

**Dichtefunktionalstudien zu katalytischen
Aktivitäten und NMR-chemischen
Verschiebungen von Titan- und
Eisen-Komplexen**

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften
dem Fachbereich der Bergischen Universität Wuppertal

vorgelegt von
Frank Thomas Mauschick

Mülheim an der Ruhr

2003

Referent: Herr Priv.-Doz. Dr. Michael Bühl

Korreferent: Herr Prof. Dr. Per Jensen

Tag der mündlichen Prüfung: 30.05.2003

Die vorliegende Arbeit entstand am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in Mülheim an der Ruhr.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Priv.-Doz. Dr. Michael Bühl für die interessante Themenstellung und die gute Betreuung bei der Durchführung der Arbeit. Herrn Prof. Dr. Manfred T. Reetz danke ich für die Aufnahme ans Institut und Herrn Prof. Dr. Walter Thiel für die Aufnahme in die Theorie-Abteilung.

Der Arbeitsgruppe danke ich für die schöne gemeinsame Zeit, Herrn Priv.-Doz. Dr. Klaus Angermund für die vielen Diskussionen und die Hilfe beim Erstellen der vielen Abbildungen. Des weiteren gilt mein Dank der Computer-Abteilung des Institutes, insbesondere Herrn Horst Lenk.

Allen Kollegen und Freunden, die mich auf unterschiedlichste Weise bei der Anfertigung der Arbeit unterstützt haben, danke ich vielmals.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theoretische Methoden	9
2.1	Theoretische Grundlagen	9
2.2	Born-Oppenheimer-Näherung	10
2.3	Ab-initio Methoden zur Berechnung der elektronischen Wellenfunktion	11
2.3.1	Das Pauli-Prinzip und Hartree-Fock-Verfahren	11
2.3.2	Elektronenkorrelation	13
2.4	Dichtefunktionaltheorie (DFT)	14
2.4.1	Kohn-Sham-Methode	16
2.4.2	Lokale Dichte-Näherung	17
2.4.3	Gradienten Korrekturen und Hybridfunktionale	17
2.5	NMR-chemische Verschiebungen	18
2.6	Basissätze	20
2.7	QM/MM-Methodik	20
2.8	Moleküldynamik	21

INHALTSVERZEICHNIS

2.9	Details zu den Rechnungen	22
2.9.1	Statische Rechnungen	22
2.9.2	Molekulardynamische Simulationen	23
2.9.3	NMR-Rechnungen	25
3	Ergebnisse	27
3.1	Olefinpolymerisation mittels Titan- β - diketonato-Komplexen	27
3.1.1	Einleitung	27
3.1.2	Olefinaufnahme	32
3.1.3	Olefininsertion	35
3.1.4	Kettenabbruch	38
3.1.5	Abhängigkeit der Energiehyperfläche vom theoretischen Niveau	40
3.1.6	Substituenteneffekte	44
3.1.7	Berechnung von Ti-NMR-Verschiebungen	46
3.1.8	Abschätzung der Linienbreite mittels elektrischer Feld- gradienten	50
3.1.9	Korrelation zwischen Titan-NMR-Verschiebung des Pre- cursors und der Katalysatorreaktivität	53
3.1.10	Ligand-chemische Verschiebungen in Titan-Komplexen	55
3.1.11	Zusammenfassung	58

3.2 Silan-Alkoholyse mittels	
CpFe(CO)(Me)(PPh ₃)	60
3.2.1 Einleitung	60
3.2.2 Katalytischer Zyklus mit dem Modellsystem	64
3.2.3 Substituenten-Effekte	74
3.2.4 ⁵⁹ Fe-NMR-Reaktivitäts-Korrelation	82
3.2.5 Der reale Katalysator	85
3.2.6 Zusammenfassung	93
3.3 Berechnung von $\delta(^{57}\text{Fe})$ -chemischen Verschiebungen in wäss-	
riger Lösung	95
3.3.1 Einleitung	95
3.3.2 Statische Rechnungen	97
3.3.3 Simulationen des Standards	100
3.3.4 Simulation von [Fe(CN) ₆] ⁴⁻	103
3.3.5 Simulation von [Fe(CN) ₅ (NO)] ²⁻	112
3.3.6 Chemische Verschiebungen der Ligandatome	115
3.3.7 Zusammenfassung	118
4 Zusammenfassung	121

Kapitel 1

Einleitung

Die homogene Katalyse hat eine enorme Bedeutung in der Chemie [1]. In fast jeder komplexen organischen Synthese finden eine oder mehrere effiziente, selektive Transformationen an einem Übergangsmetallzentrum statt. Die Suche nach neuen Übergangsmetallkatalysatoren mit maßgeschneiderten Eigenschaften ist daher ein Schwerpunkt der modernen metallorganischen Chemie. Für ein rationales Design selektiver, aktiverer Katalysatoren sind detaillierte Kenntnisse bezüglich des Mechanismus und Ablaufs der katalytischen Reaktion unerlässlich. Derartige experimentelle mechanistische Studien sind allerdings sehr aufwändig und Zeit raubend. Katalysatorsuche und -optimierung erfolgt daher meist nach dem Prinzip Versuch und Irrtum, in dem — z.B. in kombinatorischen Ansätzen — eine große Anzahl potenzieller Katalysatoren synthetisiert und auf ihre Wirkung hin untersucht („gescreent“) werden. Vor einiger Zeit schlugen Bönnemann et al. [2] eine ungewöhnliche Messgröße für ein derartiges Screening vor, nämlich die NMR-chemische Verschiebung des Übergangsmetallkerns. Sie fanden für die katalytische Pyridinsynthese an CpCo-Fragmenten (Cp = Cyclopentadienyl), dass sich die katalytische Aktivität mit den $\delta(^{59}\text{Co})$ -Werten der Katalysatorvorläufer korrelieren lässt:

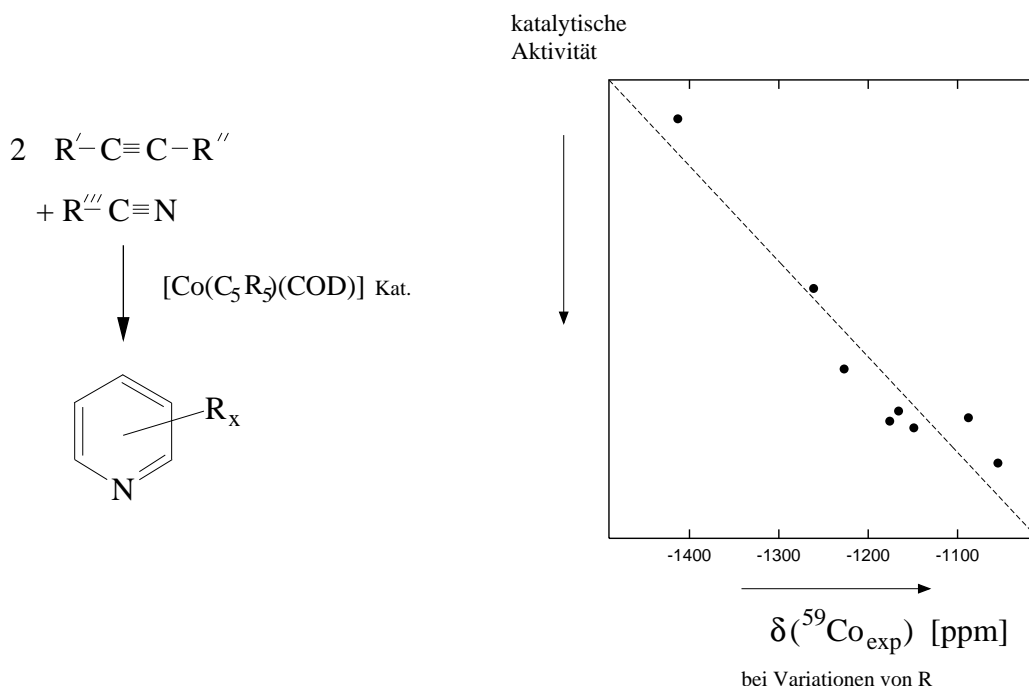


Abbildung 1.1: Erste gefundene Korrelation zwischen $\delta(^{59}\text{Co})$ -chemischer Verschiebung und Katalysatoraktivität (COD = Cyclooctadien)

Je stärker entschirmt der ^{59}Co -Kern, desto aktiver war der Komplex in der Katalyse (siehe Abbildung 1.1).

In der Folge wurden für eine ganze Reihe stöchiometrischer — in Einzelfällen auch katalytischer — Reaktionen derartige Korrelationen zwischen Metall-Verschiebungen und kinetischen Parametern (meist Geschwindigkeitskonstanten) empirisch gefunden [3]. Da kein universeller Zusammenhang zwischen diesen beiden Eigenschaften besteht, sind derartige Korrelationen nur in eng verwandten Systemfamilien zu erwarten, in denen verschiedene Substituenten beide Parameter — NMR-chemische-Verschiebung und Reaktivität — in gleicher Weise beeinflussen. Stellt diejenige Reaktion, für die der $\delta(\text{Metall})$ -Wert mit der Geschwindigkeitskonstante korreliert, den geschwindigkeitsbe-

stimmenden Schritt in einem Katalysekreislauf dar, so ist eine Korrelation zwischen Metallverschiebung und katalytischer Aktivität möglich. Der potenzielle Nutzen einer solchen Korrelation liegt auf der Hand: ist sie für ein System einmal etabliert, wäre nicht nur, wie oben angedeutet, ein Screening möglicher Katalysatoren mittels NMR-Spektroskopie möglich, sondern man könnte zur Auswahl neuer Zielkomplexe auf ein großes Wissen bzw. große Bibliotheken von NMR-Daten zurückgreifen [4].

Mit dem Einzug der Verfahren auf Basis der Dichtefunktionaltheorie (DFT) [5, 6] in das methodische Repertoire des Quantenchemikers (Nobelpreis 1998) [7] sind auch mittelgroße Übergangsmetallkomplexe zuverlässigen theoretischen Berechnungen zugänglich geworden. Geometrien, Reaktions- und Aktivierungsenergien sowie Schwingungsfrequenzen derartiger Spezies, d.h. Eigenschaften, die eine gute Beschreibung der Energiehyperfläche voraussetzen, werden von DFT-Verfahren gut reproduziert [8]. Seit Mitte der 1990er Jahre sind auch Berechnungen chemischer Verschiebungen mit DFT-Methoden möglich, Methoden, die sich sogleich bei der Beschreibung der δ -Werte von Liganden in der Koordinationssphäre von Übergangsmetallen bewährt haben [9, 10]. Bei der Berechnung der chemischen Verschiebungen der Metalle selbst ergaben sich eine ungewöhnlich starke Abhängigkeit der Resultate vom verwendeten Dichtefunktional, jedoch konnte eine Kombination von Methoden vorgeschlagen werden (gradientenkorrigierte Funktionale für Geometrieoptimierungen, Hybridfunktional für chemische Verschiebungen), mit der sich auch diese Eigenschaft gut beschreiben lässt [9, 11].

Damit wurde es möglich, Korrelationen zwischen NMR-chemischer-Verschiebung und der Katalysatoraktivität ähnlich der oben beschriebenen mit DFT-Methoden zu untersuchen und zu analysieren. So konnte etwa für eine (stöchiometrische) Substitutionsreaktion an einem CpRh-Zentrum die Ef-

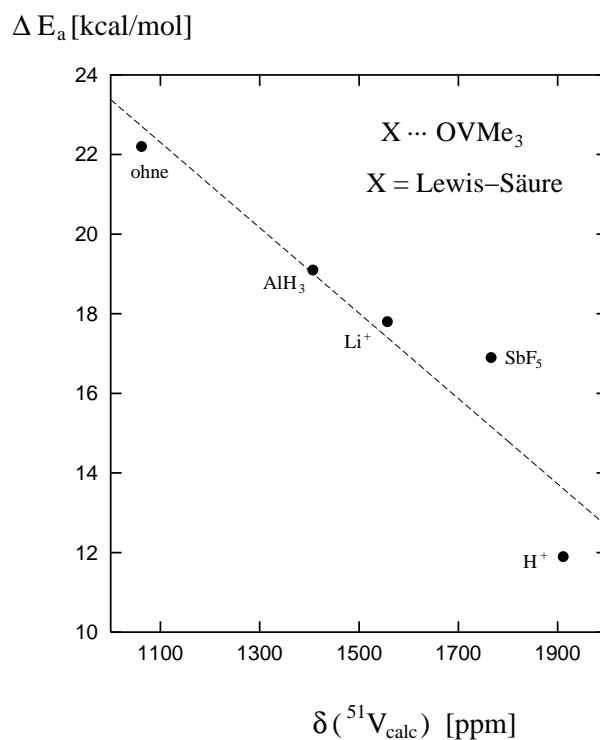


Abbildung 1.2: Erste vorhergesagte Korrelation zwischen $\delta(^{51}\text{V})$ -chemischer Verschiebung und Katalysatoraktivität

Effekte von Substituenten am Cp-Ring auf die $\delta(^{109}\text{Rh})$ -Werte reproduziert [12, 13] und die Effekte auf die beobachteten Geschwindigkeitskonstanten k_{obs} auf entsprechende Änderungen der berechneten Aktivierungsbarriere zurückgeführt werden. Für Oxo- und Iminovanadium(V)-Systeme konnten erstmals Korrelationen zwischen NMR-chemischer Verschiebung und der Katalysatoraktivität theoretisch vorhergesagt werden (siehe Abbildung 1.2) [14]. Für das Oxo-System konnte gezeigt werden, wie aus einem bekannten, mäßig aktivem Katalysator ein aktiverer entstehen könnte, wenn stärkere Lewis Säuren als Ko-Katalysator verwendet würden.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollte nun versucht werden, weitere derartige Korrelationen zwischen NMR-chemischer Verschiebung und der Katalysatoraktivität in Übergangsmetall-Komplexen theoretisch vorherzusagen. Systeme, die hierfür in Betracht gezogen werden können, sollten zwei Bedingungen erfüllen:

- Die Metallkomplexe sollten noch nicht hochaktiv sein, so dass eine Steigerung der Aktivität wünschenswert ist.
- Die Metall-chemischen Verschiebungen sollten experimentell zugänglich sein.

