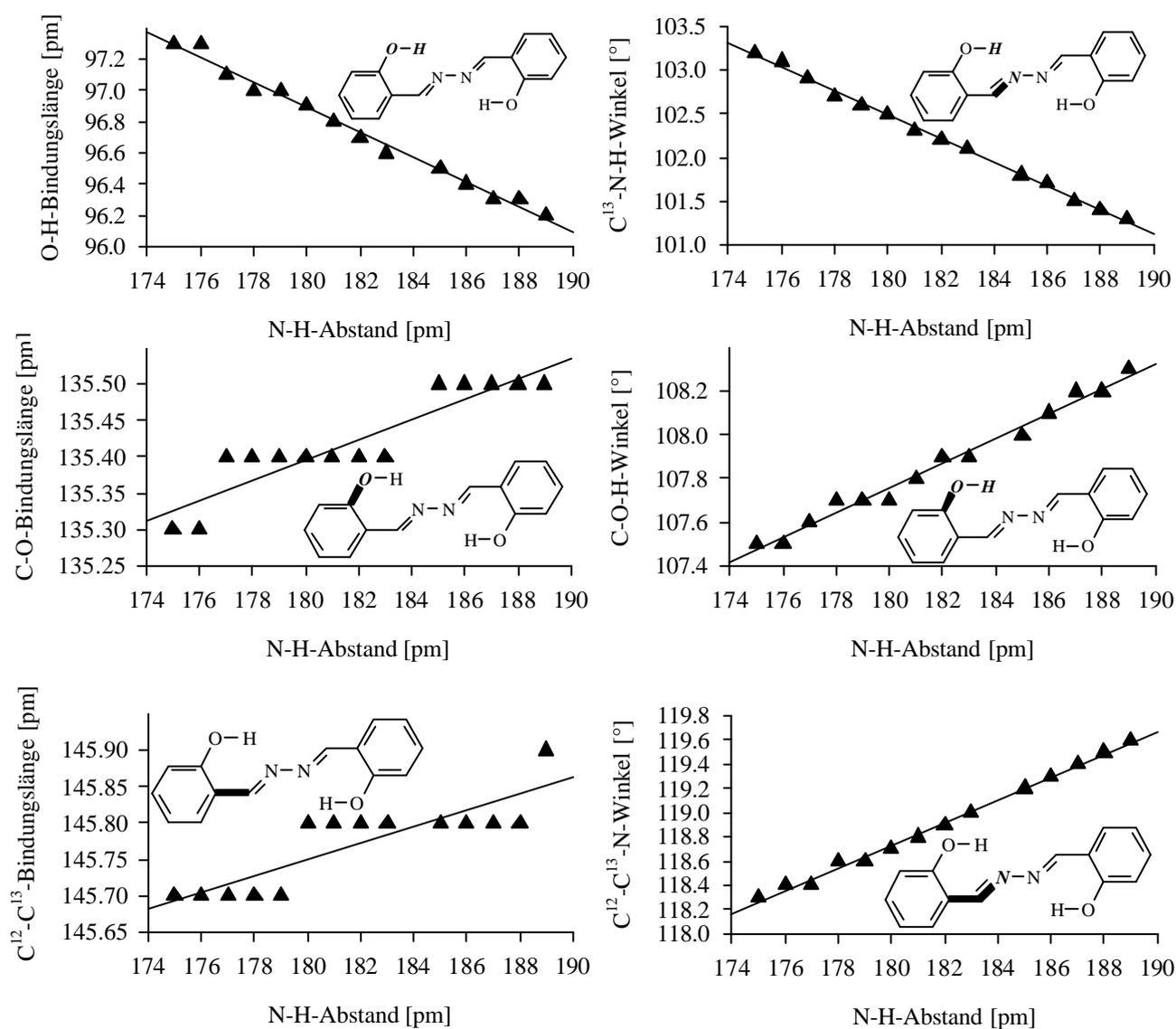


Abb. 6.4: Auswirkung der $N\cdots H$ -Abstandsvariation auf ausgesuchte Geometrieparameter (PM3).

Bei der Betrachtung der aus den PM3-Berechnungen gewonnenen Geometriedaten (Abb. 6.4) stellt man die gleiche Tendenz wie bei den auf DFT-Rechnungen basierenden Geometrieparametern fest. Die $N\cdots H$ -Abstandsvariation bewirkt ähnliche Bindungslängen- und -winkeländerungen. Jedoch gelangen die semiempirischen Rechnungen zu dem Ergebnis, dass nicht der C-O-H-Bindungswinkel ($\Delta=0.8^\circ$) die stärkste Beeinflussung erfährt, sondern der C-N-H-Bindungswinkel ($\Delta=1.8^\circ$). Der Einfluss auf den C-N-H-Bindungswinkel wird in beiden Rechenmethoden annähernd gleich bewertet (PM3 $\Delta=1.3^\circ$, B3LYP $\Delta=1.2^\circ$). Für die Bindungslängenänderungen sind die Tendenzen bei PM3 und B3LYP völlig gleich. Während die Länge der O-H-Bindung im Fall der PM3-Rechnung um 1.1 pm aufgeweitet wird, sind es für die B3LYP-Rechnung 1.5 pm. Ähnliches gilt für die C-O- sowie C^{12} - C^{13} -Bindungen, welche im Fall der PM3-Berechnungen um 0.2 pm, im Fall der B3LYP-Berechnungen um 0.5 pm variieren.

Im Gegensatz zu den auf B3LYP-Rechnungen basierenden Geometriedaten, bei denen keine Aufweitung der C^{13} -N-Bindungslänge feststellen kann, wird im Fall der mittels PM3 berechneten Strukturen eine Aufweitung dieser Bindungslänge um 0.3 pm beobachtet (Abb. 6.5).

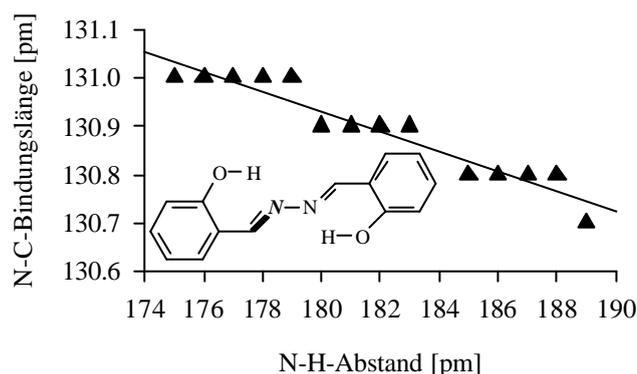


Abb. 6.5: Auswirkung der $N\cdots H$ -Abstandsvariation auf die N-C-Bindungslänge (PM3).

6.1.3 Berechnete isotrope Abschirmung aus B3LYP-optimierten Geometrien für 2-Hydroxybenzaldehydazin (1)

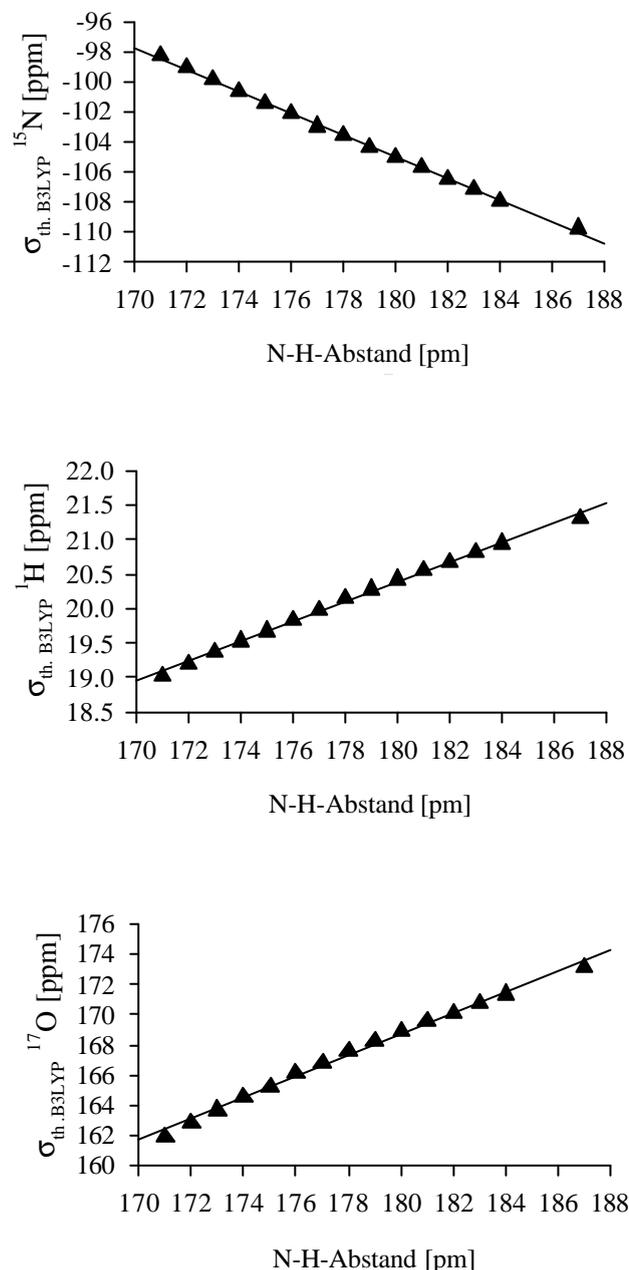


Abb. 6.6: Berechnete isotrope Abschirmung in Abhängigkeit vom N···H-Abstand (B3LYP, nicht referenziert).

Abbildung 6.6 zeigt die Abhängigkeiten der theoretischen isotropen Abschirmung der an der Wasserstoffbrücke beteiligten ^{15}N -, ^1H - und ^{17}O -Kerne aus B3LYP-optimierten Strukturen als nicht gegen einen Standard referenzierte Werte absoluter Abschirmung. Man erkennt eine deutliche, lineare Abhängigkeit der chemischen Verschiebung aller Kerne von der Position des H-Atoms in der Wasserstoffbrücke. Für die ^{15}N -Kerne ergibt sich ein $\Delta\sigma$ -Wert von -11.6

ppm. Für die beteiligten ^1H - und ^{17}O -Kerne ergeben sich $\Delta\sigma$ -Werte von 2.3 ppm bzw. 11.2 ppm. Das Bestimmtheitsmaß R^2 der linearen Regression liegt für alle drei Kerne im Bereich zwischen 0.995 und 0.999.

6.1.4 Berechnete Eigenwerte der Abschirmungstensoren aus B3LYP-optimierten Geometrien für 2-Hydroxybenzaldehydazin (1)

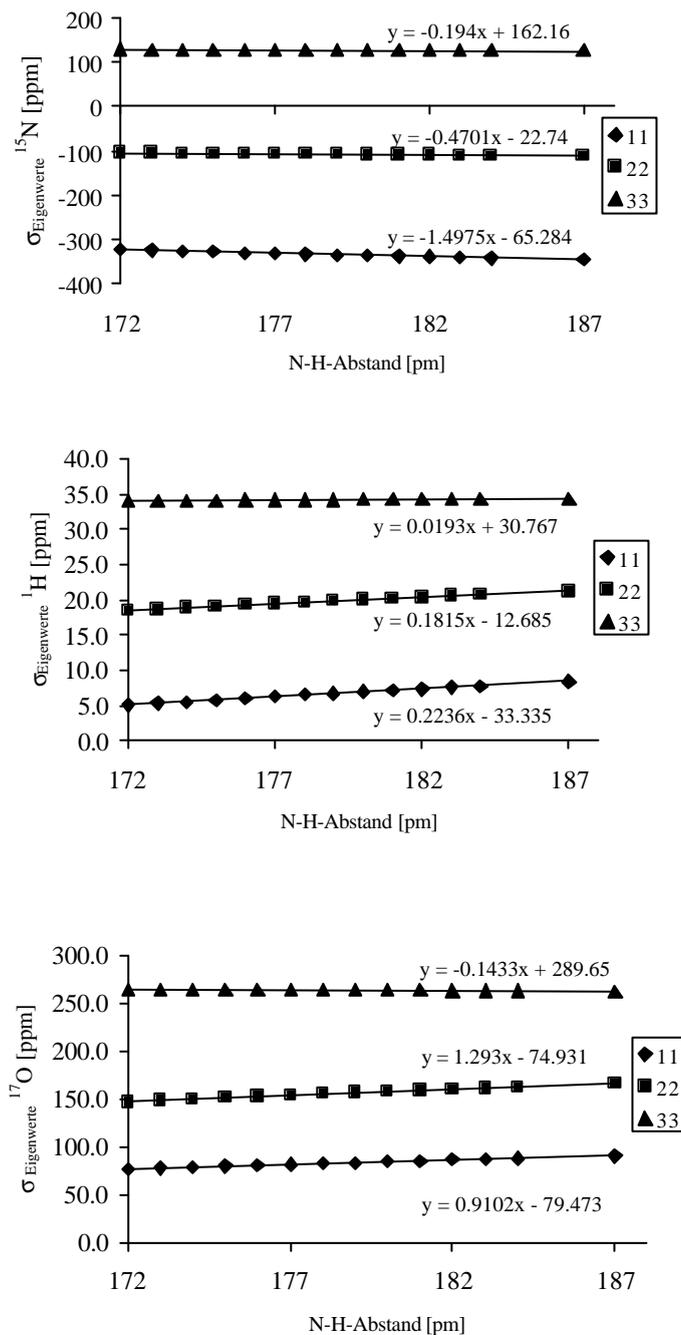


Abb. 6.7: Berechnete Eigenwerte der Abschirmungstensoren in Abhängigkeit vom N...H-Abstand (B3LYP).

Abbildung 6.7 zeigt die Beeinflussung der Eigenwerte des Abschirmungstensors durch die Variation des N-H-Abstandes. Für alle drei an der Wasserstoffbrückenbindung beteiligten Atome beobachtet man, dass der Eigenwert (33) deutlich geringer als die beiden anderen Eigenwerte (11, 22) beeinflusst wird. Dies legt die Vermutung nahe, dass es sich bei den 33-Eigenwerten um Vektoren handelt, die orthogonal zum O-N-Kernverbindungsvektor stehen und somit von der Position des Wasserstoffatoms in der Brücke deutlich geringer beeinflusst werden.

6.1.5 Berechnete isotrope Abschirmung aus PM3-optimierten Geometrien für 2-Hydroxybenzaldehydazin (1)

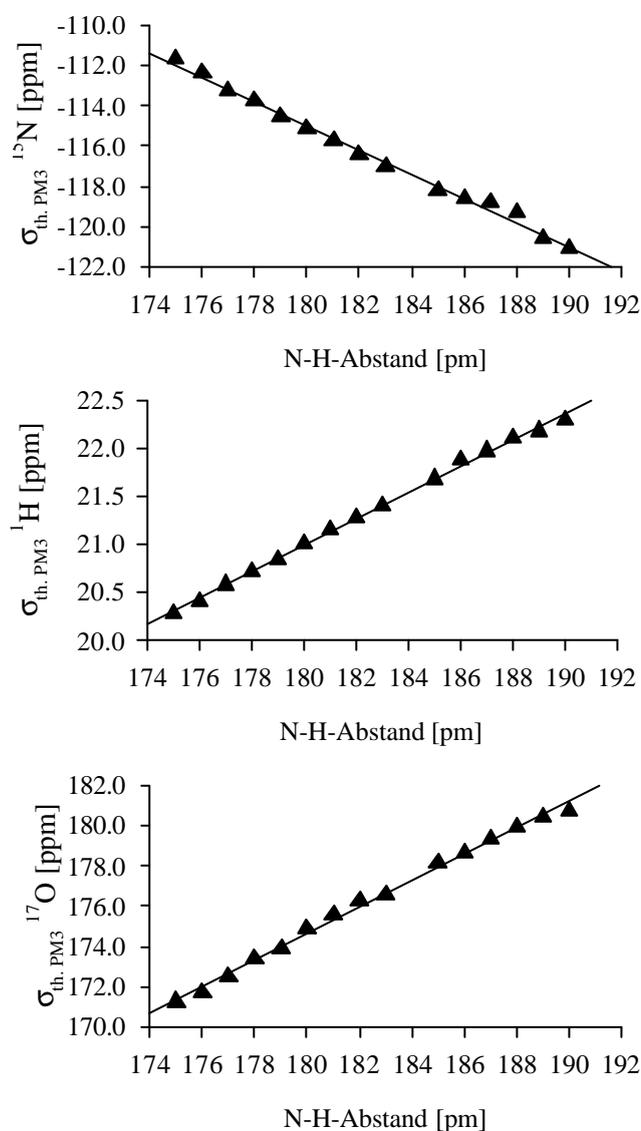


Abb. 6.8: Berechnete isotrope Abschirmungstensoren in Abhängigkeit vom N \cdots H-Abstand (PM3, nicht referenziert).

Abbildung 6.8 zeigt die Abhängigkeiten der theoretischen isotropen chemischen Verschiebungen der an der Wasserstoffbrücke beteiligten ^{15}N -, ^1H - und ^{17}O -Kerne aus PM3-optimierten Strukturen. Man erkennt auch hier, wie im Fall der B3LYP-optimierten Strukturen, eine lineare Abhängigkeit der chemischen Verschiebung aller Kerne von der Position des H-Atoms in der Wasserstoffbrücke. Für die ^{15}N -Kerne ergibt sich in diesem Fall ein $\Delta\sigma$ -Wert von -9.4 ppm. Für die beteiligten ^1H - und ^{17}O -Kerne resultieren $\Delta\sigma$ -Werte von 2.02 ppm bzw. 9.5 ppm. Das Bestimmtheitsmaß R^2 der linearen Regression liegt für alle drei Kerne im Bereich zwischen 0.992 und 0.998 .

6.1.6 Berechnete Eigenwerte der Abschirmungstensoren aus PM3-optimierten Geometrien für 2-Hydroxybenzaldehydazin (1)

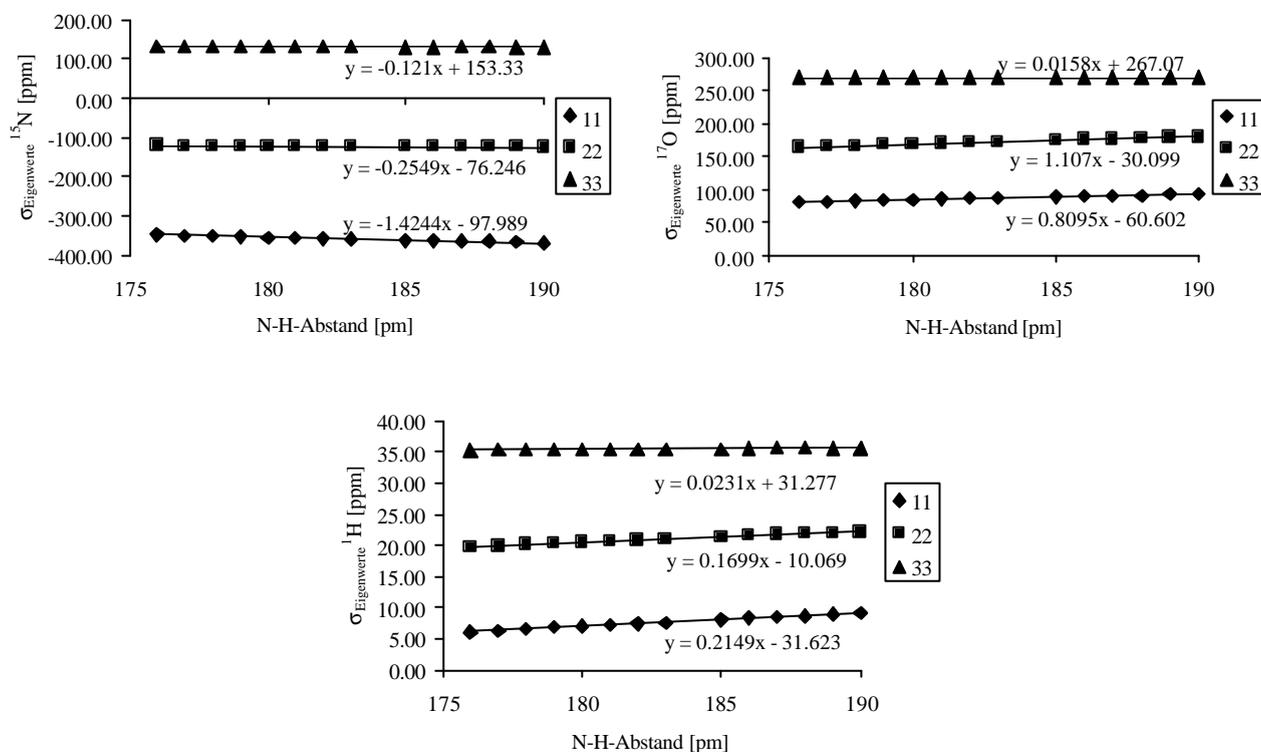


Abb. 6.9: Berechnete Eigenwerte der Abschirmungstensoren in Abhängigkeit vom $\text{N}\cdots\text{H}$ -Abstand (PM3).

Wie aus der obigen Abbildung 6.9 ersichtlich, lässt sich für die chemischen Abschirmung auf Grundlage von PM3-optimierten Geometrien der gleiche Trend der Eigenwerte des Abschirmungstensors aller an der Wasserstoffbrücke beteiligten Kerne erkennen, wie in Abbildung 6.7

6.2 Quantenchemische Berechnungen für 2-Hydroxymethylbenzaldehydazin (2)

6.2.1 Strukturparameter aus DFT-Rechnungen für 2-Hydroxymethylbenzaldehydazin (2)

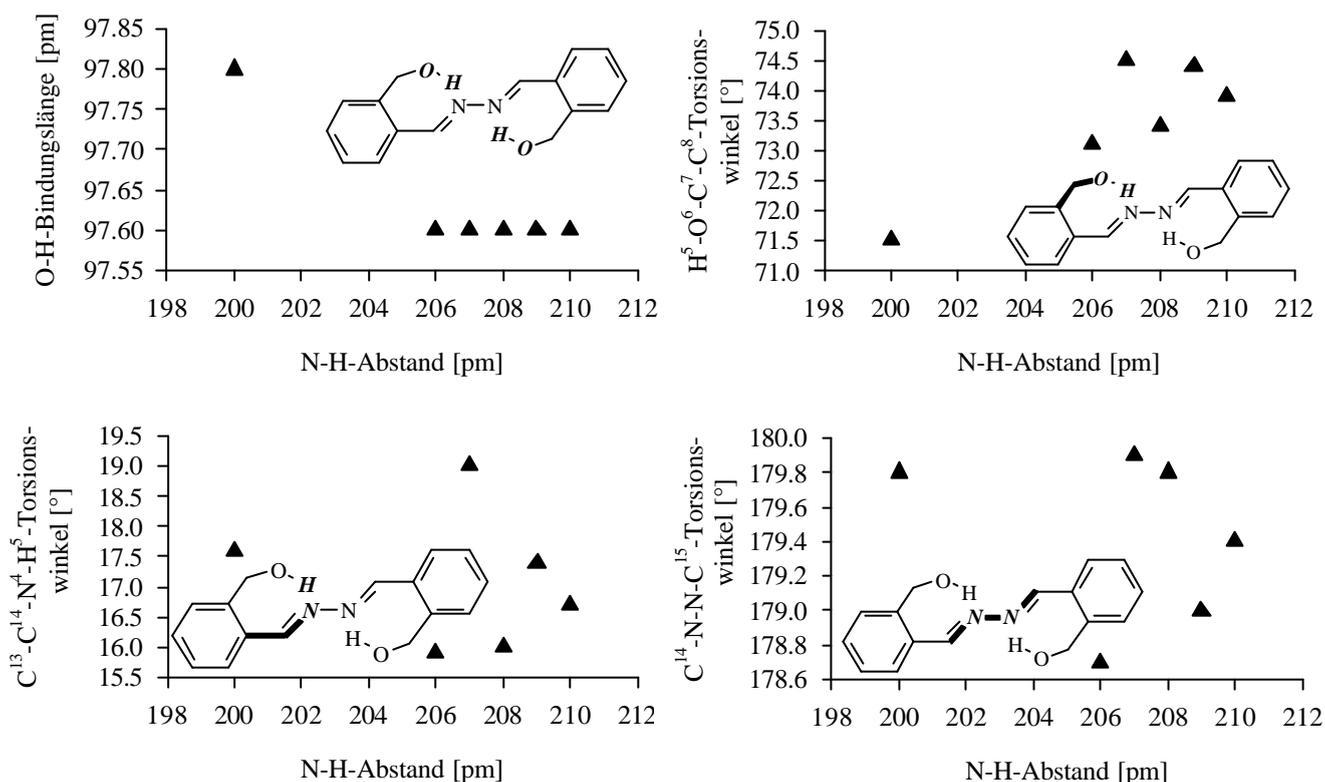


Abb. 6.10: Auswirkung der N···H-Abstandsvariation auf ausgesuchte Geometrieparameter (B3LYP).

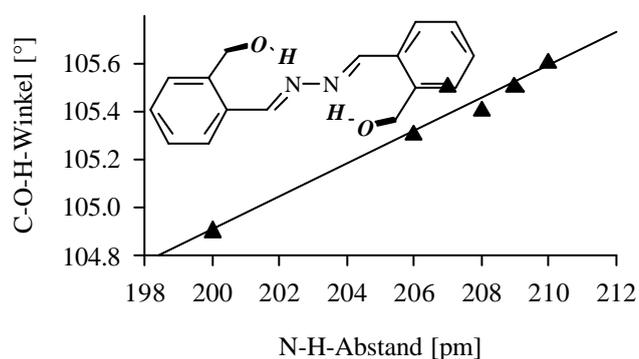


Abb. 6.11: Auswirkung der N···H-Abstandsvariation auf den C-O-H-Bindungswinkel, (B3LYP).

Die Analyse ausgesuchter Geometrieparameter aus der nach N-H-Abstandsvariation mittels B3LYP-Optimierung gewonnenen Strukturen des 2-Hydroxymethylbenzaldehydazin (2) in Abb. 6.10 zeigt, abgesehen von der Ausnahme des C-O-H-Bindungswinkels (Abb. 6.11), kei-

ne systematische Abhängigkeit der Geometrieparameter vom jeweiligen N...H-Abstand. Begründet liegen könnte dies in der nicht planaren Struktur von **2**, die eine Torsion um die zentrale N-N-Achse aufweist. Die deutlichste Beeinflussung zeigt der H-O-C-C-Torsionswinkel ($\Delta=2.4^\circ$). Der C-C-N-H-Torsionswinkel wird ebenfalls beobachtbar beeinflusst ($\Delta=-0.9^\circ$). Der C-O-H-Bindungswinkel in Abb. 6.2.1.2 zeigt eine systematische Beeinflussung um $\Delta=0.7^\circ$. Im Gegensatz zu Verbindung **1** wird im Fall des 2-Hydroxymethylbenzaldehydazins (**2**) keine deutliche Aufweitung der O-H-Bindung beobachtet ($\Delta=0.2$ pm).

6.2.2 Strukturparameter aus PM3-Rechnungen für 2-Hydroxymethylbenzaldehydazins (**2**)

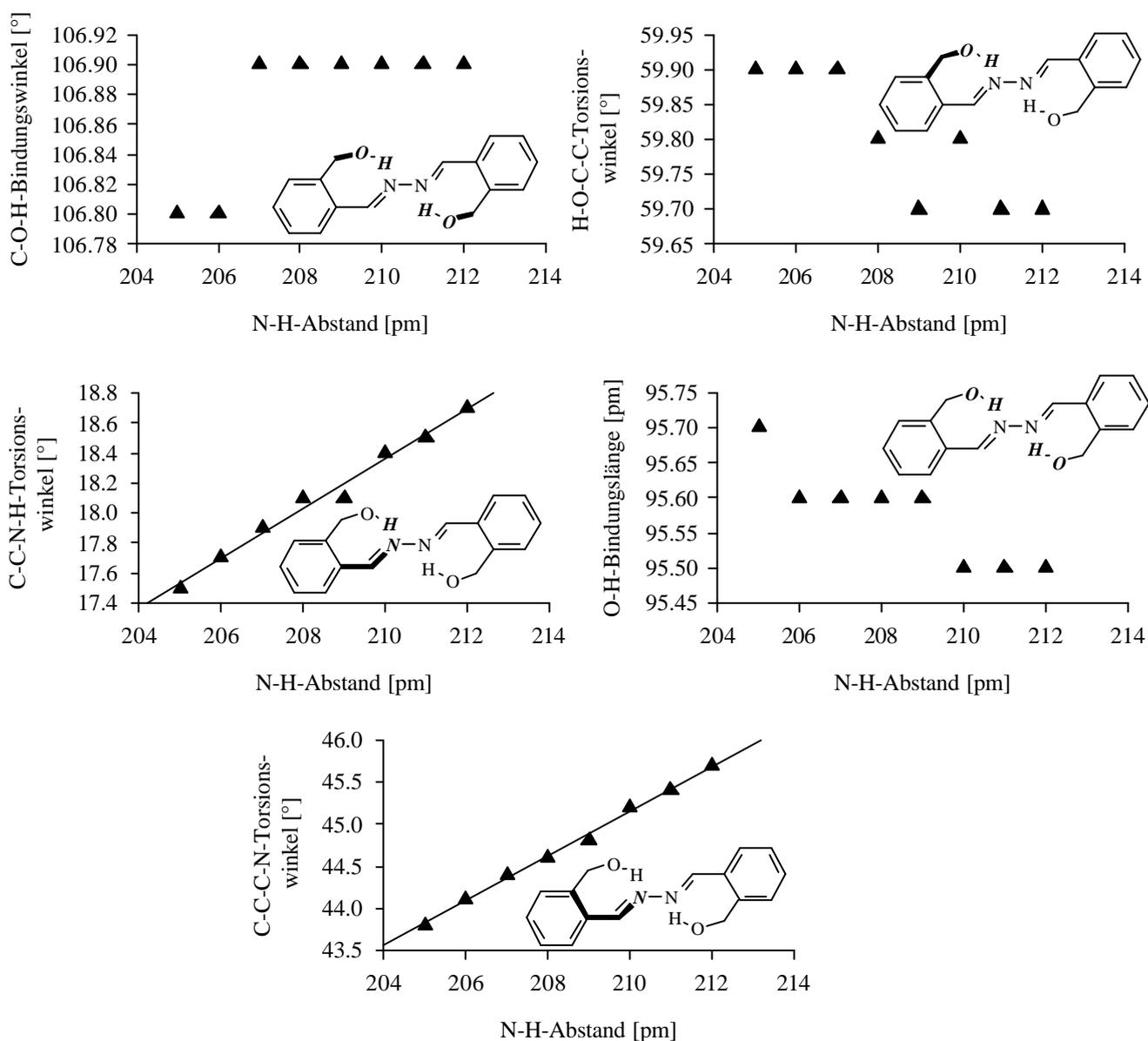


Abb. 6.12: Auswirkung der N...H-Abstandsvariation auf ausgesuchte Geometrieparameter (PM3).

Die Auswertung der mittels PM3-Optimierung gewonnenen Strukturparameter (Abb. 6.12) zeigt ein vergleichbares Verhalten wie die aus den B3LYP-optimierten Geometrien gewonnenen Daten. Jedoch zeigt sich im Gegensatz zu den in Kapitel 6.2.1 aufgeführten Daten die stärkste Beeinflussung im C-C-C-N-Torsionswinkel ($\Delta=1.9^\circ$). Der in der Reihe der B3LYP-optimierten Strukturen mit $\Delta=2.4^\circ$ stark beeinflusste H-O-C-C-Torsionswinkel wird im Rahmen der PM3-Optimierung nur mit $\Delta=-0.2^\circ$ verändert. Deutlich wird, dass in beiden Fällen, B3LYP und PM3, keine signifikante Veränderung der O-H-Bindungslänge zu beobachten ist, wie es für das 2-Hydroxybenzaldehydazin (**1**) der Fall ist.

6.2.3 Berechnete isotrope Abschirmung aus B3LYP-optimierten Geometrien für 2-Hydroxymethylbenzaldehydazin (**2**)

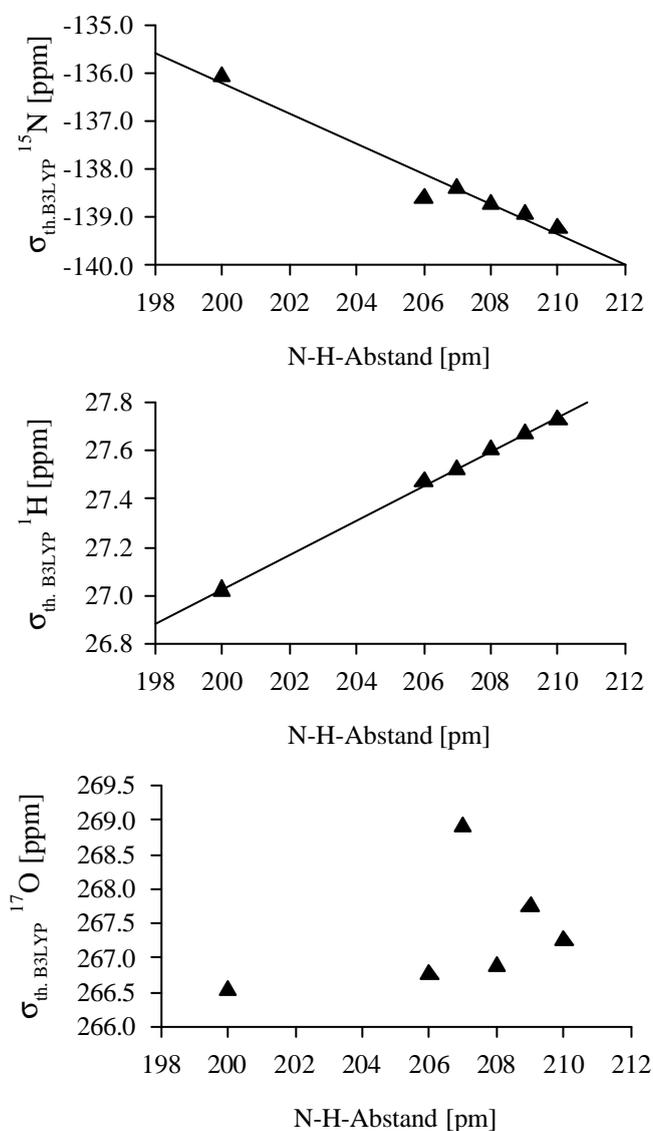


Abb. 6.13: Berechnete isotrope Abschirmung in Abhängigkeit vom N \cdots H-Abstand (B3LYP, nicht referenziert).

Abbildung 6.13 zeigt auch für den Fall des 2-Hydroxymethylbenzaldehydazins (**2**) eine lineare Abhängigkeit der theoretischen isotropen Abschirmung vom N-H-Abstand. Die $\Delta\sigma$ -Werte für die Kerne betragen im Fall des Stickstoffs -3.17 ppm und für den Wasserstoffkern 0.72 ppm. Damit beträgt die Beeinflussung der chemischen Verschiebung durch die Abstandsvariation von N und H nur ca. 30% der für das 2-Hydroxybenzaldehydazin (**1**) beobachteten Beeinflussung. Im Fall von Verbindung **2** kann eine lineare Abhängigkeit der isotropen Abschirmung für den ^{17}O -Kern gegenüber des N-H-Abstandes nicht beobachtet werden kann.