Als geeignete Kandidaten wurden hierfür die Olefinpolymerisation mittels eines Titankomplexes und die eisenkatalysierte Silan-Alkoholyse ausgewählt. Im Falle der Titan-Spezies war zusätzlich noch eine Validierungsstudie DFT-basierter ^{49}Ti -chemischer-Verschiebungen nötig.

Die Vorgehensweise ist in beiden Fällen die gleiche: Zunächst gilt es, für ein geeignetes Modellsystem einen plausiblen Reaktionsmechanismus zu berechnen und den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt zu identifizieren. Dann ist zu prüfen, wie geeignete Substituenten die NMR-Verschiebung des Katalysators (oder eines geeigneten Vorläufers) und die Barriere des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes beeinflussen. Gehen beide Substituenteneffekte parallel, kann eine Korrelation zwischen chemischer Verschiebung und der Aktivität des Katalysators vorhergesagt werden.

Ein zweiter wesentlicher Aspekt der vorliegenden Arbeit betrifft die methodologische Seite der Berechnung chemischer Verschiebungen. Die meisten derartigen Berechnungen erfolgen für statische Gleichgewichtsgeometrien, d.h. für hypothetische schwingungslose Moleküle in der Gasphase bei $T = 0 \text{ K}$. Die

meisten NMR-Experimente werden jedoch bei Raumtemperatur in einem Lösungsmittel durchgeführt. In den statischen Rechnungen sind zunächst keine Effekte der Nullpunktsschwingung, der Temperatur oder des Solvens enthalten. Im Allgemeinen sind solche Effekte relativ gering, da sie sehr oft für das Substrat und den Standard von vergleichbarer Größenordnung sein werden und sich bei der Differenzbildung zwischen beiden, die ja die „relative“ chemische Verschiebung δ ausmacht, zum großen Teil herausmitteln. Da die Vernachlässigung dieser Effekte in den Rechnungen aber eine potenzielle Fehlerquelle darstellt, zielen aktuelle methodische Entwicklungen darauf ab, thermische und Solvationseffekte mit zu berücksichtigen. So kann etwa für kleine (zweiatomige) Moleküle die Schrödingergleichung für die Kernbewegung sehr genau gelöst und daraus Rotations-Schwingungskorrekturen für die NMR-Parameter bei einer gegebenen Temperatur berechnet werden [15]. Auch wurde die weit verbreitete Methode zur Abschätzung von Solvenseffekten mittels eines polarisierbaren Kontinuums auch schon auf die Berechnung chemischer Verschiebungen angewandt [16, 17].

Beide Effekte, thermische und Lösungsmittel-bedingte, können auch durch molekulardynamische (MD) - Simulationen des Substrates in einer Umgebung aus diskreten Solvensmolekülen und anschließender Mittelung über NMR-Rechnungen für Schnapsschüsse entlang der Trajektorie einbezogen werden. Auf diese Weise konnte kürzlich die beobachtbare Änderung der chemischen Verschiebungen im Wassermolekül beim Übergang von der Gasphase in die Flüssigkeit theoretisch reproduziert werden [18].

Ein ähnliches Verfahren wurde kürzlich zur Berechnung der ^{51}V -chemischen Verschiebung von Vanadatkomplexen in wässriger Lösung vorgestellt [19]. Zwar ergaben sich interessante Einblicke in Details der Solvenshülle um diese Komplexe, die berechneten thermischen und Solvenseffekte auf die $\delta(^{51}\text{V})$ -

Werte erwiesen sich aber als relativ gering, in der Größenordnung einiger Dutzend ppm. Dies fällt bei einer gesamten Verschiebungsbreite des Metallkerns von Tausenden von ppm kaum ins Gewicht. Es sollte daher nach Systemen gesucht werden, bei denen stärkere Effekte zu erwarten sind. Hochgeladene Komplexe erschienen hier Erfolg versprechend, und so fiel die Wahl auf wässriges $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ und ein Derivat davon. Wenn es gelingt, die chemischen Verschiebungen derartiger Komplexe in wässriger Lösung qualitativ und quantitativ zu simulieren, eröffnen sich neue Anwendungsmöglichkeiten von NMR-Shift-Rechnungen.

Kapitel 2

Theoretische Methoden

2.1 Theoretische Grundlagen

Um die Eigenschaften und Struktur eines Moleküls aus Elektronen und Kernen zu bestimmen, muss die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung

$$\hat{H}\Psi(r, R) = E\Psi(r, R) \quad (2.1)$$

gelöst werden. Hierbei stehen \hat{H} für den Gesamthamiltonoperator, E für die Gesamtenergie und Ψ für die Gesamtwellenfunktion des Systems. R steht für alle Kern- und r für alle Elektronenkoordinaten. Für Mehrelektronensysteme ist diese Gleichung nicht exakt lösbar, da die Elektronen stark miteinander wechselwirken. Aus diesem Grund werden eine Reihe von Näherungen eingeführt.

2.2 Born-Oppenheimer-Näherung

Der Hamiltonoperator lässt sich in einen Kernoperator \hat{T}_N und einen Elektronenoperator \hat{H}_{el} zerlegen; gemäß:

$$\hat{H} = \hat{T}_N(R) + \hat{T}_e(r) + \hat{V}_{eN}(r, R) + \hat{V}_{NN}(R) + \hat{V}_{ee}(r) = \hat{T}_N(R) + \hat{H}_{el} \quad (2.2)$$

bzw. ausgeschrieben:

$$\hat{H} = - \sum_A \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_{A,i} \frac{Z_A}{r_{Ai}} + \sum_{A>B} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} + \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.3)$$

Hier stellen A, B Kern- und i, j Elektronenindices dar; ∇ bezeichnet den Nabla-Operator und Z die Kernladungszahl. Die Gesamtwellenfunktion kann mit dem Born-Oppenheimer-Separationsansatz [20, 21] durch einen vollständigen Satz elektronischer Wellenfunktionen ϕ und Kernwellenfunktionen χ dargestellt werden:

$$|\Psi(r, R)\rangle = \sum_j |\phi_j(r, R)\rangle |\chi_j(R)\rangle \quad (2.4)$$

In der Regel ergibt sich eine gute Trennung von Kern- und Elektronenbewegung, wenn für die elektronischen Funktionen die Eigenzustände $|\phi_j^{ad}(r, R)\rangle$ des elektronischen Hamiltonoperators \hat{H}_{el} angesetzt werden. Die adiabatischen Zustände sind Lösungen der elektronischen Schrödinger-Gleichung,

$$\hat{H}_{el}(r, R) |\phi_j^{ad}(r, R)\rangle = E_j^{el}(R) |\phi_j^{ad}(r, R)\rangle \quad (2.5)$$

und hängen parametrisch von den Kernkoordinaten ab. Da das Verhältnis von Elektronenmasse zur Kernmasse sehr klein ist, ist auch die kinetische Energie der Atomkerne sehr klein im Vergleich zur kinetischen Energie der Elektronen. Wenn die elektronischen Zustände des Systems genügend weit von einander getrennt sind, kann die Kopplung zwischen Kern- und Elektronenbewegung vernachlässigt werden (die Born-Oppenheimer-Näherung)

[20]. Die Lösung der elektronischen Schrödinger-Gleichung 2.5 für verschiedene Sätze von Kernkoordinaten R führt zum Konzept der Potenzial- oder Energiehyperfläche. Vereinfacht lässt sich sagen, dass die Born-Oppenheimer-Näherung dazu führt, dass die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung in eine elektronische Schrödinger-Gleichung überführt wird, in der die Kernkoordinaten R als Parameter in der Wellenfunktion Ψ enthalten sind.

$$\hat{H}_{el}\Psi_{el}(r) = E_{el}\Psi_{el}(r) \quad (2.6)$$

2.3 Ab-initio Methoden zur Berechnung der elektronischen Wellenfunktion

2.3.1 Das Pauli-Prinzip und Hartree-Fock-Verfahren

Messbare Größen ununterscheidbarer Teilchen können nicht von der Teilchennummerierung abhängig sein. Folglich muss $\Psi^*(1,\dots,N)\Psi(1,\dots,N)$ invariant sein gegen das Vertauschen von Teilchenkoordinaten. Teilchen mit halbzahligen Spin, z.B. Elektronen, Protonen, Neutronen, erfordern antisymmetrische Wellenfunktionen. Der einfachste Ansatz für $|\Psi\rangle$, der das Antisymmetrieprinzip erfüllt, ist eine Slater-Determinante. Für ein System aus N Elektronen hat sie folgende Form:

$$|\Psi_0\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \psi_2(1) & \dots & \psi_N(1) \\ \psi_1(2) & \psi_2(2) & \dots & \psi_N(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(N) & \psi_2(N) & \dots & \psi_N(N) \end{vmatrix} \quad (2.7)$$

Die $|\psi_i\rangle$ sind Eielektronenwellenfunktionen, die sich als Produkt einer Orbitalfunktion $|\phi_i(r)\rangle$ und einer Spinfunktion $|\chi_i\rangle$ schreiben lassen. Der Hartree-

2.3 Berechnung der elektronischen Wellenfunktion

Fock-Formalismus [22] verwendet nur eine Slaterdeterminante für die Approximation der Wellenfunktion. Der Energieerwartungswert $\langle E \rangle$ ergibt sich dann als

$$\langle E \rangle = \sum_k \langle \phi_k | \hat{h}_k | \phi_k \rangle + \frac{1}{2} \sum_{k,l} \left[\langle \phi_k \phi_l | \frac{1}{r_{12}} | \phi_k \phi_l \rangle - \langle \phi_k \phi_l | \frac{1}{r_{12}} | \phi_l \phi_k \rangle \langle \chi_l | \chi_k \rangle \right], \quad (2.8)$$

wobei \hat{h} die Summe der Eielektronen-Hamiltonoperatoren aus Gleichung 2.2 ist und für das Coulomb- $\langle \phi_k \phi_l | \phi_k \phi_l \rangle$ bzw. Austauschintegral $\langle \phi_k \phi_l | \phi_l \phi_k \rangle$ folgende Notation gilt:

$$\langle \phi_i \phi_j | \phi_k \phi_l \rangle = \int \phi_i^*(\tau_1) \phi_k^*(\tau_2) \frac{1}{r_{12}} \phi_k(\tau_1) \phi_l(\tau_2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (2.9)$$

Die Spinorbitale werden unter der Nebenbedingung der Orthonormalität so lange variiert, bis der Energie-Erwartungswert ein Minimum annimmt (Variationsprinzip). Hierzu wird das Lagrange-Verfahren verwendet. Es wird ein Funktional \mathfrak{E} definiert und gefordert, dass für freie Variation $\delta\phi_i$ gilt: $\delta\mathfrak{E} = 0$

$$\langle \mathfrak{E}_\phi \rangle = \langle E_\phi \rangle_\phi - \sum_{i,j} \lambda_{ij} (\langle \phi_i \phi_j \rangle \langle \chi_i | \chi_j \rangle - \delta_{ij}) \quad (2.10)$$

mit λ_{ij} als Lagrange-Parametern. Wegen der Invarianz gegenüber unitären Transformationen der Orbitale kann λ_{ij} diagonalisiert werden. Dies führt zu den so genannten Fock-Gleichungen:

$$\hat{F}^\gamma |\phi_i^\gamma\rangle = \epsilon_i^\gamma |\phi_i^\gamma\rangle, \quad (2.11)$$

wobei γ den Spin spezifiziert. Der Fockoperator \hat{F} setzt sich aus dem Eielektronenoperator \hat{h} , dem Coulomboperator \hat{J} und dem Austauschoperator \hat{K} wie folgt zusammen:

$$\hat{F}^\gamma(1) = \hat{h}(1) + \sum_j (\hat{J}^j(1) + \hat{K}^j(1) \langle \gamma | \chi_j \rangle) \quad (2.12)$$

mit

$$\hat{J}^k(1) = \int \frac{1}{r_{12}} \phi_k^*(2) \phi_k(2) \quad (2.13)$$

und

$$\hat{K}^k(1) \phi_l(1) = \phi_k(1) \int \frac{1}{r_{12}} \phi_k^*(2) \phi_l(2) \quad (2.14)$$