6.2.4 Berechnete Eigenwerte der Abschirmungstensoren aus B3LYP-optimierten Geometrien für 2-Hydroxymethylbenzaldehydazin (**2**)

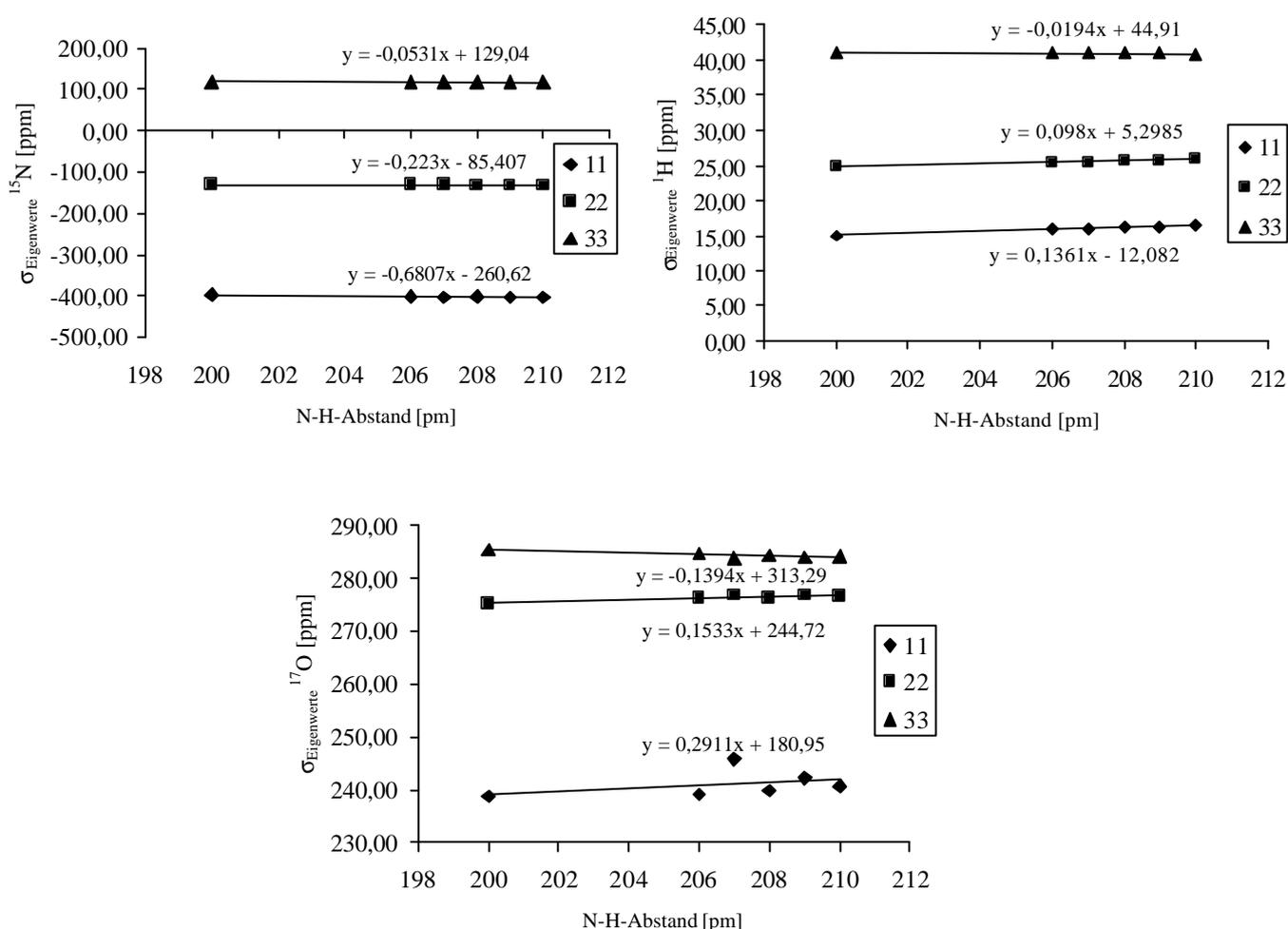


Abb. 6.14: Berechnete Eigenwerte der Abschirmungstensoren in Abhängigkeit vom N···H-Abstand (B3LYP).

Aus der Auftragung der Eigenwerte der Abschirmung in Abbildung 6.14 lässt sich ein ähnliches Verhalten für das 2-Hydroxymethylbenzaldehydazin (**2**) beobachten wie für Verbindung **1**. Der 33-Eigenwert für alle drei an der Wasserstoffbrücke beteiligten Atome wird ebenfalls wieder deutlich geringer beeinflusst als die 11- und 22-Werte. Insgesamt fällt die Beeinflus-

sung der Eigenwerte, wie auch schon die Auswertung der isotropen Abschirmung zeigte, deutlich geringer aus als im Fall der Verbindung **1**.

6.2.5 Berechnete isotrope Abschirmungstensoren aus PM3-optimierten Geometrien für 2-Hydroxymethylbenzaldehydazin (**2**)

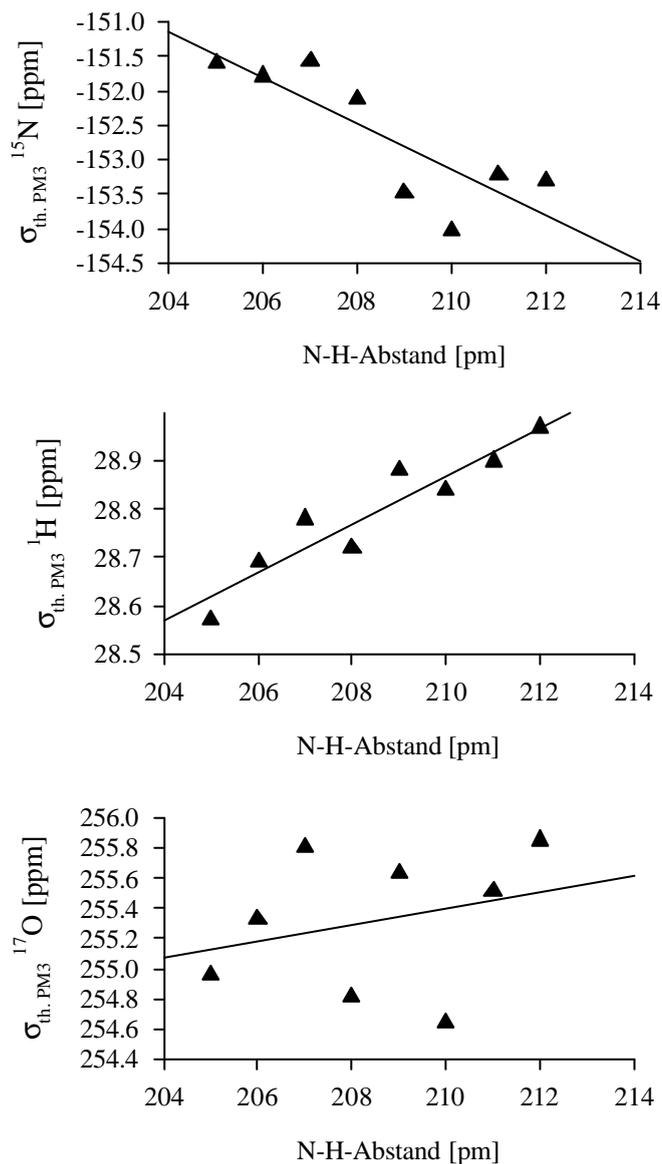


Abb. 6.15: Berechnete isotrope Abschirmungstensoren in Abhängigkeit vom N \cdots H-Abstand (PM3, nicht referenziert).

Abbildung 6.15 zeigt, dass für die nach N-H-Abstandsvariation mittels PM3-optimierten Strukturen des 2-Hydroxymethylbenzaldehydazins (**2**) für den ^{15}N - und ^{17}O -Kern keine lineare Abhängigkeit vom Abstand des Wasserstoffatoms zum Stickstoffatom zu beobachten ist.

Nur für den ^1H -Kern beobachtet man eine bedingt lineare Abhängigkeit von diesem Parameter. Der $\Delta\sigma$ -Wert des ^1H -Kerns liegt mit 0.4 ppm bei nur 55% des für die B3LYP-optimierten Strukturen beobachteten Wertes.

6.2.6 Berechnete Eigenwerte der Abschirmungstensoren aus PM3-optimierten Geometrien für 2-Hydroxymethylbenzaldehydazin (2)

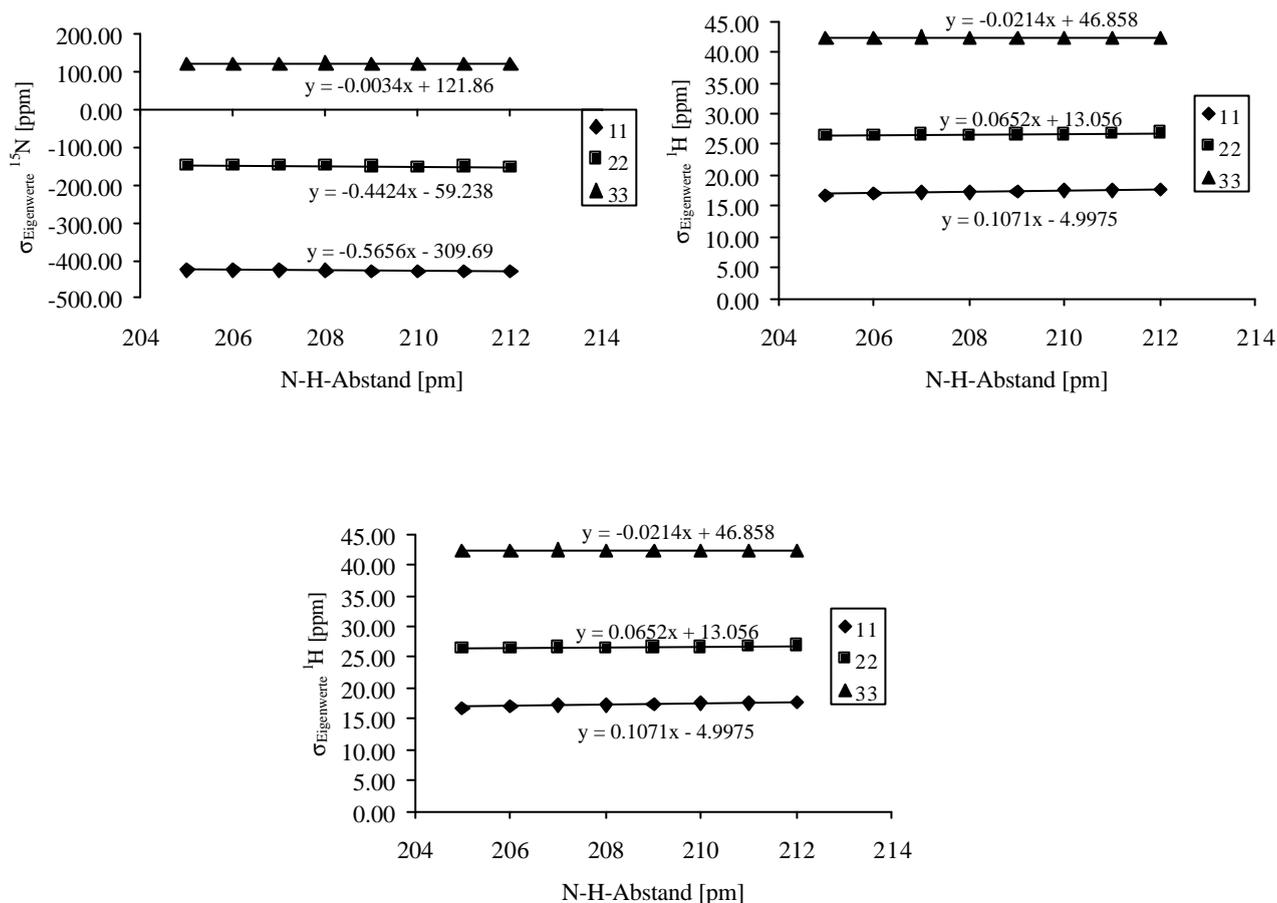


Abb. 6.16: Berechnete Eigenwerte der Abschirmungstensoren in Abhängigkeit vom N...H-Abstand (PM3).

Wie schon bei Verbindung **1**, beobachtet man auch für Verbindung **2** im Fall der PM3-optimierten Strukturen (Abb.6.16) einen vom Trend den Ergebnissen der B3LYP-optimierten Strukturen gleichenden Verlauf der Eigenwerte.

Eine Erklärung für die, im Vergleich zu Verbindung **1**, deutlich geringere Abhängigkeit der theoretischen isotropen Abschirmung aller an der O-H...N-Brücke beteiligten Kerne in Verbindung **2** könnte in der nicht-planaren Struktur des 2-Hydroxymethylbenzaldehydazins (Abb. 6.17) und der daraus resultierenden Lage der Orbitalkoeffizienten liegen (Abb. 6.18).

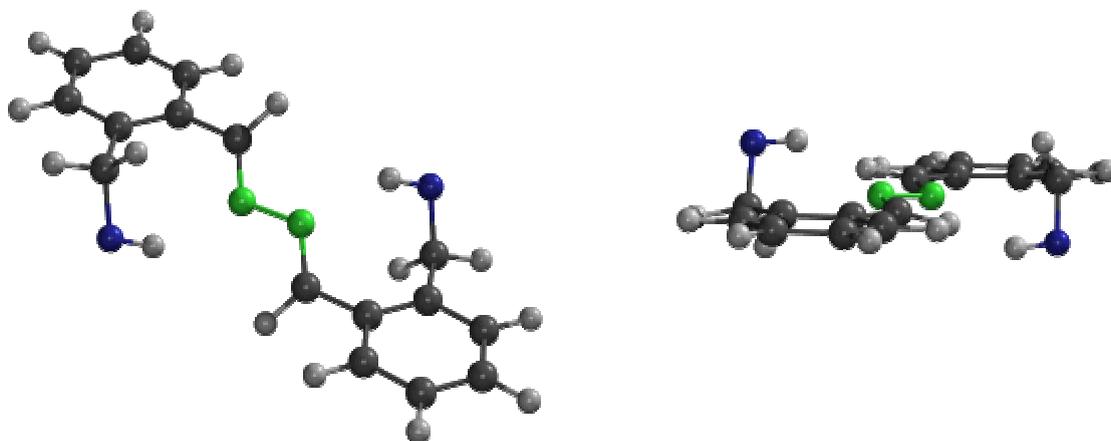


Abb. 6.17: Struktur von 2-Hydroxymethylbenzaldehydazin (**2**).

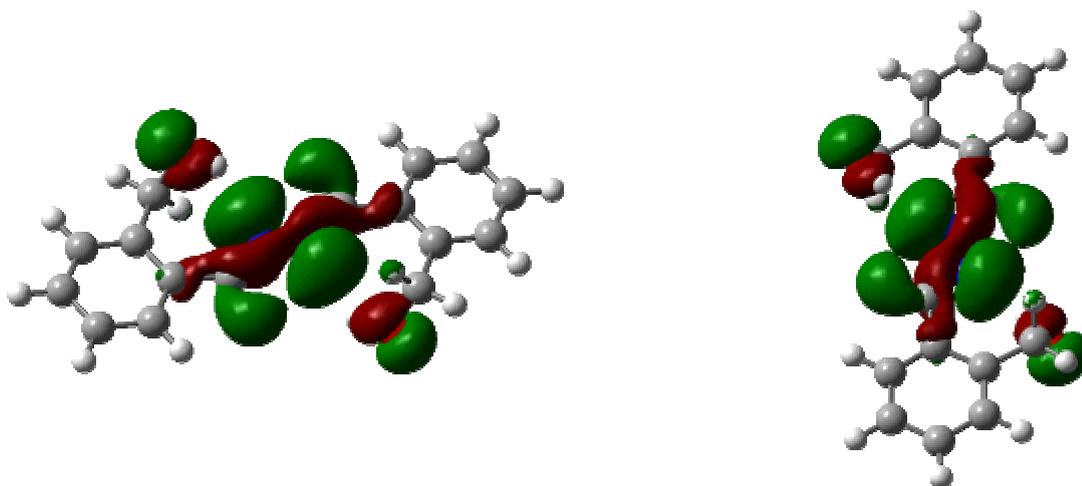


Abb. 6.18: Orbitalkoeffizienten des HOMO -2 Orbitals von 2-Hydroxymethylbenzaldehydazin (**2**).

6.3 Quantenchemische Berechnungen für 2,2'-Bipyridin-3,3'-diol (**13**)

6.3.1 Strukturparameter aus DFT-Rechnungen für 2,2'-Bipyridin-3,3'-diol (**13**)

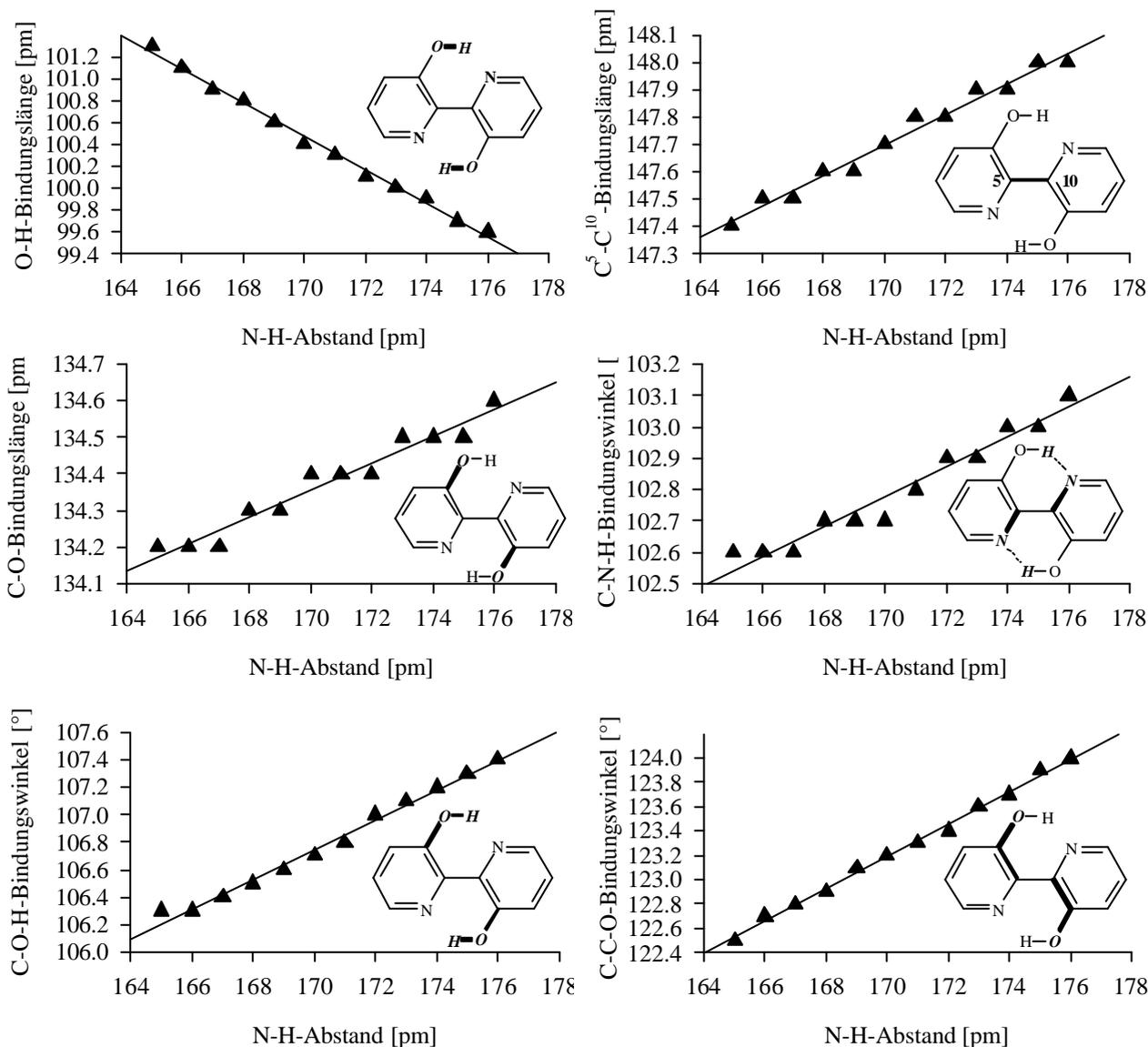


Abb. 6.19: Auswirkung der N...H-Abstandsvariation auf ausgesuchte Geometrieparameter (B3LYP).

Die in Abbildung 6.16 dargestellten, aus B3LYP-optimierten Strukturen gewonnenen, Geometrieparameter zeigen, wie im Fall der Verbindung (**1**), eine deutliche Abhängigkeit vom N-H-Abstand. Die stärkste Beeinflussung erfährt auch in diesem Fall die O-H-Bindungslänge mit $\Delta=1.7$ pm. Die Beeinflussung der C-O-Bindungslänge liegt mit $\Delta=0.4$ pm in der selben Größenordnung wie im Fall des 2-Hydroxybenzaldehydazins (**1**). Vergleicht man die Veränderung der C⁵-C¹⁰-Bindungslänge im 2,2'-Bipyridin-3,3'-diol (**13**) ($\Delta=0.6$ pm) mit der Veränderung der C¹²-C¹³-Bindungslänge in Verbindung (**1**) ($\Delta=0.5$ pm), stellt man auch für diesen

Parameter eine große Übereinstimmung fest. Ein vergleichbares Ergebnis erhält man ebenfalls bei Betrachtung der C-O-H-Bindungswinkel beider Verbindungen ($\Delta_{(1)}=1.2^\circ$; $\Delta_{(13)}=1.1^\circ$), sowie der C-C-O-Bindungswinkel ($\Delta_{(1)}=1.2^\circ$; $\Delta_{(13)}=1.5^\circ$).

Aufgrund der Bindung der Stickstoffatome im aromatischen Ring, ist im Vergleich zu Verbindung (1), eine deutlich geringere Veränderung des C-C-N- ($\Delta_{(1)}=1.2^\circ$; $\Delta_{(13)}=0.2^\circ$) sowie des C-N-H-Bindungswinkels ($\Delta_{(1)}=1.2^\circ$; $\Delta_{(13)}=0.5^\circ$) zu beobachten.

6.3.2 Strukturparameter aus PM3-Rechnungen für 2,2'-Bipyridin-3,3'-diol (13)

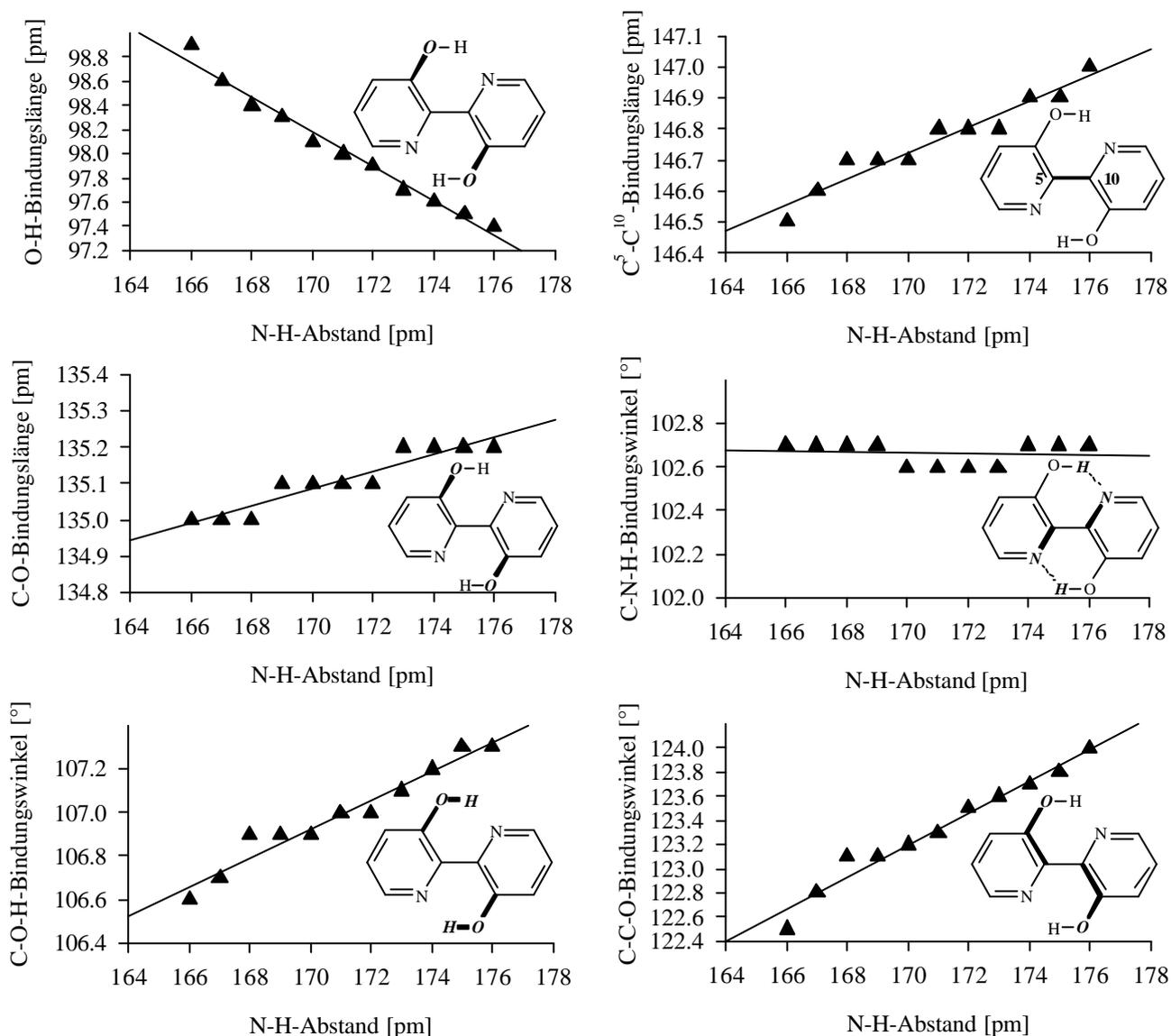


Abb. 6.20: Auswirkung der N...H-Abstandsvariation auf ausgesuchte Geometrieparameter (PM3).

Tendenziell zeigen die aus PM3-Rechnungen erhaltenen Geometrieparameter in Abbildung 6.20 das gleiche Verhalten gegenüber einer Variation des N-H-Abstandes wie die aus den B3LYP-Rechnungen erhaltenen Parameter. Für die einzelnen Geometrieparameter ergibt sich: $\Delta_{(\text{O-H})}=1.5$ pm, $\Delta_{(\text{C-O})}=0.3$ pm, $\Delta_{(\text{C}^5-\text{C}^{10})}=0.4$ pm, $\Delta_{(\text{C-O-H})}=0.7$ pm, $\Delta_{(\text{C-C-O})}=1.4$ pm. Eine Ausnahme bildet der C-N-H-Winkel, der hier nahezu unbeeinflusst bleibt, während die mittels B3LYP-Optimierung ermittelten Daten eine, wenn auch nur leichte, Abhängigkeit aufweisen ($\Delta_{(\text{PM3})}=0.05^\circ$, $\Delta_{(\text{B3LYP})}=0.5^\circ$).

6.3.3 Berechnete isotrope Abschirmungstensenoren aus B3LYP-optimierten Geometrien für 2,2'-Bipyridyl-3,3'-diol (13)

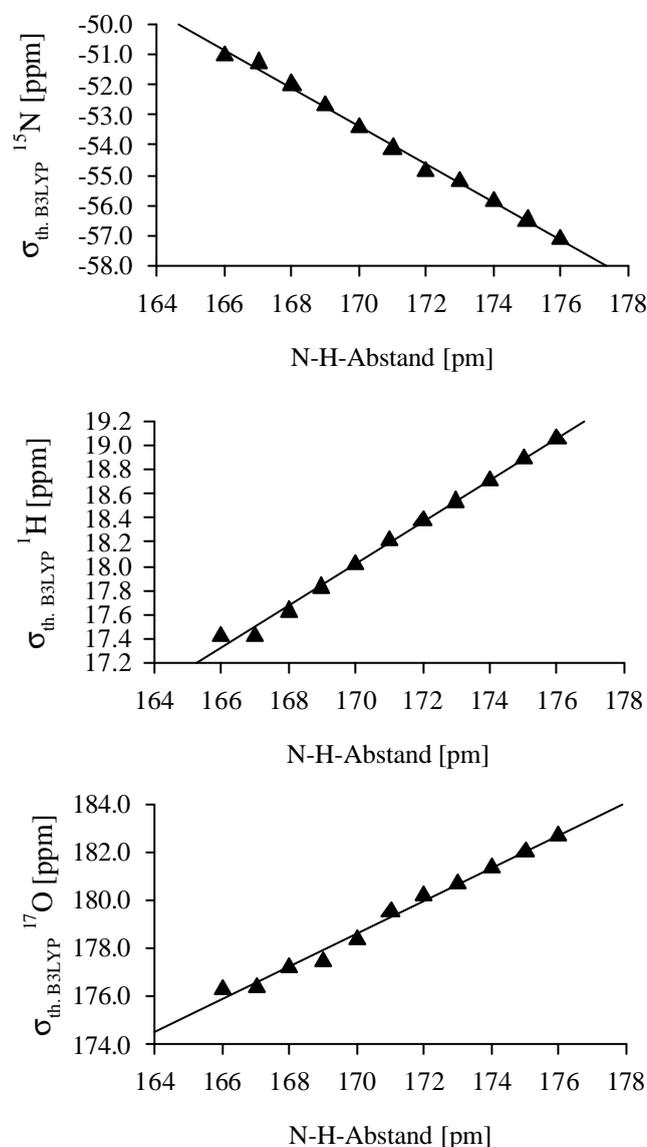


Abb. 6.21: Berechnete isotrope Abschirmung in Abhängigkeit vom N \cdots H-Abstand (B3LYP, nicht referenziert).

Abbildung 6.21 zeigt die Abhängigkeiten der berechneten isotropen chemischen Verschiebung der an der Wasserstoffbrücke beteiligten ^{15}N -, ^1H - und ^{17}O -Kerne aus B3LYP-optimierten Strukturen für 2,2'-Bipyridin-3,3'-diol (**13**). Eine lineare Abhängigkeit der theoretischen chemischen Verschiebung aller Kerne von der Position des HAtoms in der Wasserstoffbrücke ist auch in diesem Fall deutlich zu erkennen. Für die ^{15}N -Kerne ergibt sich ein $\Delta\sigma$ -Wert von -6.1 ppm. Für die beteiligten ^1H - und ^{17}O -Kerne ergeben sich $\Delta\sigma$ -Werte von 1.6 ppm bzw. 6.4 ppm. Das Bestimmtheitsmaß R^2 der linearen Regression liegt für alle drei Kerne in einem Bereich von 0.990 bis 0.996 .

6.3.4 Berechnete Eigenwerte der Abschirmung aus B3LYP-optimierten Geometrien für 2,2'-Bipyridyl-3,3'-diol (**13**)

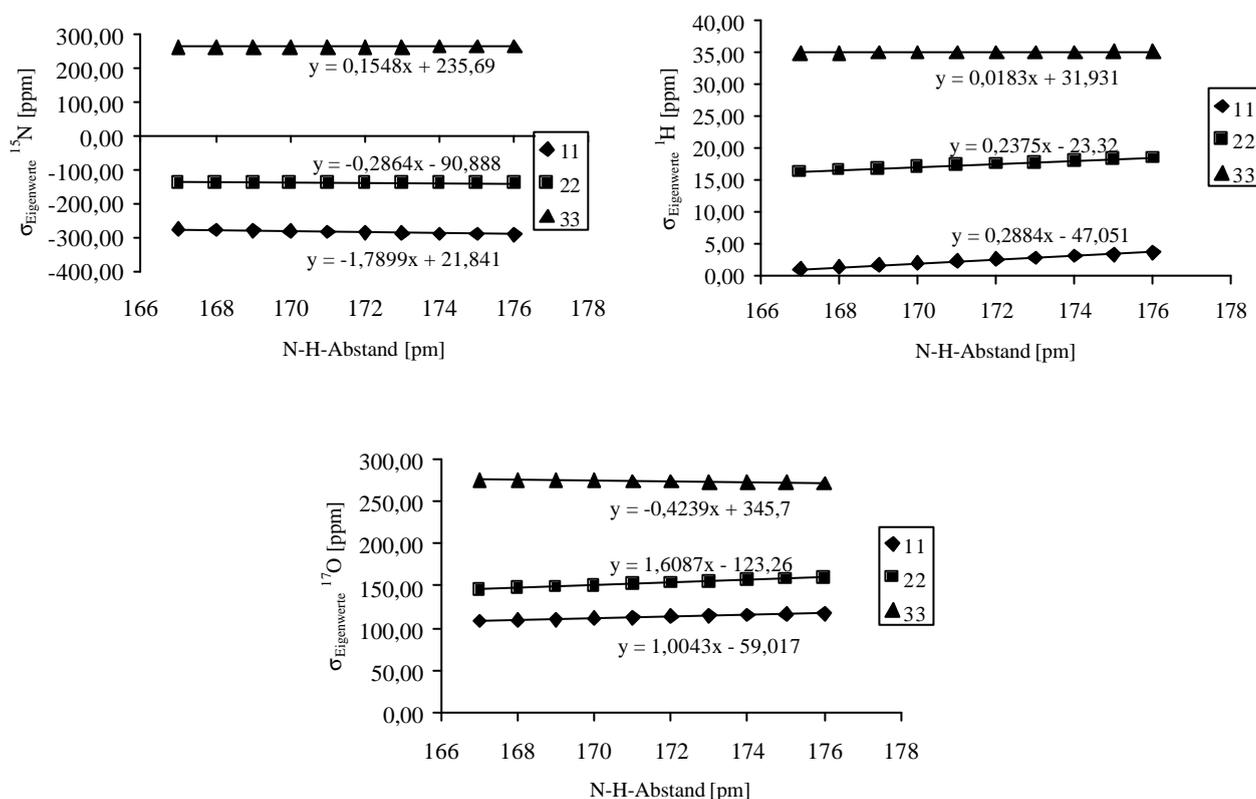


Abb. 6.22: Berechnete Eigenwerte der Abschirmungstensoren in Abhängigkeit vom N···H-Abstand (B3LYP).

Für den Fall des 2,2'-Bipyridyl-3,3'-diols (**13**) beobachtet man in Abbildung 6.22 ein von den bisher untersuchten Verbindungen abweichendes Verhalten der Eigenwerte gegenüber der Variation des N-H-Abstandes. Für den ^{15}N -Kern kann man eine deutliche Beeinflussung nur für den 11-Wert registrieren, während die 22- und 33-Werte sich nur geringfügig ändern. Für die beiden anderen an der Brückenbindung beteiligten Atome lässt sich wieder ein den bishe-

rigen Beobachtungen gleichender Verlauf erkennen. Der 33-Wert bleibt nahezu unverändert, während die 11- und 22-Werte deutlich beeinflusst werden.

6.3.5 Berechnete isotrope Abschirmungstensenoren aus PM3-optimierten Geometrien für 2,2'-Bipyridyl-3,3'-diol (13)

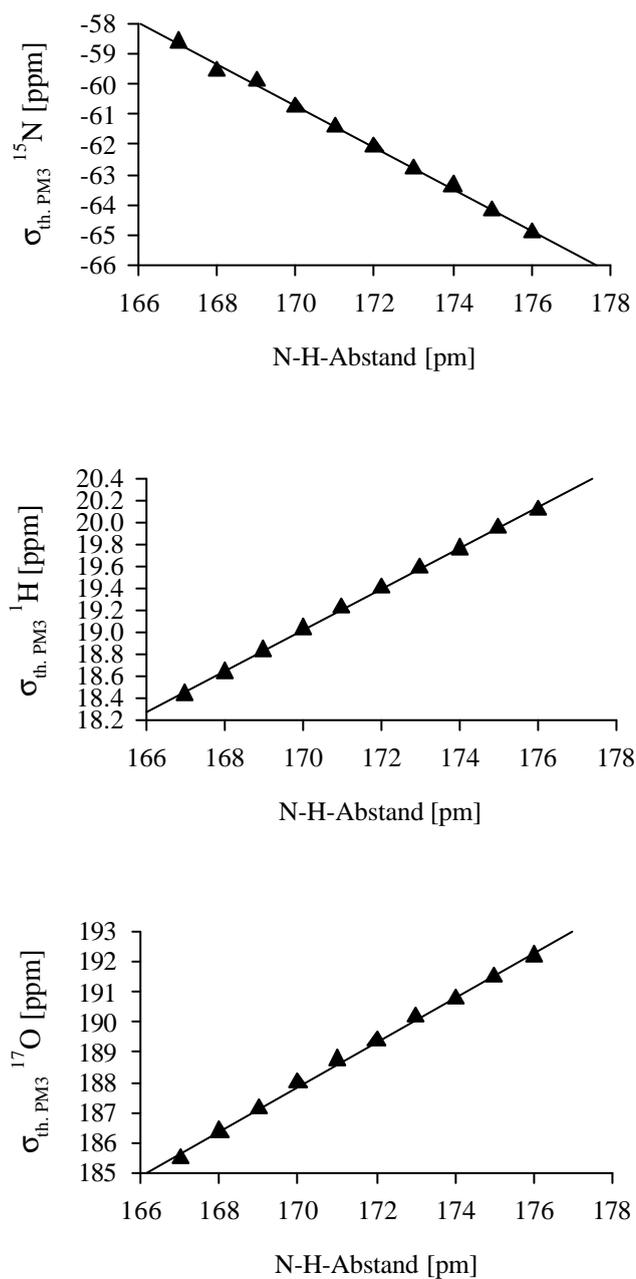


Abb. 6.23: Berechnete isotrope Abschirmungstensor in Abhängigkeit vom N-H-Abstand (PM3, nicht referenziert).