Die Fock-Gleichung 2.11 stellt eine Pseudo-Eigenwert-Gleichung dar, da \hat{F} über \hat{J} und \hat{K} von den gesuchten Eigenfunktionen $|\phi_i^\gamma\rangle$ abhängt. Deshalb muss sie — bis zur Selbstkonsistenz — iterativ gelöst werden. Zum Lösen der Fock-Gleichung 2.11 wird die Roothan-Hall-Methode [23] verwendet. Die Orbitale werden nach nichtorthogonalen Basisfunktionen χ_μ entwickelt.

$$\phi_i = \sum_{\mu} \chi_{\mu} c_{\mu i} \quad (2.15)$$

Einsetzen von 2.15 in 2.11 ergibt nach Multiplikation mit der Basisfunktion $\langle \sigma_\nu |$ folgendes Eigenwertproblem

$$\sum_{\mu} \hat{F}_{\nu\mu}^{\gamma} c_{\mu i}^{\gamma} = \sum_{\mu} S_{\nu\mu} c_{\mu i}^{\gamma} \epsilon_i^{\gamma} \quad (2.16)$$

Durch Einführen der Fockmatrix $\mathbf{F} = F_{\mu\nu} = \langle \sigma_{\mu} | \hat{F} | \sigma_{\nu} \rangle$ und der Überlappungsmatrix $\mathbf{S} = S_{\mu\nu} = \langle \sigma_{\mu} | \sigma_{\nu} \rangle$ lässt sich Gleichung 2.16 in Matrixform schreiben:

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\epsilon \quad (2.17)$$

Das Diagonalisieren der Matrix $\mathbf{C}_{(n-1)}^+ \mathbf{F}_{(n-1)} \mathbf{C}_{(n-1)}$ führt zu $\mathbf{C}_{(n)}$, aus dem unter der Annahme des Aufbauprinzips $\mathbf{F}_{(n)}[\mathbf{C}_{(n)}]$ berechnet wird.

2.3.2 Elektronenkorrelation

Dem Hartree-Fock-Ansatz liegt, um es nochmal kurz darzustellen, folgendes physikalisches Bild zugrunde: Die Elektronen bewegen sich im gemittelten Feld aller anderen Elektronen und der „starren“ Kerne, d.h. sie bewegen sich unabhängig voneinander. Dieses Bild ist allerdings nicht realistisch,

da sich die Elektronen gegenseitig abstoßen. Demzufolge ist die Bewegung der Elektronen „korreliert“, d.h. ihre Bewegung ist abhängig von der Position der anderen Elektronen. Diese Elektronenkorrelation kann im Prinzip durch Erweiterung der Wellenfunktion auf immer mehr Slaterdeterminanten berücksichtigt werden [22]. Als Referenzdeterminante dient hierbei die Hartree-Fock-Determinante, die anderen werden durch Anregungen aus dieser erhalten. Einen anderen Ansatz benutzt die Störungstheorie. Hier wird davon ausgegangen, dass der Hamiltonoperator schon recht gut die Elektronenbewegung beschreibt und um kleinere Änderungen, sogenannte Störungsterme, ergänzt wird. Die „Genauigkeit“ bzw. „Hierarchie“ dieser „ab-initio“-Methoden ist in zunehmender Reihenfolge MPn, CISD, CCSD, CCSD(T), ..., FCI [22]. Im Prinzip ist es möglich, sich mit diesen Methoden der exakten Lösung der Schrödingergleichung systematisch zu nähern. Das Problem bei diesen Methoden ist jedoch, dass die erforderliche Rechenzeit mit zunehmender Genauigkeit immer ungünstiger mit der Größe des Systems (z.B. Zahl der Elektronen) skaliert (z.B. für CCSD(T) mit N^8 , für FCI mit $N!$).

2.4 Dichtefunktionaltheorie (DFT)

Im Gegensatz zu den „ab initio“-Methoden, in denen die Energie über die Wellenfunktion definiert wird, besteht der Ansatz für die Dichtefunktionaltheorie [22, 24] darin, dass die Energie über die Gesamtelektronendichte ρ definiert wird, d.h. $E=E[\rho]$. E ist also ein „Funktional“ von ρ , da diese selbst eine Funktion weiterer Variablen ist (hier: Ortskoordinaten).

Die Gesamtenergie für ein Mehrteilchensystem lässt sich in einzelne Energiebeiträge separieren.

$$E = E_T + E_V + E_J + E_{XC} \quad (2.18)$$

Hier ist E die elektronische Gesamtenergie, E_T die kinetische Energie, E_V und E_J die Coulomb-Wechselwirkungsenergien zwischen den Elektronen und den Kernen bzw. zwischen den Elektronen untereinander, und E_{XC} die Austausch-Korrelationsenergie. Die Aufgabe besteht nun darin, die Einzelbeiträge über die Elektronendichte zu formulieren, d.h. die entsprechenden Funktionale zu finden. Die Funktionale für die jeweiligen Coulombwechselwirkungsenergie E_V , E_J können folgendermaßen über die Elektronendichte „klassisch“ formuliert werden:

$$E_V = - \sum_A^m Z_A \int \frac{\rho(r)}{|r - R_A|} dr \quad (2.19)$$

$$E_J = \int \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 \quad (2.20)$$

$\rho(r)$ = Elektronendichte, R_A = Ortsvektor des Kernes A. Hohenberg und Kohn bewiesen 1964 folgende Theoreme [25]:

- Befindet sich ein System im elektronischen Grundzustand, dann ist aus der Elektronendichte ρ das externe Potenzial $\nu(r)$ eindeutig (bis auf eine additive Konstante) bestimmbar.
- Es gibt das Variationsprinzip: Jede Dichte, die nicht der des Grundzustandes entspricht, liefert eine höhere Energie als die wahre Grundzustands-Energie.

(Für Atome und Moleküle entspricht das externe Potenzial $\nu(r)$ dem Coulombpotenzial der Kerne) Durch diese Theoreme konnte gezeigt werden, dass ein universelles Funktional existiert, d.h. dass $E=E[\rho]$.

2.4.1 Kohn-Sham-Methode

Wie kann man nun dieses Funktional annähern? Die grundlegende Idee besteht in der Einführung eines Referenzsystems aus Elektronen, die nicht miteinander wechselwirken, das jedoch die gleiche Dichte wie das reale System besitzt[26]. Dieses Referenzsystem wird durch eine Wellenfunktion Ψ_s beschrieben, die analog zu Gleichung (2.7) aus Eielektronenwellenfunktionen aufgebaut ist. Die wichtigsten Beiträge zur Energie, die kinetische Energie E_{T_s} und die Coulomb-Beiträge E_V und E_J , lassen sich mit diesem hypothetischen Referenzsystem exakt berechnen. Die Differenz zum realen System (d.h. der Unterschied zwischen E_T und E_{T_s}) wird in das — zunächst unbekannte — Austausch-Korrelationsfunktional E_{XC} gepackt.

$$E[\rho] = E_{T_s}[\rho] + E_V[\rho] + E_J[\rho] + E_{XC}[\rho] \quad (2.21)$$

Das mathematische Ausformulieren führt zu Gleichungssystemen (Kohn-Sham-Gleichungen), die denen der Hartree-Fock-Theorie aus Kapitel 2.3 völlig analog sind. Der einzige Unterschied besteht darin, dass die Fockmatrixelemente $F_{\mu\nu}$ Integrale über das Austausch-Korrelationspotenzial enthalten.

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 - \sum_A \frac{Z_A}{|r_1 - R_A|} + \sum_j \int \frac{[\Psi_j(r_2)]^2}{r_1 - r_2} dr_2 + \nu_{XC}(r_1)\right)\Psi_i = \epsilon_i \Psi_i \quad (2.22)$$

Der Vorteil dieser Formulierung ist, dass diese Gleichungen die gleiche Struktur wie die Hartree-Fock-Eielektronengleichungen haben, d.h. sich mit vergleichbarem Rechenaufwand lösen lassen, wobei im Prinzip, wenn das universelle Austausch-Korrelationsfunktional bekannt ist, die Schrödinger Gleichung exakt lösbar wird. Der Nachteil ist jedoch, dass dieses universelle Austausch-Korrelationsfunktional nicht bekannt ist und nicht systematisch angenähert werden kann. Es existiert hierfür eine Vielzahl physikalisch motivierter Näherungen, die zu verschiedenen „Familien“ von Dichtefunktional-

len geführt haben [5, 6, 27], welche im Folgenden kurz skizziert werden. Als weiteres Problem in praktischen Rechnungen kommt noch die numerische Integration über dieses Potenzial hinzu.

2.4.2 Lokale Dichte-Näherung

Der einfachste Ansatz für E_{XC} geht von einem homogenen Elektronengas und einer lokalen Näherung aus. Die Gesamtenergie ergibt sich als:

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \epsilon_{XC}^{LDA}[\rho(r)]\rho(r)dr \quad (2.23)$$

ϵ_{XC}^{LDA} ist hier die Austausch-Korrelations-Energie pro Teilchen im homogenen Elektronengas der Dichte ρ . Ein Teil davon, die sogenannte Austausch-Energie, lässt sich exakt berechnen, der andere Teil, die sogenannte Korrelationsenergie, ist numerisch sehr genau lösbar. Übertragen auf Atome und Moleküle bedeutet die lokale Näherung, dass $E_{XC}^{LDA}[\rho(r)]$ nur von dem skalaren Wert ρ am Punkt r abhängt (LDA = local density approximation). Dies stellt eine grobe Vereinfachung für reale Systeme mit starken Dichteschwankungen dar. Im allgemeinen liefert die LDA aber brauchbare Geometrien, während die Bindungsenergien stark überschätzt werden.

2.4.3 Gradienten Korrekturen und Hybridfunktionale

Eine Möglichkeit, die LDA-Näherung zu verbessern, besteht in dem Einbeziehen nicht nur der Elektronendichte $\rho(r)$, sondern auch des Gradienten $\nabla\rho(r)$. Dies führt zum generellen Ansatz der „generalized Gradient Approximation“:

$$E_{XC}^{GGA}[\rho] = \int f(\rho, \nabla\rho)dr \quad (2.24)$$

Es wurden eine Vielzahl von Austausch- und Korrelationsfunktionalen konstruiert, die beliebig miteinander kombiniert werden können. Diese Funk-

tionale liefern Energien, die gegenüber denen der LDA-Methode deutlich verbessert sind. Die Potentiale f in Gleichung 2.24 sind sehr komplizierte Funktionale von ρ und $\nabla\rho$ und die Suche nach immer besseren Varianten ist ein aktives Forschungsfeld.

Gegenwärtig werden als Erfolg versprechende Weiterentwicklungen sogenannte GGA's oder τ -Funktionale untersucht, die als weitere Variable die kinetische Energiedichte der Elektronen τ beinhalten [6].

Die grundlegende physikalische Idee von Becke [28] besteht darin, dass die Austauschenergie $E_X[\rho]$ einen Teil der exakten Austauschenergie enthalten sollte, die sich mittels der Hartree-Fock-Methode berechnen lässt. Dieser Anteil wird als justierbarer Parameter aufgefasst und liefert zusammen mit dem Anteil an lokalem Austausch und den Gradienten-Korrekturen dazu als weitere Parameter ein drei-Parameter-Funktional, das an einen experimentellen thermodynamischen Datensatz gefittet wird. Dieses Funktional liefert auch für viele andere Moleküle außerhalb dieses Datensatzes hervorragende Resultate hinsichtlich Bindungs- und Reaktionsenergien.