Aus Abbildung 6.23 geht hervor, dass auch im Fall der mit PM3 optimierten Strukturen berechneten isotropen Abschirmungstensenoren für Bipyridindiol (**13**) eine lineare Abhängigkeit vom angenommenen N-H-Abstand zu beobachten ist. Für die ^{15}N -Kerne ergibt sich ein $\Delta\sigma$ -Werte von -6.3 ppm. Für die beteiligten ^1H - und ^{17}O -Kerne ergeben sich $\Delta\sigma$ -Wert von 1.7 ppm bzw. 6.7 ppm. Das Bestimmtheitsmaß R^2 der linearen Regression liegt für alle drei Kerne in einem Bereich von 0.992 bis 0.998 . Vergleicht man diese Werte mit den aus B3LYP-optimierten Geometrien erhaltenen isotropen Abschirmungstensenoren, stellt man nahezu keine Unterschiede fest. Dies spricht für eine gute Strukturoptimierung für dieses Molekül mittels der semiempirischen Methode PM3.

6.3.6 Berechnete Eigenwerte der Abschirmungstensenoren aus PM3-optimierten Geometrien für 2,2'-Bipyridyl-3,3'-diol (**13**)

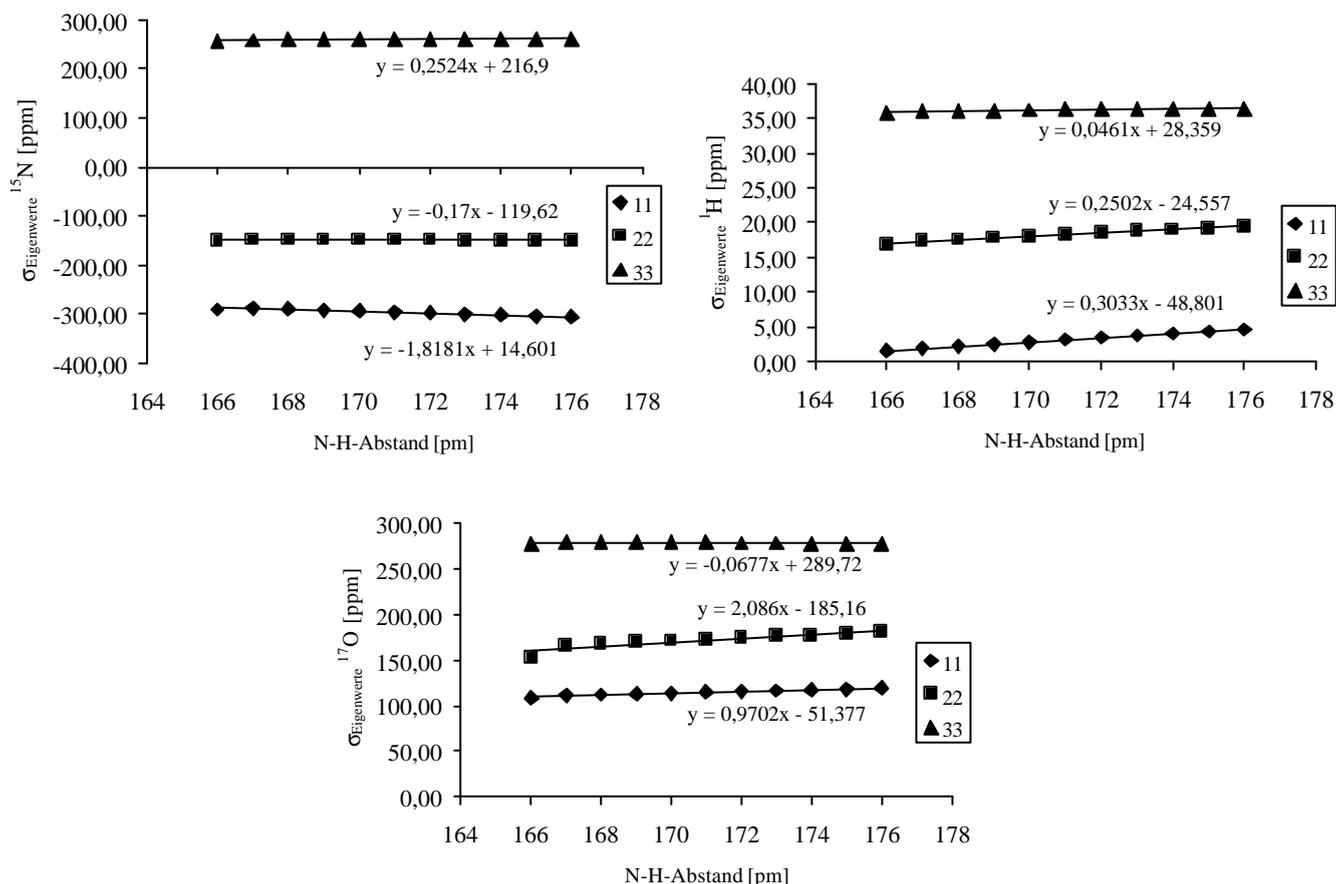


Abb. 6.24: Berechnete Eigenwerte der Abschirmungstensenoren in Abhängigkeit vom N···H-Abstand (PM3).

Der für die aus B3LYP-optimierten Geometrien erhaltene Trend der Eigenwerte der Abschirmung findet sich auch in den aus PM3-optimierten Strukturen gewonnenen Daten wieder (Abb. 6.24). Auch hier bleiben für das ^{15}N -Atom zwei Eigenwerte (22 und 33) der Abschir-

mung nahezu unbeeinflusst, während für den ^1H - und ^{17}O -Kern jeweils wieder nur der 33-Wert eine deutlich geringere Abhängigkeit gegenüber dem N-H-Abstand aufweist.

6.4 Quantenchemische Berechnungen für ein Formadinoxim-Dimer (12)

6.4.1 Strukturparameter aus DFT-Rechnungen für ein Formadinoxim-Dimer (12)

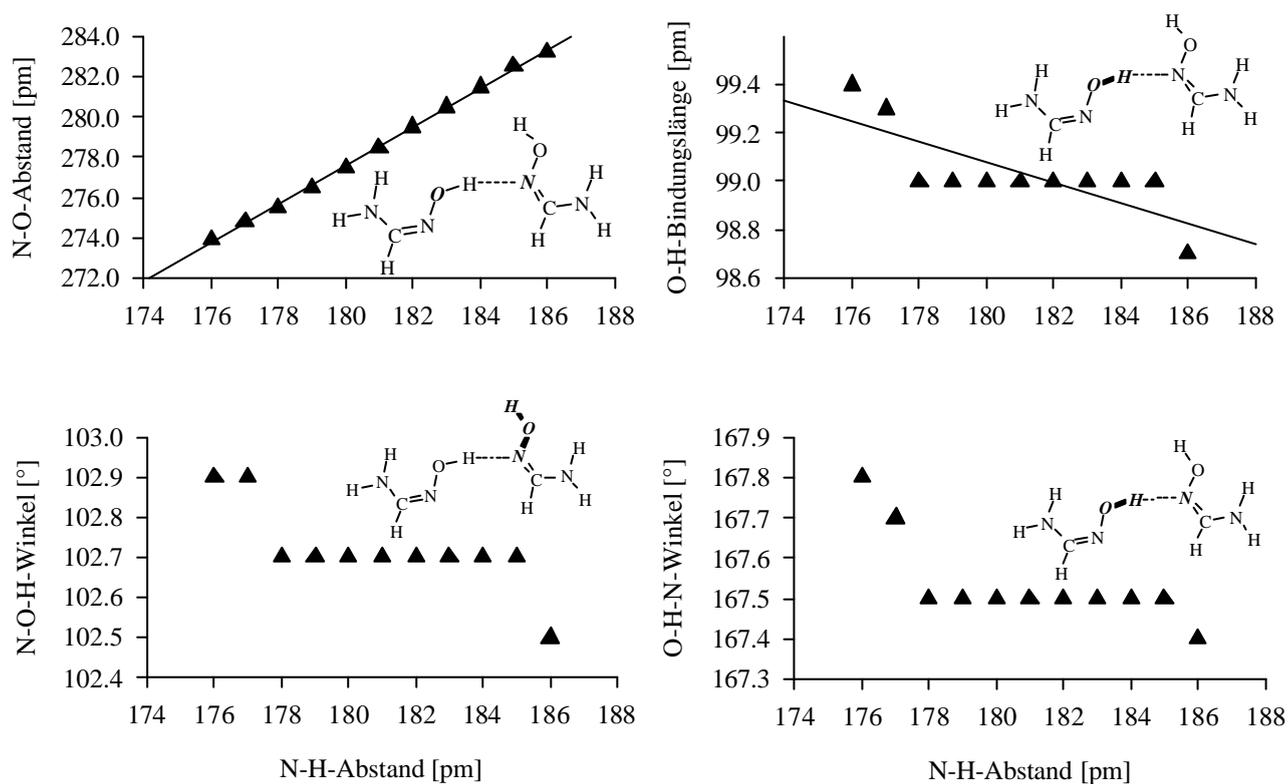


Abb. 6.25: Auswirkung der $\text{N}\cdots\text{H}$ -Abstandsvariation auf ausgesuchte Geometrieparameter (B3LYP).

Die in Abbildung 6.25 dargestellten, aus B3LYP-optimierten Strukturen gewonnenen, Geometrieparameter lassen, abgesehen vom N-O-Abstand, nicht den Schluss einer linearen Abhängigkeit der beobachteten Größen von der N-H-Abstandsvariation zu. Da es sich im Gegensatz zu den bisher untersuchten Verbindungen **1**, **2** und **13** im Fall des Formadinoxim-Dimers (**12**) um keine intramolekularen sondern um intermolekulare Wasserstoffbrücken handelt, lässt dies vermuten, dass dies zu dem von den bisherigen Beobachtungen abweichenden Verhalten führt. Im Fall von Verbindung **12** fehlt ebenfalls das ausgeprägte delokalisierte π -Elektronensystem als dominierendes Strukturelement. Das Dimer reagiert auf die Abstandsvariation hauptsächlich mit einer Vergrößerung des N-O-Abstandes, was einem Auseinanderdriften des dimeren Komplexes entspricht. Der Δ -Wert des N-O-Abstandes beträgt 9.3

pm bei einer N-H-Abstandsvariation um 10 pm. Der beobachtete O-H-Abstand variiert sprunghaft um 0.7 pm, während die beobachteten Bindungswinkel nahezu unbeeinflusst bleiben.

6.4.2 Strukturparameter aus PM3-Rechnungen für ein Formadioxim-Dimer (12)

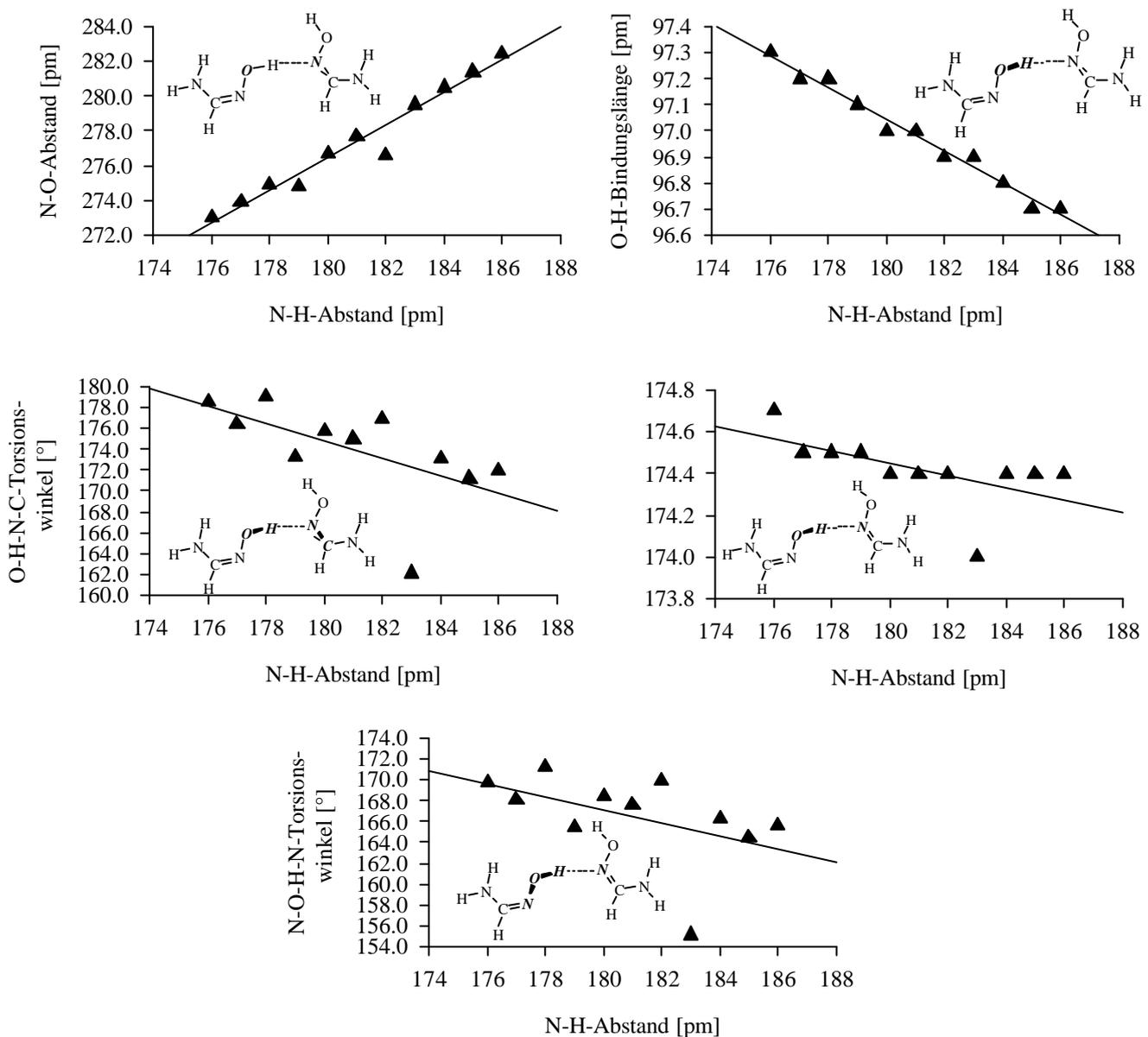


Abb. 6.26: Auswirkung der N···H-Abstandsvariation auf ausgesuchte Geometrieparameter (PM3).

Abbildung 6.26 zeigt die Abhängigkeit ausgesuchter Strukturparameter gegenüber einer N-H-Abstandsvariation aus PM3-optimierten Strukturen für das Formadioxim-Dimer (12). Im Gegensatz zu den aus den B3LYP-Berechnungen erhaltenen Daten beobachtet man im Fall der mittels PM3 berechneten Daten eine lineare Abhängigkeit des O-H-Abstandes gegenüber der

N-H-Abstandsvariation. Der Δ -Wert gleicht mit 0.6 pm dem aus den B3LYP-Rechnungen erhaltenen Wert, jedoch ist hier keine sprunghafte Veränderung zu beobachten. Der R^2 -Wert der Regressionsgeraden beträgt 0.997. Es ist anzunehmen, dass dieses Verhalten durch die in der semiempirischen PM3-Methode vorgenommenen Parametrisierungen hervorgerufen wird. Für den N-O-Abstand beobachtet man, mit Ausnahme von zwei Ausreißern, wie im Fall der mittels DFT-Methode erhaltenen Daten eine lineare Abhängigkeit. Der beobachtete Δ -Wert für diesen Parameter ist identisch mit dem in Kapitel 6.4.1 erhaltenen Wert. Die beobachteten Bindungs- und Torsionswinkel variieren stark und lassen keine eindeutige Analyse zu.

6.4.3 Berechnete isotrope Abschirmungstensoren aus B3LYP-optimierten Geometrien für ein Formadioxim-Dimer (12)

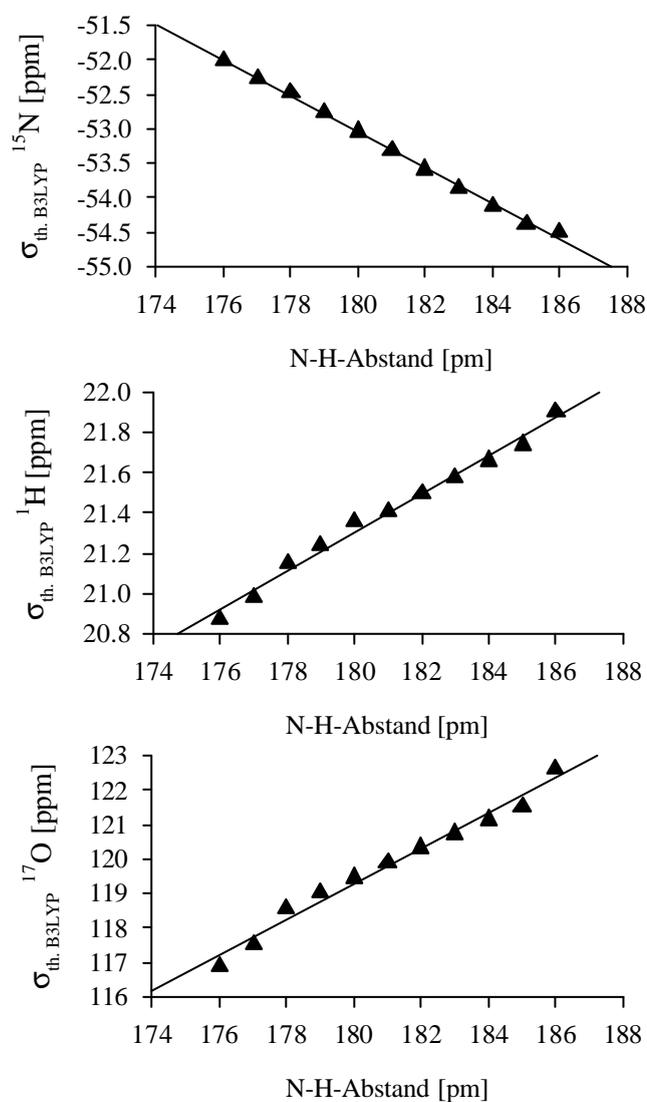


Abb. 6.27: Berechnete isotrope Abschirmungstensoren in Abhängigkeit vom N \cdots H-Abstand (B3LYP, nicht referenziert).

Auch im Fall des Formadioxim-Dimeren (**12**) zeigt sich, wie aus Abbildung 6.27 ersichtlich, eine klare Abhängigkeit aller beobachteten Abschirmungstensoren vom N-H-Abstand, jedoch fallen die hier berechneten $\Delta\sigma$ -Werte deutlich niedriger aus als im Fall der Verbindungen **1** und **13**.

6.4.4 Berechnete Eigenwerte der Abschirmungstensoren aus B3LYP-optimierten Geometrien für ein Formadioxim-Dimer (**12**)

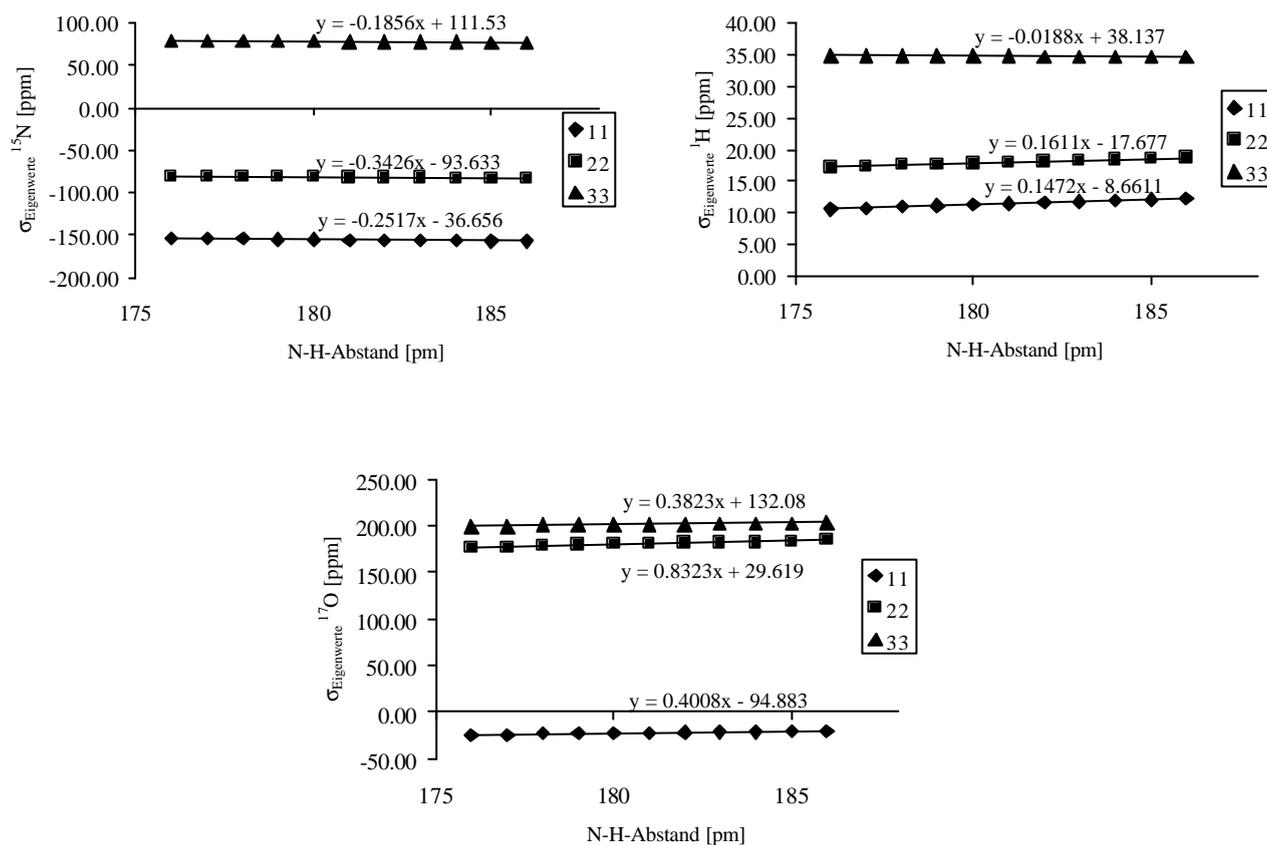


Abb. 6.28: Berechnete Eigenwerte der Abschirmungstensoren in Abhängigkeit vom N-H-Abstand (B3LYP).

Für das untersuchte Dimer des Formadioxims (**12**) lässt sich, wie in Abbildung 6.28 zu erkennen, im Falle des an der Brückenbindung beteiligten Stickstoffatoms keine deutlich unterschiedliche Beeinflussung der drei Eigenwerte der Abschirmung beobachten. Auch im Fall des beteiligten Sauerstoffatoms ist der Unterschied in der Beeinflussung der einzelnen Eigenwerte gering, wobei der 22-Wert eine um den Faktor 2 größere Beeinflussung erfährt. Für den in die Brückenbindung involvierten Wasserstoffkern zeigt sich das auch bisher beobachtete Verhalten. Die 11- und 22-Werte werden annähernd um den Faktor 10 stärker von der N-H-Abstandsvariation beeinflusst als der 33-Eigenwert.

6.4.5 Berechnete isotrope Abschirmungstensoren aus PM3-optimierten Geometrien für ein Formadioxim-Dimer (12)

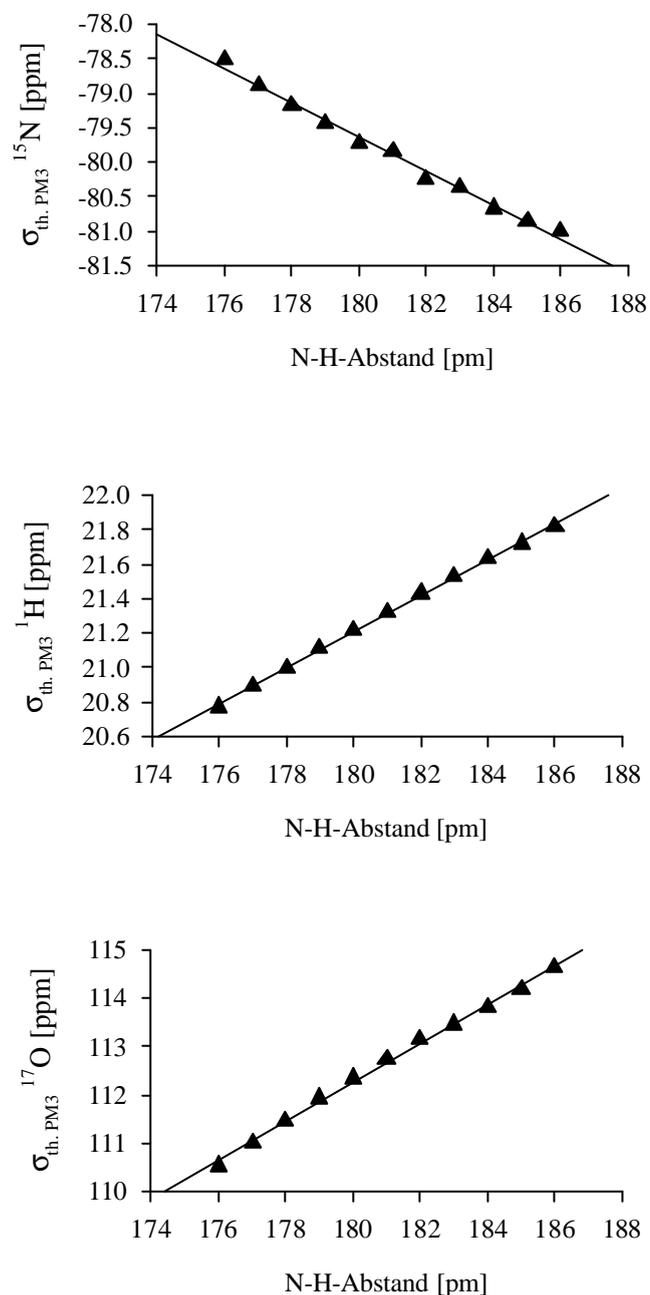


Abb. 6.29: Berechnete isotrope Abschirmungstensoren in Abhängigkeit vom N··H-Abstand (PM3, nicht referenziert).

Für alle drei an der Wasserstoffbrückenbindung beteiligten Kerne N, H und O lässt sich ein streng linearer Verlauf der Kernabschirmung in Abhängigkeit von der H-Position in der Brücke auch im Fall des Formadioxim-Dimer (12) erkennen (Abb. 6.29), obwohl es sich, wie in Kapitel 6.4.1 und 6.4.2 beschrieben, bei diesem Molekül um eine intermolekulare Wasser-

stoffbrückenbindung handelt. Auch das grundsätzlich von den bisher untersuchten Verbindungen abweichende Verhalten der beobachteten Geometrieparameter beeinflusst nicht die Dominanz der Wasserstoffbrücke gegenüber der chemischen Abschirmung. Zwar sind die beobachteten $\Delta\sigma$ -Werte mit 1.1 ppm (^1H), 4.5 ppm (^{17}O) und 2.5 ppm (^{15}N) signifikant kleiner als in den bisher untersuchten Fällen, jedoch lässt sich der lineare Trend eindeutig erkennen.

6.4.6 Berechnete Eigenwerte der Abschirmungstensenoren aus PM3-optimierten Geometrien für ein Formadinoxim-Dimer (12)

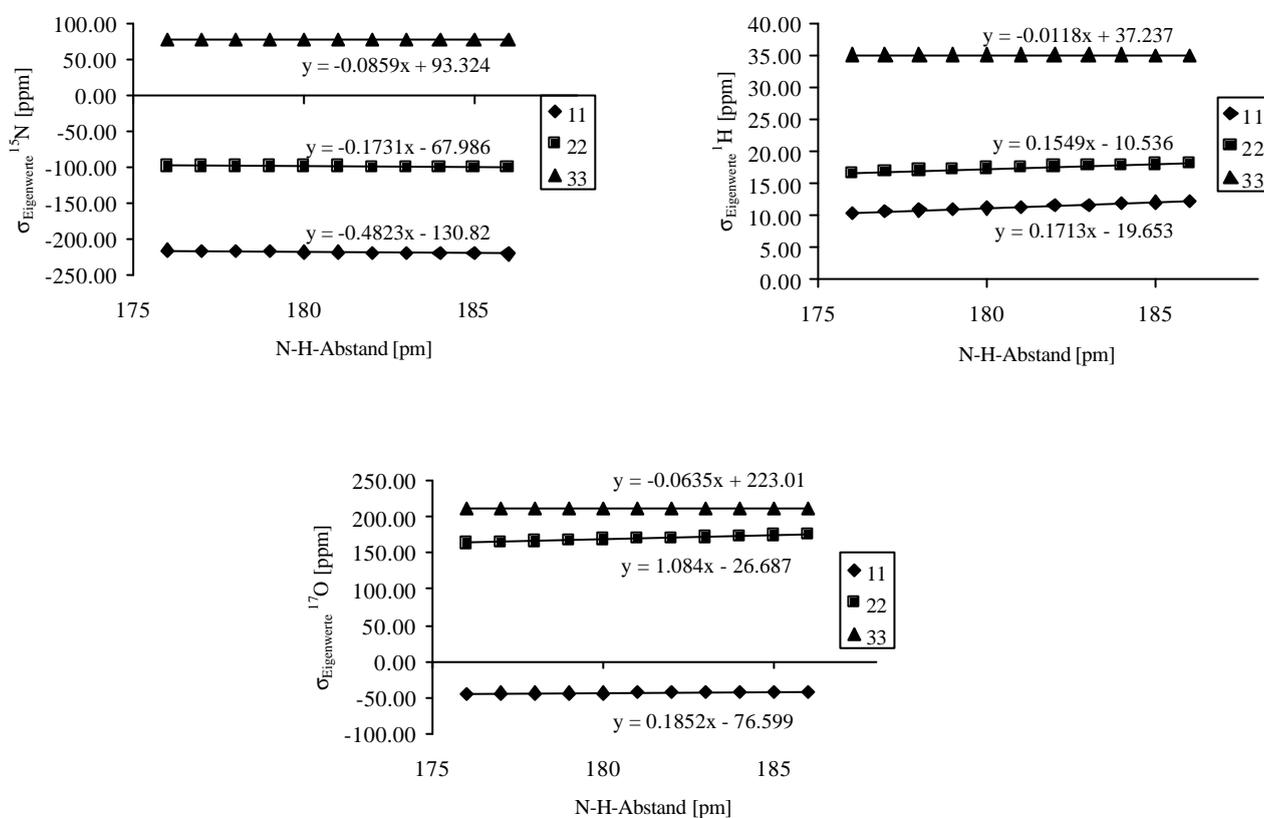


Abb. 6.30: Berechnete Eigenwerte der Abschirmung in Abhängigkeit vom N \cdots H-Abstand (PM3).

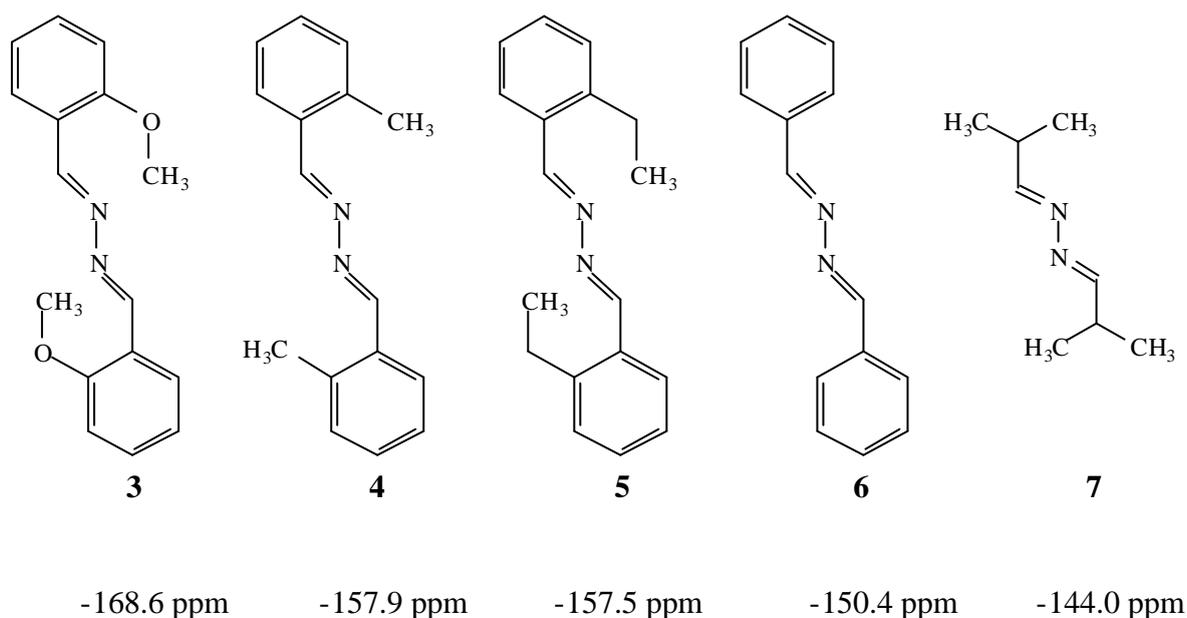
Die aus PM3-optimierten Strukturen erhaltenen und in Abbildung 6.30 aufgetragenen Eigenwerte der Abschirmung am Stickstoffkern zeigen ein leicht von den auf B3LYP-optimierten Strukturen beruhenden Daten abweichendes Verhalten. Auch in diesem Fall wird der 33-Eigenwert von der üblichen Abstandsvariation deutlich geringer beeinflusst als die 11- und 22-Werte. Für das beteiligte Wasserstoffatom beobachtet man eine gleichmäßige Beeinflussung des 11- und 22-Wertes, während man für den Sauerstoff die am stärksten ausgeprägte Beeinflussung für den 22-Wert registriert.

6.5 Quantenchemische Berechnungen für weitere untersuchte Verbindungen

Die weiteren im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Verbindungen **3–11** wurden quantenchemisch nicht so umfangreich behandelt wie die bisher beschriebenen Verbindungen **1, 2, 12** und **13**. Für die Verbindungen **8 – 11** dienten Neutronenbeugungsdaten als Ausgangsgeometrie, die jedoch, in Anbetracht einer Vergleichbarkeit der Ergebnisse, mit der gleichen DFT-Methode geometrieoptimiert wurden wie die Verbindungen **1, 2, 12** und **13**. Im Anschluss an die Geometrieoptimierung folgte die Berechnung der zu den Gleichgewichtsgeometrien gehörenden isotropen Kernabschirmungen der ^{15}N -Kerne.

6.5.1 Ergebnisse quantenchemischer Berechnungen für die Verbindungen **3 – 7**

Tab. 6.1: Theoretische isotrope Abschirmungen an den ^{15}N -Kernen der Verbindungen **3 – 7** (B3LYP).