2.5 NMR-chemische Verschiebungen

Die Elektronenhülle der Kerne wechselwirkt mit einem homogenen externen Magnetfeld B_{ext} . Das lokale Feld am Kernort B_{loc} ändert sich durch diese Wechselwirkung und beträgt:

$$B_{loc} = B_{ext}(1 - \sigma) \quad (2.25)$$

Hierbei ist σ die magnetische Abschirmkonstante, die sich formal aus $\sigma = \frac{\partial^2 E}{\partial \mu \partial B}$ ergibt, wobei μ das kernmagnetische Moment ist. In der quantenchemischen Beschreibung geht das externe magnetische Feld als sogenanntes Vek-

torpotential A ein, das aber zu einem gegebenen B-Feld nicht eindeutig bestimmt werden kann. Dieses führt zu dem sogenannten Eichproblem, welches dadurch umgangen werden kann, das spezielle eichtransformierte Atomorbitale eingeführt werden. Dies kann entweder auf der Stufe der Molekülorbitale (IGLO [29, 30], individuell geeichte lokalisierte Orbitale bzw. „individual gauge for localized orbitals“) oder der Atomorbitale, d.h. der Basisfunktionen geschehen. In letzterem Fall spricht man von gauge-including atomic orbitals, GIAO [31, 32]. Im NMR-Experiment messbar ist lediglich die relative Verschiebung δ , die ergibt sich als Differenz zu einem bestimmten definierten Standard ergibt:

$$\delta = \sigma_{standard} - \sigma \quad (2.26)$$

Mittlerweile können chemische Verschiebungen mit den wichtigsten ab-initio Verfahren und mit DFT-Methoden berechnet werden [33–41]. Die typische Genauigkeit beträgt mehrere Prozent der Verschiebungsbreite des jeweiligen Kerns, also typischerweise ca. 1 ppm für ^1H und ca. 5 ppm für ^{13}C . Für Übergangsmetallverbindungen sind DFT-Methoden die Methode der Wahl. Speziell für die chemischen Verschiebungen der Metallkerne haben sich Hybridfunktionale besonders bewährt [42, 43]. Die NMR-Spektroskopie an Übergangsmetallkernen ist auch experimentell nicht einfach, da hier häufig enorme Linienbreiten auftreten. Sowohl instrumentelle als auch technische Weiterentwicklungen (z.B. Verwendung von überkritischen Lösungsmitteln [44]) führen dazu, dass Übergangsmetallkerne in immer mehr Verbindungen NMR-spektroskopisch detektierbar sind. Auf der theoretischen Seite zielen aktuelle methodische Entwicklungen auf die Berücksichtigung relativistischer Effekte [45, 46], die für die Beschreibung der schweren Metalle wichtig werden, sowie auf die Behandlung thermischer und Solvens-Effekte [18, 47–49] (vgl. Kapitel 3.3).

2.6 Basissätze

Die Molekülorbitale aus denen die Hartree-Fock und Kohn-Sham-Wellenfunktionen aufgebaut werden, werden meist als Linearkombinationen eines Satzes von Basisfunktionen $\{\chi_\mu\}$ beschrieben; in praktischen Rechnungen werden dann nicht die Molekülorbitale selbst, sondern die Koeffizienten $\{c_{\mu i}\}$ optimiert (siehe Gleichung 2.15). Als Basisfunktionen kommen sowohl ebene periodische Wellen, atomzentrierte Slaterfunktionen (Eigenfunktionen des Wasserstoffatoms) oder — wie in den vorliegenden Rechnungen praktiziert — atomzentrierte kontrahierte Gaussfunktionen in Frage. Die Qualität der Basissätze ist für die Genauigkeit quantenmechanischer Rechnungen von großer Bedeutung. Genaue Ergebnisse setzen im allgemeinen flexible Basissätze voraus. Merkmale solcher Flexibilität sind zum Beispiel die Verwendung von zwei oder drei Basisfunktionen pro Atomorbital (Split-Valence, Double-Zeta, Triple-Zeta, etc.) und von Polarisations- bzw. diffusen Funktionen. In der Literatur ist eine Fülle von Basissätzen beschrieben, die sich in zahlreichen Anwendungen bewährt haben und von mehreren Gruppen um Pople, Ahlrichs, Dunning und anderen entwickelt wurden [50–54].

2.7 QM/MM-Methodik

Ein Ansatz, um auch große Systeme genauen Rechnungen zugänglich zu machen, besteht in der Kopplung von QM- mit Kraftfeldmethoden [55–57]. Der Grundgedanke besteht darin, den elektronisch wichtigen oder reaktiven Teil des Systems quantenmechanisch und den Rest molekülmechanisch zu beschreiben. Typische Anwendungen sind z.B. die Beschreibung von Solvens-effekten, enzymatische Reaktionen, heterogene und homogene Katalyse. Die

Vorteile hierbei sind, dass das aktive Zentrum auf QM-Niveau möglichst akkurat behandelt werden kann, während die Umgebung mittels eines Kraftfeldes mit geringem zusätzlichem Rechenaufwand beschrieben wird. Das Problem besteht in der Kopplung der beiden Methoden, für die eine Reihe von Protokollen existieren. Hierzu gibt es drei Modelle, die von der einfachen mechanischen Einbettung (Modell A) über die Polarisierung des MM-Teils durch QM-Ladungen (Modell B) bis hin zur gegenseitigen Polarisierung beider Regionen (Modell C) reichen [58]. Zusätzliche Probleme können auftreten, wenn eine Bindung zwischen QM- und MM-Teil durchtrennt wird. Meist werden die beiden Systeme dann mit sogenannten Linkatomen abgesättigt, doch werden auch hier Alternativen entwickelt.

2.8 Moleküldynamik

Die einfachste Art, mittels quantenchemischen Rechnungen zeitabhängige Phänomene zu simulieren, besteht in der Durchführung klassischer Moleküldynamik auf einer QM-Potenzialhyperfläche. Die Lösung der Newtonschen Bewegungsgleichungen erfolgt schrittweise, in dem die Kernpositionen des folgenden Schrittes aus den Gradienten des letzten Schrittes berechnet werden. Es wird auf diese Weise eine Trajektorie erzeugt, d.h. Konfigurationen als Funktionen der Zeit mit festen Zeitintervallen, typischerweise in der Größenordnung von $\Delta t = 1$ fs. Wird bei jedem Zeitschritt die statische elektronische Struktur für die aktuelle, festgehaltene Kernposition berechnet (d.h. auf ein zeitunabhängiges Problem vereinfacht), spricht man von Born-Oppenheimer-Moleküldynamik (BOMD) [59]. In einer weit verbreiteten Annäherung daran, der Car-Parrinello-Moleküldynamik (CPMD) [59], werden Elektronen und Kerne simultan propagiert, wobei meist periodische Randbedingungen und

spezielle Basissätze und Pseudopotenziale zum Einsatz kommen. Simulationen werden meist bei konstantem Volumen und Temperatur oder Energie durchgeführt (NVT bzw. NVE Ensemble).

2.9 Details zu den Rechnungen

2.9.1 Statische Rechnungen

Die Geometrieoptimierungen wurden auf BP86/AE1-Niveau durchgeführt, d.h. es wurde das Austausch- und das Korrelationsfunktional von Becke [60] und Perdew [61, 62] verwendet, zusammen mit einem feinen Integrationsgitter (75 radiale Schalen mit 302 Winkelpunkten pro Schale), der um diffuse s- und d-Funktionen erweiterten Wachters Basis [63, 64] auf Titan und Eisen (8s7p4d kontrahiert zu 62111111/3311111/3111) und 6-31G*-Basis [65, 66] auf allen anderen Elementen. Die stationären Punkte wurden mittels harmonischer Frequenzen auf dem gleichen Rechenniveau verifiziert. Übergangszustände wurden mittels einer einzelnen imaginären Frequenz charakterisiert, und mittels Visualisierung darauf geachtet, dass die Schwingungsmoden die beiden gewünschten Minima miteinander verbindet. Im Zweifelsfall wurde dies durch explizite Berechnung und Verfolgung der sogenannten intrinsischen Reaktionskoordinate [67, 68] abgesichert. Die berechneten harmonischen Frequenzen wurden dazu verwendet, Nullpunkts- (ZPE), enthalpische und entropische Korrekturen zu berechnen. Falls nicht anders im Text erwähnt, werden die Energien auf dem BP86/AE1+ZPE-Niveau angegeben. Im Falle der Eisen-PPh₃-Komplexe wurde ein etwas kleinerer Basissatz verwendet, d.h. für die Phenylringe wurde lediglich auf den ipso-C-Atomen der 6-31G* Basissatz verwendet, die übrigen Phenyl-C-Atome wurden mittels der

6-31G-Basis beschrieben, d.h. ohne Polarisationsfunktionen (diese wird als AE1' abgekürzt). Diese Rechnungen wurden mit dem Gaussian 98 Programm durchgeführt [69]. Ergänzend dazu wurden BP86-Geometrieoptimierungen ausgewählter PPh₃-Komplexe mit dem vollem AE1-Basissatz durchgeführt, und zwar unter der Verwendung der RI (Resolution of Identity)-Näherung [70, 71], wie sie im Programmpaket TURBOMOLE [72] implementiert ist, den entsprechenden Hilfsbasen [70, 71], mittelgroßen Integrationsgitter (grid3) [73] sowie einer Kombination aus kartesischen und so genannten Hybrid-delokalisiertem Koordinaten [74]. Übergangszustände wurden optimiert und mittels einer Berechnung der harmonischen Frequenzen charakterisiert, wobei selbige auch für die Nullpunktkorrektur verwendet wurden. Ausserdem wurden im Falle einiger PPh₃-Komplexe Geometrieoptimierungen auf QM/MM-Niveau durchgeführt. Hier wurde für das [CpFe(CO)(PPh)]-Fragment die RI-Näherung und ein voller AE1-Basissatz verwendet. Für den MM-Teil wurde das CHARMM-Kraftfeld des MSI-CHARMM 25b2 Programms benutzt [75]. Dazu wurde ein polarisierendes „Einbettungs“-Schema (Modell B) [74] und Link-Atome [76] verwendet. Die für den MM-Teil erforderlichen Ladungen entstammen einer „single-point“ MNDO/D-Rechnung für den entsprechenden Komplex [77]. Diese Rechnungen wurden mit Chemshell [78] durchgeführt.

2.9.2 Molekulardynamische Simulationen

Zur Simulation der wässrigen Lösung wurde der Komplex in eine Sphäre aus 449 Wassermolekülen mit einem Durchmesser von 30 Å gelegt. Die Born-Oppenheimer-Molekül-Dynamik (BOMD)-Simulationen wurden mit folgendem QM/MM-Ansatz durchgeführt: Der Eisenkomplex wurde auf RI-BP86/AE1-Niveau, das Wasser mit dem CHARMM-Kraftfeld des MSI-

CHARMm 25b2 Programms beschrieben [75]. Für die Kopplung des QM-mit dem MM-Teil wurde ein polarisierendes Einbettungs-Schema benutzt [58] (Modell B). Nach einer kurzen Geometrieminimierung (100 Schritte) wurde die äußere 5 Å-starke Schicht eingefroren, damit während der Simulation kein Wasser in das umgebende Vakuum „verdampft“. Des Weiteren wurde der O-H-Abstand in den Wassermolekülen mittels des SHAKE-Algorithmus [79] festgehalten. Die Moleküldynamik-Simulation wurde mit als NVT-Ensemble bei 300 K für 4 ps bei einem Zeitschritt von 1 fs durchgeführt. Nach 3 ps, die zur Äquilibration benutzt wurden, wurde über eine Zeitspanne von 1 ps Daten gesammelt.

Die freien Komplexe in der Gasphase wurden über einen Zeitraum von 1,5 ps mit einem Zeitschritt von 0,5 fs simuliert. Wiederum wurde nur die letzte Picosekunde der Trajektorie ausgewertet. Die Gleichgewichtsgeometrien der Komplexe wurden BP86/AE1-Niveau mit und ohne RI-Näherung berechnet, zusätzlich auch mit einem etwas größeren Basissatz (AE1+), der auf den Ligandatomen um einen Satz diffuser s- und p-Funktionen erweitert ist (6-31+G*-Basis) [80].

In den von M. Bühl durchgeführten Car-Parrinello-MD-Simulationen (CPMD) [81, 82] wurden das BP86-Funktional [60–62], geeignete (Troullier-Martins) Pseudopotenziale [83], sowie periodische Randbedingungen mit einer Boxgröße von 11,5 Å verwendet. Im Falle der Lösung enthielt die periodische Box 44 Wassermoleküle. Weitere Parameter waren ein „Cutoff“ der ebenen Wellen von 80 Ry, eine fiktive Elektronenmasse von 600 a.u., ein Zeitschritt von 0,121 fs, sowie Simulation als NVE-Ensemble mit einer mittleren Temperatur von 300 K. Um den Zeitschritt möglichst groß wählen zu können, wurde Wasserstoff durch Deuterium ersetzt. Nach einer Äquilibrationsphase von 0,5 ps wurden die Schnapsschüsse für die NMR-Rechnungen und Daten für

die Analyse gesammelt.