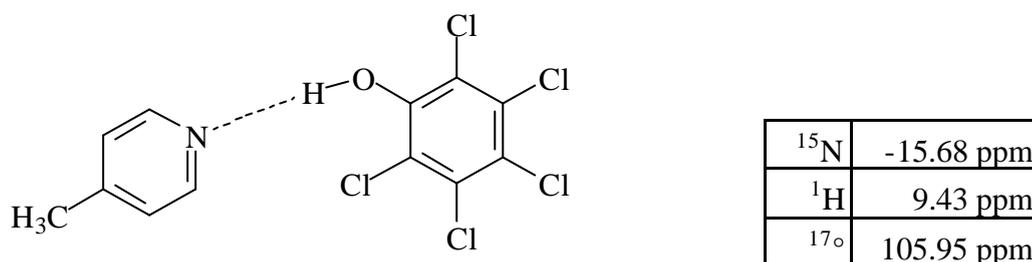


Für die Berechnung der theoretischen isotropen Abschirmung am ^{15}N -Kern von Verbindung **5** in Tabelle 6.1 diente die ermittelte Röntgenstruktur (siehe Anhang) als Eingangsgeometrie. Für die weiteren abgebildeten Verbindungen **3, 4, 6 – 7** diente die quantenchemisch ermittelte Gleichgewichtsgeometrie zur Berechnung der isotropen Abschirmung.

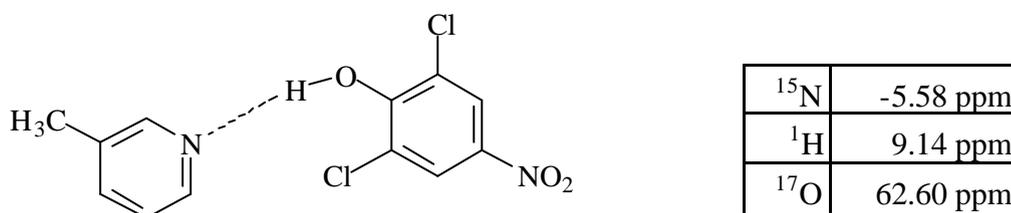
6.5.2 Ergebnisse quantenchemischer Berechnungen der Verbindungen 8 – 11

Die folgenden Tabellen 6.2 und 6.3 geben die quantenchemisch ermittelten Abschirmungstensoren der Verbindungen 8 – 11 wieder. Zu ihrer Ermittlung dienten Neutronenbeugungsdaten als Eingangsgeometrien, die aufgrund der Vergleichbarkeit der Ergebnisse mit den in dieser Arbeit üblichen DFT-Methoden optimiert wurden.

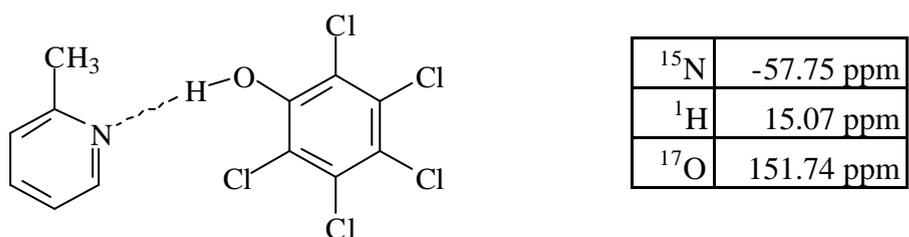
Tab. 6.2: Berechnete isotrope Abschirmungstensoren (nicht referenziert) der Verbindungen 8 – 10 auf Grundlage von Neutronenbeugungsdaten (B3LYP).



Pentachlorphenol / 4-Methylpyrimidin (8)

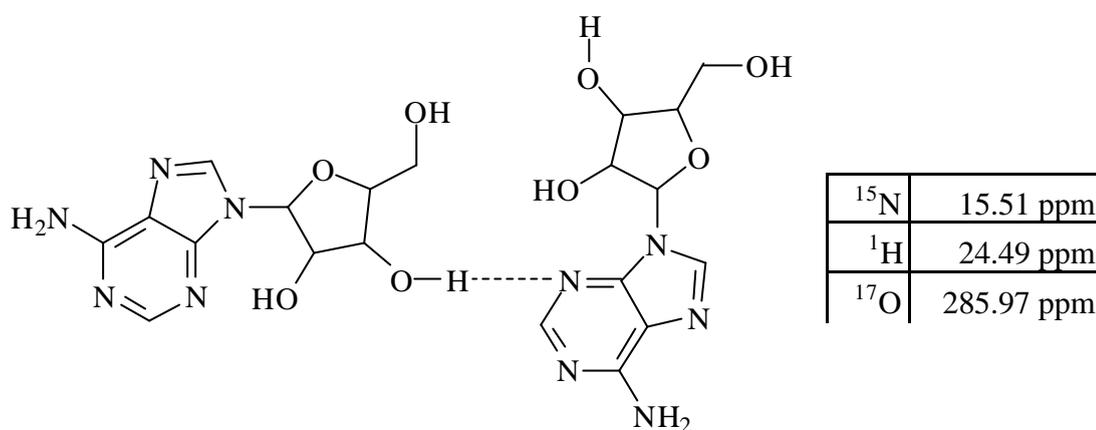


2,6-Dichlor-4-nitrophenol / 3-Methylpyimidin (9)



Pentachlorphenol / 2-Methylpyrimidin (10)

Tab. 6.3: Berechnete isotrope Abschirmungstensoren (nicht referenziert) der Verbindung **11** auf Grundlage von Neutronenbeugungsdaten.



Adenosin (**11**)

Um das Verhalten der chemischen Abschirmung am ^{15}N -Kern gegenüber dem N-H-Abstand in den Cokristallen **8**, **9** und **10** zu untersuchen, wurden auch in diesen Fällen neben den Gleichgewichtsstrukturen weitere Strukturen mit unterschiedlichen, jeweils ca. ± 5 pm von der Gleichgewichtsstruktur abweichenden N \cdots H-Abständen berechnet (Abb. 6.31).

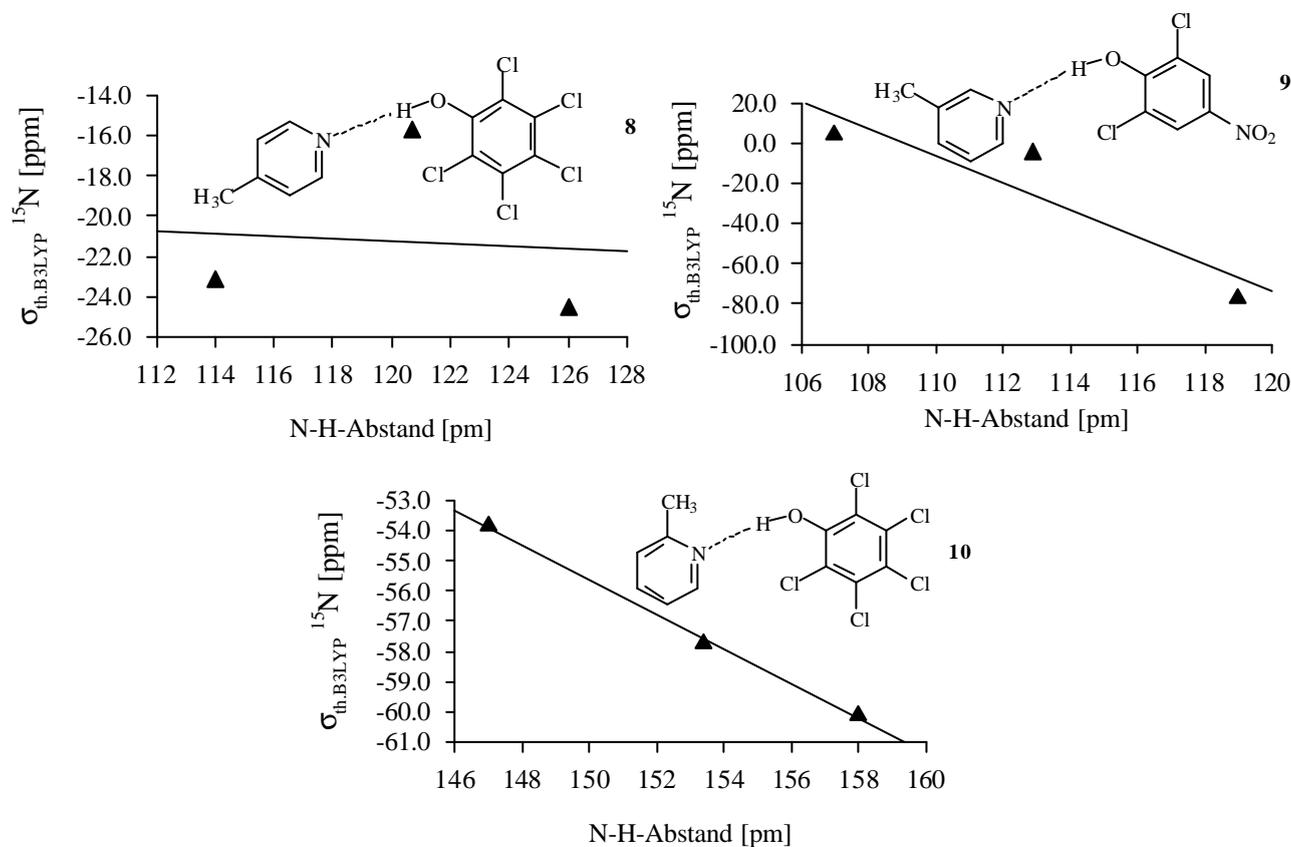


Abb. 6.31: Berechnete isotrope Abschirmungstensoren (nicht referenziert) der Verbindungen **8**, **9** und **10** in Abhängigkeit vom N \cdots H-Abstand.

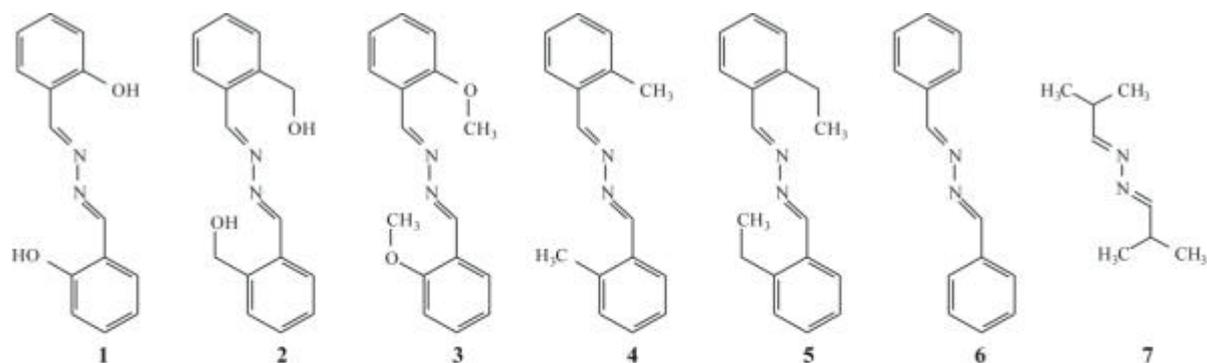
7 NMR-spektroskopische Untersuchungen

7.1 ^{15}N -NMR-Spektroskopie

7.1.1 ^{15}N -NMR-spektroskopische Ergebnisse für Verbindung 1 – 7

Die Verbindungen **1** – **7** wurden sowohl Lösungs-NMR-spektroskopisch in CDCl_3 als auch Festkörper-NMR-spektroskopisch untersucht. Der Vergleich der Lösungs-NMR-spektroskopischen Daten mit denen der Festkörper-NMR-Spektroskopie soll Aufschluss über den Einfluss der chemischen Umgebung auf die beobachtete intramolekulare Wasserstoffbrücke geben. In Tabelle 7.1 sind die Ergebnisse beider spektroskopischen Untersuchungen aufgeführt. Abbildung 7.1 zeigt die Abweichung der Lösungs-NMR-spektroskopischen Daten von den Ergebnissen der festkörperspektroskopischen Untersuchungen.

Tab. 7.1: Ergebnisse der ^{15}N -NMR-Spektroskopie (Standard CH_3NO_2).



Festkörper-NMR:						
-47.0 ppm	-25.7 ppm	-15.5 ppm	-9.1 ppm	-11.5 ppm	-14.3 ppm	--
-40.9 ppm	-26.8 ppm	-17.0 ppm	-19.9 ppm	-16.5 ppm	-17.2 ppm	-26.9 ppm
						Lösungs-NMR:

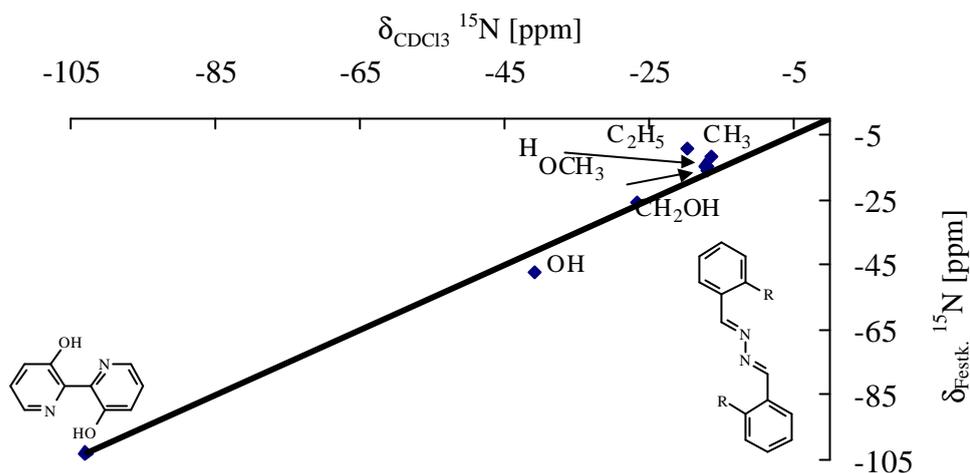
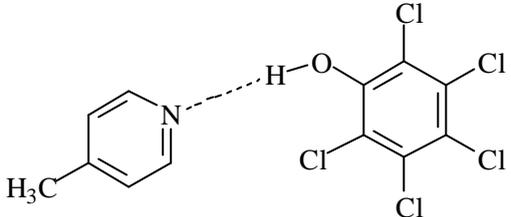
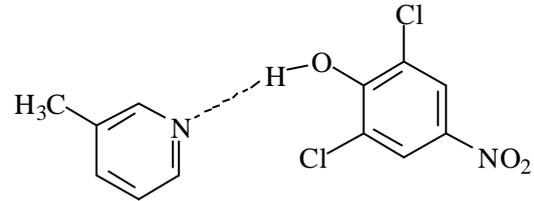
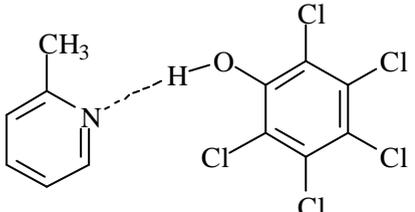
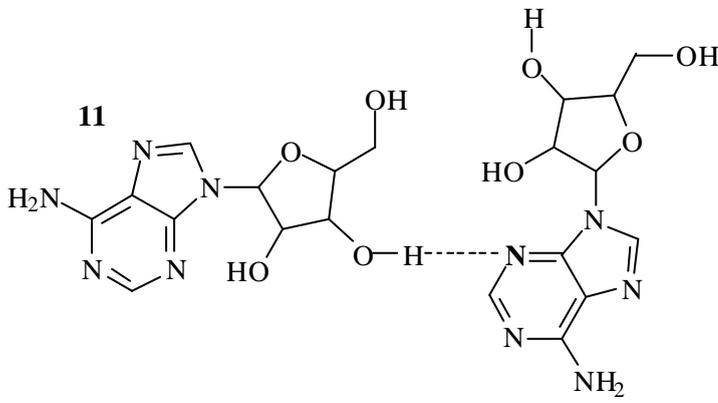
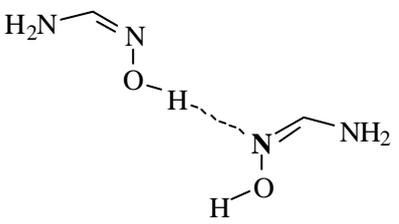
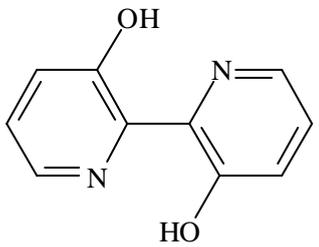


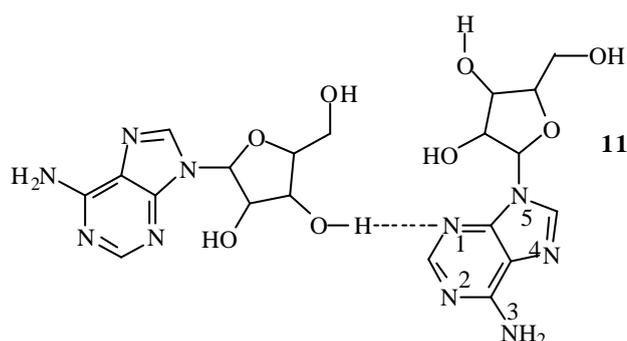
Abb. 7.1: Vergleich der experimentellen Daten aus Lösungs- und Festkörper-NMR-spektroskopischen Untersuchungen für die Verbindungen **1-7** und **13** (externer Standard CH_3NO_2).

Abbildung 7.1 verdeutlicht, dass für den Fall der Ausbildung einer intramolekularen Wasserstoffbrückenbindung die Abweichungen zwischen den aus Lösungs- und Festkörper-NMR-Spektroskopie gewonnenen chemischen Verschiebungen am ^{15}N -Kern geringer sind als bei Verbindungen, bei denen keine Wasserstoffbrücke beobachtet werden kann. Daraus lässt sich folgern, dass die intramolekulare Wasserstoffbrücke relativ unbeeinflusst ist von der das Molekül umgebenden Sphäre. Dieser Beobachtung folgend wurde für die quantenchemischen Berechnungen der Einfluss der Umgebung vernachlässigt.

7.1.2 ^{15}N -NMR-spektroskopische Ergebnisse für Verbindung 8-13Tab. 7.2: Ergebnisse der ^{15}N -NMR-Spektroskopie (externer Standard CH_3NO_2).

8		-126.5 ppm (<i>Festkörper-NMR</i>)
9		-147.8 ppm (<i>Festkörper-NMR</i>)
10		-100.4 ppm (<i>Festkörper-NMR</i>)
11		-159.7 ppm (<i>Festkörper-NMR</i>)
12		-121.3 ppm (<i>Festkörper-NMR</i>)
13		-103.1 ppm (<i>Festkörper-NMR</i>) -102.9 ppm (in CDCl_3)

Im Fall von Verbindung **11**, dem Dimer des Adenosins, war eine NMR-spektroskopische Unterscheidung der Stickstoffatome 1 und 2 in den bisherigen Veröffentlichungen über diese Verbindung nicht möglich.^[119, 120] Mittels des Vergleichs der aus Lösungs- und Festkörper-NMR-spektroskopischen Untersuchungen gewonnenen Informationen, Kopplungsexperimenten in Lösung (Abb.7.2) sowie durch den Vergleich der quantenchemisch berechneten chemischen Verschiebungen ist eine genaue Zuordnung möglich.



Tab. 7.3: Vergleich der ermittelten chemischen Verschiebungen für Adenosin (**11**)

N	CP-MAS	CDCl ₃	B3LYP
1	-164.8	-146.0	-174.4
2	-157.7	-159.0	-149.0
3	-296.3	-299.5	-328.9
4	-144.2	-141.0	-147.4
5	-208.9	-212.1	-219.5

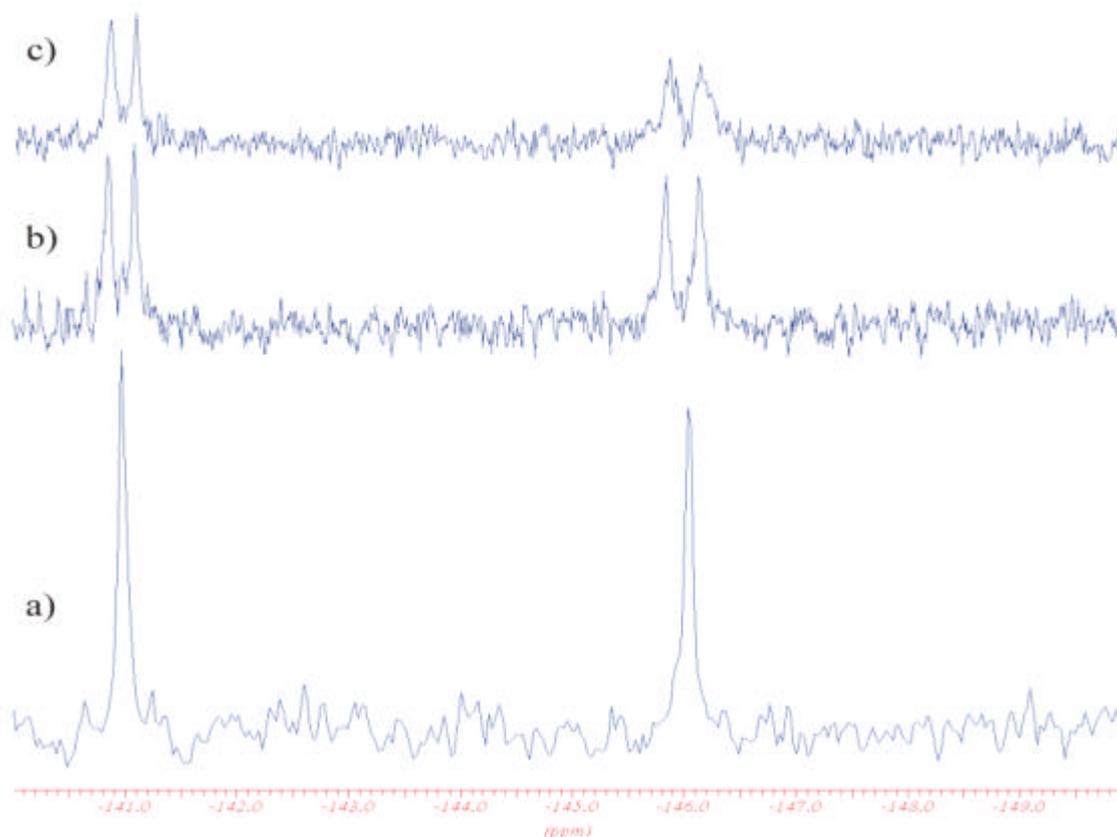


Abb. 7.2: ¹⁵N-NMR-spektroskopische Untersuchung von Adenosin (**11**) in CDCl₃. a) Inverse gated, b) selektiv entkoppelt bei 7.424 ppm (NH₂-Protonen), c) ohne Entkopplung.

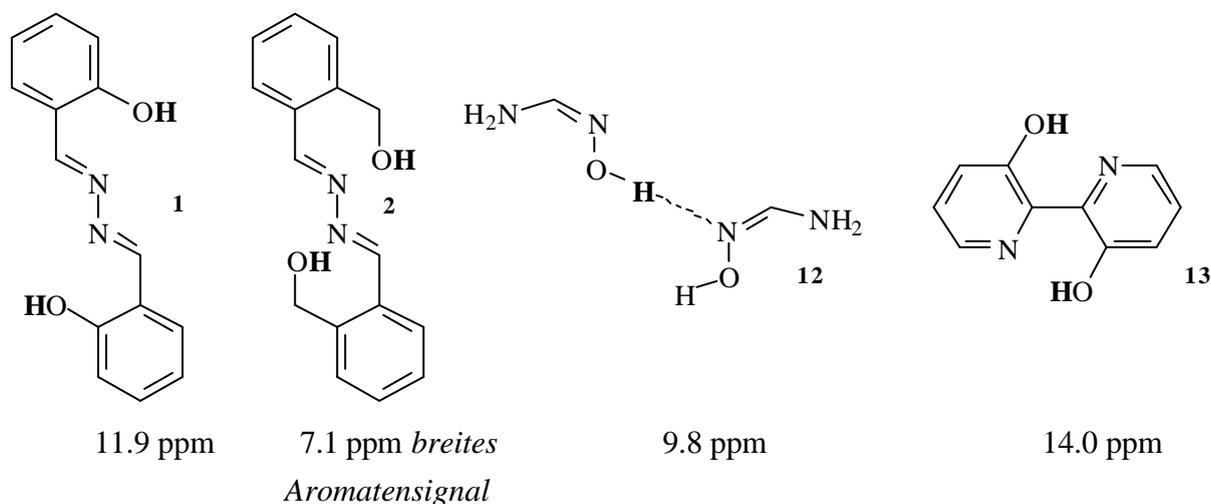
Abbildung 7.2 zeigt, dass eine selektive Entkopplung der NH_2 -Protonen (b) im ^{15}N -NMR-Spektrum zur Auslöschung der Kopplung im Duplet bei -146 ppm führt. Daraus lässt sich schließen, dass diese Kopplungen von Long-Range-Kopplungen des $\text{N}2$ mit den Amino-Protonen am $\text{N}3$ -Stickstoffkern hervorgerufen werden. Eine eindeutige Zuordnung der ^{15}N -NMR-Signale zu $\text{N}1$ und $\text{N}2$ ist somit möglich. Aus Tabelle 7.1.1 lässt sich ebenfalls eine solche Zuordnung durch den Vergleich der Lösungs- und Festkörper-NMR-spektroskopischen Verschiebung der Stickstoffkerne mit den theoretisch ermittelten chemischen Verschiebungen an diesen Kernen erreichen. Beim Wechsel vom Festkörper zur Lösung wird das Dimer aufgespalten. Daraus folgt, dass der an der dimeren Wasserstoffbrücke beteiligte Stickstoffkern $\text{N}1$ eine deutliche Veränderung seiner chemischen Umgebung erfährt, die sich in einer stark vom Festkörper abweichenden chemischen Verschiebung äußert.

7.2 ^1H -NMR-Spektroskopie

7.2.1 ^1H -NMR-spektroskopische Ergebnisse ausgesuchter Verbindungen im Festkörper

Die Verbindungen **1**, **2**, **12** und **13** wurden im Festkörper ^1H -NMR-spektroskopisch untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7.4 aufgeführt. Eine sinnvolle Untersuchung der anderen in dieser Arbeit erwähnten Verbindungen mittels der ^1H -Festkörper-NMR-Spektroskopie war nicht möglich, da die Linienbreite der erhaltenen Protonensignale zu groß war, um eine Interpretation zu ermöglichen.

Tab. 7.4: Ergebnisse der ^1H -Festkörper-NMR-Experimente der Brücken H-Atomen in den Verbindungen **1**, **2**, **12** und **13** (Standard TMS).



8 Vergleich der Ergebnisse quantenchemischer Untersuchungen mit experimentellen Daten

Um die Ergebnisse der quantenchemischen Berechnungen mit den experimentellen Daten der NMR-spektroskopischen Untersuchungen vergleichen zu können, müssen die aus den Rechnungen erhaltenen Abschirmungskonstanten σ in chemische Verschiebungen δ umgerechnet werden. Der mathematische Zusammenhang lautet $\sigma = -\delta$.

Anschließend müssen die so erhaltenen δ -Werte gegen einen Standard referenziert werden. Als Referenz für den ^{15}N -Kern dient ein Wert für die absolute Abschirmung von Nitromethan (CH_3NO_2) in der Gasphase mit $\sigma = -158.9$ ppm aus eigenen Berechnungen. Für den ^1H -Kern dient ein σ -Wert von 31.9 ppm für Tetramethylsilan aus eigenen Berechnungen als Referenz. Die sich daraus ergebenden δ -Werte für die quantenchemisch untersuchten Verbindungen werden im folgenden aufgeführt und den experimentellen Daten gegenübergestellt.

8.1 Vergleich der Ergebnisse quantenchemischer Untersuchungen mit experimentellen Daten für den ^{15}N -Kern von Verbindung 1, 2, 12 und 13

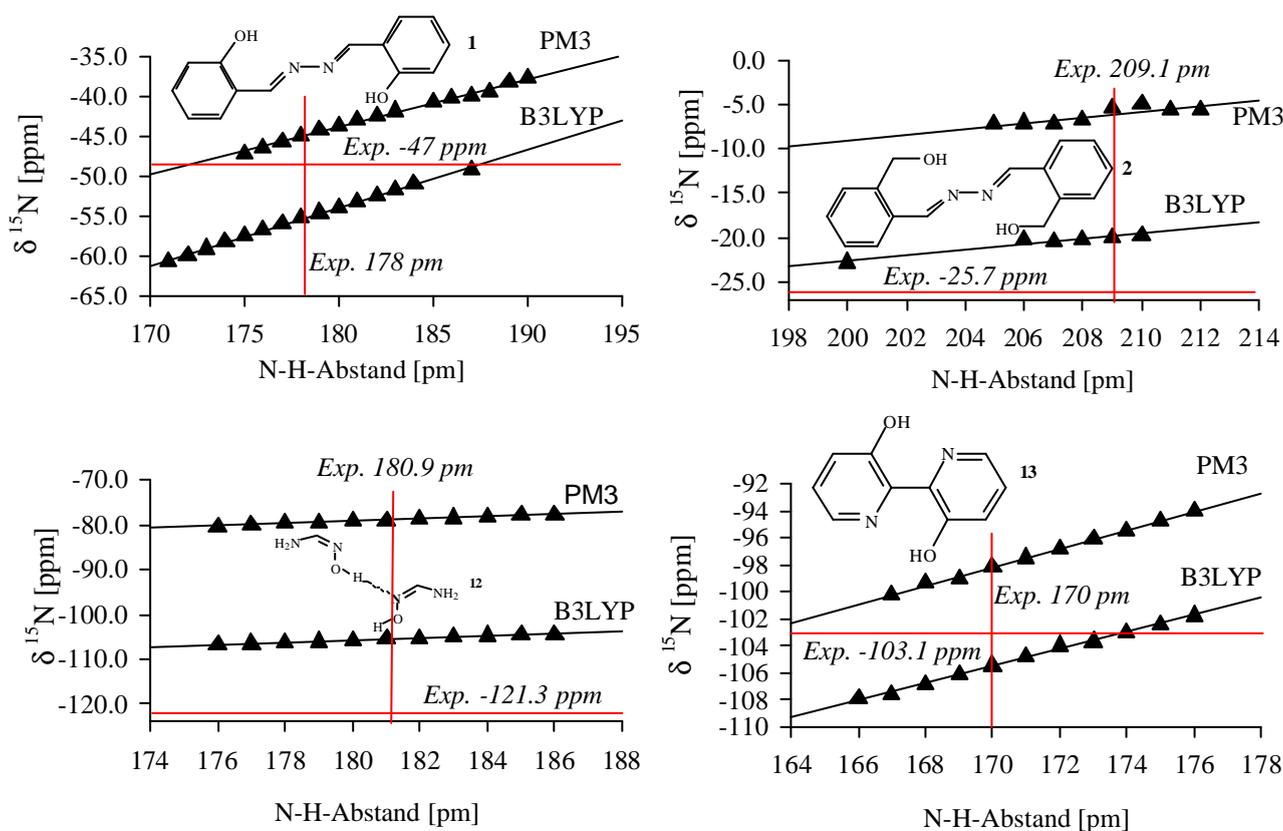


Abb. 8.1: Berechnete isotrope ^{15}N -NMR chemische Verschiebungen referenziert gegen CH_3NO_2 und experimentelle Ergebnisse (Festkörper NMR) für Verbindung 1, 2, 12 und 13.

Abbildung 8.1 zeigt die Ergebnisse des Vergleichs der quantenchemischen Berechnung der isotropen ^{15}N -NMR chemischen Verschiebung für die Verbindungen **1**, **2**, und **13** mit den aus Röntgenstrukturanalysen gewonnenen Abstandsinformationen. Für Verbindung **12** dienen aus Neutronenbeugungsexperimenten gewonnene Daten als Vergleich. Wie sich zeigt, ist im direkten Vergleich der theoretischen Daten mit den experimentell gewonnenen Informationen keine gute Übereinstimmung zu beobachten. Berücksichtigt man jedoch die in der Literatur angegebene Fehlergrenze der verwendeten Methode zur Berechnung der isotropen chemischen Verschiebung an Stickstoffkernen von ca. ± 6 ppm,^[121] so liegen die experimentellen Werte alle innerhalb der Fehlergrenzen der theoretischen Daten. Zu berücksichtigen ist hierbei für Verbindung **13**, dass der experimentell angegebene N \cdots H-Abstand aus einer Röntgenstrukturanalyse stammt, in der nicht der Versuch der Positionsbestimmung der Wasserstoffatome unternommen wurde.^[122] Die angegeben Wasserstoffposition ist unter Berücksichtigung der mittels Röntgenstrukturparameter ermittelten Molekülgeometrie mit Hilfe von DFT-Methoden (B3LYP / 6-31+G**) errechnet worden.

Der direkte Vergleich der theoretischen chemischen Verschiebungen am Stickstoffkern aus mittels PM3- und B3LYP-Rechnungen optimierten Strukturen zeigt darüber hinaus, dass bei einer Variation des N \cdots H-Abstandes für beide Methoden der gleiche Trend erhalten wird. Die beiden erhaltenen Regressionsgeraden sind annähernd parallel verschoben. Der Unterschied beträgt im Fall der intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen (Verbindung **1,2** und **13**) 7-14 ppm. Im Fall der intermolekularen Wasserstoffbrückenbindung beträgt die Varianz ca. 26 ppm. Dies lässt, wie auch schon Abbildung 7.1 zeigt, den Schluss zu, dass im Falle der starken intramolekularen Wasserstoffbrückenbindung wie sie in Verbindung **1**, **2** und **13** vorliegt, die chemische Verschiebung am Stickstoffkern überwiegend von der Nähe des H-Brückenatoms beeinflusst wird. Dies steht im Einklang mit Formel 20

$$\mathbf{s}_{para}^i \sim -\frac{1}{\Delta E} \left(\frac{1}{r_i^3} \right) \sum_{j \neq i} Q_{ij} \quad (20)$$

die den für Schweratome dominanten paramagnetische Anteil der Kern-Abschirmung beschreibt. Hierin ist ΔE sehr stark von den niedrig liegenden n? π^* - und n? σ^* - Übergängen beeinflusst. Im Fall des Stickstoffs übt das Wasserstoffbrückenatom einen starken Einfluss auf das einsame Elektronenpaar aus und beeinflusst die oben genannten Elektronenübergänge deutlich.

Im Fall der intermolekularen Brückenbindung bei Verbindung **12** ist die Beeinflussung der chemischen Abschirmung am Stickstoff durch das Molekülfeld deutlich größer. Hinzu kommt, dass es sich bei dieser Verbindung um ein weit kleineres Molekül handelt, als in den Fällen der Verbindungen **1**, **2** und **13**, die im Gegensatz zu Verbindung **12** auch über weit delokalisierte, den Stickstoff involvierende π -Elektronensysteme verfügen.

Für die Verbindungen **1** und **2** lässt sich auch eine Analyse der theoretisch und experimentell bestimmten Hauptachsenwerte der ^{15}N chemischen Verschiebung vornehmen. Die Ergebnisse dieser Analyse sind im folgenden aufgezeigt.

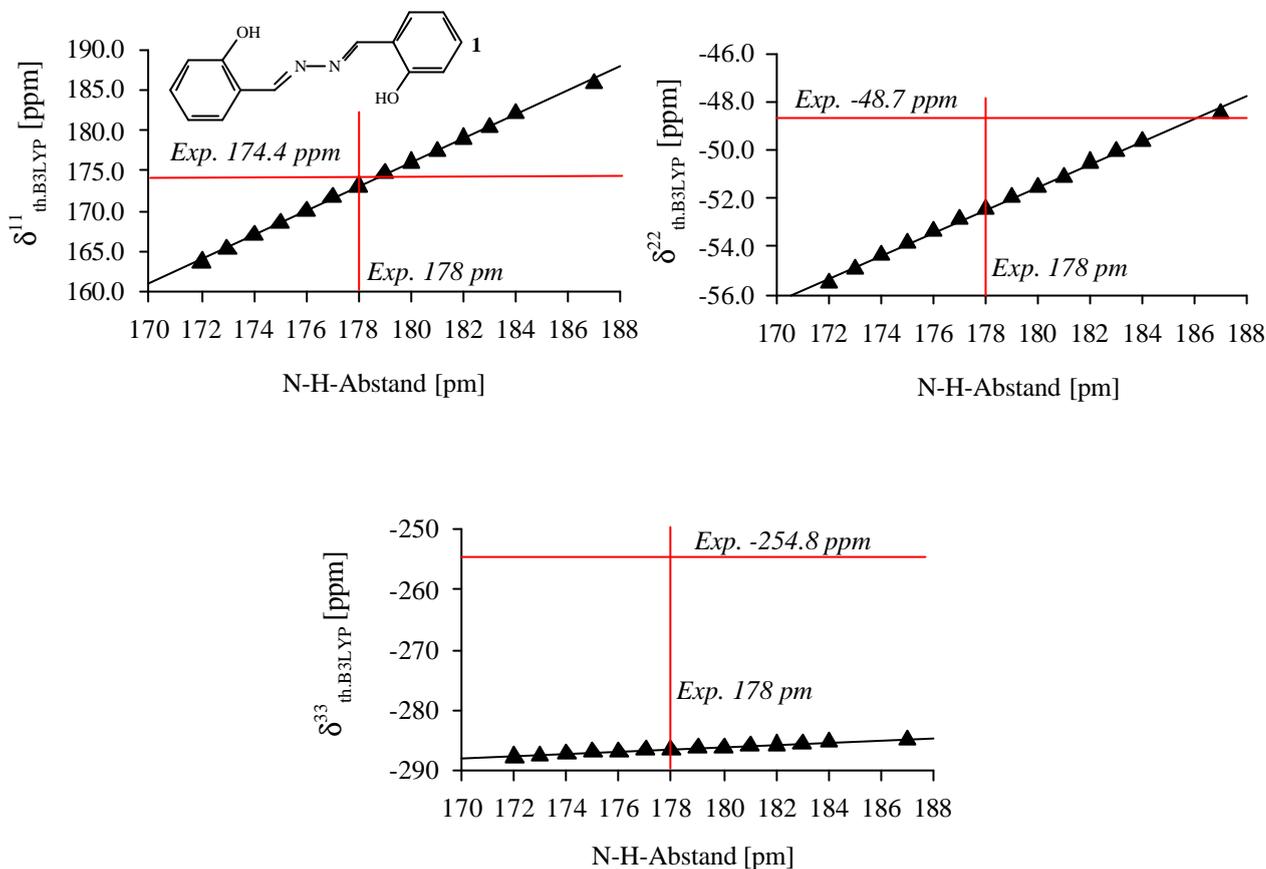


Abb. 8.2: Vergleich der berechneten und experimentell bestimmten Eigenwerte der Hauptachsen der chemischen Verschiebung für Verbindung **1**

Abbildung 8.2 zeigt, dass die beste Übereinstimmung zwischen den theoretisch ermittelten und experimentell bestimmten Hauptachsenwerten δ^{11} , δ^{22} und δ^{33} für 2-Hydroxybenzaldehydazin (**1**) für den δ^{11} -Tensor erhalten wird. Dieser Tensor ist auch der durch die N-H-Abstandsvariation am stärksten beeinflusste. Unter der Annahme, dass ein Tensor der annähernd parallel zur $\text{N}\cdots\text{H}$ -Kernverbindungsachse liegt, die deutlichste Beeinflussung durch eine Änderung des $\text{N}\cdots\text{H}$ -Abstandes erfährt, liegt hier der Schluss nahe, dass es sich bei dem δ^{11} -Tensor um einen annähernd parallel zur Kernverbindungsachse liegenden Tensor handelt (Abb. 8.3). Somit liegt dieser Tensor zentral im Orbitalkoeffizienten des einsamen Elektronenpaares am Stickstoffkern. Wie in Kapitel 3.4.3 beschrieben, wird die chemische Verschiebung am Stickstoffkern vom paramagnetischen Anteil dominiert. Dieser Anteil, durch Formel 20 beschrieben, wird, wie bereits erwähnt, stark von den niedrig liegenden $n\pi^*$ - und $n\sigma^*$ - Übergängen beeinflusst, die durch eine Einflussnahme auf das einsame

Elektronenpaar verändert werden. Dies lässt die Folgerung zu, dass der δ^{11} -Tensor im Fall von Verbindung **1** die Beeinflussung des einsamen Elektronenpaares am Stickstoff wiedergibt. Daraus ergibt sich, dass die Änderung des N...H-Abstandes im betrachtete Rahmen zu einer linearen Einflussnahme der $n \rightarrow \pi^*$ - und $n \rightarrow \sigma^*$ - Übergänge der Elektronen des einsamen Elektronenpaares führt.

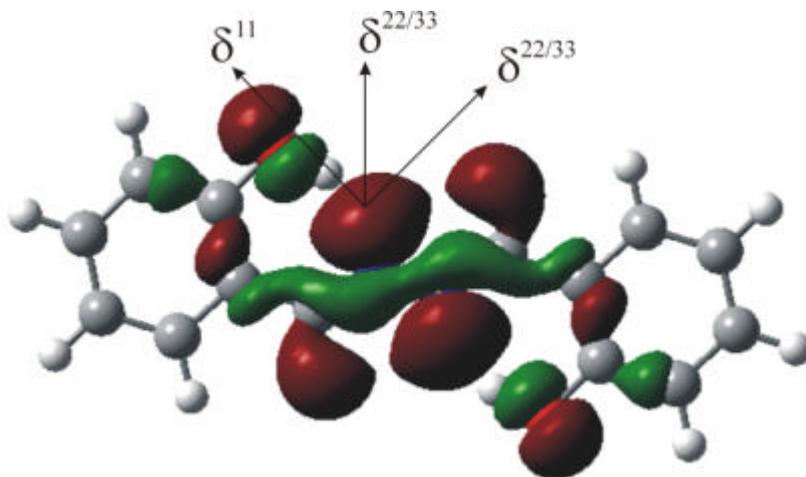


Abb. 8.3: Angenommene Lage der Hauptachsensensoren der chemischen Abschirmung in Verbindung **1** und graphische Darstellung des HOMO –3 Orbitals.

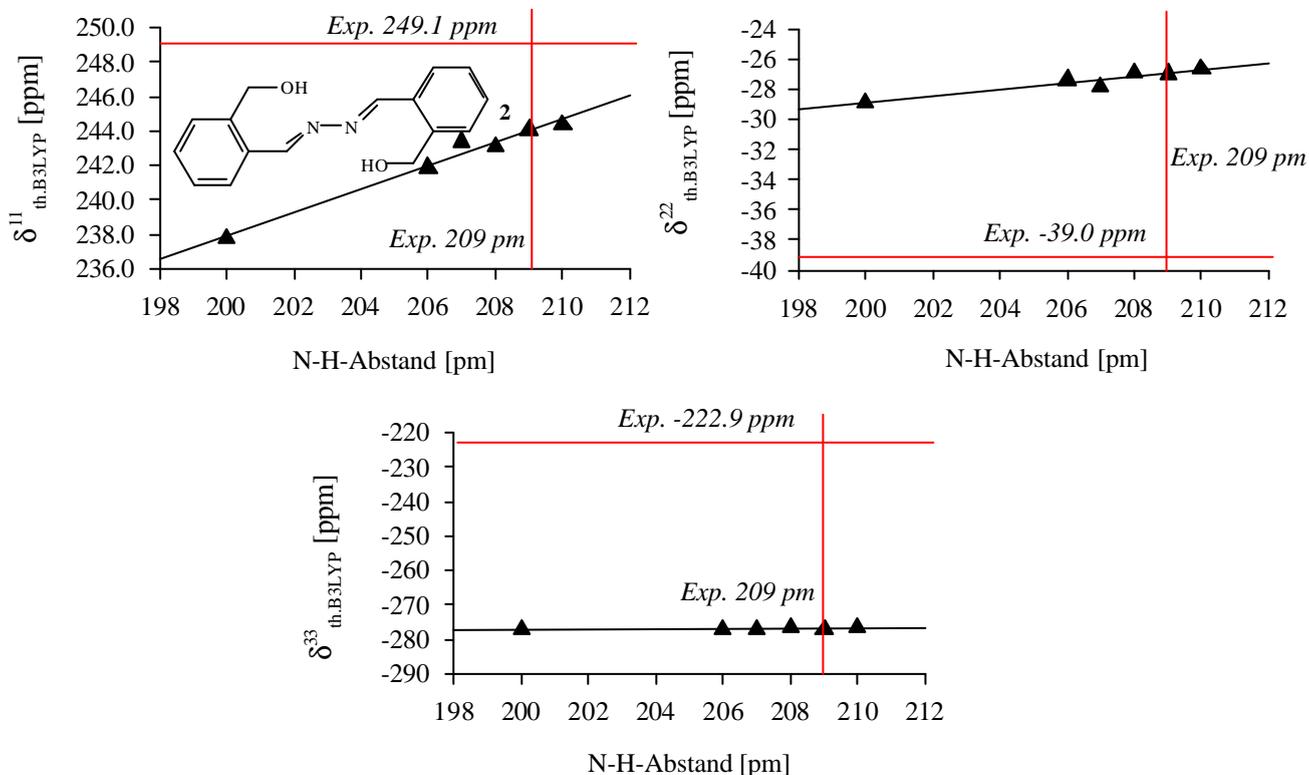


Abb. 8.4: Vergleich der berechneten und experimentell bestimmten Eigenwerte der Hauptachsen der chemischen Verschiebung für Verbindung **2**

Abbildung 8.4 zeigt den Vergleich der theoretisch und experimentell ermittelten Hauptachsenwerte der chemischen Verschiebung für Verbindung **2**. Die Übereinstimmung des am stärksten durch die N...H-Abstandsänderung beeinflussten Hauptachsenwertes δ^{11} aus den theoretischen Berechnungen mit den experimentellen Werten ist deutlich schlechter als im Fall von Verbindung **1**. Da es sich bei Verbindung **2** jedoch nicht wie bei **1** um ein planares Molekül handelt, liegt der δ^{11} -Tensor der chemischen Verschiebung, wie in Abbildung 8.5 gezeigt, nicht parallel zur Kernverbindungsachse des an der Wasserstoffbrücke beteiligten Wasserstoff- und Stickstoffkerns, sondern vermutlich in der Hauptmolekülebene. Dies könnte die weit schlechtere Übereinstimmung der theoretischen Ergebnisse mit den experimentell gewonnenen Daten erklären.

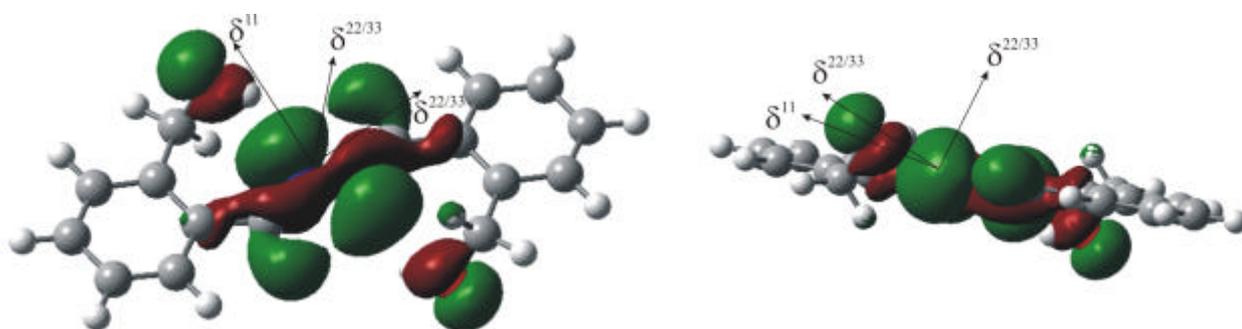


Abb. 8.5: Angenommene Lage der Hauptachsensensoren der chemischen Abschirmung in Verbindung **2** und graphische Darstellung des HOMO -3 Orbitals.

8.2 Vergleich der Ergebnisse quantenchemischer Untersuchungen mit experimentellen Daten für die ^1H -Kerne der Verbindungen **1**, **2**, **12** und **13**

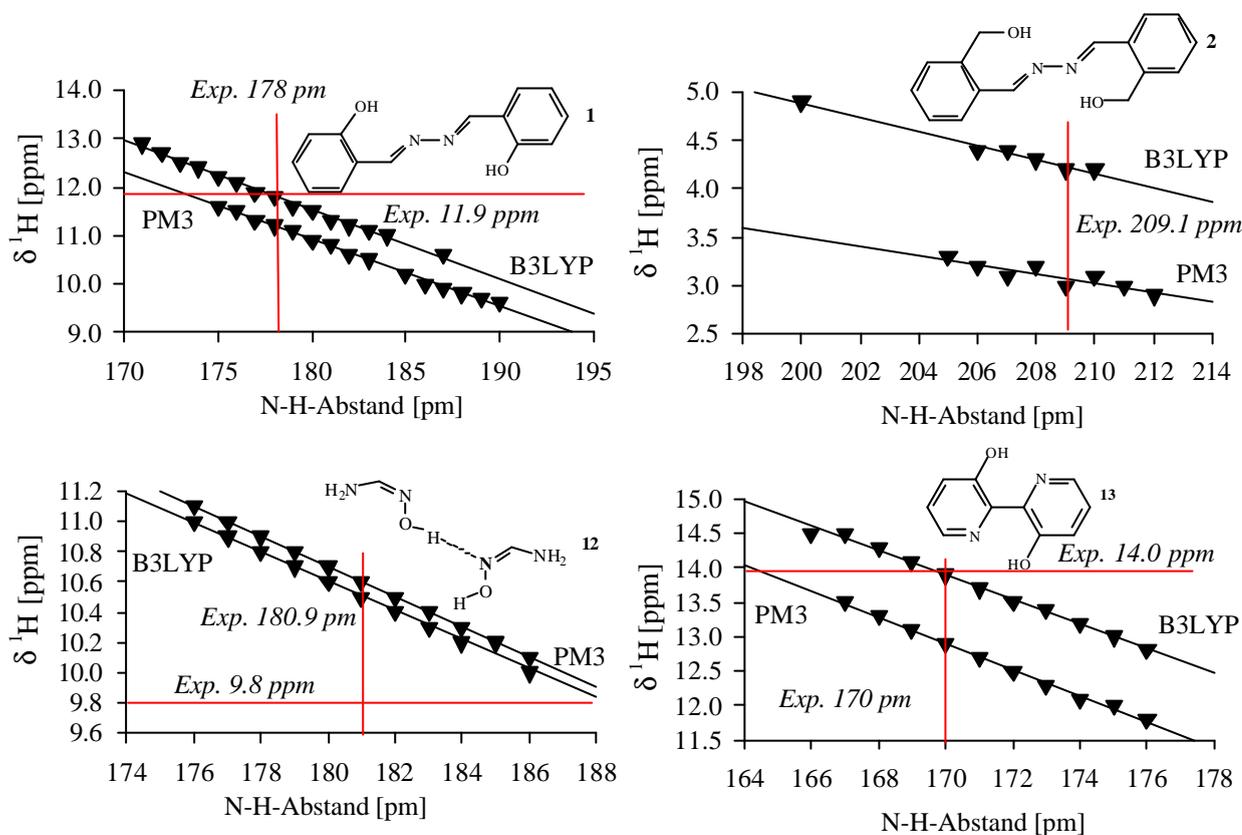


Abb. 8.6: Berechnete isotrope ^1H chemische Verschiebungen, referenziert gegen TMS, und experimentelle Ergebnisse (Festkörper NMR) für die Verbindungen **1**, **2**, **12** und **13**.

Abbildung 8.6 zeigt die Ergebnisse des Vergleichs der quantenchemischen Berechnungen der isotropen ^1H -NMR-chemischen Verschiebungen für die Verbindungen **1**, **2**, und **13** mit den aus Röntgenstrukturanalysen gewonnenen Abstandsinformationen. Für Verbindung **12** dienen aus Neutronenbeugungsexperimenten gewonnenen Daten als Vergleich. Im Gegensatz zu den quantenchemisch bestimmten ^{15}N -NMR-chemischen Verschiebungen ist im direkten Vergleich der theoretischen Daten mit den experimentell gewonnenen Informationen für die Verbindungen **1** und **13** eine gute Übereinstimmung zu beobachten. In der Literatur ist eine Fehlergrenze der verwendeten Methode zur Berechnung der isotropen chemischen Verschiebung an Wasserstoffkernen von ca. ± 0.1 - 0.15 ppm angegeben.^[121] Dies führt zu dem Ergebnis, dass für den Fall der intramolekularen Wasserstoffbrückenbindung bei planaren Molekülen eine sehr gut Übereinstimmung der quantenchemisch berechneten Werte mit den experimentell erhaltenen Daten erzielt wird. Auch in diesem Fall sind die Einschränkungen für Verbindung **13**, wie im vorherigen Kapitel beschrieben, zu berücksichtigen.

8.3 Vergleich der Ergebnisse quantenchemischer Untersuchungen mit experimentellen Daten für der ^{15}N -Kern der Verbindungen 3 – 7

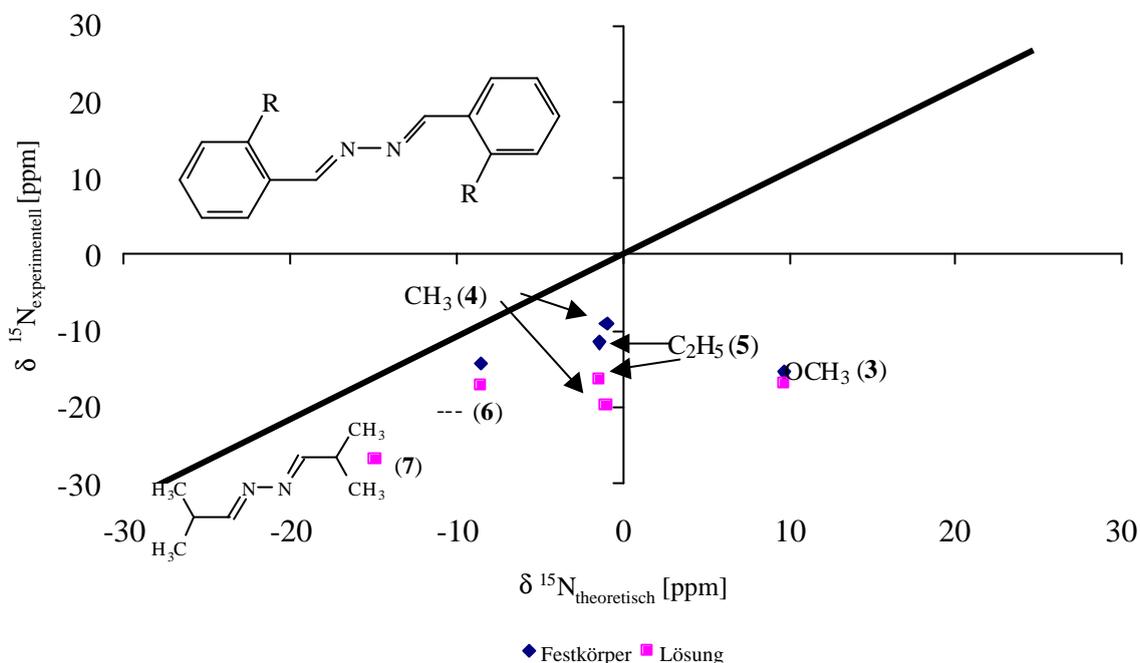


Abb. 8.7: Vergleich der Ergebnisse quantenchemischer Untersuchungen mit experimentellen $\delta^{15}\text{N}$ -Werten für die Verbindungen 3 – 7.

Der Vergleich der theoretisch ermittelten ^{15}N -chemischen Verschiebungen für die Verbindungen 3 – 7 mit ihren im Festkörper und in Lösung experimentell bestimmten Daten zeigt mit Ausnahme von Verbindung 6 ($\Delta\delta = 8$ ppm bzw. 10 ppm) eine schlechtere Übereinstimmung, als die literaturbekannte Fehlerbreite erwarten lassen würde (Abb. 8.7). Die schlechteste Übereinstimmung wird für Verbindung 3, dem 2-Methoxybenzaldehydazin, beobachtet ($\Delta\delta = 25$ ppm). Da es sich bei den Verbindungen 3 – 7 um Substanzen handelt, die nicht in der Lage sind, Wasserstoffbrückenbindungen zum Stickstoffkern auszubilden, lässt sich annehmen, dass das einsame Elektronenpaar des Stickstoff in diesen Verbindungen keinen starken Wechselwirkungen durch Wasserstoffbrücken unterliegt. Das Fehlen dieser, in den anderen untersuchten Verbindungen vorhandenen, Wechselwirkungen und die damit einhergehende schlechtere Übereinstimmung von Experiment und Theorie lässt den Schluss zu, dass es sich bei dieser Wechselwirkung um eine Größe handelt, die mit den in dieser Untersuchung eingesetzten Methoden (B3LYP, GIAO) gut erfasst wird. Fehlt diese Wechselwirkung, dominieren nicht mehr die Änderungen in den $n \rightarrow \pi^*$ - und $n \rightarrow \sigma^*$ - Übergängen der Elektronen des einsamen Elektronenpaares die ^{15}N -chemische Verschiebung bzw. die Kernabschirmung, sondern die anderen in der mathematischen Beschreibung der Abschirmung (Formel 21) vorkommenden Terme diese. Vorwiegend der durch die Nachbargruppen beeinflusste Term σ' gewinnt

an Bedeutung. Einflüsse dieses Terms lassen sich, ausgehend von den vorliegenden Untersuchungsergebnissen, schlechter beschreiben und führen somit zu einer größeren Divergenz zwischen Theorie und Experiment.

8.4 Vergleich der Ergebnisse quantenchemischer Untersuchungen mit experimentellen Daten für die ^{15}N -Kerne der Verbindungen **8**, **9** und **10**

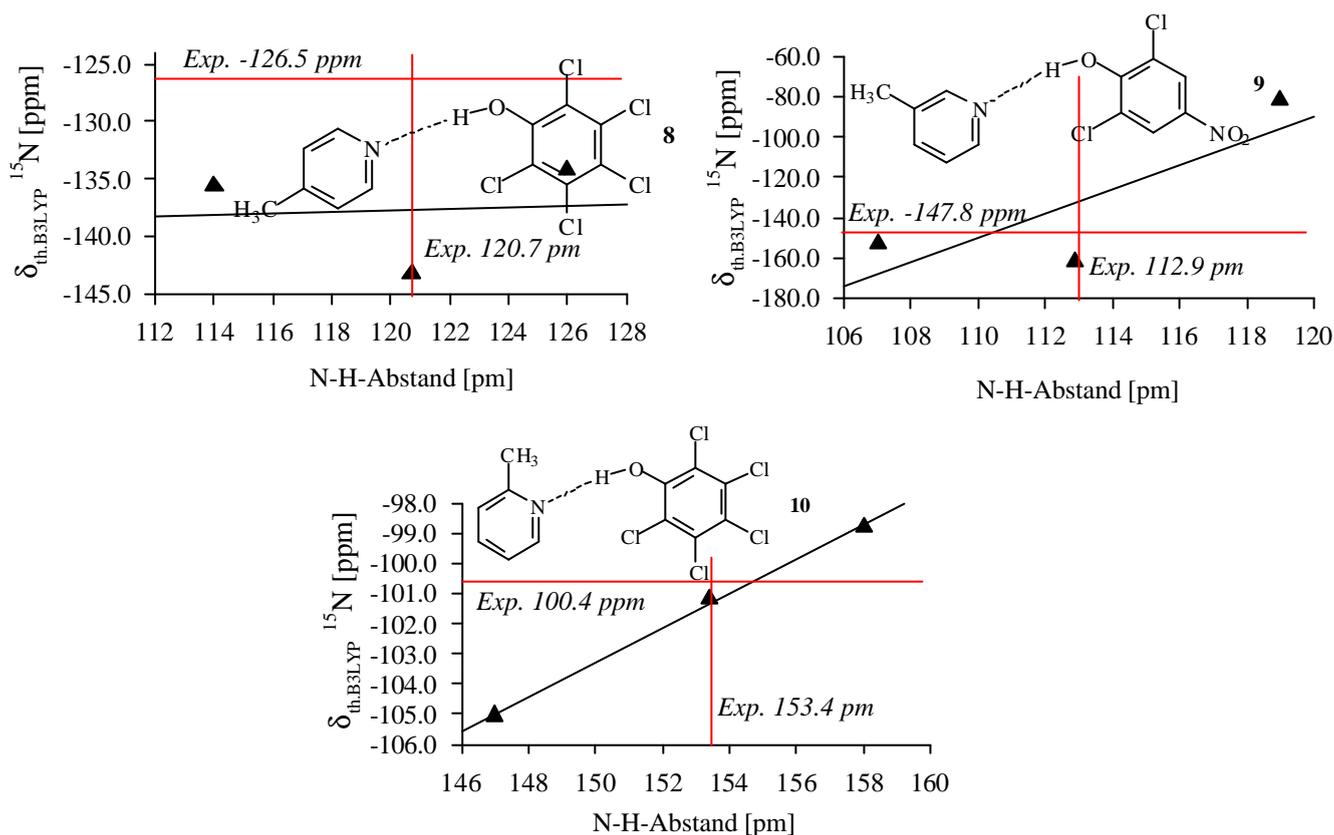


Abb. 8.8: Vergleich der Ergebnisse quantenchemischer Untersuchungen mit experimentellen Daten für die ^{15}N -Kerne der Verbindungen **8**, **9** und **10**. Experimentelle $\text{N}\cdots\text{H}$ -Abstände wurden aus Neutronenbeugungsdaten gewonnen.

Abbildung 8.4.1 zeigt, dass bei der vergleichenden Betrachtung der theoretischen Ergebnisse mit den experimentell gewonnenen Daten Abweichung zwischen 1.5 ppm und 13 ppm auftreten. Unter Berücksichtigung der literaturbekannten Fehlerbreite der quantenchemisch ermittelten Daten, bewegen sich die Ergebnisse in einem akzeptablen Rahmen. Die beste Übereinstimmung wird für Verbindung **10** erhalten. In diesem Fall ergibt sich die beste Regression über die Messpunkte. Aus den in Abbildung 8.3.2 dargestellten Orbitalkoeffizienten lässt sich die Begründung für diese Beobachtung herleiten. In allen drei Verbindungen liegt der Brückenwasserstoff annähernd gleich auf der $\text{O}\cdots\text{N}$ -Kernverbindungsachse und führt somit zu einer vergleichbaren Beeinflussung des einsamen Elektronenpaares am Stickstoff.

Alle drei Verbindungen bilden O-H···N-Wasserstoffbrücken mit sehr kurzen N···H-Abständen. Da es sich bei Verbindung **10** auch um den Kokristall mit dem längsten N···H-Abstand handelt und die schlechteste Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment im Fall von Verbindung **8**, mit der kürzesten Wasserstoffbrücke, beobachtet wurde, könnte es sich bei dem aufgetretenen Phänomen um ein durch die Kürze der Wasserstoffbrücken hervorgerufenen Problem handeln, bei dem nicht mehr zwischen einer kovalenten und einer Wasserstoffbrückenbindung unterschieden werden kann (Abb. 8.9).

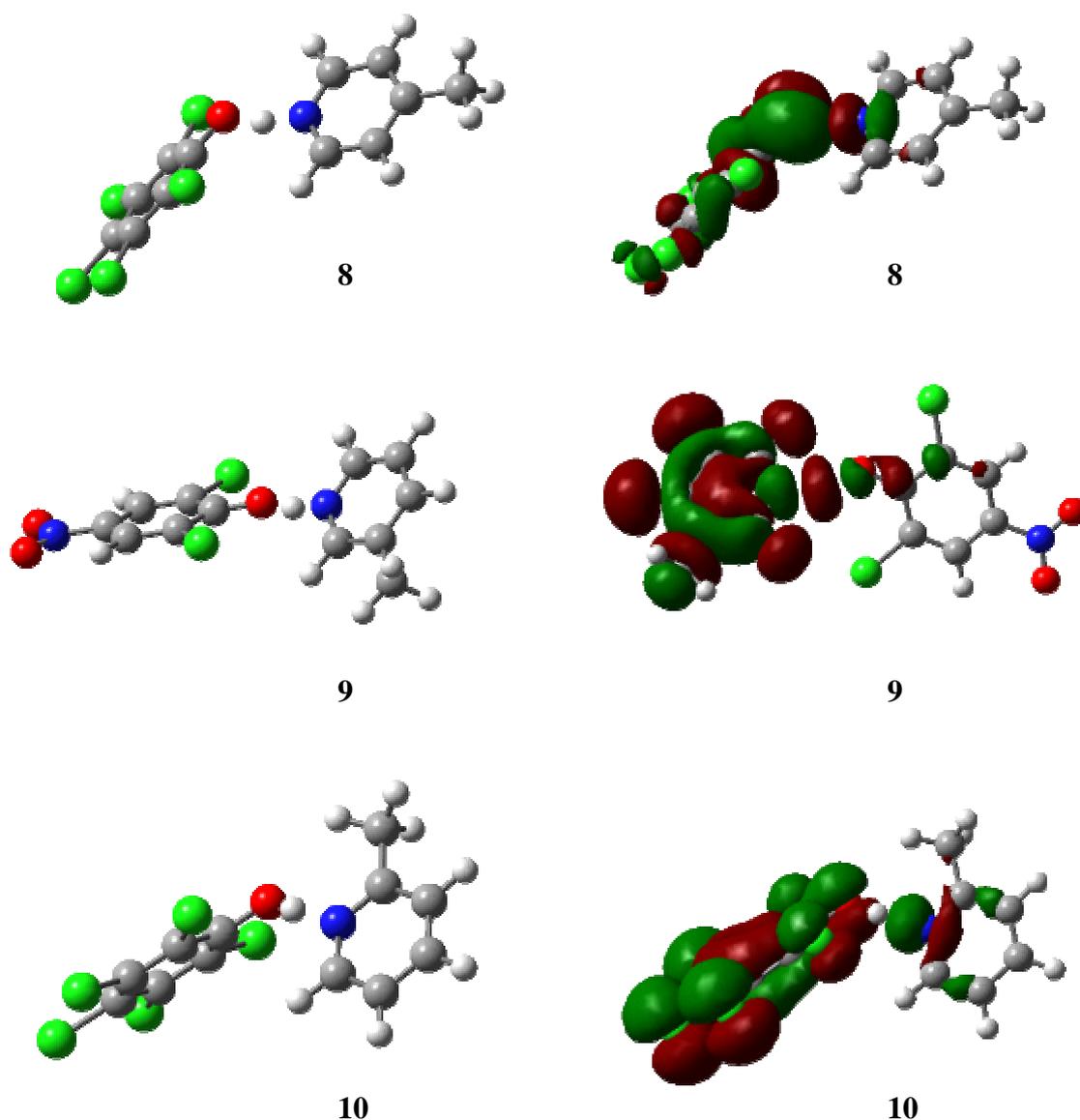


Abb. 8.9: Darstellung der Gleichgewichtsgeometrie sowie der das einsame Elektronenpaar beinhaltenden Orbitalkoeffizienten der Verbindungen **8**, **9** und **10**.

8.5 Doppelquanten-NMR-Spektroskopie

Im folgenden werden die Ergebnisse eines Doppelquanten-NMR-Experimentes an Verbindung **1** vorgestellt. Dieses Experiment wurde dankenswerterweise von Herrn Dr. Kay Saalwächter an der Universität Freiburg durchgeführt.

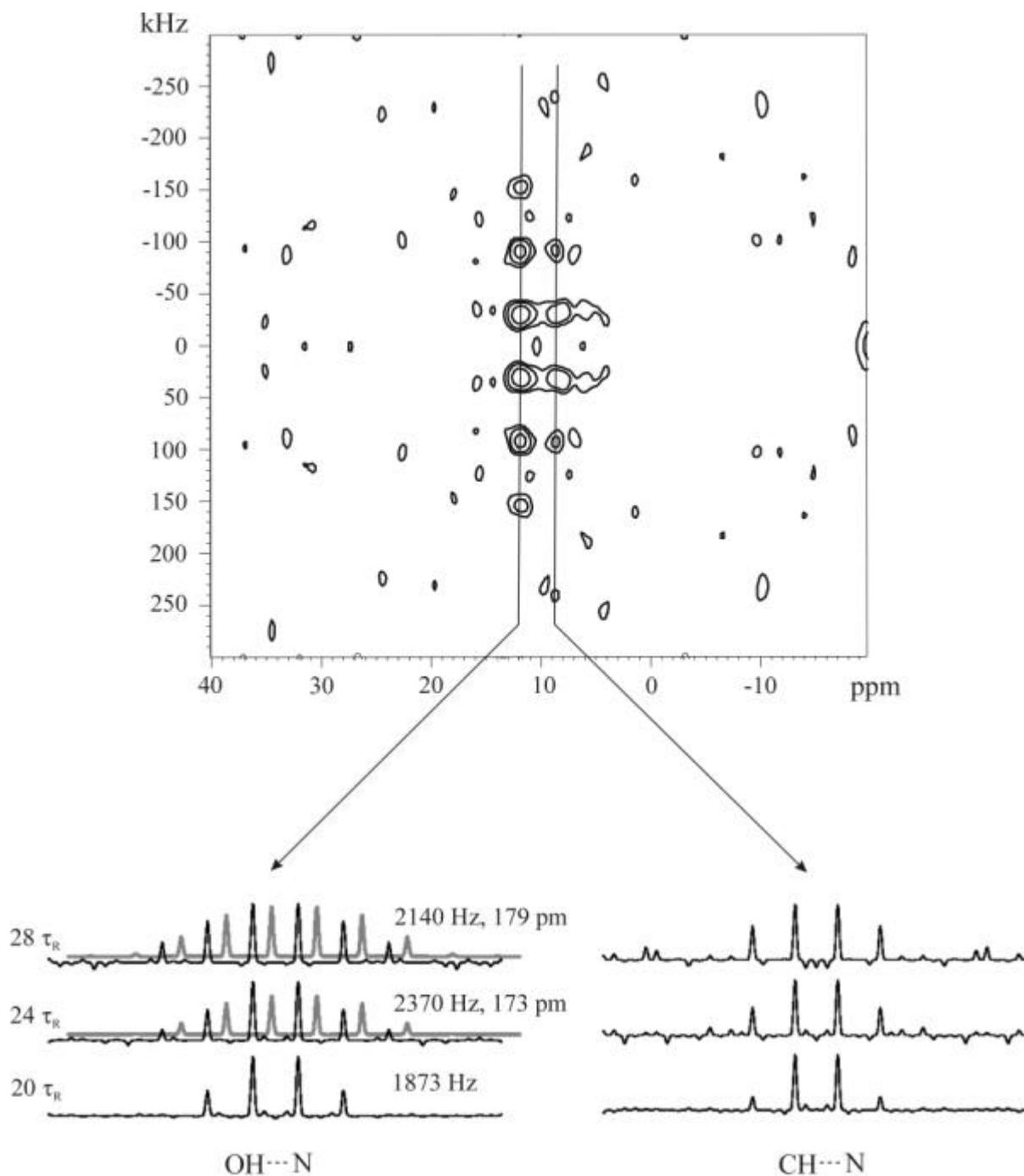


Abb. 8.10: Doppelquanten-NMR-Spektrum von 2-Hydroxybenzaldehydazin (**1**) (100% ^{15}N angereichert). Die Abszisse zeigt das ^1H -MAS-Spektrum, während die Ordinate das $\text{N}\cdots\text{H}$ -Doppelquanten-Spektrum in der Frequenz $\omega_1 / 2\pi$ darstellt.

In Abbildung 8.10 wird das ^1H -MAS-NMR-Spektrum von 2-Hydroxybenzaldehydazin (**1**) in der Abszisse gegen sein N \cdots H-Doppelquanten-NMR-Spektrum in der Ordinate aufgetragen. Legt man nun einen Schnitt durch die Punkte der stärksten Korrelation, so erhält man die 2-dimensionalen Spektren für den OH \cdots N- und CH \cdots N-Doppelquantenübergang. Durch Vergleich der erhaltenen Spektren mit simulierten Spektren lassen sich Aussagen über die Abstände der am Doppelquantenübergang beteiligten Atomkerne treffen. Die Abszisse ist in der Einheit der chemischen Verschiebung (ppm) aufgetragen, während die Ordinate die Frequenz $\omega_1 / 2\pi$, mit $\omega_1 = 2\pi\nu_1$, wiedergibt. ν_1 ist hierbei gegeben als $\nu_1 = 1 / t_1$, wobei t_1 die Evolutionszeit des Doppelquantenüberganges während des NMR-Experimentes ist (Abb. 8.5.2).