2.9.3 NMR-Rechnungen

Magnetische Abschirmungen wurden für die BP86/AE1-optimierten Geometrien auf dem GIAO-B3LYP/II'-Niveau [32, 41, 84–86] berechnet. Basis II' besteht im einzelnen aus der erweiterten Wachters-Basis [63, 64] für das Metallatom und kontrahierten Hunzinaga-Basen auf den Liganden, und zwar (2s), d.h. Double-Zeta auf den Wasserstoffatomen, (5s4p1d) auf den Elementen der ersten, (7s6p2d) auf den Elementen der zweiten Langperiode [11, 33]. Die theoretischen $\delta(^{49}\text{Ti})$ - und $\delta(^{57}\text{Fe})$ -Werte werden relativ zu den Standards gegeben, die auch im Experiment verwendet werden, nämlich TiCl_4 und $\text{Fe}(\text{CO})_5$, welche σ -Werte von -1025,3 ppm und -2903 ppm auf dem gleichen Rechenniveau aufweisen. Für die Schnappschüsse aus den MD-Simulationen wurde zur Berechnung der magnetischen Abschirmungen eine etwas kleinere DZ-Basis verwendet, d.h. die übliche erweiterte Wachters-Basis für das Metall, aber nur eine kontrahierte Hunzinaga-Basis von Double-Zeta-Qualität auf den anderen Atomen [Kontraktion (2s2p) für C, N und O] [33]. Keine periodischen Randbedingungen flossen ein, und aus den Simulationen der wässrigen Lösungen wurden Ausschnitte genommen, die lediglich die 20 nächsten Wassermoleküle um den Komplex enthielten. Die Schnappschüsse wurden alle 20 fs aufgenommen. Die ^{57}Fe -chemischen Verschiebungen werden relativ zu $\text{Fe}(\text{CO})_5$ angegeben, welches auf den gleichen Rechenniveaus optimiert und simuliert wurde. Für die chemischen Verschiebungen der Liganden aus den dynamischen Simulationen dienten als primäre theoretische Referenzen $\text{Fe}(\text{CO})_5$ für ^{13}C und Acetonitril für ^{15}N , jeweils wieder auf dem gleichen Niveau optimiert bzw. simuliert. Die Übertragung auf die übliche δ -Skala relativ zu TMS und Nitromethan erfolgte mittels Addition der experimentel-

2.9 Details zu den Rechnungen

len δ -Werte von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und Acetonitril, $\delta(^{13}\text{C})=211$ [87] und $\delta(^{15}\text{N})=137,1$ [88].

Kapitel 3

Ergebnisse

3.1 Olefinpolymerisation mittels Titan- β -diketonato-Komplexen

3.1.1 Einleitung

Seit der Entdeckung von K. Ziegler [89], dass ein Gemisch aus Aluminiumtrichlorid (AlCl_3) und Titan-tetrachlorid (TiCl_4) Ethylen bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck polymerisiert, sind viele Versuche unternommen worden, weitere Katalysatoren für diese Reaktion zu entwickeln. Es besteht weiterhin Bedarf nach höherer Rektivität, mehr Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen und insbesondere höherer Selektivität, wie z.B. bei der Propylenpolymerisation, um Polymere mit unterschiedlichen Eigenschaften maßzuschneidern. Ein Durchbruch waren hier die Zirkonocen-basierten Komplexe vom Kaminsky-Typ [90–96], die in homogener Phase katalytisch aktiv sind. Derartige Systeme werden immer noch weiterentwickelt, doch gibt es auch eine rege Suche nach „Leben jenseits der Metallocene“ [97], wobei zahlreiche Cp-freie Homogenkatalysatoren — insbesondere auf der Basis von mittleren

3.1 Olefinpolymerisation mit Titan- β -diketonato-Komplexen

eingetzten Vorläufers) in gleicher Weise beeinflussen, so dass gegebenenfalls eine NMR-Reaktivitätskorrelation vorhergesagt werden könnte. Es wurde gezielt nach einem nur mäßig aktiven System gesucht, da hier eine größere Steigerung der Aktivität möglich schien als bei einem bereits hochaktivem, optimierten Komplex. Als geeignetes System wurde zunächst der Titan- β -diketonatokomplex **1** (siehe Abbildung 3.1) ausgewählt, welcher nach Aktivierung mittels Methylaluminoxan (MAO) Ethylen mit mäßiger Aktivität polymerisiert [102, 103]. Die Titankomplexe zeigen in der Regel eine größere Aktivität als ihre Zirkon-Analoga.

Über den genauen Mechanismus der Olefinpolymerisation mit diesen Diketonato-Systemen ist bisher praktisch nichts bekannt. Generell sind für die Polymerisation zwei sehr ähnliche Mechanismen vorgeschlagen worden, die sich im Detail unterscheiden. Beide gehen davon aus, dass durch die Reaktion des Metall-Precursors mit MAO koordinativ ungesättigte, kationische Alkylkomplexe entstehen (zu Beginn: Methylkomplexe), die die katalytisch aktiven Spezies darstellen (siehe Gleichung 3.1). Der Mechanismus nach Cossée-Arlman (siehe Abbildung 3.2) [104–106] schlägt vor, dass an die freie Koordinationsstelle am Metall zunächst eine π -Koordinationsstelle des Olefins erfolgt, danach das Ethylen in die Metall-C $_{\alpha}$ -Bindung insertiert, und sich wieder eine freie Koordinationsstelle bildet. Der Mechanismus nach Brookhart und Green [107] besagt, dass darüber hinaus agostische Wechselwirkungen zwischen dem Metall und benachbarten C-H-Bindungen auftreten. Diese Vorschläge zum Mechanismus beruhen auf experimentellen Daten.



Weitere Verfeinerungen hierzu ergaben sich aus detaillierten ab-initio oder DFT-Rechnungen, wobei die bislang ausführlichsten von Ziegler et al. [108]

3.1 Olefinpolymerisation mit Titan- β -diketonato-Komplexen

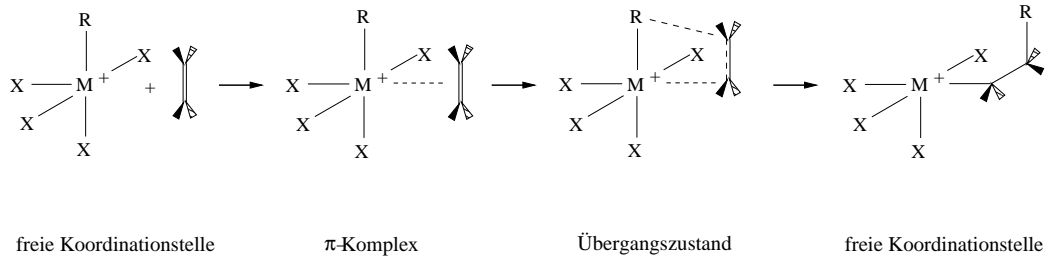
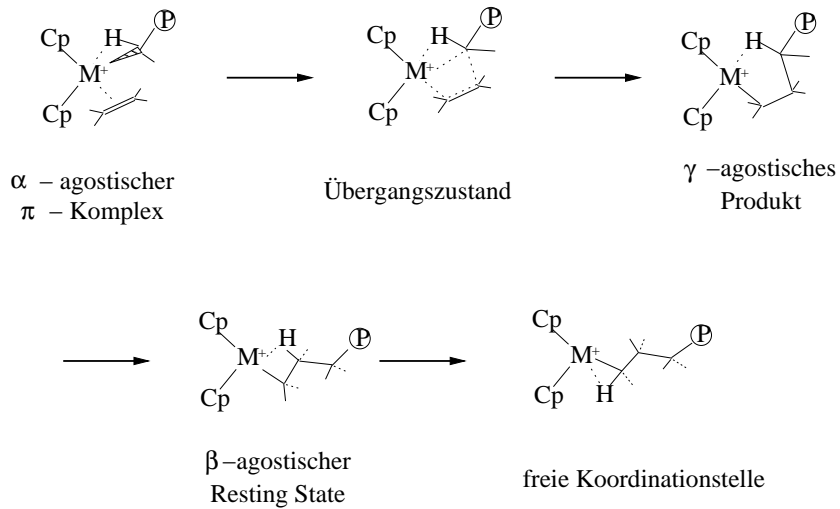


Abbildung 3.2: Mechanismus nach Cossée und Arlman [104–106]



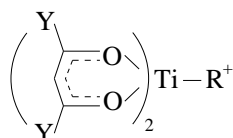
\textcircled{P} = Polymerkette, M = Metall

Abbildung 3.3: Mechanismus nach Brookhart und Green [107], ergänzt durch T. Ziegler [108]

3.1 Olefinpolymerisation mit Titan- β -diketonato-Komplexen

stammen. Die meisten Rechnungen an kationischen Titanocen- oder Zirkonocenalkylkomplexen stimmen überein, dass für die Insertion des Olefins in die Metall-Kohlenstoff-Bindung nur eine minimale Barriere überwunden werden muss. Von den möglichen isomeren Insertionsprodukten erwies sich dasjenige mit einer β -agostischen Wechselwirkung als das stabilste und wird damit als resting state („Ruhezustand“) des Katalysators bezeichnet. Als geschwindigkeitsbestimmender Schritt wird eine Rotation um die Metall- C_α -Bindung erhalten, die dieses β -agostische Minimum in das höher liegende α -agostische Isomer umwandelt (vgl. Abbildung 3.3).

Auf diesen Erfahrungen aufbauend wurde versucht, einen plausiblen Mechanismus für die Ethylenpolymerisation mit MAO aktiviertem **1** zu entwerfen und durch Rechnungen an einem Modellsystem zu verifizieren. Als kleinstmöglichster Metallligand für einen β -diketonato-Komplex wurde der 1,3-Propandionatoligand gewählt. Für die nachfolgenden Kapitel wurde angenommen, dass MAO auf **1** die gleiche alkylierende und ionisierende Wirkung besitzt, wie sie bei den Metallocenen vermutet wird. Demzufolge sollte L_2TiR^+ **6** (siehe Bild 3.4) die katalytisch aktive Spezies sein, wobei $R = Et$ als kleinstes Modell für die wachsende Polymerkette gilt. Die Modellstudie wird also für $(\text{C}^{\ominus})_2TiEt^+$ durchgeführt.



6 ($Y = H, R = Et$)

Abbildung 3.4: Modellsystem

3.1 Olefinpolymerisation mit Titan- β -diketonato-Komplexen

Mittels dieser Studie soll versucht werden, folgende Fragen zu beantworten:

- Welche Struktur besitzt **6**, gibt es wie in den Metallocen-Alkylkomplexen agostische Wechselwirkungen?
- Kann **6** Olefin koordinieren und insertieren, ohne dass unüberwindliche Barrieren auftreten?
- Kann man einen plausiblen katalytischen Kreisprozess formulieren?
- Was ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt in diesem Kreislauf?
- Wie wirken sich Substituenteneffekte auf die Barrierenhöhe dieses Schrittes aus?

Es wurde von T. Ziegler im Rahmen einer systematischen Studie ein verwandter dikationischer Komplex mit einem Propionatoligand, $(\text{C}^{\ominus})\text{TiEt}^{2+}$, theoretisch untersucht [109–111], aber der Bezug zu realen Katalysatoren, die zwei Diketonatoliganden tragen, ist unklar.

3.1.2 Olefinaufnahme

Zunächst wurde umfassend nach möglichen Minima für freies **6** gesucht. Hierzu wurde von vielen Startstrukturen ausgegangen, die entweder keinen, einen α -agostischen oder einen β -agostischen Ti \cdots H-Kontakt besaßen. Sämtliche Optimierungen endeten immer in der gleichen Struktur **6** ohne agostische Wechselwirkungen (siehe Abbildung 3.5). Hier sind die vier Sauerstoffatome und das C_α -Atom quadratisch pyramidal um das Titanatom koordiniert, wobei das C_α -Atom die apikale Position einnimmt.

Nach der Annäherung des Ethylenmoleküls sind π -Komplexe mit pseudo-oktaederischer Koordination um das Titanatom denkbar. Wiederum wurde

3.1 Olefinpolymerisation mit Titan- β -diketonato-Komplexen

von mehreren Startstrukturen mit und ohne agostischen Kontakten ausgegangen. Es wurden nur Strukturen berücksichtigt, die Ethylgruppe und Olefin in cis-Position besaßen (andernfalls wäre keine nachfolgende Insertion möglich), und in denen die L_2Ti -Einheit mit der lokalen C_2 -Achse dieselbe Konfiguration besaß. Insgesamt wurden auf diese Weise vier diastereomere Minima (**7a** – **7d**) erhalten, die alle agostische Wechselwirkungen aufwiesen, und zwar je zwei mit einer α -agostischen und zwei mit einer β -agostischen Bindung (siehe Abbildung 3.5).