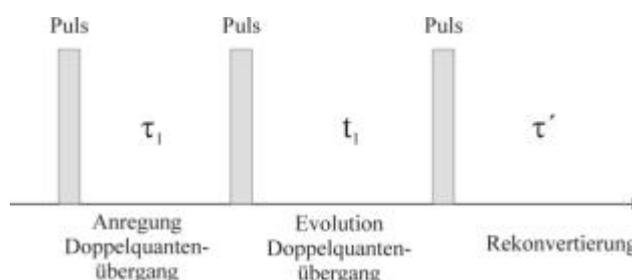


Abb. 8.5.2: Bedeutung von t_1 .

Der Vergleich der erhaltenen Schnitte mit simulierten Spektren führt im Fall von Verbindung **1** zu einem N \cdots H-Abstand von 178 ± 2 pm.

In der Literatur^[123] findet sich für den O \cdots N-Abstand eine Länge von 264.5 pm. Diesem N \cdots O-Abstand entspricht ein N \cdots H-Abstand von 176 pm aus B3LYP-Rechnungen. Der mittels des Doppelquanten-NMR-Experimentes gefundene Abstand deckt sich somit sehr gut mit den aus Röntgenstrukturanalysen ermittelten Daten.

9 Zusammenfassung

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Untersuchung von intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen in Hydroxyazinen und verwandten Systemen mit Hilfe der NMR-Spektroskopie und quantenchemischen Berechnungen, um Aufschluss über die Position des Wasserstoffatoms in einer Wasserstoffbrücke zu gewinnen.

Zu diesem Zweck wurden die Positionen des brückenbildenden Wasserstoffatoms einiger untersuchten Verbindungen (**1**, **2**, **13**) in quantenchemischen Simulationen variiert. Der Einfluss dieser Variation auf die Geometrie der untersuchten Moleküle wurde bestimmt. Die aus den um den jeweiligen N...H-Abstand relaxierten Gleichgewichtsgeometrien resultierenden Kernabschirmungen aller an der Wasserstoffbrücke beteiligten Atome wurden berechnet. Die Berechnung der Geometrien wurde zu Vergleichszwecken mittels unterschiedlicher theoretischer Methoden (B3LYP / PM3) vorgenommen.

Die Gleichgewichtsgeometrien einiger vergleichbarer, keine Wasserstoffbrücken ausbildenden Systeme (Verbindungen **3** – **7**) wurden berechnet und die sich daraus ergebenden Kernabschirmungen bestimmt. Zum Vergleich der Übertragbarkeit der Ergebnisse auf Systeme mit intermolekularen Wasserstoffbrücken wurden die Positionen des Wasserstoffatoms in einem kristallinen Dimer (**12**) und drei unterschiedlichen Cokristallen (**8**, **9**, **10**) variiert und die theoretischen Kernabschirmungen berechnet. Darüber hinaus wurde die Gleichgewichtsgeometrie des Adenosin-Dimers auf B3LYP-Niveau berechnet und die dazugehörigen Kernabschirmungen bestimmt.

Zur experimentellen Untersuchung wurden die Verbindungen **1** bis **7** sowie **13** in teilweise unterschiedlichen Anreicherungen an ^{15}N synthetisiert und sowohl Lösungs- als auch Festkörper-NMR-spektroskopisch untersucht. Falls noch nicht Literatur-bekannt, wurden Röntgenstrukturanalysen angefertigt (Verbindungen **2** und **5**).

Verbindung **1** wurde außerdem noch mittels eines Doppelresonanz-NMR-spektroskopischen Experiments untersucht.

Die Ergebnisse der theoretischen Untersuchungen wurden mit experimentell erhaltenen Daten verglichen.

Die Untersuchung des Einflusses der N...H-Abstandsvariation auf ausgesuchte Geometrieparameter zeigte im Fall von Verbindung **1**, dem 2-Hydroxybenzaldehydazin, für beide angewendeten Methoden (B3LYP und PM3) eine lineare Abhängigkeit der beobachteten Größen vom N...H-Abstand. Diese Beobachtung konnte auch für Verbindung **13**, dem 2,2'-Bipyridin-3,3'-diol, gemacht werden. Im Fall von Verbindung **2**, dem 2-Hydroxymethyl-

benzaldehydazin, war eine solche direkte lineare Abhängigkeit nicht für alle der untersuchten Geometrieparameter zu beobachten. Teilweise alternierten die beobachteten Größen signifikant, und ein Trend war nicht ableitbar. Für die mittels der beschriebenen systematischen Variation untersuchte, intermolekulare Wasserstoffbrücken bildende Verbindung **12**, dem Dimer des Formadioxims, war ein der Verbindung **2** gleichendes Verhalten zu beobachten. Es zeigte sich, dass die Ergebnisse der Geometrieuntersuchungen mit Hilfe der semiempirischen PM3-Methode in allen Fällen einen mit den Ergebnissen der auf der Dichtefunktionaltheorie basierenden B3LYP-Methode gleichenden Trend lieferten.

Die aus den so ermittelten Geometrien mittels B3LYP, unter Verwendung der auf *London*^[113] zurückgehenden *gauche including atomic orbitals* (GIAO), bestimmten isotropen Kernabschirmungen lieferten ein überraschendes Ergebnis. In sämtlichen untersuchten Fällen konnte für alle an den Wasserstoffbrückenbindungen beteiligten Kerne eine direkte lineare Abhängigkeit der isotropen Abschirmung vom jeweiligen N···H-Abstand beobachtet werden. Hierbei ist festzustellen, dass bei Verbindungen mit planarer Geometrie (Verbindung **1**, **13**) eine deutlich stärkere Beeinflussung der isotropen Abschirmung ($\Delta\sigma^{15\text{N}} \approx 8 - 12$ ppm) zu beobachten war als bei den nicht planaren Verbindungen (**2**, **12**) ($\Delta\sigma^{15\text{N}} \approx 4$ ppm).

Die Beobachtung der Abhängigkeit der Eigenwerte der Kernabschirmung führte zu dem Ergebnis, dass in allen untersuchten Fällen einer der drei Hauptachsenwerte nahezu unbeeinflusst von der Variation der N···H-Abstandes bleibt. Dies ließ den Schluss zu, dass es sich bei diesem Wert um einen Tensor handeln muss, der angenähert orthogonal zur N···H-Kernverbindungsachse steht.

Um die theoretisch ermittelten Kernabschirmungen mit den experimentell ermittelten ¹⁵N-chemischen Verschiebungen vergleichen zu können, wurde die absolute Kernabschirmung von Nitromethan nach vorheriger Ermittlung der Gleichgewichtsgeometrie berechnet und als Referenzwert berücksichtigt. Analog wurde für die ¹H-chemischen Verschiebungen die absolute Kernabschirmung von Tetramethylsilan in der Gleichgewichtsgeometrie berechnet und als Referenzwert verwendet.

Der Vergleich der theoretischen Ergebnisse mit den experimentellen Daten führte in allen Fällen zu Abweichungen, die im Rahmen der aus der Literatur bekannten^[121] Fehlerbreite von ± 12 ppm für den ¹⁵N-Kern bzw. $\pm 0,5$ ppm für ¹H lagen. Die besten Übereinstimmungen wurden für den ¹H-Kern im Fall der planaren Verbindungen **1** und **13** gefunden, bei denen die erhaltenen theoretischen Werte nur sehr geringfügig ($\Delta\delta \approx 0,2$ ppm) von den experimentellen Daten abwichen. Die Abweichung im Fall der untersuchten ¹⁵N-Kerne fiel deutlich größer ($\Delta\delta \approx 2 - 11$ ppm) aus, wobei auch hier für den Fall der planaren Verbindungen die beste Übereinstimmung beobachtet wurde.

Die Gegenüberstellung der theoretischen Ergebnisse der untersuchten Cokristalle (**8** - **10**) mit ihren experimentell gewonnenen Daten zeigte eine mit Ausnahme von Verbindung **10** weniger gute Übereinstimmungen, wobei für Verbindung **8** eine Abweichung deutlich außerhalb der zu erwartenden Fehlerbreite beobachtet wurde ($\Delta\delta \approx 18$ ppm).

Durch den Vergleich der experimentell gewonnenen NMR-spektroskopischen Daten in Lösung und Festkörper sowie mit den Ergebnissen quantenchemischer Untersuchungen war erstmals eine eindeutige Zuordnung der ^{15}N -NMR-spektroskopischen Signale zu den einzelnen Stickstoffkernen im Adenosin (**11**) möglich.

Der Vergleich der theoretisch ermittelten Eigenwerte der ^{15}N -chemischen Verschiebungen mit den für die Verbindungen **1** und **2** experimentell bestimmten Hauptachsenwerten zeigte im Fall der planaren Verbindung **1** für den am stärksten durch die N...H-Abstandsvariation beeinflussten Tensor die beste Übereinstimmung mit dem Experiment. Analoges gilt für Verbindung **2**, jedoch war die Abweichung deutlich größer als im Fall von Verbindung **1** ($\Delta\delta_1 \approx 1$ ppm / $\Delta\delta_2 \approx 5$ ppm). Es lässt sich annehmen, dass es sich bei dem am stärksten beeinflussten Eigenwert um einen Tensor handelt, der angenähert parallel zur N...H-Kernverbindungsachse liegt und seinen Ursprung im ^{15}N -Kern findet. Unter Berücksichtigung dieser Annahme lässt sich ableiten, dass eine zentrale Durchdringung des Orbitals des einsamen Elektronenpaares am Stickstoffkern, wie in Verbindung **1**, zu einer deutlich bessern Übereinstimmung von Theorie und Experiment führt. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit der, den paramagnetischen Anteil der chemischen Abschirmung beschreibenden, mathematischen Formel und der daraus resultierenden Abhängigkeit gegenüber Beeinflussungen der niedrig liegenden $n^? \pi^*$ - und $n^? \sigma^*$ -Übergängen.

Die Gegenüberstellung der aus Lösungs-NMR-spektroskopischen Untersuchungen gewonnenen chemischen Verschiebungen mit den im Festkörper ermittelten isotropen chemischen Verschiebungen zeigte für den Fall der intramolekulare Wasserstoffbrücken ausbildenden Verbindungen **1**, **2** und **13** eine besser Übereinstimmung als für die Verbindungen **3** – **6**, die keine Wasserstoffbrücken bilden. Dies liess den Schluss zu, dass im Falle intramolekularer Wasserstoffbrückenbindungen das Molekülumfeld einen geringeren Einfluss auf die chemische Verschiebung der an der Wasserstoffbrücke beteiligten Kerne besitzt. Dieser Beobachtung folgend wurde das molekulare Umfeldes bei der Berechnung der isotropen Kernabschirmung der Wasserstoffbrücken ausbildenden Moleküle nicht berücksichtigt.

Die Untersuchung von Verbindung **1** mittels der Doppelquanten-NMR-Spektroskopie erwies sich als äußerst präzises Instrument zur Erlangung von Kernabstandsinformationen, insbesondere des N···H-Abstandes. Die Abweichung des so ermittelten Kernabstandes von den aus Röntgenstrukturanalysen gewonnenen Daten ^[123] betrug weniger als 1 pm bei einer angenommenen Fehlerbreite der Methode von ± 2 pm. Somit ist diese Methode in herausragender Weise zur Kernabstandsbestimmung innerhalb von Wasserstoffbrückenbindungen geeignet. Sie ist jedoch mit einem sehr hohen instrumentellen und präparativen Aufwand verbunden. Die untersuchten Verbindungen müssen zu möglichst 100% an ¹⁵N angereichert sein um eine ausreichende Signalintensität während des Experimentes zu erreichen. Die verwendeten Spektrometer müssen in der Lage sein, eine sehr hohe Rotationsgeschwindigkeit ($>30\ 000$ Hz) zu gewährleisten. Diese Voraussetzungen sind jedoch bei nur sehr wenigen Spektrometern gegeben.

Im Gegensatz dazu ist die theoretische Berechnung der chemischen Verschiebung mit heute standardmäßig verwendeten Rechnersystem problemlos zu bewältigen. Dem Vergleich der so gewonnenen theoretischen Ergebnisse mit den experimentellen Daten der NMR-spektroskopischen Untersuchungen zeigen jedoch noch eine große Fehlerbreite. Sollte es gelingen, die Fehlerbreite in der Berechnung der Kernabschirmungen der Schwerkerne wie ¹⁵N zu reduzieren, wäre aufgrund der nachgewiesenen linearen Abhängigkeit der Kernabschirmung vom N···H-Abstand eine Abstandsbestimmung in hinreichender Genauigkeit möglich.

Neue Funktionale wie das PBE0 Modell von *Adamo* und *Barone*,^[124-128] die leider in Rahmen dieser Arbeit noch nicht zugänglich waren, lassen eine deutlich geringere Fehlerbreite in der Berechnung der magnetischen Eigenschaften der Kerne erwarten. Unter diesen Voraussetzungen würde sich der Vergleich von theoretisch ermittelten Kernabschirmungen aus systematisch variierten Geometrien eines Moleküls mit Festkörper-NMR-spektroskopischen Ergebnissen als eine gute Erweiterung der Festkörper-NMR-Spektroskopie im Rahmen der Strukturbestimmung von Wasserstoffbrücken und der daran beteiligten Kerne erweisen.

10 Experimenteller Teil

10.1 Verwendete Geräte und Methoden

10.1.1 NMR-Spektren

10.1.1.a Lösungs-NMR-Spektren

Zur Aufnahme der Lösungs-NMR-Spektren diente das Gerät AVANCE DRX 500 der Firma Bruker mit den Messfrequenzen 500.13 MHz (^1H -NMR), 125.76 MHz (^{13}C -NMR) und 50.60 MHz (^{15}N -NMR). Für Übersichtsspektren fand das Gerät XL-200 der Firma VARIAN mit einer Messfrequenz von 200.00 MHz (^1H -NMR) sowie 50.30 MHz (^{13}C -NMR) Verwendung. Die Angaben der chemischen Verschiebung erfolgt auf der δ -Skala in ppm-Werten, als Bezug dient das entsprechende Lösungsmittelsignal bzw. für ^{15}N -Messung Nitromethan (CH_3NO_2) als Nullpunktreferenzierung. Als Lösungsmittel wird, falls nichts anders angegeben, deuteriertes Chloroform (CDCl_3) verwendet.

Die Multiplizitäten der Signale in den ^1H -NMR-Spektren sind mit s (Singulett), d (Dublett), t (Triplett), q (Quartett), quin (Quintett), m (Multipllett) oder dd (Dublett von Dublett). Die Angabe b bezeichnet ein breites Signal. Kopplungskonstanten J sind in Hertz angegeben.

10.1.1.b Festkörper-NMR-Spektren

Zur Aufnahme der Festkörper-NMR-Spektren diente das Gerät AVANCE DMX 300 der Firma BRUKER mit einer Messfrequenz von 300.13 MHz (^1H -NMR), 75.49 MHz (^{13}C -NMR) sowie 30.42 MHz (^{15}N -NMR). Die Angaben der chemischen Verschiebung erfolgt auf der δ -Skala in ppm-Werten, als Nullpunktreferenzierung dient NH_4NO_3 . Im Nachfolgenden werden diese Messungen als ^{15}N -NMR (FK) bezeichnet. Weitere ^1H -Festkörper-NMR-Experimente wurden mit Unterstützung von Herrn Dr. Bodo Zibrowius am MPI für Kohlenforschung in Mülheim / Ruhr auf einem AVANCE DMX 500 der Firma Bruker bei einer Messfrequenz von 500.13 MHz aufgenommen und gegen TMS referenziert.

10.1.2 Infrarotspektren

Die Aufnahme der Infrarotspektren erfolgte mit dem FT-IR-Spektrometer FTS 135 der Firma BIORAD. Die Bandenlage wird in cm^{-1} angegeben. Die Intensität der Banden werden mit s (stark), m (mittel), w (schwach), und b (breit) bezeichnet. Als Schwingungen werden ν

(Streckschwingungen) und δ (Deformationsschwingungen) aufgeführt. Falls nicht anders angegeben, wurden die Spektren mit der Methode der horizontal abgeschwächten Totalreflektion (HATR) aufgenommen

10.1.3 Massenspektren

Die Massenspektren wurden mit dem Massenspektrometer VG Prospec 3000 der Firma VISIONS gemessen. Die Ionisation erfolgte durch Elektronenstoß bei einer Anregungsenergie von 70 eV (EI, 70 eV). Die Zuführung der Proben erfolgte über ein Direkteinlasssystem, aus dem diese bei einer Temperatur bis 200°C und einem Druck von 10^{-7} hPa verdampft wurden.

Die GC/MS-Analysen wurden mit dem analytischen Kapillarsäulen-Chromatographen HP 5890 Serie II der Firma HEWLETT-PACKARD durchgeführt, der mit einem Quadrupol-Massenspektrometer vom Typ HP 5971A MSD der Firma HEWLETT-PACKARD gekoppelt war.

10.1.4 Röntgenstrukturanalysen

Die Röntgenstrukturanalysen wurden mit einem SIEMENS P4- bzw. einem NICOLET R3m/V-Röntgenvierkreisdiffraktometer mit Unterstützung einer SILICON GRAPHICS INDIGO-Workstation durchgeführt. Die Bestimmungen der Strukturparameter erfolgte durch direkte Methoden und unter Verwendung des Programms SHELXTL.^[129]

10.1.5 Elementaranalysen

Für die C-, H-, N-Bestimmung wurde der Analysator EA 1110 CHNS-O der Firma CARLO ERBA INSTRUMENTS verwendet.

10.1.6 Schmelzpunkte

Schmelzpunkte wurden mit dem Gerät 9100 von ELECTROTHERMAL bestimmt und sind unkorrigiert angegeben.

10.1.7 Quantenchemische Berechnungen

Die semiempirischen Rechnungen nach PM3^[130] wurden auf einer Workstation RS 6000 der Firma IBM unter dem Betriebssystem AIX 4.1.4 mit dem Programmpaket SPARTAN IBM Version 5.1.3 OpenGL der Firma WAVEFUNCTION INC. durchgeführt. Die HF/DFT-Rechnungen erfolgten auf einem IBM RS 6000 Cluster unter dem Betriebssystem AIX 4.3 mit dem Programmpaket GAUSSIAN 98, Revision A7^[131] Zur graphischen Darstellung der berechneten Moleküle und zur Bestimmung der Strukturparameter wurden die Programme PERGRA^[132] und PC-Model 8^[133] verwendet. Zur Einbindung von Neutronenbeugungs- und Röntgenstrukturbestimmungsdaten in die HF/DFT-Rechnungen sowie zu deren Visualisierung wurde das Programmpaket CERIU2, Version 3.8, der Firma MOLECULAR SIMULATIONS INC. auf einer Workstation RS 6000 der Firma IBM unter dem Betriebssystem AIX 4.1.4 benutzt.

10.2 Synthese der Verbindungen

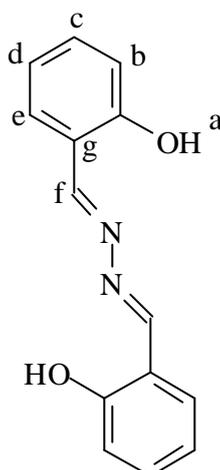
Viele im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Azine sowie das meist zur Synthese verwendete Hydrazinhydrat stehen im Verdacht kanzerogene Eigenschaften zu besitzen. Die notwendigen Sicherheitsvorkehrungen müssen aus diesem Grund unbedingt eingehalten werden.

10.2.1 2-Hydroxybenzaldehydazin (1) [Salicylaldehydazin]

In einem 250 ml Zweihalskolben mit aufgesetztem Rückflusskühler und 100 ml Tropftrichter wurden 12.2 g (0.10 mol) Salicylaldehyd in 100 ml absolutem Ethanol vorgelegt. Zu dieser Lösung wurden langsam 10.0 g (0.20 mol) Hydrazinmonohydrat zugetropft. Dann wurde die Lösung 1 h unter Rückfluss erhitzt und anschließend zur Vervollständigung der Auskristallisation über Nacht in den Kühlschrank gestellt. Anschließend wurde der erhaltene gelbe Feststoff und getrocknet.

Ausbeute: 11.1 g (47 mmol)
93% der Theorie

Schmelzpunkt: 212 °C



$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 6.95 - 7.03$ ppm (m, 4 H, $\text{H}^{\text{b,d}}$)
 $\delta = 7.24 - 7.33$ ppm (m, 4 H, $\text{H}^{\text{c,e}}$)
 $\delta = 8.69$ ppm (s, 2 H, H^{f})
 $\delta = 11.38$ ppm (s, 2 H, H^{a})

^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 117.1$ ppm (d)
 $\delta = 119.7$ ppm (b)
 $\delta = 121.8$ ppm (g)
 $\delta = 132.5$ ppm (c)
 $\delta = 133.4$ ppm (e)
 $\delta = 159.8$ ppm (a)
 $\delta = 164.7$ ppm (f)

^{15}N -NMR (CDCl_3): $\delta = -40.9$ ppm

^{15}N -NMR (FK): $\delta = -43.0$ ppm

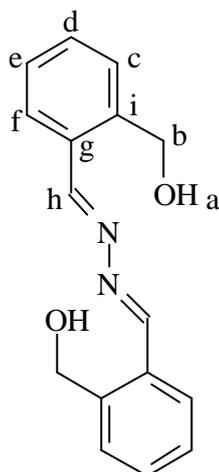
IR (HATR): $3700\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ (w, O-H); 3100 cm^{-1} (m, Aryl-H); 3044 cm^{-1} (m, C=C-H); 1689 cm^{-1} (w, C=N); 1621 cm^{-1} (w, C=N); 1574 cm^{-1} (m, C=C); 1571 cm^{-1} (s, C=N); 1488 cm^{-1} (s, N-N); 1276 cm^{-1} (s, O-H); 1032 cm^{-1} (s, C-OH)

10.2.2 2-Hydroxymethylbenzaldehydazin (2)

In einem 250 ml Zweihalskolben mit aufgesetztem Rückflusskühler und 100 ml Tropftrichter wurden 12.2 g (0.10 mol) Salicylaldehyd in 100 ml absolutem Ethanol vorgelegt. Zu dieser Lösung wurden langsam 10.0 g (0.20 mol) Hydrazinmonohydrat zugetropft. Danach wurde die Lösung 1 h unter Rückfluss erhitzt und anschließend zur Vervollständigung der Auskristallisation über Nacht in den Kühlschrank gestellt. Der erhaltene gelbe Feststoff wurde abfiltriert und getrocknet.

Ausbeute: 22.3 g (93 mmol)
93% der Theorie

Schmelzpunkt: 212 °C



¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 3.92$ ppm (s, 4 H, H^b)
 $\delta = 5.65$ ppm (s, 2 H, H^a)
 $\delta = 7.23 - 7.31$ ppm (m, 8 H, H^{c-f})
 $\delta = 7.85$ ppm (m, 2 H, H^h)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 64.5$ ppm (b)
 $\delta = 128.4$ ppm (e)
 $\delta = 130.8$ ppm (c)
 $\delta = 121.8$ ppm (g)
 $\delta = 131.9$ ppm (d)
 $\delta = 133.9$ ppm (f)
 $\delta = 141.1$ ppm (i)
 $\delta = 165.1$ ppm (h)

$^{15}\text{N-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -26.8$ ppm

$^{15}\text{N-NMR}$ (FK): $\delta = -21.7$ ppm

IR (HATR): $3400\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$ (m, O-H); 2940 cm^{-1} (m, Aryl-H); 3044 cm^{-1} (m, C=C-H); 1662 cm^{-1} (w, C=N); 1614 cm^{-1} (w, C=N); 1585 cm^{-1} (m, C=C); 1569 cm^{-1} (s, C=N); 1485 cm^{-1} (s, N-N); 1284 cm^{-1} (s, O-H); 1048 cm^{-1} (s, C-OH)

MS: 269 [M^+] (27), 250 [$\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{OH-C}_2\text{N}_2\text{H}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2^+$] (85), 219 [$\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2^+\text{-C}_2\text{N}_2\text{H}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2^+$] (97), 205 [$\text{C}_6\text{H}_4^+\text{-C}_2\text{N}_2\text{H}_2\text{-C}_6\text{H}_4^+$] (23), 149 [$\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{OH-CHN}_2^+$] (100), 134 [$\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{OH-CHN}^+$], 119 [$\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{OH-CH}^+$] (53), 91 [$\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2^+$] (28)

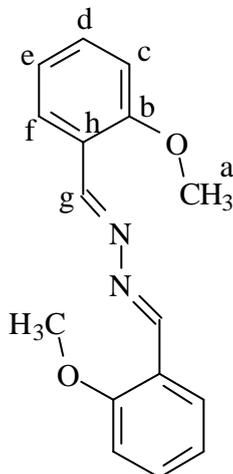
$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$: ber.: C 71.62 % H 6.01 % N 10.44 %
gef.: C 71.44 % H 5.92 % N 10.62 %

10.2.3 2-Methoxybenzaldehydazin (3)

In einem 250 ml Dreihalskolben mit aufgesetztem Rückflusskühler und 50 ml Tropftrichter wurden 1.00 g (25 mmol) Natriumhydroxid in 20 ml Wasser und 80 ml Ethanol vorgelegt. Zu dieser Lösung wurden 2.40 g (10 mmol) Salicylaldehydazin in 30 ml Ethanol gegeben. Anschließend wurden vorsichtig 2.84 g (20 mmol) Iodmethan in 30 ml Ethanol zur siedenden Lösung zugetropft. Nach Beendigung der Zugabe wurde die Lösung 1 h weiter unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen der Lösung wurde ca. 60% des Lösungsmittels bei 100mbar und 40°C am Rotationsverdampfer abgezogen. Zur Vervollständigung der Auskristallisation wurde die Lösung über Nacht in den Kühlschrank gestellt. Anschließend wurde der erhaltene gelbe Feststoff abfiltriert, mit Wasser gewaschen und abschließend getrocknet. Das erhaltene Rohprodukt wurde aus Chloroform umkristallisiert.

Ausbeute: 0.55 g (2.0 mmol)
21% der Theorie

Schmelzpunkt: 140 °C



$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.79$ ppm (s, 6 H, H^{a})
 $\delta = 6.84$ ppm (d, $^3\text{J} = 7.6$ Hz, 2 H, H^{c})
 $\delta = 6.94$ ppm (t, $^3\text{J} = 7.6$ Hz, 2 H, H^{d})
 $\delta = 7.32$ ppm (t, $^3\text{J} = 7.6$ Hz, 2 H, H^{e})
 $\delta = 8.01$ ppm (d, $^3\text{J} = 7.6$ Hz, 2 H, H^{f})
 $\delta = 9.01$ ppm (s, 2 H, H^{g})

^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 56.0$ ppm (a)
 $\delta = 111.6$ ppm (c)
 $\delta = 121.2$ ppm (e)
 $\delta = 123.3$ ppm (h)
 $\delta = 127.7$ ppm (f)
 $\delta = 132.8$ ppm (d)
 $\delta = 138.9$ ppm (b)
 $\delta = 159.5$ ppm (g)

^{15}N -NMR (CDCl_3): $\delta = -19.9$ ppm

^{15}N -NMR (FK): $\delta = -11.5$ ppm

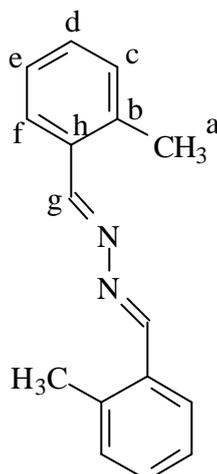
IR (HATR): $3050\text{-}3022\text{ cm}^{-1}$ (w, C-H); 3100 cm^{-1} (m, Aryl-H); 2962 cm^{-1} (s, CH_3); 2870 cm^{-1} (s, CH_3); 1608 cm^{-1} (w, C=N); 1585 cm^{-1} (m, C_6H_4); 1488 cm^{-1} (s, N-N); 1455 cm^{-1} (w, C_6H_4); 1285 cm^{-1} (w, C-O-C); 1034 cm^{-1} (m, C-O-C); 742 cm^{-1} (s, C-H)

10.2.4 2-Methylbenzaldehydazin (4)

In einem 50 ml Zweihalskolben mit aufgesetztem Rückflusskühler und 50 ml Tropftrichter wurden 2.40 g (20 mmol) o-Tolualdehyd in 20 ml absolutem Ethanol vorgelegt. Zu dieser Lösung wurden langsam 0.50 g (10 mmol) Hydrazinmonohydrat zugetropft worden. Nach Beendigung der Zugabe wurde die Lösung 1 h unter Rückfluss erhitzt und zur Vervollständigung der Auskristallisation über Nacht in den Kühlschrank gestellt. Anschließend wurde der erhaltene gelbe Feststoff abfiltriert und getrocknet.

Ausbeute: 2.20 g (9.0 mmol)
93% der Theorie

Schmelzpunkt: 96 °C



$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.47$ ppm (s, 6 H, H^a)
 $\delta = 7.14$ ppm (d, $^3\text{J} = 7.6$ Hz, 2 H, H^c)
 $\delta = 7.20$ ppm (d, $^3\text{J} = 7.6$ Hz, 2 H, H^e)
 $\delta = 7.26$ ppm (t, $^3\text{J} = 7.6$ Hz, 2 H, H^d)
 $\delta = 7.96$ ppm (d, $^3\text{J} = 7.6$ Hz, 2 H, H^f)
 $\delta = 8.91$ ppm (s, 2 H, H^g)

^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 19.6$ ppm (a)
 $\delta = 126.2$ ppm (e)
 $\delta = 127.4$ ppm (h)
 $\delta = 130.9$ ppm (c)
 $\delta = 131.0$ ppm (d)
 $\delta = 132.2$ ppm (f)
 $\delta = 138.5$ ppm (b)
 $\delta = 160.6$ ppm (g)

^{15}N -NMR (CDCl_3): $\delta = -19.9$ ppm

^{15}N -NMR (FK): $\delta = -5.1$ ppm

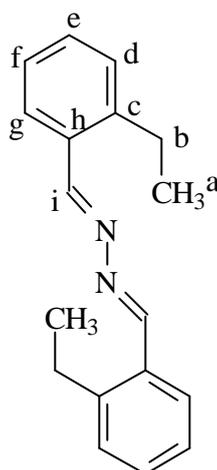
IR (HATR): 2968 cm^{-1} (s, CH_3); 2875 cm^{-1} (s, CH_3); 2962 cm^{-1} (s, CH_3); 2930 cm^{-1} (m, $\eta\text{-CH}_3$); 2863 cm^{-1} (m, $\eta\text{-CH}_3$); 1618 cm^{-1} (w, $\text{C}=\text{N}$); 1488 cm^{-1} (s, $\text{N}-\text{N}$); 1455 cm^{-1} (w, C_6H_4); 742 cm^{-1} (s, $\text{C}-\text{H}$)

10.2.5 2-Ethylbenzaldehydazin (5)

In einem 50 ml Zweihalskolben mit aufgesetztem Rückflusskühler und 50 ml Tropftrichter wurden 2.40 g (20 mmol) 2-Ethylbenzaldehyd in 20 ml absolutem Ethanol vorgelegt. Zu dieser Lösung wurden langsam 0.50 g (10 mmol) Hydrazinmonohydrat zugetropft. Nach Beendigung der Zugabe wurde die Lösung 1 h unter Rückfluss erhitzt und zur Vervollständigung der Auskristallisation über Nacht in den Kühlschrank gestellt. Anschließend wurde der erhaltene gelbe Feststoff abfiltriert und getrocknet.

Ausbeute: 2.35 g (9.0 mmol)
89% der Theorie

Schmelzpunkt: 67 °C



¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.21 ppm (m, 6 H, H^a)
 δ = 2.75 ppm (m, 4 H, H^b)
 δ = 7.16 ppm (m, 6 H, H^{d-f})
 δ = 7.75 ppm (d, ³J = 7.75 Hz, 2 H, H^g)
 δ = 8.02 ppm (s, 2 H, Hⁱ)

^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 15.8$ ppm (a)
 $\delta = 25.9$ ppm (b)
 $\delta = 125.9$ ppm (f)
 $\delta = 126.1$ ppm (h)
 $\delta = 128.6$ ppm (e)
 $\delta = 129.0$ ppm (d)
 $\delta = 132.3$ ppm (g)
 $\delta = 138.2$ ppm (c)
 $\delta = 141.3$ ppm (i)

^{15}N -NMR (CDCl_3): $\delta = -16.5$ ppm

^{15}N -NMR (FK): $\delta = -7.5$ ppm

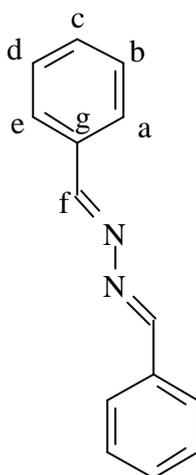
IR (HATR): 2964 cm^{-1} (s, CH_3); 2868 cm^{-1} (s, CH_3); 2957 cm^{-1} (s, CH_3); 2929 cm^{-1} (m, $-\text{CH}_3$); 2867 cm^{-1} (m, $-\text{CH}_2-$); 1605 cm^{-1} (w, $\text{C}=\text{N}$); 1489 cm^{-1} (s, $\text{N}-\text{N}$); 1448 cm^{-1} (w, C_6H_4); 765 cm^{-1} (s, $\text{C}-\text{H}$)

10.2.6 Benzaldehydazin (6)

In einem 100 ml Zweihalskolben mit aufgesetztem Rückflusskühler und 25 ml Tropftrichter wurden 2.10 g (20 mmol) frischer Benzaldehyd in 25 ml Ethanol vorgelegt. Zu dieser Lösung wurden 0.50 g (10 mmol) Hydrazinmonohydrat in 10 ml Ethanol gegeben. Die Lösung wurde über Nacht gerührt. Zur Vervollständigung der Auskristallisation wurde die Lösung eine weitere Nacht in den Kühlschrank gestellt und der erhaltene gelbe Feststoff abfiltriert und getrocknet.

Ausbeute: 1.67 g (8.0 mmol)
80% der Theorie

Schmelzpunkt: 92 °C



$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.48$ ppm (s, 2 H, H^c)
 $\delta = 7.49$ ppm (d, $^3J = 2.6$ Hz, 4 H, $\text{H}^{b,d}$)
 $\delta = 7.87 - 7.89$ ppm (q, $^3J = 2.6$ Hz, 4 H, $\text{H}^{e,a}$)
 $\delta = 8.71$ ppm (s, 2 H, H^f)

^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 128.3$ ppm (b,d)
 $\delta = 128.8$ ppm (a,e)
 $\delta = 131.2$ ppm (c)
 $\delta = 133.7$ ppm (g)
 $\delta = 161.3$ ppm (f)

^{15}N -NMR (CDCl_3): $\delta = -17.2$ ppm

^{15}N -NMR (FK): $\delta = -10.3$ ppm

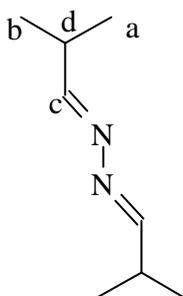
IR (HATR): 3060 cm^{-1} (w, CH); 1615 cm^{-1} (m, CH); 1621 cm^{-1} (w, C=N); 1482 cm^{-1} (s, N-N); 1452 cm^{-1} (m, CH); 762 cm^{-1} (s, C-H)

10.2.7 Isobutyraldehydazin (7)

In einem 50 ml Zweihalskolben mit aufgesetztem Rückflusskühler und 25 ml Tropftrichter wurden 2.88 g (40 mmol) Isobutyraldehyd in 25 ml Ethanol vorgelegt. Zu dieser Lösung wurden 1.00 g (20 mmol) Hydrazinmonohydrat in 10 ml Ethanol gegeben. Die Lösung wurde 1h unter Rückfluss erhitzt. Bei der anschließenden fraktionierten Destillation wurde ein gelbes Öl erhalten.

Ausbeute: 2.08 g (15.0 mmol)
75% der Theorie

Siedepunkt: 58 °C bei 22 mbar



$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.97$ ppm (d, $^3J = 6.9$ Hz, 12 H, $\text{H}^{\text{a,b}}$)
 $\delta = 2.39$ ppm (m, 2 H, H^{d})
 $\delta = 7.55$ ppm (d, $^3J = 5.6$ Hz, 2 H, H^{c})

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 19.3$ ppm (a,b)
 $\delta = 31.4$ ppm (d)
 $\delta = 168.9$ ppm (c)

$^{15}\text{N-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -26.9$ ppm

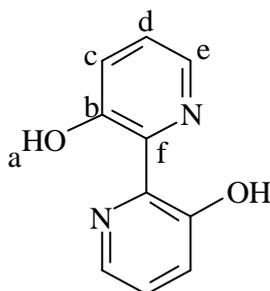
IR (HATR): 2968 cm^{-1} (s, CH_3); 2885 cm^{-1} (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 2878 cm^{-1} (s, CH_3);
 1624 cm^{-1} (w, $\text{C}=\text{N}$); 1492 cm^{-1} (s, $\text{N}-\text{N}$); 1172 cm^{-1} (s, $\text{C}-\text{C}$)

10.2.8 2,2'-Bipyridyl-3,3'-diol (13)

In einem 250ml Stahl-Laborautoklaven mit Magnetrührstäbchen wurden 2.00 g (10.5 mmol) α -Furil der Firma Acros in 180 ml Methanol vorgelegt und mit 6.00 g (114.4 mmol) Ammoniumchlorid versetzt. Der Autoklav wurde verschlossen und unter Rühren für 2 h auf eine Temperatur von 210° C erhitzt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert und der erhaltene Rückstand in 100 ml Chloroform aufgenommen. Die Chloroformphase wurde filtriert, mehrfach mit je 20 ml Wasser gewaschen und anschließend über Magnesiumsulfat getrocknet. Die getrocknete Chloroformphase wurde über eine 5 cm Kieselgelsäule filtriert. Das Chloroform wurde unter gelindem Unterdruck entfernt und der erhaltene Rückstand bei einer Temperatur unter 180° C in einer Stickstoffatmosphäre sublimiert.

Ausbeute: 0.60 g (3.15 mmol)
30% der Theorie

Schmelzpunkt: 189 °C



$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.25$ ppm (q, $^3J = 4.6$ Hz, 2 H, H^c)
 $\delta = 7.38$ ppm (q, $^3J = 1.4$ Hz, 2 H, H^e)
 $\delta = 8.02$ ppm (dd, $^3J = 4.6$ Hz, $^4J = 1.4$ Hz, 2H, H^d)
 $\delta = 14.62$ ppm (s, 2 H, H^a)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 124.8$ ppm (d)
 $\delta = 125.8$ ppm (c)
 $\delta = 135.9$ ppm (e)
 $\delta = 139.8$ ppm (f)
 $\delta = 156.1$ ppm (a)

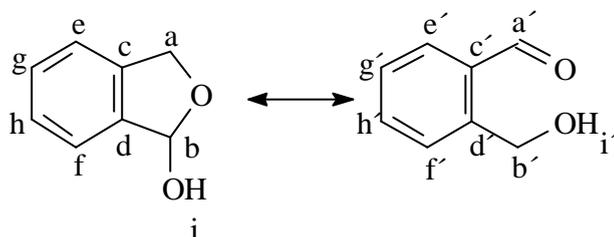
$^{15}\text{N-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -99.1$ ppm

10.2.9 1,3-Dihydro-1-isobenzofuranol (14)

In einem 500 ml Dreihalskolben mit aufgesetztem 50 ml Tropftrichter wurden bei -90°C 1,67 g (12,5 mmol) Isobezofuranon (Phthalid) in 250 ml wasserfreiem Toluol vorgelegt. Zu dieser Lösung wurden sehr langsam 15 ml (18 mmol) Diisobutylaluminiumhydrid (DIBAH) (20% Lösung in Toluol) zugetropft. Nach Beendigung der Zugabe wurde 3 h gerührt, und anschließend wurden 2 ml Methanol sowie 100 ml kalt gesättigte Kaliumnatriumtetrat-Lösung zur Hydrolyse zugesetzt. Der Ansatz wurde über Nacht stehen gelassen und im Anschluss die wässrige Phase abgetrennt. Diese wurde mit Ethylacetat extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels erhielt man ein gelbes Öl.^[116]

Ausbeute: 0,94 g (6,9 mmol)
55% der Theorie

Schmelzpunkt: 35-38 $^{\circ}\text{C}$



$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.12$ ppm (s, 1 H, $\text{H}^{i'}$)
 $\delta = 4.10$ ppm (s, 1 H, H^b)
 $\delta = 4.68$ ppm (s, 1 H, $\text{H}^{b'}$)
 $\delta = 5.10$ ppm (s, 1 H, H^b)
 $\delta = 5.31$ ppm (s, 1 H, H^a)
 $\delta = 7.25 - 7.48$ ppm (m, 8 H, $\text{H}^{e-h, e'-h'}$)
 $\delta = 10.15$ ppm (s, 1 H, $\text{H}^{a'}$)

^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 62.3$ ppm (b')
 $\delta = 70.9$ ppm (a)
 $\delta = 97.8$ ppm (b)
 $\delta = 124.2$ ppm (f)
 $\delta = 125.0$ ppm (e)
 $\delta = 126.1$ ppm (g')
 $\delta = 126.6$ ppm (h)
 $\delta = 127.2$ ppm (g)
 $\delta = 127.4$ ppm (f')
 $\delta = 131.3$ ppm (e')
 $\delta = 131.7$ ppm (h')
 $\delta = 134.6$ ppm (c')
 $\delta = 135.7$ ppm (d)
 $\delta = 139.1$ ppm (c)
 $\delta = 141.1$ ppm (d')
 $\delta = 189.5$ ppm (a')

Anhang

AI. Daten der Röntgenstrukturanalysen

AI.1 2-Hydroxymethylbenzaldehydazin (2)

Identification code	zaormam	
Empirical formula	$C_{16} H_{16} N_2 O_2$	
Formula weight	268.31 Da	
Density (calculated)	1.340 g cm^{-3}	
F(000)	284	
Temperature	203(2) K	
Crystal size	0.34 x 0.31 x 0.24 mm	
Crystal color	yellow	
Crystal description	block	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	monoclinic	
Space group	$P2_1/c$	
Unit cell dimensions	$a = 6.2205(17) \text{ Å}$	$a = 90^\circ$
	$b = 8.773(2) \text{ Å}$	$b = 102.443(7)^\circ$
	$c = 12.476(4) \text{ Å}$	$g = 90^\circ$
Volume	$664.9(3) \text{ Å}^3$	
Z	2	
Cell measurement reflections used	4872	
Cell measurement theta min/max	2.86° to 28.28°	
Diffractometer control software	Bruker AXS SMART Vers. 5.054 1997/98	
Diffractometer measurement device	Siemens SMART CCD area detector system	
Diffractometer measurement method	Fullsphere data collection in omega at 0.3° scan width two runs with 720 frames, phi = 0°, 270° and two runs with 436 frames, phi = 88°, 180°	
Theta range for data collection	2.86° to 28.29°	
Completeness to theta = 28.29°	99.8 %	
Index ranges	$-8 \leq h \leq 8, -11 \leq k \leq 11, -16 \leq l \leq 16$	
Computing data reduction	Bruker AXS SAINT program Vers. 6.02A	
Absorption coefficient	0.090 mm^{-1}	
Absorption correction	empirical	
Computing absorption correction	Bruker AXS SADABS program multiscan V2.03	
Absorption correction details	R.H. Blessing, Acta Cryst. (1995) A51 33-38	

Max. / min. transmission	1.00 / 0.87
R(merg) before/after correction	0.0746 / 0.0293
Computing structure solution	Bruker AXS SHELXTL Vers. 5.10 DOS/WIN95/NT
Computing structure refinement	Bruker AXS SHELXTL Vers. 5.10 DOS/WIN95/NT
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Reflections collected	6942
Independent reflections	1654 [$R(\text{int}) = 0.0235$]
Data / restraints / parameters	1496 / 0 / 91
Goodness-of-fit on F^2	1.078
Weighting details	$w = 1/[\sigma^2 (F_o^2) + (0.0948 * P)^2 + 0.0727 * P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0485$, $wR2 = 0.1329$
R indices (all data)	$R1 = 0.0516$, $wR2 = 0.1379$
Largest diff. peak and hole	0.360 and $-0.217 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$
Treatment of hydrogen atoms	Riding model on idealized geometries with the 1.2 fold (1.5 fold for hydroxy group; previously found by analysis of the difference fourier map) isotropic displacement parameters of the equivalent Uij of the corresponding carbon atom

Tab. AI.1.1: Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
N(1)	869(1)	537(1)	5110(1)	34(1)
O(1)	1950(1)	3644(1)	4947(1)	44(1)
C(1)	4537(2)	902(1)	6258(1)	31(1)
C(2)	5251(2)	2191(1)	5748(1)	31(1)
C(3)	7309(2)	2811(1)	6198(1)	36(1)
C(4)	8649(2)	2202(1)	7141(1)	41(1)
C(5)	7943(2)	956(1)	7655(1)	41(1)
C(6)	5911(2)	307(1)	7210(1)	37(1)
C(7)	2479(2)	69(1)	5856(1)	33(1)
C(8)	3868(2)	2922(1)	4737(1)	36(1)

Tab. AI.1.2: Bond lengths [\AA] and angles [$^\circ$].

N(1)-C(7)	1.2794(13)
N(1)-N(1)#1	1.4152(16)
O(1)-C(8)	1.4244(13)
C(1)-C(6)	1.4050(14)
C(1)-C(2)	1.4155(14)
C(1)-C(7)	1.4656(14)
C(2)-C(3)	1.3928(14)
C(2)-C(8)	1.5084(14)
C(3)-C(4)	1.3936(16)
C(4)-C(5)	1.3858(17)
C(5)-C(6)	1.3883(15)
C(7)-N(1)-N(1)#1	111.89(10)
C(6)-C(1)-C(2)	118.94(9)
C(6)-C(1)-C(7)	115.55(9)
C(2)-C(1)-C(7)	125.47(9)
C(3)-C(2)-C(1)	118.74(9)
C(3)-C(2)-C(8)	118.72(9)
C(1)-C(2)-C(8)	122.55(9)
C(2)-C(3)-C(4)	121.43(10)
C(5)-C(4)-C(3)	120.10(9)
C(4)-C(5)-C(6)	119.34(10)
C(5)-C(6)-C(1)	121.45(10)
N(1)-C(7)-C(1)	125.32(9)
O(1)-C(8)-C(2)	112.58(8)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 -x,-y,-z+1

Tab. AI.1.3: Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
N(1)	27(1)	31(1)	42(1)	-4(1)	6(1)	-5(1)
O(1)	35(1)	36(1)	57(1)	3(1)	3(1)	4(1)
C(1)	27(1)	33(1)	33(1)	-4(1)	5(1)	-1(1)
C(2)	27(1)	30(1)	34(1)	-4(1)	6(1)	1(1)
C(3)	29(1)	34(1)	45(1)	-6(1)	7(1)	-3(1)
C(4)	29(1)	41(1)	48(1)	-11(1)	0(1)	-2(1)
C(5)	36(1)	44(1)	39(1)	-5(1)	-3(1)	5(1)
C(6)	35(1)	37(1)	37(1)	1(1)	4(1)	1(1)
C(7)	29(1)	32(1)	37(1)	-1(1)	7(1)	-4(1)
C(8)	35(1)	36(1)	37(1)	3(1)	5(1)	-1(1)

Tab. AI.1.4: Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and i displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$).

	x	y	z	U(eq)
H(1)	953	2917	5040	65
H(3)	7810	3677	5850	43
H(4)	10064	2645	7435	49
H(5)	8843	540	8312	49
H(6)	5431	-566	7559	44
H(7)	2326	-911	6174	40
H(8A)	4728	3657	4442	43
H(8B)	3413	2148	4191	43

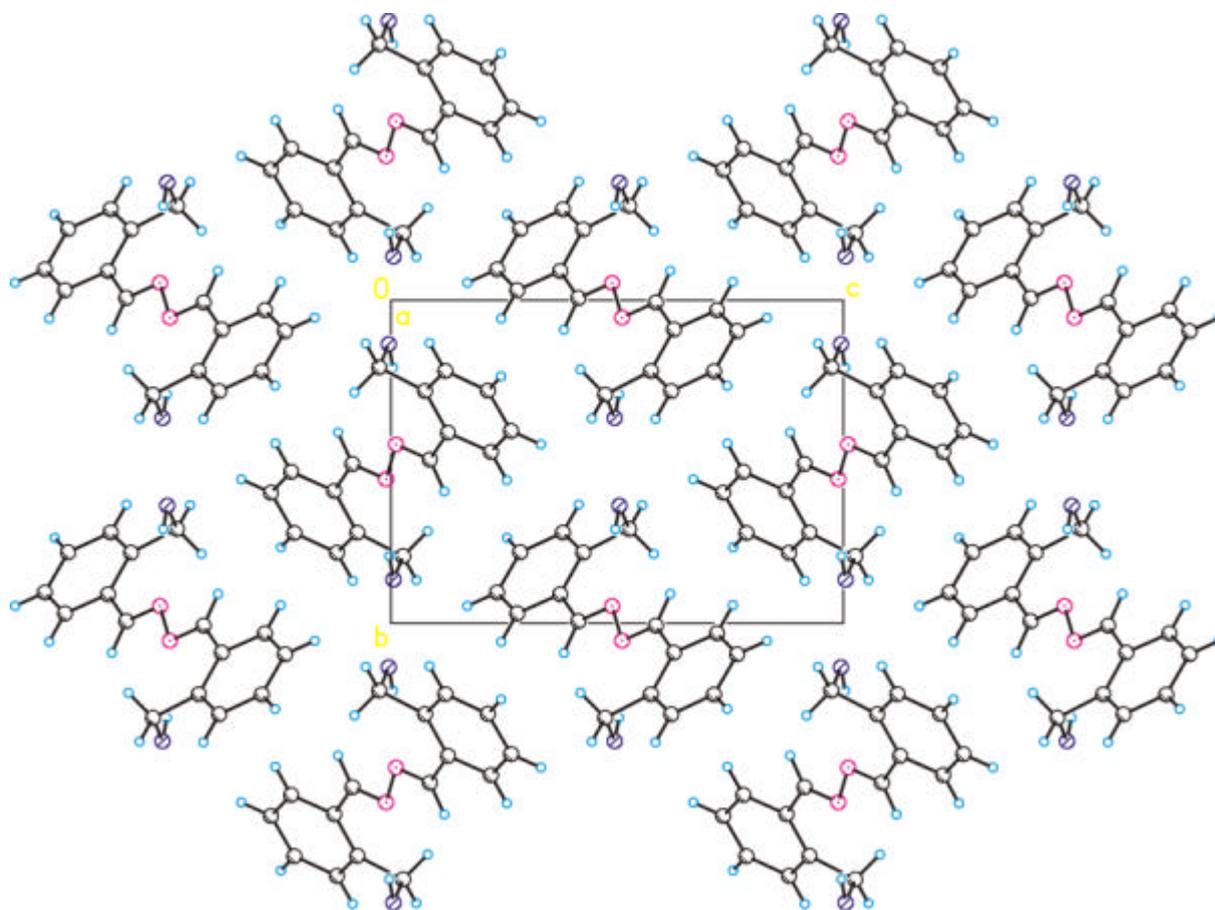


Abb. AI.1.1: Kristallstruktur von 2-Hydroxymethylbenzaldehydazin (2)

AI.2 2-Ethylbenzaldehydazin (5)

Identification code	zalrma0m	
Empirical formula	C ₁₈ H ₂₀ N ₂	
Formula weight	264.36	
Density (calculated)	1.152 g/cm ³	
F(000)	284	
Temperature	203(2) K	
Crystal size	0.21 x 0.18 x 0.02 [mm]	
Crystal color	yellow	
Crystal description	plate	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	monoclinic	
Space group	P2/c	
Unit cell dimensions	$a = 12.701(5) \text{ \AA}$	$a = 90^\circ$
	$b = 6.825(3) \text{ \AA}$	$b = 90.811(8)^\circ$
	$c = 8.794(4) \text{ \AA}$	$g = 90^\circ$
Volume	762.3(5) Å ³	
Z	2	
Cell measurement reflections used	2418	
Cell measurement theta min/max	3.00 to 25.55 [°]	
Diffraction control software	Bruker AXS SMART Vers. 5.054 1997/98	
Diffraction measurement device	Siemens SMART CCD area detector system	
Diffraction measurement method	Fullsphere data collection in omega at 0.3° scan width two runs with 720 frames, phi = 0, 270 [°] and two runs with 436 frames, phi = 88, 180 [°]	
Theta range for data collection	2.98 to 28.39 [°]	
Completeness to theta = 28.39°	95.3 %	
Index ranges	-16<=h<=16, -9<=k<=9, -11<=l<=11	
Computing data reduction	Bruker AXS SAINT program Vers. 6.02A	
Absorption coefficient	0.068 mm ⁻¹	
Absorption correction	empirical	
Computing absorption correction	Bruker AXS SADABS program multiscan V2.03	
Absorption correction details	R.H. Blessing, Acta Cryst. (1995) A51 33-38	
Max. / min. transmission	1.00 / 0.75	
R(merge) before/after correction	0.0982 / 0.0563	
Computing structure solution	Bruker AXS SHELXTL Vers. 5.10 DOS/WIN95/NT	
Computing structure refinement	Bruker AXS SHELXTL Vers. 5.10 DOS/WIN95/NT	

Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Reflections collected	8639
Independent reflections	1820 [$R(\text{int}) = 0.0463$]
Data / restraints / parameters	1239 / 0 / 91
Goodness-of-fit on F^2	1.049
Weighting details	$w = 1/[\sigma^2 (F_o^2) + (0.1336 \cdot P)^2]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$ calc
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0681$, $wR2 = 0.1917$
R indices (all data)	$R1 = 0.0925$, $wR2 = 0.2054$
Largest diff. peak and hole	0.315 and $-0.184 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$
Treatment of hydrogen atoms	Riding model on idealized geometries with the 1.2 fold (1.5 fold for methylgroups) isotropic displacement parameters of the equivalent U_{ij} of the corresponding carbon atom

Tab. AII.2.1: Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
N(1)	5524(1)	135(2)	-217(2)	36(1)
C(1)	7149(1)	1717(2)	501(2)	32(1)
C(2)	7641(2)	3153(2)	1412(2)	34(1)
C(3)	8707(2)	3541(3)	1188(2)	45(1)
C(4)	9268(2)	2555(3)	98(3)	53(1)
C(5)	8777(2)	1158(3)	-803(3)	49(1)
C(6)	7727(2)	738(3)	-599(2)	39(1)
C(7)	6035(1)	1229(3)	700(2)	35(1)
C(8)	7046(2)	4364(3)	2546(2)	42(1)
C(9)	6429(2)	6026(3)	1787(3)	54(1)

Tab. AII.2.2: Bond lengths [Å] and angles [°].

N(1)-C(7)	1.270(2)
N(1)-N(1)#1	1.403(3)
C(1)-C(6)	1.394(3)
C(1)-C(2)	1.407(2)
C(1)-C(7)	1.466(2)
C(2)-C(3)	1.397(3)
C(2)-C(8)	1.506(3)
C(3)-C(4)	1.378(3)
C(4)-C(5)	1.382(3)
C(5)-C(6)	1.379(3)
C(8)-C(9)	1.527(3)
C(7)-N(1)-N(1)#1	112.51(18)
C(6)-C(1)-C(2)	119.69(17)
C(6)-C(1)-C(7)	119.50(16)
C(2)-C(1)-C(7)	120.81(15)
C(3)-C(2)-C(1)	118.41(17)
C(3)-C(2)-C(8)	119.05(17)
C(1)-C(2)-C(8)	122.44(16)
C(4)-C(3)-C(2)	121.13(19)
C(3)-C(4)-C(5)	120.20(18)
C(6)-C(5)-C(4)	119.86(19)
C(5)-C(6)-C(1)	120.71(18)
N(1)-C(7)-C(1)	122.84(16)
C(2)-C(8)-C(9)	112.15(16)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 -x+1,-y,-z

Tab. AII.2.3: Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
N(1)	30(1)	38(1)	41(1)	-2(1)	3(1)	-6(1)
C(1)	31(1)	30(1)	35(1)	3(1)	-1(1)	-1(1)
C(2)	37(1)	30(1)	36(1)	5(1)	-5(1)	-2(1)
C(3)	37(1)	41(1)	56(1)	7(1)	-9(1)	-7(1)
C(4)	29(1)	49(1)	81(2)	11(1)	2(1)	-1(1)
C(5)	37(1)	44(1)	67(1)	2(1)	13(1)	6(1)
C(6)	37(1)	33(1)	48(1)	-2(1)	6(1)	1(1)
C(7)	35(1)	36(1)	34(1)	-4(1)	3(1)	-4(1)
C(8)	48(1)	42(1)	35(1)	-4(1)	-5(1)	-8(1)
C(9)	62(1)	49(1)	50(1)	-10(1)	-2(1)	14(1)

Tab. AII.2.4: Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and i displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$).

	x	y	z	U(eq)
H(3)	9053	4509	1809	54
H(4)	10001	2838	-33	64
H(5)	9166	485	-1573	59
H(6)	7390	-241	-1222	47
H(7)	5674	1763	1558	42
H(8A)	7534	4906	3277	50
H(8B)	6566	3534	3079	50
H(9A)	6903	6787	1164	80
H(9B)	6125	6865	2554	80
H(9C)	5872	5478	1152	80

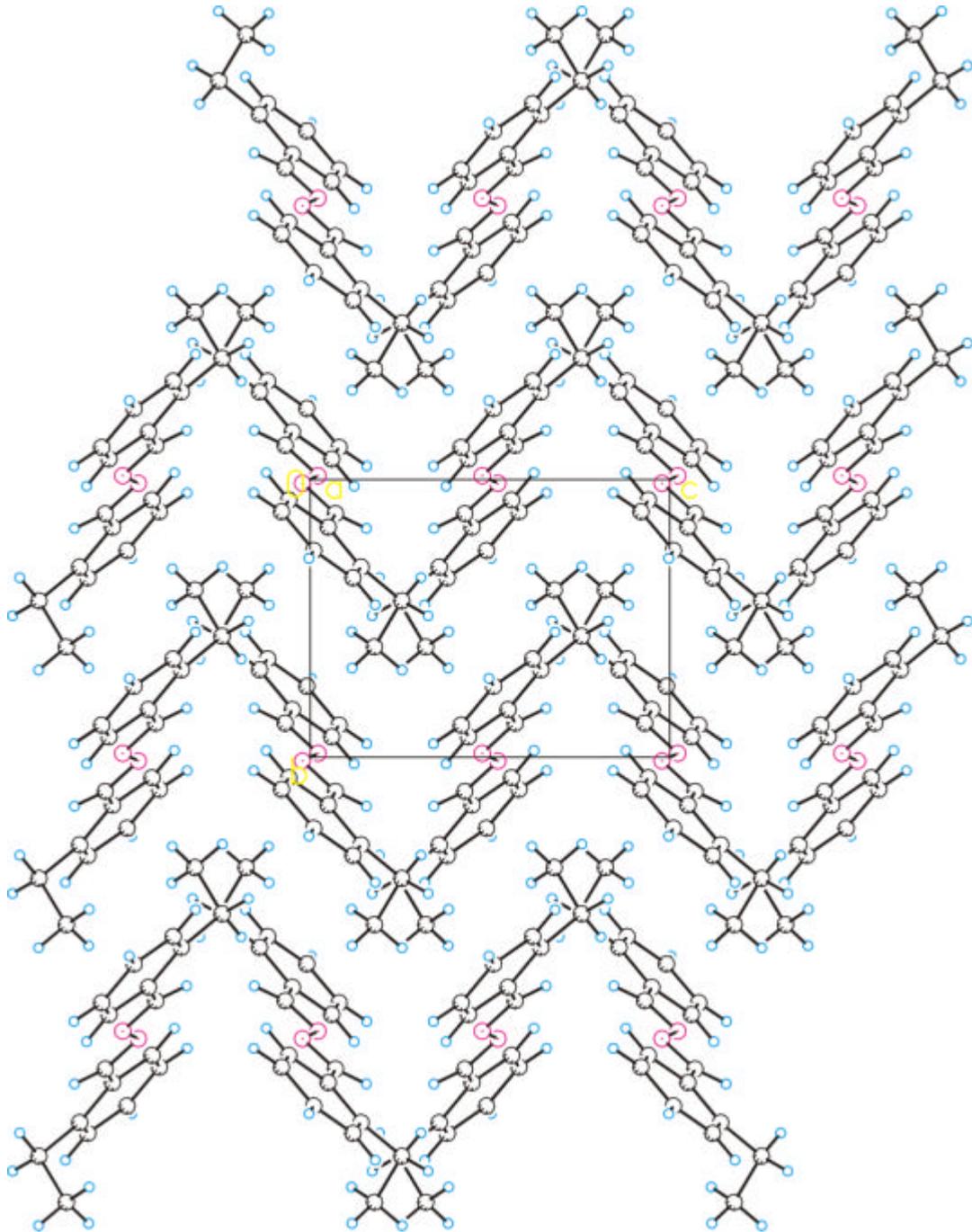


Abb. AI.2.1: Kristallstruktur von 2-Ethylbenzaldehydazin (5)

AII Geometrieparameter aus Quantenchemischen Rechnungen

AII.1 2-Hydroxybenzaldehydazin (1) B3LYP

Tabelle AII.1.1: Atomabstände in pm und Gesamtenergie E in a.u.

H ² --N ³	O ¹ -H ²	N ³ -N ⁴	N ⁴ -C ¹³	C ¹³ -C ¹²	C ¹² -C ¹¹	C ¹¹ -C ¹⁰
171.0	100.1	138.3	129.9	144.5	141.2	138.8
172.0	100.0	138.1	129.9	144.6	141.2	138.8
173.0	99.8	138.1	129.9	144.6	141.2	138.8
174.0	99.7	138.2	129.9	144.6	141.2	138.8
175.0	99.7	138.1	129.9	144.6	141.2	138.8
176.0	99.5	138.2	129.8	144.6	141.2	138.8
177.0	99.4	138.2	129.8	144.7	141.2	138.8
178.0	99.3	138.2	129.8	144.7	141.2	138.8
179.0	99.2	138.2	129.8	144.7	141.2	138.8
180.0	99.2	138.2	129.8	144.7	141.2	138.8
181.0	99.1	138.2	129.7	144.7	141.2	138.8
182.0	99.0	138.2	129.7	144.8	141.2	138.8
183.0	98.9	138.2	129.7	144.9	141.2	138.8
184.0	98.9	138.2	129.7	144.9	141.3	138.8
187.0	98.6	138.2	129.7	144.8	141.3	138.8

H ² --N ³	C ¹⁰ -C ⁹	C ⁹ -C ⁸	C ⁸ -C ⁷	C ⁷ -C ¹²	C ⁷ -O ⁶	E
171.0	140.6	139.1	140.3	142.4	134.5	-800.87587007
172.0	140.5	139.1	140.3	142.4	134.6	-800.67602106
173.0	140.5	139.1	140.2	142.4	134.6	-800.67615292
174.0	140.5	139.1	140.2	142.4	134.7	-800.67626601
175.0	140.5	139.1	140.2	142.4	134.6	-800.67636213
176.0	140.5	139.1	140.2	142.3	134.7	-800.67643510
177.0	140.5	139.1	140.2	142.3	134.7	-800.67650011
178.0	140.5	139.1	140.2	142.3	134.8	-800.67654163
179.0	140.5	139.1	140.2	142.3	134.8	-800.67656975
180.0	140.5	139.1	140.2	142.3	134.8	-800.67658136
181.0	140.5	139.1	140.2	142.3	134.9	-800.67657676
182.0	140.5	139.1	140.2	142.3	134.8	-800.67655534
183.0	140.4	139.1	140.2	142.3	134.9	-800.67652047
184.0	140.4	139.1	140.2	142.3	134.9	-800.67647389
187.0	140.4	139.1	140.2	142.3	135.0	-800.67624046

Tabelle AII.1.2: Bindungs- und Torsionswinkelwinkel in °

H ² -N ³	C ⁷ -O ⁶ -H ⁵	C ¹² -C ¹³ -N ⁴	C ¹³ -N ⁴ -H ⁵	H ⁵ -O ⁶ -C ⁷ -C ¹²	C ¹² -C ¹³ -N ⁴ -H ⁵	C ¹³ -N ⁴ -N ³ -C ¹⁵
171.0	107.7	121.7	100.3	0.0	-0.1	179.9
172.0	107.8	121.8	100.3	0.0	0.0	179.9
173.0	107.8	121.9	100.2	0.0	0.0	180.0
174.0	107.9	121.9	100.1	0.0	0.0	180.0
175.0	108.0	122.0	100.0	0.2	0.0	179.9
176.0	108.0	122.1	99.9	0.4	-0.2	179.9
177.0	108.2	122.2	99.8	0.1	-0.1	180.0
178.0	108.2	122.3	99.7	0.3	-0.2	179.9
179.0	108.3	122.3	99.6	0.2	-0.2	179.9
180.0	108.4	122.4	99.5	0.1	-0.2	179.9
181.0	108.5	122.5	99.4	0.1	-0.2	179.9
182.0	108.8	122.5	99.6	0.1	0.0	180.0
183.0	108.9	122.6	99.5	0.1	0.0	180.0
184.0	108.9	122.7	99.3	0.0	0.0	180.0
187.0	109.2	122.9	99.1	0.0	0.0	180.0

AII.2 2-Hydroxybenzaldehydazin (1) PM3

Tabelle AII.2.1: Atomabstände in pm und ΔH_f in kcalmol⁻¹

H ² --N ³	O ¹ -H ²	N ³ -N ⁴	N ⁴ -C ¹³	C ¹³ -C ¹²	C ¹² -C ¹¹	C ¹¹ -C ¹⁰
175.0	97.3	139.3	131.0	145.7	140.4	138.2
176.0	97.3	139.3	131.0	145.7	140.4	138.2
177.0	97.1	139.2	131.1	145.7	140.4	138.2
178.0	97.0	139.2	131.0	145.7	140.4	138.3
179.0	97.0	139.3	131.0	145.7	140.5	138.2
180.0	96.9	139.3	130.9	145.8	140.5	138.2
181.0	96.8	139.2	130.9	145.8	140.4	138.2
182.0	96.7	139.2	130.9	145.8	140.4	138.2
183.0	96.6	139.2	130.9	145.8	140.4	138.2
185.0	96.5	139.2	130.8	145.8	140.5	138.2
186.0	96.4	139.2	130.8	145.8	140.5	138.2
187.0	96.3	139.2	130.8	145.8	140.5	138.2
188.0	96.3	139.2	130.8	145.8	140.5	138.2
189.0	96.2	139.2	130.7	145.9	140.5	138.2

H ² --N ³	C ¹⁰ -C ⁹	C ⁹ -C ⁸	C ⁸ -C ⁷	C ⁷ -C ¹²	C ⁷ -O ⁶	ΔH_f
175.0	139.9	138.2	140.9	141.2	135.3	10.704
176.0	139.9	138.2	141.0	141.4	135.3	10.462
177.0	139.9	138.2	141.0	141.3	135.4	10.255
178.0	139.8	138.2	141.0	141.2	135.4	10.079
179.0	139.9	138.2	141.0	141.2	135.4	9.939
180.0	139.9	138.2	141.0	141.2	135.4	9.828
181.0	139.8	138.2	141.1	141.2	135.4	9.744
182.0	139.8	138.2	141.0	141.2	135.4	9.655
183.0	139.8	138.2	141.0	141.2	135.4	9.655
185.0	139.8	138.2	141.0	141.2	135.5	9.658
186.0	139.8	138.2	141.0	141.1	135.5	9.689
187.0	139.8	138.2	141.0	141.1	135.5	9.802
188.0	139.8	138.2	141.0	141.1	135.5	9.880
189.0	139.8	138.2	141.0	141.1	135.5	9.902

Tabelle AII.2.2: Bindungs- und Torsionswinkel in °

H ² --N ³	C ⁷ -O ⁶ -H ⁵	C ¹² -C ¹³ -N ⁴	C ¹³ -N ⁴ -H ⁵	H ⁵ -O ⁶ -C ⁷ -C ¹²	C ¹² -C ¹³ -N ⁴ -H ⁵	C ¹³ -N ⁴ -N ³ -C ¹⁵
175.0	107.5	118.3	103.2	0.0	0.0	180.0
176.0	107.5	118.4	103.1	0.0	0.0	180.0
177.0	107.6	118.4	102.9	0.0	0.0	180.0
178.0	107.7	118.6	102.7	0.0	0.0	180.0
179.0	107.7	118.6	102.6	0.0	0.0	180.0
180.0	107.7	118.7	102.5	0.0	0.0	180.0
181.0	107.8	118.8	102.3	0.0	0.0	180.0
182.0	107.9	118.9	102.2	0.0	0.0	180.0
183.0	107.9	119.0	102.1	0.0	0.0	180.0
185.0	108.0	119.2	101.8	0.0	0.0	180.0
186.0	108.1	119.3	101.7	0.0	0.0	180.0
187.0	108.2	119.4	101.5	0.0	0.0	180.0
188.0	108.2	119.5	101.4	0.0	0.0	180.0
189.0	108.3	119.6	101.3	0.0	0.0	180.0

AII.3 2-Hydroxymethylbenzaldehydazin (2) B3LYP

Tabelle AII.3.1: Atomabstände in pm, Bindungs- und Torsionswinkel in ° sowie Gesamtenergie E in a.u.