Ein ähnliches Phänomen wird auch im neutralen $TiEtCl_3$ -System beobachtet: Auch hier werden im freien Komplex keine agostischen Bindungen gefunden, weder experimentell noch theoretisch. Nach Erhöhung der Koordinationszahl durch Addition eines Chelatliganden, z.B. unter Bildung von $TiEtCl_3(dmpe)$, bildet sich eine β -agostische Bindung [112–114] aus. Im Gegensatz hierzu treten bei den freien Titanocen- und Zirkonocen-kationen bzw. den dikationischen Komplexen des Titans und Zirkons mit nur einem Propandiketonato-Liganden auch in den nieder-kordinierten Spezies agostische Wechselwirkungen auf [109]. Für **7** existieren sowohl α - als auch β -agostische Komplexe mit Bindungen von der Ethylgruppe zum Metallatom. Wie stark ist letztendlich diese agostische Wechselwirkung, z.B. in **7a**, bzw. wieviel Energie kann durch die Bildung dieser agostischen Bindung gewonnen werden? Für eine solche Abschätzung wurde in der optimierten Struktur **7a** das Olefin entfernt und eine partielle Optimierung mit festgehaltenem Ti-Et-Fragment durchgeführt. Die Optimierung lieferte eine um $2,3 \text{ kcal mol}^{-1}$ höhere Energie als in **6**, dem voll optimierten Minimum ohne agostische Wechselwirkung. Eine um $3,5 \text{ kcal mol}^{-1}$ höhere Energie wird erhalten, wenn in **7a** der Winkel $\angle(TiC_\alpha C_\beta)$ auf den Tetraederwinkel von $109,47^\circ$ eingefroren wird und alle anderen Parameter optimiert werden. Dieses lässt den Schluss zu, dass die

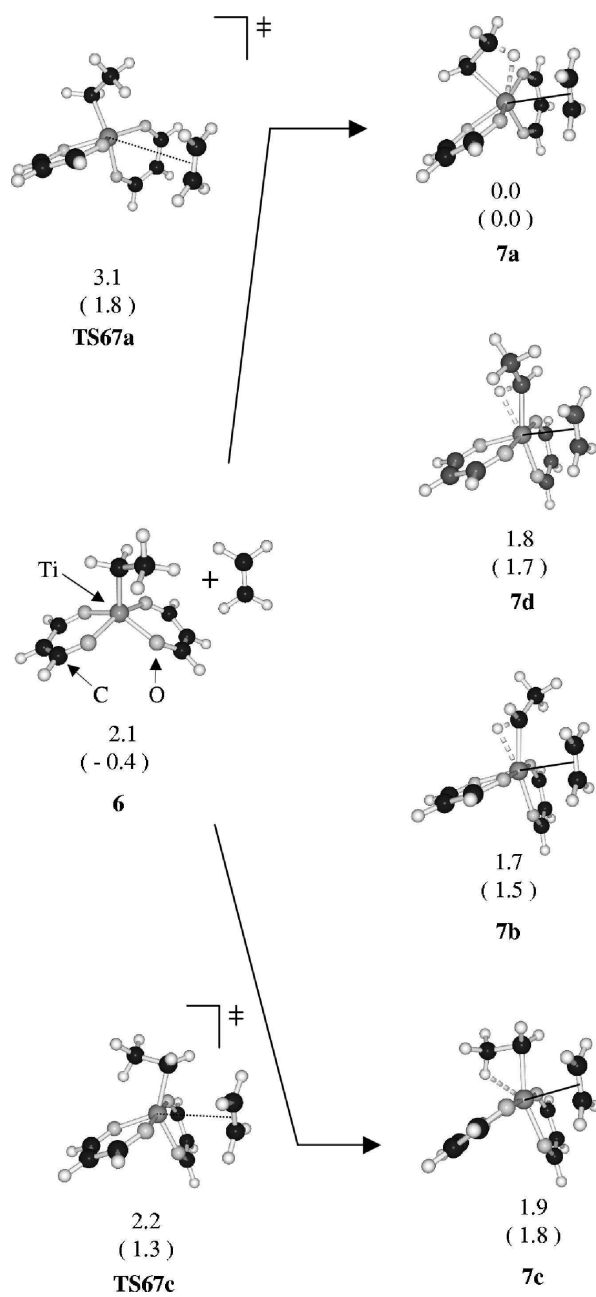


Abbildung 3.5: Olefinaufnahme durch Modellkatalysator **6**; Energien in kcal mol⁻¹ relativ zu **7a**; in Klammern: relative Energien inklusive Nullpunktskorrektur

β -agostische Bindung sehr schwach ist und vermutlich leicht durch elektronische und sterische Effekte überdeckt werden kann.

Von den vier Übergangszuständen, die von **6** zu **7a**, **7b**, **7c** oder **7d** führen, konnten lediglich die zu den beiden β -agostischen Komplexen **TS67a** und **TS67c** gefunden werden. Alle Versuche, Optimierungen für die Übergangszustände zu den α -agostischen- π -Komplexen durchzuführen, blieben erfolglos. Dies lässt vermuten, dass die Barriere auf der Energiefläche von **6** zu den agostischen π -Komplexen **7b** und **7d** sehr gering oder eventuell auch gar nicht vorhanden ist.

Die erhaltenen Reaktionsbarrieren für **6** \rightarrow **7a** bzw. für **6** \rightarrow **7c** sind sehr niedrig, 1 kcal mol⁻¹ bzw. 0,1 kcal mol⁻¹, was im Einklang mit der nicht sehr ausgeprägten agostischen Bindung in den Olefinkomplexen steht. Auch der geringe Energiegewinn von **6** zu **7a** bzw. **7c** mit 2,1 kcal mol⁻¹ bzw. 0,2 kcal mol⁻¹ ist dadurch verständlich. Ähnlich niedrige Barrieren wurden auch für die Olefinaddition an Metallocene gefunden [109].

3.1.3 Olefininsertion

Ausgehend vom Komplex **7a** ist keine Insertion des Olefins möglich, da diese durch die β -agostische Bindung blockiert ist (siehe Abbildung 3.5). Es muss also eine Neuorientierung der Ethylgruppe am Komplex stattfinden. Eine Möglichkeit hierfür wäre die Rotation um die Ti-C $_{\alpha}$ -Bindung. Auf diese Weise würden die Komplexe **7a**, **7b**, **7c**, **7d** durchlaufen bzw. **7a**, **7d**, **7c**, **7b**, je nach Drehrichtung. Bei den so entstehenden Übergangszuständen wird jeweils eine agostische Bindung gespalten und eine neue gebildet. Es konnten die Übergangszustände **TS7ab**, **TS7bc**, **TS7cd** lokalisiert werden (siehe Abbildung 3.6). Die Barriere über diese Übergangszustände liegt zwi-

3.1 Olefinpolymerisation mit Titan- β -diketonato-Komplexen

schen 5,6 und 9,2 kcal mol⁻¹ (5,1 und 7,8 kcal mol⁻¹ inklusive Nullpunktskorrektur). Die Größe dieser Barriere ist mit den geometrischen Kriterien, wie C-H-Bindungsabständen und C-C-H-Winkeln der Ethylengruppe erklärbar. Trotz intensiver Suche konnte der Übergangszustand zwischen **7a** und **7d** nicht gefunden werden. Dieser sollte aber energetisch im gleichen Größenordnungsbereich liegen wie **TS7ab** – **TS7cd**. Die Barrieren für die Drehung um die Ti-C _{α} -Achse sind weitaus höher als die für die Assoziation bzw. Dissoziation des Ethylenmoleküls. Eine Umorientierung der Alkylgruppe sollte daher nicht durch eine einfache Rotation um die Ti-C _{α} -Bindung erfolgen, sondern vielmehr durch Dissoziation des Olefins und erneute Koordination „von der anderen Seite“, d.h. unter Bildung des jeweiligen Isomers. Anders ausgedrückt, die Olefinkomplexe **7a** – **7d** sollten durch rasche, reversible Olefindissoziation und -koordination in einem schnellen Gleichgewicht miteinander stehen.

Von den drei Olefinkomplexen **7b**, **7c**, **7d** ist eine direkte Insertion des Olefins möglich (siehe Abbildung 3.7). Die Übergangszustände **TS7d8**, **TS7b8**, ausgehend von den α -agostischen π -Komplexen sind energetisch fast entartet und liegen nur um 0,4 kcal mol⁻¹ bzw. 0,5 kcal mol⁻¹ über ihren Ausgangs-

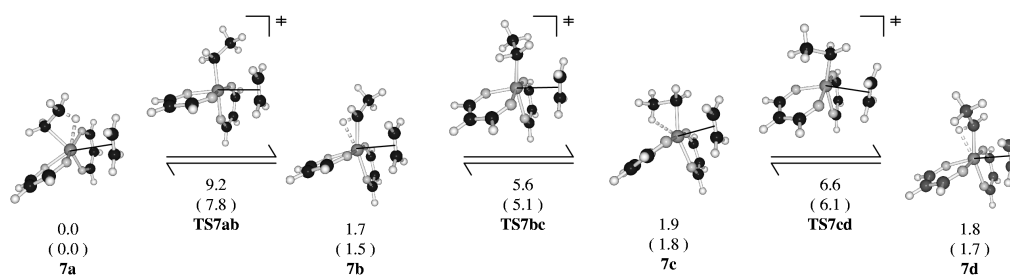


Abbildung 3.6: Gegenseitige Umwandlung der π -Komplexe **7a** – **7d**; Energien in kcal mol⁻¹ relativ zu **7a**; in Klammern: relative Energien inklusive Nullpunktskorrektur

3.1 Olefinpolymerisation mit Titan- β -diketonato-Komplexen

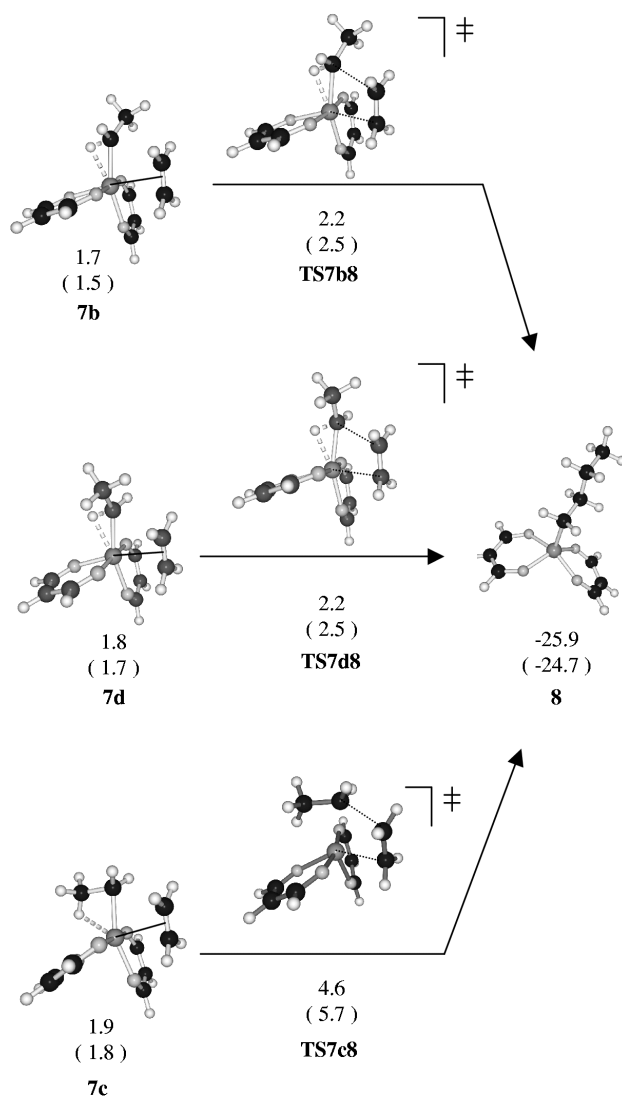


Abbildung 3.7: Olefininsertion in **7b** – **7d**; Relative Energien in kcal mol⁻¹ relativ zu **7a**; in Klammern: relative Energien inklusive Nullpunktskorrektur

komplexen **7d**, **7b**. Ähnlich niedrige Insertionsbarrieren wurden auch für die agostischen Titanocen- bzw. Zirkonocensysteme gefunden [115, 116]. Im Falle der Propylenpolymerisation mittels dieser Metallocensysteme führt die Differenz dieser Übergangszustände zu einer unterschiedlichen Taktizität des Produktes.

Bei der Insertion des Olefins in den β -agostischen π -Komplex **7c** (Rückseitenangriff) fällt die Barriere mit $2,7 \text{ kcal mol}^{-1}$ etwas höher aus als bei den Insertionen in die α -agostischen Komplexe. Die Insertion des Ethylens sollte also, wie bei den Zirkonocensystemen, über die α -agostischen- π -Komplexe stattfinden.

Letztendlich führt jede dieser Ethyleninsertionen zu dem n-Butylkomplex **8**. Dieser Komplex hat wie der Ausgangskomplex **6** eine quadratisch pyramidale Struktur um das Titanatom, ohne agostische Bindung. Der gezeigte all-trans-Butylkomplex **8** wird direkt über alle Übergangszustände erreicht, auch wenn wie z.B. bei **TS7b8** zunächst ein Komplex mit gauche-Konformation der Butylgruppe zu erreichen sein sollte. Ein solcher gauche-Komplex ist aber kein stationären Punkt auf der Energiehyperfläche, sondern lagert sich bei einer Optimierung offenbar ohne Barriere zum gezeigten all-trans-Komplex um.

3.1.4 Kettenabbruch

Für die Möglichkeit eines Kettenabbruchs existieren insbesondere zwei Möglichkeiten, die β -H-Eliminierung und β -H-Transfer. Die β -H-Eliminierung, bei der ein Metallhydrid **9** und ein Olefin gebildet wird, erweist sich als sehr ungünstig: Diese Produkte liegen um $40,3 \text{ kcal mol}^{-1}$ höher als das Edukt. Auf eine Suche nach dem Übergangszustand wurde verzichtet, da

3.1 Olefinpolymerisation mit Titan- β -diketonato-Komplexen

dieser energetisch noch höher liegen sollte (siehe Abbildung 3.8).

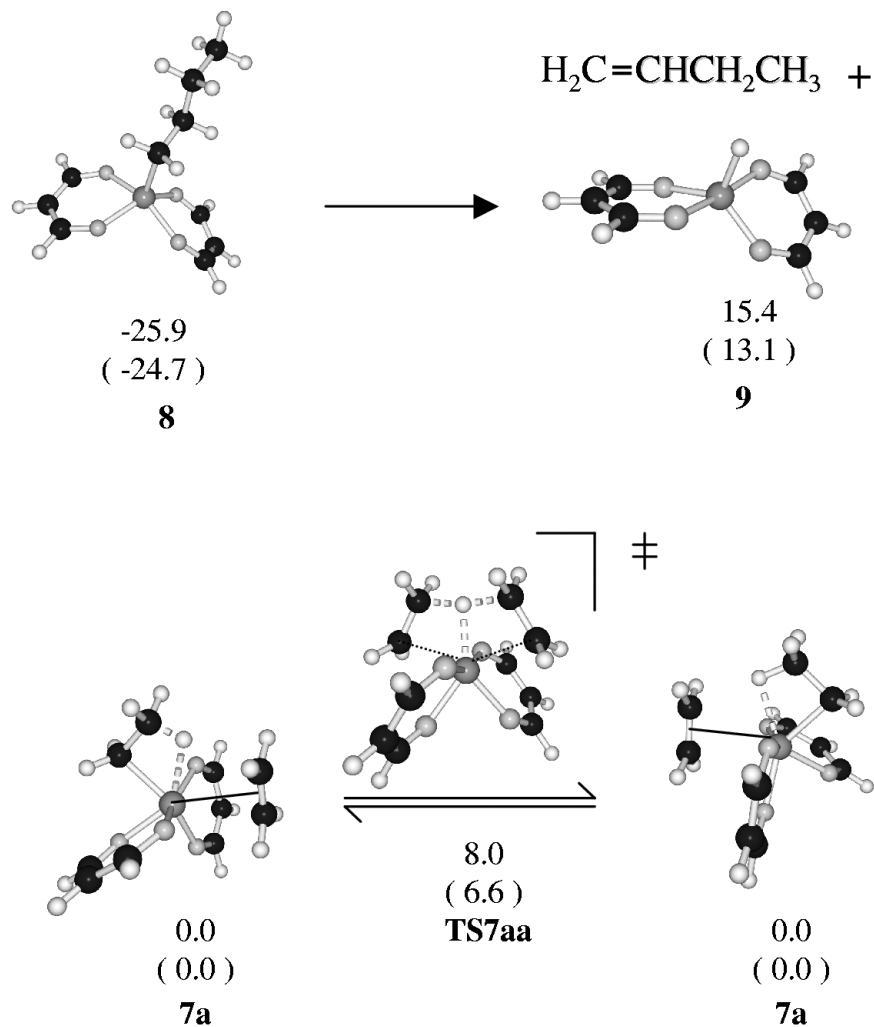


Abbildung 3.8: Kettenabbruchreaktionen: β -H-Eliminierung (oben) und β -H-Transfer (unten); Energien in kcal mol⁻¹ relativ zu **7a**; in Klammern: relative Energien inklusive Nullpunktskorrektur

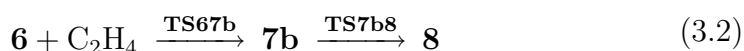
Im β -agostischen π -Komplex **7a** befindet sich das aktivierte H-Atom in unmittelbarer Nachbarschaft zum π -gebundenen Olefin. Durch geringe Änderung der geometrischen Parameter lässt sich ein H-Atom von der Ethylgruppe auf das Ethylen übertragen. Der Übergangszustand für diesen β -H-Transfer

(**TS7aa**) liegt nur 8 kcal mol⁻¹ höher als **7a** und ist damit in einer ähnlichen Größe wie sie auch bei verschiedenen d⁰-Komplexen gefunden wurde [110]. Der β -H-Transfer ist die bevorzugte Möglichkeit des Kettenabbruchs.

Im vorliegenden Modellsystem besitzt der Übergangszustand **TS7aa** C₂-Symmetrie und Edukt und Produkt sind identisch. Im realen System jedoch würde hier eine langkettige Alkylgruppe anstelle der Ethylgruppe vorliegen. Nach dem H-Transfer entstünde dann ein Ethylkomplex mit koordiniertem langkettigen α -Olefin. Dieses kann dann leicht abdissoziieren (vgl. die niedrige Bindungsenergie des Ethylens in Kapitel 3.1.2), und es könnte wieder mit dem Komplex **6** begonnen werden. Im Modellsystem ist die Barriere für die Insertion, d.h. Kettenfortplanzung ($\Delta E = 2,2$ kcal mol⁻¹) deutlich niedriger als die für den β -H-Transfer, d.h. Kettenabbruch ($\Delta E = 8,0$ kcal mol⁻¹). Dies steht im Einklang damit, dass im realen System Polymerisierung stattfindet. Für das Dikation mit nur einem propandionato-Liganden wurde hingegen der β -H-Transfer als vorteilhafter gegenüber der Olefininsertion berechnet [110], was nur zur Dimerisierung, bzw. höchstens zur Oligomerisierung führen würde.

3.1.5 Abhängigkeit der Energiehyperfläche vom theoretischen Niveau

Auf der mittels Nullpunktsenergien korrigierten Energiehyperfläche bei T = 0 K ergibt sich aufgrund des oben Diskutierten die folgende Sequenz für die Polymerisation:



Ausgehend vom Startkomplex **6** ist für die Polymerisation eine geringe Ak-

3.1 Olefinpolymerisation mit Titan- β -diketonato-Komplexen

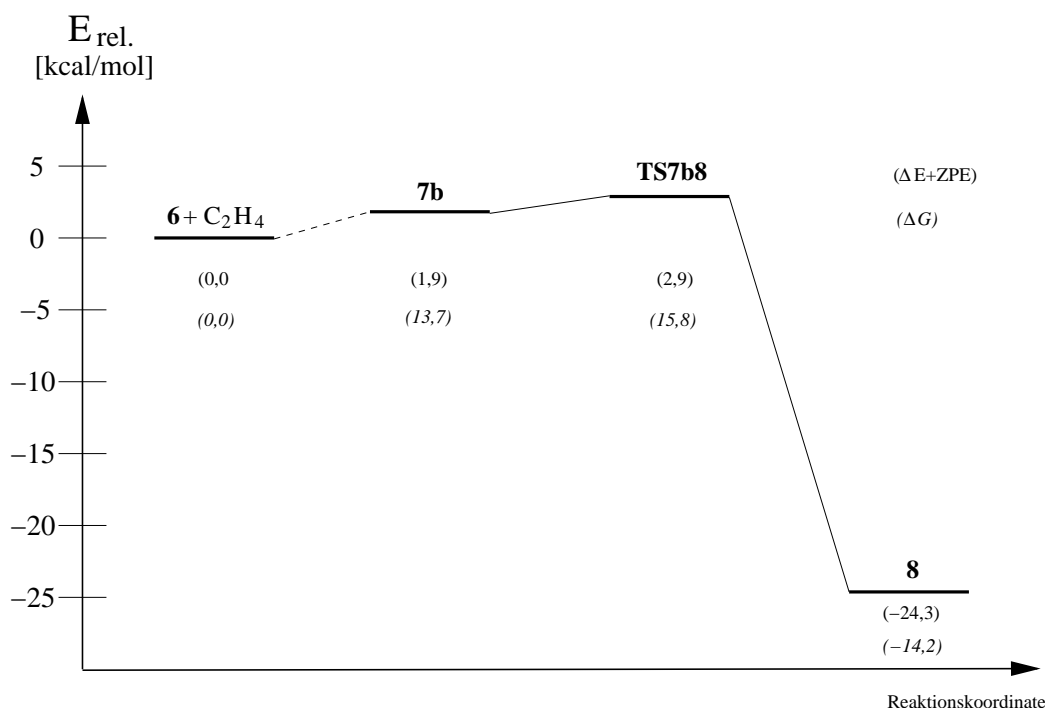


Abbildung 3.9: Schematische Darstellung der Energiehyperfläche für die Olefinpolymerisation mit Titan- β -diketonato-Komplexen; in Klammern: relative Energien inklusive Nullpunktskorrektur, kursiv: relative freie Energien ΔG

tivierungsenergie nötig (wie oben diskutiert, konnte zwar der Übergangszustand zwischen **6** und **7b**, **TS67b**, nicht lokalisiert werden, doch ist hier mit keiner nennenswerten Energiebarriere zu rechnen). Der höchste Punkt in dieser Sequenz, der Übergangszustand **TS7b8** für die Insertion, liegt energetisch lediglich $2,9 \text{ kcal mol}^{-1}$ über den Reaktanden (siehe Abbildung 3.9). Die Berücksichtigung thermischer und entropischer Beiträge aus harmonischen Frequenzanalysen führt zu einer starken Stabilisierung der Reaktanden (siehe ΔG^{298K} -Werte in Tabelle 3.1). Auch auf der ΔG -Fläche stellt der Komplex **TS7b8** den höchsten Punkt dar; somit ist auch hier die Insertion der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Die gesamte Barriere relativ zu den

3.1 Olefinpolymerisation mit Titan- β -diketonato-Komplexen

Reaktanden beträgt $\Delta G^\ddagger = 15,8 \text{ kcal mol}^{-1}$, wobei der größte Anteil daran auf die entropische Destabilisierung des intermediären Olefinkomplexes (bei vernachlässigbarer Olefin-Bindungsenthalpie) zurückzuführen ist, d.h. letztendlich auf die Änderung der Teilchenzahl bei der Ethylenaufnahme. Auf der ΔG -Hyperfläche ist der energetische Unterschied zwischen Kettenfortplanzung und -abbruch sogar etwas deutlicher, da hier die Barriere für den H-Transfer (über **TS7aa**), also dem Kettenabbruch, $21,2 \text{ kcal mol}^{-1}$ über den Reaktanden liegt, d.h. $5,4 \text{ kcal mol}^{-1}$ über dem Übergangszustand für die Kettenfortplanzung.

Die berechneten entropischen und enthalpischen Korrekturen entstammen harmonischen Frequenzrechnungen, so dass diese mit einem Fehler behaftet sein könnten. Dies gilt insbesondere für die Entropiebeiträge sehr niedriger Schwingungen. Trotzdem sollten die ΔG^{298K} -Werte in der richtigen Größenordnung liegen. Die Gesamtbarriere der Kettenpropagierung von ca. 16 kcal mol^{-1} kann unter normalen Bedingungen überwunden werden, ist aber ungefähr doppelt so groß wie für die Zirkonocensysteme, für die die analoge Barriere zu ca. 7 kcal mol^{-1} abgeschätzt wurde[117]. Dies ist völlig im Einklang mit der Tatsache, dass die katalytische Aktivität der Titan- β -diketonato-Spezies deutlich geringer ist als die der hochaktiven Zirkonocen-Spezies.