H ² --N ³	O ¹ -H ²	N ³ -N ⁴	N ⁴ -C ¹⁴	C ¹⁴ -C ¹³	C ¹³ -C ¹²	C ¹² -C ¹¹
200.0	97.8	139.3	129.2	146.2	141.0	139.2
206.0	97.6	139.3	129.2	146.3	141.0	139.2
207.0	97.6	139.3	129.2	146.2	141.0	139.2
208.0	97.6	139.3	129.2	146.3	141.0	139.2
209.0	97.6	139.3	129.2	146.2	141.0	139.2
210.0	97.6	139.3	129.2	146.3	141.0	139.2

H ² --N ³	C ¹¹ -C ¹⁰	C ¹⁰ -C ⁹	C ⁹ -C ⁸	C ⁸ -C ¹³	C ⁸ -C ⁷	C ⁷ -O ⁶
200.0	139.6	139.8	139.8	142.3	152.0	142.2
206.0	139.6	139.8	139.9	142.2	151.9	142.3
207.0	139.6	139.8	139.9	142.3	151.9	142.3
208.0	139.6	139.8	139.8	142.2	151.9	142.4
209.0	139.6	139.8	139.9	142.2	151.9	142.3
210.0	139.6	139.8	139.9	142.2	152.0	142.4

H ² --N ³	C ⁷ -O ⁶ -H ⁵	C ¹³ -C ¹⁴ -N ⁴	C ¹⁴ -N ⁴ -H ⁵	H ⁵ -O ⁶ -C ⁷ -C ¹⁸	C ¹³ -C ¹⁴ -N ⁴ -H ⁵	C ¹⁴ -N ⁴ -N ³ -C ¹⁵
200.0	104.9	125.1	112.1	71.5	17.6	179.8
206.0	105.3	125.2	112.3	73.1	15.9	178.7
207.0	105.5	125.4	112.0	74.5	19.0	179.9
208.0	105.4	125.2	112.3	73.4	16.0	179.8
209.0	105.5	125.2	112.3	74.4	17.4	179.0
210.0	105.6	125.2	112.2	73.9	16.7	179.4

H ² --N ³	E
200.0	-879.27078184
206.0	-879.27062102
207.0	-879.27055107
208.0	-879.27052095
209.0	-879.27047105
210.0	-879.27041000

AII.4 2-Hydroxymethylbenzaldehydazin (2) PM3

Tabelle AII.4.1: Atomabstände in pm sowie Bindungs- und Torsionswinkel in °

H ² --N ³	O ¹ -H ²	N ³ -N ⁴	N ⁴ -C ¹⁴	C ¹⁴ -C ¹³	C ¹³ -C ¹²	C ¹² -C ¹¹
205.0	95.7	139.8	130.1	147.1	140.2	138.7
206.0	95.6	139.8	130.1	147.1	140.1	138.7
207.0	95.6	139.8	130.1	147.1	140.1	138.7
208.0	95.6	139.8	130.1	147.1	140.1	138.7
209.0	95.6	139.8	130.1	147.1	140.1	138.7
210.0	95.5	139.8	130.1	147.1	140.1	138.7
211.0	95.5	139.8	130.1	147.1	140.1	138.7
212.0	95.5	139.8	130.1	147.1	140.1	138.7

H ² --N ³	C ¹¹ -C ¹⁰	C ¹⁰ -C ⁹	C ⁹ -C ⁸	C ⁸ -C ¹³	C ⁸ -C ⁷	C ⁷ -O ⁶
205.0	139.2	138.7	139.8	140.1	150.9	140.0
206.0	139.2	138.8	139.8	140.1	150.9	140.0
207.0	139.2	138.8	139.8	140.1	150.9	140.0
208.0	139.2	138.8	139.8	140.1	150.9	140.0
209.0	139.2	138.8	139.8	140.1	150.9	140.0
210.0	139.2	138.8	139.8	140.1	150.9	140.1
211.0	139.2	138.8	139.8	140.1	150.9	140.1
212.0	139.2	138.8	139.8	140.0	150.9	140.1

H ² --N ³	C ⁷ -O ⁶ -H ⁵	C ¹³ -C ¹⁴ -N ⁴	C ¹⁴ -N ⁴ -H ⁵	H ⁵ -O ⁶ -C ⁷ -C ¹⁸	C ¹³ -C ¹⁴ -N ⁴ -H ⁵	C ⁸ -C ¹³ -C ¹⁴ -N ⁴
205.0	106.8	120.5	112.1	59.9	17.5	43.8
206.0	106.8	120.5	112.0	59.9	17.7	44.1
207.0	106.9	120.4	111.9	59.9	17.9	44.4
208.0	106.9	120.4	111.8	59.8	18.1	44.6
209.0	106.9	120.4	111.7	59.7	18.1	44.8
210.0	106.9	120.4	111.6	59.8	18.4	45.2
211.0	106.9	120.4	111.5	59.7	18.5	45.4
212.0	106.9	120.4	111.4	59.7	18.7	45.7

Tabelle AII.4.2: ΔH_f in kcal mol⁻¹

H ² --N ³	ΔH_f
205.0	12.782
206.0	12.816
207.0	12.845
208.0	12.869
209.0	12.888
210.0	12.901
211.0	12.908
212.0	12.912

AII.5 Formadinoxim-Dimer (12) B3LYP

Tabelle AII.5.1a: Atomabstände in pm

H ² --N ³	O ¹ -H ²	O ¹ -N ³	N ³ -O ⁴	O ¹ -N ¹¹	N ¹¹ -C ¹²	N ³ -C ⁶	C ⁶ -N ⁸
176.0	99.4	273.9	142.7	141.6	128.6	128.9	136.3
177.0	99.3	274.8	142.7	141.6	128.6	128.9	136.3
178.0	99.0	275.5	142.7	141.7	128.6	128.9	136.3
179.0	99.0	276.5	142.7	141.7	186.6	128.9	136.6
180.0	99.0	277.5	142.7	141.7	128.6	128.9	136.3
181.0	99.0	278.5	142.7	141.7	128.6	128.9	136.3
182.0	99.0	279.5	142.7	141.7	128.6	128.9	136.3
183.0	99.0	280.5	142.7	141.7	128.6	128.9	136.3
184.0	99.0	281.5	142.7	141.7	128.6	128.9	136.3
185.0	99.0	282.5	142.7	141.7	128.6	128.9	136.3
186.0	98.7	283.2	142.7	141.7	128.6	128.9	136.4

Tabelle AII.5.1b: Atomabstände in pm

H ² --N ³	C ¹² -N ¹⁴	C ¹² -H ¹³	C ⁶ -H ⁷	N ⁸ -H ⁹	N ⁸ -H ¹⁰	N ¹⁴ -H ¹⁵	N ¹⁴ -H ¹⁶
176.0	137.8	108.6	108.6	100.9	101.2	101.1	101.3
177.0	137.8	108.6	108.6	100.9	101.2	101.1	101.3
178.0	137.8	108.6	108.6	100.9	101.2	101.1	101.3
179.0	137.8	108.6	108.6	100.9	101.2	101.1	101.3
180.0	137.8	108.6	108.6	100.9	101.2	101.1	101.3
181.0	137.8	108.6	108.6	100.9	101.2	101.1	101.3
182.0	137.8	108.6	108.6	100.9	101.2	101.1	101.3
183.0	137.8	108.6	108.6	100.9	101.2	101.1	101.3
184.0	137.8	108.6	108.6	100.9	101.2	101.1	101.3
185.0	137.8	108.6	108.6	100.9	101.2	101.1	101.3
186.0	137.8	108.6	108.6	100.9	101.2	101.1	101.3

Tabelle AII.5.2: Bindungs- und Torsionswinkel in °

H ² --N ³	N ¹¹ -O ¹ -H ²	O ¹ -H ² -N ³	C ⁶ -N ³ -O ⁴	C ¹² -N ¹¹ -O ¹	N ¹¹ -O ¹ -H ² -N ³
176.0	102.9	167.8	110.2	110.1	-0.4
177.0	102.9	167.7	110.2	110.1	-0.4
178.0	102.7	167.5	110.2	110.0	-0.4
179.0	102.7	167.5	110.2	110.0	-0.4
180.0	102.7	167.5	110.2	110.0	-0.4
181.0	102.7	167.5	110.2	110.0	-0.4
182.0	102.7	167.5	110.2	110.0	-0.4
183.0	102.7	167.5	110.2	110.0	-0.4
184.0	102.7	167.5	110.2	110.0	-0.4
185.0	102.7	167.5	110.2	110.0	-0.4
186.0	102.5	167.4	110.2	109.9	-0.4

Tabelle AII.5.3: Torsionswinkel in ° und Gesamtenergie E in a.u..

H^2-N^3	$O^1-H^2-N^3-C^6$	$C^6-N^3-O^4-H^5$	$C^{12}-N^{11}-O^1-H^2$	E
176.0	1.3	178.1	178.5	-450.39489292
177.0	1.3	178.1	178.5	-450.39498205
178.0	1.3	178.1	178.5	-450.39505683
179.0	1.3	178.1	178.5	-450.39513224
180.0	1.3	178.1	178.5	-450.39519814
181.0	1.3	178.1	178.5	-450.39525492
182.0	1.3	178.1	178.5	-450.39530298
183.0	1.3	178.1	178.5	-450.39534267
184.0	1.3	178.1	178.5	-450.39537437
185.0	1.3	178.1	178.5	-450.39539840

AII.6 Formadinoxim-Dimer (12) PM3

Tabelle AII.6.1a: Atomabstände in pm

H^2-N^3	O^1-H^2	O^1-N^3	N^3-O^4	O^1-N^{11}	$N^{11}-C^{12}$	N^3-C^6	C^6-N^8
176.0	97.3	273.0	141.3	139.3	130.1	130.6	141.1
177.0	97.2	273.9	141.3	139.3	130.1	130.6	141.1
178.0	97.2	274.9	141.3	139.4	130.2	130.6	141.2
179.0	97.1	274.8	141.3	139.4	130.1	130.5	141.2
180.0	97.0	276.7	141.3	139.4	130.2	130.5	141.2
181.0	97.0	277.7	141.3	139.5	130.1	130.5	141.2
182.0	96.9	276.6	141.3	139.5	130.2	130.5	141.2
183.0	96.9	279.5	141.2	139.5	130.2	130.5	141.2
184.0	96.8	280.5	141.2	139.5	130.1	130.5	141.2
185.0	96.7	281.4	141.2	139.6	130.1	130.5	141.2
186.0	96.7	282.4	141.2	139.6	130.1	130.5	141.2

Tabelle AII6.1b: Atomabstände in pm

H ² --N ³	C ¹² -N ¹⁴	C ¹² -H ¹³	C ⁶ -H ⁷	N ⁸ -H ⁹	N ⁸ -H ¹⁰	N ¹⁴ -H ¹⁵	N ¹⁴ -H ¹⁶
176.0	142.3	110.0	110.2	99.5	99.5	99.6	99.7
177.0	142.3	110.0	110.3	99.5	99.6	99.6	99.6
178.0	142.3	110.0	110.3	99.5	99.6	99.6	99.6
179.0	142.3	110.0	110.2	99.5	99.6	99.6	99.6
180.0	142.2	110.0	110.2	99.5	99.6	99.6	99.6
181.0	142.3	110.0	110.2	99.5	99.6	99.6	99.6
182.0	142.2	110.0	110.2	99.5	99.6	99.6	99.6
183.0	142.2	110.0	110.2	99.5	99.6	99.6	99.6
184.0	142.2	110.0	110.2	99.5	99.6	99.6	99.6
185.0	142.2	110.0	110.2	99.5	99.6	99.6	99.6
186.0	142.2	110.0	110.2	99.5	99.6	99.6	99.6

Tabelle AII6.2: Bindungswinkel in °

H ² --N ³	N ¹¹ -O ¹ -H ²	O ¹ -H ² -N ³	C ⁶ -N ³ -O ⁴	C ¹² -N ¹¹ -O ¹	N ³ -O ⁴ -H ⁵
176.0	101.1	174.7	118.2	118.9	100.3
177.0	101.1	174.5	118.3	118.9	100.3
178.0	101.0	174.5	118.3	118.9	100.3
179.0	101.0	174.5	118.3	118.9	100.2
180.0	101.0	174.4	118.3	118.8	100.2
181.0	101.0	174.4	118.3	118.8	100.2
182.0	101.0	174.4	118.3	118.8	100.2
183.0	101.0	174.0	118.3	118.8	100.2
184.0	101.0	174.4	118.3	118.8	100.2
185.0	100.9	174.4	118.4	118.8	100.2
186.0	100.9	174.4	118.4	118.8	100.2

Tabelle AII.6.3: Torsionswinkel in ° und ΔH_f in kcal mol⁻¹

H ² --N ³	N ¹¹ O ¹ H ² N ³	O ¹ H ² N ³ C ⁶	C ⁶ N ³ O ⁴ H ⁵	C ¹² N ¹¹ O ¹ H ²	ΔH_f
176.0	169.7	178.5	177.4	179.1	5.698
177.0	168.1	176.4	178.5	179.3	5.618
178.0	171.2	179.1	177.7	179.3	5.556
179.0	165.4	173.2	178.8	179.3	5.508
180.0	168.4	175.8	177.8	179.2	5.474
181.0	167.6	175.0	178.9	179.5	5.451
182.0	169.9	176.9	177.9	179.3	5.442
183.0	155.1	162.1	179.1	179.7	5.444
184.0	166.3	173.1	178.0	179.3	5.451
185.0	164.5	171.2	179.0	179.4	5.470
186.0	165.6	171.9	178.1	179.1	5.496

AII.7 2,2'-Bipyridin-3,3'-diol (13) B3LYP

Tabelle AII.7.1a: Atomabstände in pm

N ¹ --H ²	H ² -O ³	O ³ -C ⁴	C ⁴ -C ⁵	C ⁵ -N ⁶	N ⁶ -C ⁷
165.0	101.3	134.2	142.3	135.3	133.4
166.0	101.1	134.2	142.3	135.3	133.4
167.0	100.9	134.2	142.4	135.3	133.4
168.0	100.8	134.3	142.4	135.3	133.4
169.0	100.6	134.3	142.4	135.3	133.4
170.0	100.4	134.4	142.4	135.3	133.3
171.0	100.3	134.4	142.5	135.3	133.3
172.0	100.1	134.4	135.3	135.3	133.4
173.0	100.0	134.5	142.5	135.3	133.3
174.0	99.9	134.5	142.5	135.3	133.3
175.0	99.7	134.5	142.5	135.3	133.3
176.0	99.6	134.6	142.5	135.3	133.3

Tabelle AII.7.1b: Atomabstände in pm

N^1-H^2	C^4-C^8	C^8-C^9	C^9-C^4	C^5-C^{10}
165.0	139.8	139.0	140.1	147.4
166.0	139.8	139.0	140.1	147.5
167.0	139.8	139.0	140.1	147.5
168.0	139.8	139.0	140.1	147.6
169.0	139.7	139.0	140.1	147.6
170.0	139.7	139.0	140.1	147.7
171.0	139.7	138.9	140.1	147.8
172.0	139.7	139.0	140.1	147.8
173.0	139.7	139.0	140.1	147.9
174.0	139.7	138.9	140.1	147.9
175.0	139.7	138.9	140.1	148.0
176.0	139.7	138.9	140.1	148.0

Tabelle AII.7.2: Bindungswinkel in °

N^1-H^2	$H^2-O^3-C^4$	$O^3-C^4-C^5$	$C^5-C^{10}-N^1$	$H^2-N^1-C^{10}$
165.0	106.3	122.5	117.1	102.6
166.0	106.3	122.7	117.1	102.6
167.0	106.4	122.8	117.1	102.6
168.0	106.5	122.9	117.1	102.7
169.0	106.6	123.1	117.0	102.7
170.0	106.7	123.2	117.0	102.7
171.0	106.8	123.3	117.0	102.8
172.0	107.0	123.4	117.0	102.9
173.0	107.1	123.6	117.0	102.9
174.0	107.2	123.7	116.9	103.0
175.0	107.3	123.9	116.9	103.0
176.0	107.4	124.0	116.9	103.1

Tabelle AII.7.3: Torsionswinkel in ° und Gesamtenergie E in a.u.

N^1-H^2	$H^2-O^3-C^4-C^5$	$C^4-C^5-C^{10}-N^1$	$N^1-H^2-O^3-C^4$	E
165.0	0.0	0.0	0.0	-645.87250753
166.0	0.0	0.0	0.0	-645.87261923
167.0	0.0	0.0	0.0	-645.87270859
168.0	0.0	0.0	0.0	-645.87277586
169.0	0.0	0.0	0.0	-645.87282130
170.0	0.0	0.0	0.0	-645.87284520
171.0	0.0	0.0	0.0	-645.87284784
172.0	0.0	0.0	0.0	-645.87283743
173.0	0.0	0.0	0.0	-645.87280024
174.0	0.0	0.0	0.0	-645.87274306
175.0	0.0	0.0	0.0	-645.87266597
176.0	0.0	0.0	0.0	-645.87256986

AII.8 2,2'-Bipyridin-3,3'-diol (13) PM3

Tabelle AII.8.1: Atomabstände in pm

N^1-H^2	H^2-O^3	O^3-C^4	C^4-C^5	C^5-N^6	N^6-C^7
160.0	99.7	134.8	141.3	137.0	134.7
166.0	98.9	135.0	141.3	137.0	134.7
167.0	98.6	135.0	141.3	136.9	134.6
168.0	98.4	135.0	141.4	136.9	134.6
169.0	98.3	135.1	141.4	136.9	134.6
170.0	98.1	135.1	141.4	136.9	134.6
171.0	98.0	135.1	141.4	136.9	134.6
172.0	97.9	135.1	141.4	136.9	134.6
173.0	97.7	135.2	141.4	136.9	134.6
174.0	97.6	135.2	141.4	136.9	134.6
175.0	97.5	135.2	141.4	135.9	134.5
176.0	97.4	135.2	141.4	136.9	134.5

Tabelle AII.8.1: Atomabstände in pm und ΔH_f in kcal mol⁻¹

N ¹ -H ²	C ⁴ -C ⁸	C ⁸ -C ⁹	C ⁹ -C ⁴	C ⁵ -C ¹⁰	ΔH_f
160.0	140.3	138.5	140.9	146.3	-23.992
166.0	140.2	138.4	140.9	146.5	-28.379
167.0	140.2	138.4	140.9	146.6	-28.942
168.0	130.2	138.4	140.9	146.7	-29.458
169.0	140.2	138.4	140.9	146.7	-29.926
170.0	140.2	138.4	140.9	146.7	-30.348
171.0	140.1	138.4	141.0	146.8	-30.724
172.0	140.1	138.4	141.0	146.8	-31.057
173.0	140.1	138.4	141.0	146.8	-31.346
174.0	140.1	138.4	141.0	146.9	-31.593
175.0	140.1	138.4	141.0	146.9	-31.799
176.0	140.1	138.4	141.0	147.0	-31.967

Tabelle AII.8.2: Bindungswinkel in °

N ¹ -H ²	H ² -O ³ -C ⁴	O ³ -C ⁴ -C ⁵	C ⁵ -C ¹⁰ -N ¹	H ² -N ¹ -C ¹⁰
160.0	106.4	121.0	119.6	102.7
166.0	106.6	122.5	116.6	102.7
167.0	106.7	122.8	116.6	102.7
168.0	106.9	123.1	116.6	102.7
169.0	106.9	123.1	116.6	102.7
170.0	106.9	123.2	116.6	102.6
171.0	107.0	123.3	115.6	102.6
172.0	107.0	123.5	116.6	102.6
173.0	107.1	123.6	116.6	102.6
174.0	107.2	123.7	116.6	102.7
175.0	107.3	123.8	116.6	102.7
176.0	107.3	124.0	116.5	102.7

Tabelle AII.8.3: Torsionswinkel in °

N^1-H^2	$H^2-O^3-C^4-C^5$	$C^4-C^5-C^{10}-N^1$	$N^1-H^2-O^3-C^4$
160.0	0.0	0.0	0.0
166.0	0.0	0.0	0.0
167.0	0.0	0.0	0.0
168.0	0.0	0.0	0.0
169.0	0.0	0.0	0.0
170.0	0.0	0.0	0.0
171.0	0.0	0.0	0.0
172.0	0.0	0.0	0.0
173.0	0.0	0.0	0.0
174.0	0.0	0.0	0.0
175.0	0.0	0.0	0.0
176.0	0.0	0.0	0.0

AIII Quantenchemisch berechnete isotrope Abschirmungstensoren

AIII.1 2-Hydroxybenzaldehydazin (1) B3LYP

Tabelle AIII.1.1 Isotrope Abschirmungstensoren in ppm

H^2--N^3	$\sigma-^{15}N$	$\sigma-^1H$	$\sigma-^{17}O$
171.0	-98.20	19.03	161.89
172.0	-99.04	19.20	162.81
173.0	-99.85	19.36	163.67
174.0	-100.66	19.53	164.55
175.0	-101.40	19.67	165.17
176.0	-102.11	19.84	166.13
177.0	-102.98	19.98	166.75
178.0	-103.61	20.14	167.53
179.0	-104.33	20.28	168.20
180.0	-105.03	20.42	168.86
181.0	-105.70	20.56	169.51
182.0	-106.50	20.67	170.08
183.0	-107.18	20.80	170.73
184.0	-107.97	20.94	171.33
187.0	-109.75	21.31	173.10

AIII.2 2-Hydroxybenzaldehydazin (1) PM3

Tabelle AIII.2.1: Isotrope Abschirmungstensoren in ppm

$\text{H}^2\text{-N}^3$	$\sigma\text{-}^{15}\text{N}$	$\sigma\text{-}^1\text{H}$	$\sigma\text{-}^{17}\text{O}$
175.0	-111.63	20.28	171.26
176.0	-112.37	20.41	171.67
177.0	-113.25	20.58	172.50
178.0	-113.76	20.72	173.41
179.0	-114.58	20.84	173.87
180.0	-115.16	21.01	174.91
181.0	-115.77	21.15	175.58
182.0	-116.40	21.28	176.24
183.0	-117.05	21.40	176.60
185.0	-118.24	21.68	178.15
186.0	-118.61	21.87	178.67
187.0	-118.81	21.97	179.37
188.0	-119.30	22.11	179.93
189.0	-120.59	22.18	180.44
190.0	-121.07	22.30	180.75

AIII.3 2-Hydroxymethylbenzaldehydazin (2) B3LYP

Tabelle AIII.3.1: Isotrope Abschirmungstensoren in ppm

$\text{H}^2\text{-N}^3$	$\sigma\text{-}^{15}\text{N}$	$\sigma\text{-}^1\text{H}$	$\sigma\text{-}^{17}\text{O}$
200.0	-136.07	27.02	266.52
206.0	-138.60	27.47	266.75
207.0	-138.40	27.52	268.89
208.0	-138.73	27.60	266.88
209.0	-138.93	27.67	267.74
210.0	-139.24	27.73	267.26

AIII.4 2-Hydroxymethylbenzaldehydin (2) PM3

Tabelle AIII.3.1: Isotrope Abschirmungstensoren in ppm

$\delta^2\text{-N}^3$	$\sigma\text{-}^{15}\text{N}$	$\sigma\text{-}^1\text{H}$	$\sigma\text{-}^{17}\text{O}$
205.0	-151.59	28.57	254.96
206.0	-151.79	28.69	255.33
207.0	-151.57	28.78	255.80
208.0	-152.13	28.72	254.81
209.0	-153.48	28.88	255.63
210.0	-154.02	28.84	254.64
211.0	-153.23	28.90	255.51
212.0	-153.31	28.97	255.85

Literaturverzeichnis:

- [1] W. M. Latimer, W. H. Rodebush, *J. Am. Chem. Soc.* **1920**, *42*, 1419-1433.
- [2] G. R. Desiraju, T. Steiner, *The weak Hydrogen Bond in Biology and Crystallography*, Oxford Academic Press, London, **1999**.
- [3] P. Rademacher, *Strukturen organischer Moleküle*, VCH, Weinheim, **1987**.
- [4] T. Steiner, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 50-80.
- [5] T. Steiner, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2002**, *41*, 48-76.
- [6] S. H. Gerson, S. D. Worley, N. Bodor, J. J. Kaminski, *J. Med. Chem.* **1978**, *21*, 686.
- [7] S. Millefiori, G. Granozzi, *J. Chim. Phys. Phys. Chim. Biol.* **1986**, *83*, 507-510.
- [8] S. Millefiori, A. Gulino, M. Casarin, *J. Chim. Phys. Phys. Chim. Biol.* **1990**, *87*, 317-330.
- [9] S. Millefiori, A. Millefiori, *Can. J. Chem.* **1981**, *59*, 821-827.
- [10] J. S. Wiczorek, T. Koenig, T. Balle, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **1975**, *6*, 215-219.
- [11] S. Leavell, J. Steichen, J. L. Franklin, *J. Chem. Phys.* **1973**, *59*, 4343-4350.
- [12] K. Ohno, K. Imai, Y. Harada, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 8078-8082.
- [13] I. Novak, B. Kovac, G. Kovacevic, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 4728-4731.
- [14] R. S. Brown, R. W. Marcinko, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 6500-6505.
- [15] P. Rademacher, K. Kowski, W. Lüttke, *J. Mol. Struct.* **2000**, *567*, 231-240.
- [16] B. H. Porath, Dissertation, Universität-GH Essen (Essen), **2001**.
- [17] Cajar, *Chem. Ber.* **1898**, *31*, 2807-2010.
- [18] G. C. Pimentel, A. L. McClellan, *The Hydrogen Bond*, Freeman, San Francisco, **1960**.
- [19] G. A. Jeffrey, *An Introduction to Hydrogen Bonding*, Oxford University Press, Oxford, **1997**.
- [20] G. A. Jeffrey, W. Saenger, *Hydrogen Bonding in Biological Structures*, Springer Verlag, Berlin, **1991**.
- [21] S. Schreiner, *Hydrogen Bonding-A Theoretical Perspective*, Oxford University Press, Oxford, **1997**.
- [22] G. Geiseler, H. Seidel, *Die Wasserstoffbrückenbindung*, Akademie-Verlag, Berlin, **1977**.
- [23] W. Kleber, H.-J. Bautsch, J. Bohm, *Einführung in die Kristallographie*, Verlag Technik, Berlin, **1998**.
- [24] R. Boese, *Chemie in unserer Zeit* **1989**, *23*, 77-85.
- [25] W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung*, B.G. Teubner, Stuttgart, **1996**.
- [26] H. Neff, *Grundlagen und Anwendung der Röntgen-Feinstruktur-Analyse*, R. Oldenbourg, München, **1962**.
- [27] R. J. Abraham, M. Edgar, L. Griffiths, R. L. Powell, *Journal of the Chemical Society-Perkin Transactions 2* **1995**, 561-567.
- [28] W. H. Bragg, W. L. Bragg, *Proc. Roy. Soc.* **1925**, 428-434.
- [29] H. Römpf, J. Falbe, M. Regitz, *Lexikon der Chemie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **2000**.
- [30] H. Sillescu, *Kernmagnetische Resonanz*, Springer-Verlag, Berlin, **1966**.
- [31] H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, 3. Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1992**.
- [32] W. von Philipsborn, R. Müller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1986**, *25*, 383-414.
- [33] C. P. Slichter, *Principles of Magnetic Resonance*, 3 Aufl., Harper & Row, New York, **1990**.
- [34] B. C. Gerstein, C. R. Dybowski, *Transient techniques in NMR of Solids*, Academic Press, Orlando, **1985**.
- [35] H. H. Limbach, J. Manz, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1998**, *102*, 289-291.
- [36] H. H. Limbach, N. S. Golubev, J. Elguero, B. Chaudret, *Abstracts of Papers of the American Chemical Society* **1998**, *216*, 319-INOR.
- [37] H. H. Limbach, *Abstracts of Papers of the American Chemical Society* **2000**, *220*, 121-PHYS.
- [38] H. H. Limbach, *Mag. Res. Chem.* **2001**, *39*, S1-S2.
- [39] E. R. Andrew, *Phil. Trans. Roy. Soc.* **1959**, *A209*, 505-511.
- [40] E. R. Andrew, A. Bradbury, R. G. Eades, *Nature* **1958**, *182*, 1659-1665.

- [41] I. J. Lowe, *Phys. Rev. Lett.* **1959**, 2, 285-287.
- [42] M. M. Maricq, J. S. Waugh, *J. Chem. Phys.* **1979**, 70, 3300-3316.
- [43] J. Herzfeld, A. E. Berger, *J. Chem. Phys.* **1980**, 73, 6021-6029.
- [44] S. R. Hartmann, E. L. Hahn, *Phys. Rev.* **1962**, 128, 2042-2051.
- [45] A. Pines, M. G. Gibby, J. S. Waugh, *J. Chem. Phys.* **1972**, 56, 1776-1782.
- [46] G. Metz, X. Wu, S. O. Smith, *J. Mag. Res. A* **1994**, 110, 219-227.
- [47] I. Solomon, *Phys. Rev.* **1955**, 99, 559-565.
- [48] I. Schnell, Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität (Mainz), **1999**.
- [49] K. Saalwächter, Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität (Mainz), **2000**.
- [50] T. Gullion, J. Schaefer, *J. Mag. Res.* **1989**, 81, 196-201.
- [51] H. Friebolin, *Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie*, Wiley-VCH, Weinheim, **1999**.
- [52] R. Allinger, *Chem. Soc. Rev.* **1978**, 7, 133-166.
- [53] R. Allinger, N. Burkert, *Molecular Mechanics*, ACS, Washington, **1983**.
- [54] C. Møller, M. S. Plesset, *Phys. Rev.* **1934**, 46, 618.
- [55] H.-H. Schmidtke, *Quantenchemie*, VCH, Weinheim, **1994**.
- [56] H. Primas, U. Müller-Herold, *Elementare Quantenchemie*, B.G. Teubner, Stuttgart, **1990**.
- [57] P. A. M. Dirac, *Proc. Roy. Soc.* **1928**, A117, 610-618.
- [58] P. A. M. Dirac, *Proc. Roy. Soc.* **1928**, A118, 315-322.
- [59] P. A. M. Dirac, *Proc. Roy. Soc.* **1928**, A118.
- [60] P. A. M. Dirac, *Proc. Roy. Soc.* **1929**, A129, 714-726.
- [61] M. Born, R. J. Oppenheimer, *Ann. Phys.* **1927**, 84, 457-463.
- [62] J. C. Slater, *Phys. Rev.* **1929**, 34, 1293-1301.
- [63] W. Pauli, *Z. Phys.* **1925**, 31, 765-769.
- [64] W. Pauli, *Phys. Rev.* **1940**, 58, 716-720.
- [65] D. R. Hartree, *Proc. Cambridge Phil. Soc.* **1928**, 24, 89-95.
- [66] V. Fock, *Z. Phys.* **1930**, 61, 126-133.
- [67] F. L. Pilar, *Elementary Quantum Chemistry*, 2 Aufl., McGraw-Hill, New York, **1990**.
- [68] C. C. J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.* **1951**, 23, 69-71.
- [69] R. Hoffmann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 846-854.
- [70] J. J. P. Stewart, *J. Comp. Chem.* **1989**, 10, 209-220.
- [71] J. J. P. Stewart, *J. Comp. Chem.* **1989**, 10, 221-230.
- [72] J. J. P. Stewart, *J. Comp. Chem.* **1991**, 12, 320-339.
- [73] R. W. Kunz, *Molecular Modelling für Anwender*, B.G. Teubner, Stuttgart, **1997**.
- [74] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* **1964**, 136, 864-869.
- [75] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, 38, 3098-3104.
- [76] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648-5653.
- [77] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1996**, 104, 1040-1046.
- [78] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev. A* **1965**, 140, 1133-1135.
- [79] A. Savin, *Recent advances in density functional methods*, World Scientific, Singapore, **1995**.
- [80] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, 37, 785-789.
- [81] J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* **1986**, 33, 8800-8803.
- [82] J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* **1992**, 45, 13244-13249.
- [83] S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* **1980**, 58, 1200-1208.
- [84] J. Brickmann, *Chemie in unserer Zeit* **1978**, 12, 23-29.
- [85] M. Hofmann, Vorlesungsskript, Ruprecht-Karls-Universität (Heidelberg), **2001**.
- [86] H. Preuß, *Grundriß der Quantenchemie*, Bibliographisches Institut, Mannheim, **1962**.
- [87] S. Hunzinger, J. Andzelm, M. Klobukowski, E. Radzio-Andzelm, Y. Sakai, H. Tatewaki, *Gaussian Basis Sets for Molecular Calculations*, Elsevier, Amsterdam, **1984**.
- [88] W. J. Pietro, W. J. Hehre, *J. Comp. Chem.* **1983**, 4, 241-246.
- [89] W. J. Pietro, W. J. Hehre, *Inorg. Chem.* **1980**, 20, 3650-3657.
- [90] W. J. Pietro, B. A. Levi, W. J. Hehre, R. F. Stewart, *Inorg. Chem.* **1980**, 19, 2225-2231.
- [91] W. J. Hehre, R. Ditchfield, R. F. Stewart, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1970**, 52, 2769-2777.
- [92] W. J. Hehre, R. F. Stewart, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1969**, 51, 2657-2663.

- [93] M. S. Gordon, M. D. BJORKE, F. J. Marsh, M. S. Korth, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 2670-2678.
- [94] M. J. Frisch, J. A. Pople, J. S. Binkley, *J. Chem. Phys.* **1984**, *80*, 3265-3271.
- [95] T. Clark, e. al., *J. Comp. Chem.* **1983**, *4*, 294-300.
- [96] P. C. Hariharan, J. A. Pople, *Theoret. Chim. Acta* **1973**, *28*, 231-218.
- [97] W. J. Pietro, e. al., *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 5039-5044.
- [98] K. D. Dobbs, W. J. Hehre, *J. Comp. Chem.* **1986**, *7*, 359-367.
- [99] J. B. Collins, *J. Chem. Phys.* **1976**, *64*, 5142-5146.
- [100] M. M. Francl, *J. Chem. Phys.* **1982**, *77*, 3654-3659.
- [101] J. S. Binkley, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1977**, *66*, 879-891.
- [102] E. R. Davidson, D. Feller, *Chem. Rev.* **1986**, *86*.
- [103] D. J. DeFrees, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 4085-4096.
- [104] J. B. Foresman, Æ. Frisch, *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*, Gaussian Inc., Pittsburgh, **1998**.
- [105] I. Ando, G. A. Webb, *Theory of NMR Parameters*, Academic Press, London, **1983**.
- [106] J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1963**, *37*, 53-63.
- [107] N. F. Ramsey, *Phys. Rev.* **1950**, *78*, 699-711.
- [108] P. Ehrenfest, *Z. Phys.* **1927**, *45*, 455-459.
- [109] R. P. Feynman, *Phys. Rev.* **1939**, *56*, 340-347.
- [110] H. Hellmann, *Z. Phys.* **1933**, *85*, 180-183.
- [111] A. Dalgarno, A. L. Stewart, *Proc. Roy. Soc.* **1958**, *A 247*, 245-259.
- [112] J. Gauss, in *Workshop on Molecular Dynamics on Parallel Computers*, World Scientific, Singapore, **2000**, pp. 509-560.
- [113] F. London, *J. Phys. Rad.* **1937**, *8*, 397-409.
- [114] R. Ditchfield, *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 5688-5691.
- [115] U. Fleischer, C. van Wüllen, W. Kutzelnigg, in *Encyclopedia of Computational Chemistry*, New York, **1998**.
- [116] G. Wulff, G. Wolf, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 1879-1889.
- [117] H. Langhals, S. Pust, *Chem. Ber.* **1986**, *118*, 4674-4681.
- [118] N. A. Bumagin, I. O. Kalinovskii, I. P. Beletskaya, *Dokl. Akad. NaukSSSR, Ser. Khim.* **1982**, 221-233.
- [119] P. A. Manorik, S. I. Tyukhtenko, K. P. Yatsimirskii, M. A. Fedorenko, E. I. Bliznykova, *Dokl. Chem.* **1991**, 320.
- [120] J. D. Roberts, C. Yu, C. Flanagan, T. R. Birdseye, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 3945-3949.
- [121] A. Dokalik, H. Kalchhauser, W. Mikenda, G. Schweng, *Mag. Res. Chem.* **1999**, *37*, 895-902.
- [122] J. Lipkowski, A. Grabowska, J. Waluk, G. Calestan, B. A. Hess, *J. Crystallogr. Spectrosc. Res.* **1992**, *22*, 563-572.
- [123] G. Arcovito, M. Bonamico, A. Domenicano, A. Vaciago, *J. Chem. Soc. B* **1969**, 733-741.
- [124] C. Adamo, V. Barone, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *274*, 242-254.
- [125] C. Adamo, V. Barone, *J. Comp. Chem.* **1998**, *19*, 418-427.
- [126] C. Adamo, V. Barone, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *298*, 113-120.
- [127] C. Adamo, V. Barone, M. Cossi, *J. Mol. Struct.* **1999**, *493*, 145-153.
- [128] C. Adamo, V. Barone, M. Cossi, G. Scalmani, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *307*, 265-269.
- [129] Siemens, *SHELXL Ver. 5.03*, **1994**.
- [130] Wavefunction-Inc., *SPARTAN IBM Vers. 5.1.3 OpenGL*, Wavefunktion Inc., Irvine CA, **1999**.
- [131] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Peterson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. AlLaham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. And-

- res, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, *Gaussian 98, Revision A. 7*, Gaussian Inc., Pittsburgh PA, **1998**.
- [132] R. Sustmann, W. Sicking, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 1323-1330.
- [133] PCMODEL, *Version 8.00*, Serena Software, Bloomington, Indiana/USA, **2001**.

LEBENS LAUF

Persönliche Daten:

Name: Albersmeyer
Vorname: Uwe
Geburtstag: 14.01.1970
Geburtsort: Essen
Anschrift: Hektorstraße 20
45131 Essen
Tel.: 0201-668282

Familienstand: verheiratet, 2 Kinder

Schulische Ausbildung:

08/1976-10/1976 von-Einem Grundschule / Essen
10/1976-06/1980 Grundschule an der Lehrstraße / Essen
08/1980-05/1989 Don Bosco Gymnasium / Essen
Abschluss: Allgemeine Hochschulreife

Universitäre Ausbildung:

10/1989-11/1997 Studium an der Universität-GH Essen im integrierten Studiengang Chemie DII

01/1998-09/1998 Anfertigung der Diplomarbeit
Titel: „Untersuchung von Wasserstoffbrücken in 1,2-Bis[2-(hydroxymethyl)pyrrolidino]diazin
Abschluss: Diplom Chemiker

11/1998-12/2002 Promotion an der Universität GH Essen im Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. P. Rademacher