Inwieweit hängen diese Schlussfolgerungen vom theoretischen Niveau ab, d.h. wie ändern sich nun die Resultate, wenn ein anderes Dichtefunktional oder ein anderer Basissatz verwendet wird? Um dies zu untersuchen, wurden auf die BP86/AE1 optimierten Geometrien „single-point“-Energierrechnungen auf BP86/II- und B3LYP/II'-Niveau durchgeführt (siehe Tabelle 3.1). Auf beiden Niveaus ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt immer noch der gleiche. Beim Übergang von BP86 nach B3LYP steigt die Insertionsbarriere geringfügig an (von ca. 4 kcal mol^{-1} auf ca. 10 relativ zu den Eduk-

3.1 Olefinpolymerisation mit Titan- β -diketonato-Komplexen

Tabelle 3.1: Relative Energien in kcal mol⁻¹ der Grund- und Übergangszuständen (auf BP86/AE1-Niveau, falls nicht anders erwähnt)

Komplex	ΔE	ΔE^a	ΔE^b	$\Delta E + ZPE^c$	$\Delta H^{298,d}$	$\Delta G^{298,d}$
6 + C ₂ H ₄	2.1	0.1	-4.1	-0.4	0.4	-13.2
7a	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
7b	1.7	2.7	2.7	1.5	1.7	0.5
7d	1.8	2.8	3.0	1.7	1.9	0.9
7c	1.9	2.5	2.1	1.8	2.2	0.5
8	-25.9	-23.8	-26.2	-24.7	-24.7	-27.4
9	15.4	13.0	8.5	13.1	12.9	-0.1
TS67a	3.1	2.1	-0.4	1.8	2.2	-0.6
TS67c	2.2	2.1	0.2	1.3	1.4	-0.1
TS7ab	9.2	10.0	7.3	7.8	8.1	6.8
TS7bc	5.6	6.3	5.3	5.1	5.0	4.8
TS7cd	6.6	7.3	5.9	6.1	6.1	5.2
TS7b8	2.2	3.6	5.7	2.5	1.9	2.6
TS7d8	2.2	3.6	5.6	2.5	1.9	2.9
TS7c8	4.6	6.3	9.4	5.7	4.9	6.5
TS7aa	8.0	7.4	12.9	6.6	5.7	8.0

^aBP86/II

^bB3LYP/II'

^cBP86/II inklusive Nullpunktsenergie

^dBei T = 298K abgeschätzt ausgehend von den BP86/AE1 Energien und anschließender Korrektur aufgrund der auf diesem Rechenniveau erhaltenen harmonischen Frequenzen

3.1 Olefinpolymerisation mit Titan- β -diketonato-Komplexen

ten), ist aber auch immer günstiger als der H-Transfer via **TS7aa**. Auf dem B3LYP-Niveau z.B. ist der H-Transfer mit 13 kcal mol^{-1} deutlich höher als die Kettenfortplanzung mit 6 kcal mol^{-1} . Insgesamt variieren also die einzelnen Energien etwas von einem Niveau zum anderen, aber in allen Fällen bleibt das qualitative Bild gleich: Die Ethylen-Bindungsenergie ist niedrig, das β -agostische Isomer **7a** ist der „resting state“ und die Ethyleninsertion findet über einen agostischen Übergangszustand statt, welcher auch den höchsten Punkt der Reaktion darstellt.

Zusammenfassend ergibt sich folgendes Bild: Unter der Annahme, dass die Reaktion nach der Aktivierung durch MAO von einem quadratisch pyramidalen Komplex **6** startet, läuft die Insertion über einen α -agostischen- π -Komplex und endet wiederum in einer quadratisch pyramidalen Struktur **8**. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist die Insertion des Olefins in die Ti-C $_{\alpha}$ -Bindung. Eine definitive Aussage über den „resting state“ ist schwierig, in dieser Modellstudie und auf der ΔG^{298K} -Fläche ist es der Alkylkomplex **7a**.

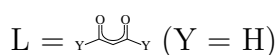
3.1.6 Substituenteneffekte

Wie lässt sich nun durch geeignete Substitution am Liganden $L = \text{H} \text{---} \text{C}(\text{O}) \text{---} \text{C}(\text{O}) \text{---} \text{H}$ die Aktivität des Katalysators beeinflussen? Es wurde untersucht, wie sich die geschwindigkeitsbestimmende Barriere durch elektronische Effekte am Liganden L verändert. Dies erfolgt unter der Annahme, dass der aufgezeigte Reaktionsmechanismus und der geschwindigkeitsbestimmende Schritt gleich bleibt, unabhängig von den Substituenten. Die entscheidende Barriere ist, wie in den vorherigen Kapiteln diskutiert, die Energiedifferenz zwischen den Edukten, d.h. Diketonatkomplex **6** + Ethylen, und dem Übergangszustand

3.1 Olefinpolymerisation mit Titan- β -diketonato-Komplexen

TS7b8. In diesen stationären Punkten wurde der Substituent $Y = H$ durch Substituenten mit Elektronendonator oder -akzeptoreigenschaften ersetzt. In Tabelle 3.2 sind die so erhaltenen Gesamtbarrieren aufgelistet. Mit Hilfe eines elektronenschiebenden Substituenten, wie Methyl, wird eine um 5 kcal mol^{-1} höhere Barriere erhalten, mit einem elektronenziehenden Substituenten, wie CF_3 , wird die Barriere um 5 kcal mol^{-1} verringert (jeweils gegenüber dem Stammsystem). Die stärkste Erniedrigung von $5,3 \text{ kcal mol}^{-1}$ wird mit einem anderen starken σ -Akzeptor, CN, erhalten. Mit den Halogenen als Substituenten werden etwas geringere Absenkungen der Barrieren gefunden. Daraus lässt sich vorhersagen, dass elektronenziehende Substituenten zu einer beträchtlichen Aktivitätssteigerung des Katalysators führen sollten. Diese Befunde stehen im Einklang mit experimentellen Beobachtungen. So zeigt z.B. der CF_3 -Titankomplex **5** auf einer $MgCl_2$ -Oberfläche in einem heterogenen System eine größere katalytische Aktivität als der analoge acac-Komplex

Tabelle 3.2: Substituenteneffekte auf die Insertionsbarriere in kcal mol^{-1} , d.h. die Differenz zwischen **TS7b8** und **6** + C_2H_4 (auf BP86/AE1-Niveau); in Klammern die relativen Energieänderungen zum Stammsystem mit



Y	ΔE_a	rel.	$\Delta E_a + ZPE$	rel.	ΔH_a^{298}	rel.	ΔG_a^{298}	rel.
H	0,1	(0,0)	2,9	(0,0)	1,5	(0,0)	15,8	(0,0)
Me	4,9	(4,8)	7,6	(4,7)	6,4	(4,9)	19,9	(4,1)
CF_3	-4,5	(-4,4)	-1,6	(-4,5)	-2,3	(-4,4)	11,6	(-4,2)
CN	-5,3	(-5,2)	-2,5	(-5,4)	-3,8	(-5,3)	10,2	(-5,6)
F	-2,8	(-2,7)	0,0	(-2,9)	-1,3	(-2,8)	12,4	(-3,4)
Cl	-1,6	(-1,5)	1,2	(-1,7)	-0,1	(-1,6)	13,6	(-2,2)
Br	-1,5	(-1,4)	1,3	(-1,6)	0,0	(-1,5)	14,2	(-1,6)

^a Entspricht hfac-Ligand (hfac = hexafluoro-acetylacetonato)

2 (acac = acetylacetonato) [101]. Wird beim $\text{Zr}(\text{acac})_2\text{Cl}_2$ -System am acac-Liganden eine Fluorierung durchgeführt, steigt hier ebenfalls die katalytische Aktivität (in diesem Fall erfolgt allerdings nur Olefin-Oligomerisierung) [118].

3.1.7 Berechnung von Ti-NMR-Verschiebungen

Schließlich sollte die Möglichkeit geprüft werden, ob die ^{49}Ti -NMR-Verschiebung der Katalysatorvorläufer Aussagen über die Katalysatoraktivität erlauben könnten. Anders ausgedrückt, es soll die Frage untersucht werden, ob die Substituenteneffekte auf die $\delta(^{49}\text{Ti})$ -Verschiebung parallel zu denen auf die Barriere des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes verlaufen können.

Bevor dies untersucht werden kann, müssen jedoch die theoretischen Methoden zur Berechnung von ^{49}Ti -NMR-Verschiebungen validiert werden. Gemäß einer älteren IGLO-SCF Studie für $\text{TiCl}_n(\text{Me})_{4-n}$ ($n = 0 - 4$), werden die Trends in den $\delta(^{49}\text{Ti})$ -Werten auf Hartree-Fock-Niveau gut reproduziert [119]. Andererseits haben sich für Übergangsmetallkerne DFT-Methoden sehr gut bewährt [9]. Im Rahmen dieser Arbeit erfolgt deshalb eine Validierungsstudie mit einem etwas größeren Testsatz, der weitere organometallische Spezies sowie Halogenide einschließt. Die BP86/AE1-optimierten geometrischen Parameter für diesen Testsatz sind in Tabelle 3.3 zusammengefasst. Im Allgemeinen werden die Bindungsabstände leicht, d.h. um bis zu 0,04 Å, überschätzt. Lediglich die beiden Abstände $d(\text{Ti}-\text{C})$ in TiMe_3Cl und $d(\text{Ti}-\text{Cl})$ in Cp_2TiCl_2 werden geringfügig kürzer im Vergleich zum Experiment wiedergegeben. Die Bindungsabstände in der $\text{Me}_{4-X}\text{TiCl}_X$ -Serie sind auf BP86-Niveau geringfügig größer als die MP2 optimierten [119]. Bei den berechneten Winkeln beträgt die Abweichung maximal $1,3^\circ$ zu den entsprechenden experimentellen Daten. Auch ist wieder eine geringe Differenz zwischen BP86-

3.1 Olefinpolymerisation mit Titan- β -diketonato-Komplexen

Tabelle 3.3: Strukturen verschiedener Titanstrukturen

Verbindung	Symmetrie	d(x1,x2)	theo [\AA] ^a	exp [\AA] ^{b,c}
TiCl ₄	T _d	TiCl	2.191	2.170(2)
TiBr ₄	T _d	TiBr	2.342	2.339(5)
TiI ₄	T _d	TiI	2.573	2.546(4)
MeTiCl ₃	C _{3v}	TiCl	2.204	2.182
		TiC	2.043	2.048
Me ₂ TiCl ₂	C _{3v}	TiCl	2.219	
		TiC	2.055	
Me ₃ TiCl	C _{3v}	TiCl	2.236	
		TiC	2.069	
Me ₄ Ti	T _d	TiC	2.086	
Cp ₂ TiF ₂	C ₂	TiCp	2.124	
		TiF	1.835	
Cp ₂ TiCl ₂	C ₂	TiCp	2.104	2.058
		TiCl	2.354	2.364(3)
Cp ₂ TiBr ₂	C ₂	TiCp	2.054	2.048
		TiBr	2.533	2.49
Ti(CO) ₆ ²⁻	O _h	TiC	2.059	2.038(3)
		CO	1.198	1.168(3)

Verbindung	\sphericalangle	theo [$^\circ$] ^a	exp [$^\circ$] ^b
MeTiCl ₃	MeTiCl	105.3	105.8
	ClTiCl	113.3	112.9
Me ₂ TiCl ₂	MeTiMe	105.3	
	MeTiCl	108.4	
	ClTiCl	117.3	
Me ₃ TiCl	MeTiMe	107.7	
	MeTiCl	111.2	
Cp ₂ TiF ₂	CpTiCp	131.4	
	CpTiF	105.2	
	FTiF	99.2	
Cp ₂ TiCl ₂	CpTiCp	131.4	130.89(5)
	CpTiCl	105.5	106.50(6)
	ClTiCl	96.6	94.43(6)
Cp ₂ TiBr ₂	CpTiCp	131.7	131.2
	CpTiBr	105.1	105.8
	BrTiBr	96.0	94.7(10)

^a BP86 optimiert

^b Experimentelle Werte (in Klammern: Standardabweichung, wo vorhanden)

^c Lit. [119–126]

3.1 Olefinpolymerisation mit Titan- β -diketonato-Komplexen

und MP2-Werten in der $\text{Me}_{4-X}\text{TiCl}_X$ -Serie erkennbar, die möglicherweise durch die in den MP2-Rechnungen benutzten größeren Basissätze bedingt ist. Insgesamt passen diese Daten gut in das bekannte Bild, dass die Bindungsabstände mit reinen Dichtefunktionalen leicht überschätzt werden [8], insbesondere zu Atomen jenseits der 2. Periode. Die mit den verschiedenen Methoden erhaltenen Ti-NMR-Verschiebungen sind in Tabelle 3.4 aufgelistet und in Abbildung 3.10 gegen die experimentellen Daten aufgetragen. Die GIAO-SCF-Werte geben den Trend in der $\text{Me}_{4-X}\text{TiCl}_X$ -Serie gut wieder und stimmen mit den früheren IGLO-SCF-Ergebnissen gut überein [119]. Auch die Steigung der Regressionsgeraden über den gesamten Testsatz ist mit 1,01 gut. Hier bewähren sich die beiden Dichtefunktionalmethoden deutlich besser. Der Unterschied zwischen dem reinen und dem Hybrid-Funktional ist weniger augenfällig als bei den späteren Übergangsmetallen [11]. Verglichen mit dem reinen BPW91-Funktional, liefert B3LYP eine etwas schlechtere Steigung, aber einen deutlich geringeren mittleren Fehler. Insgesamt eignen sich

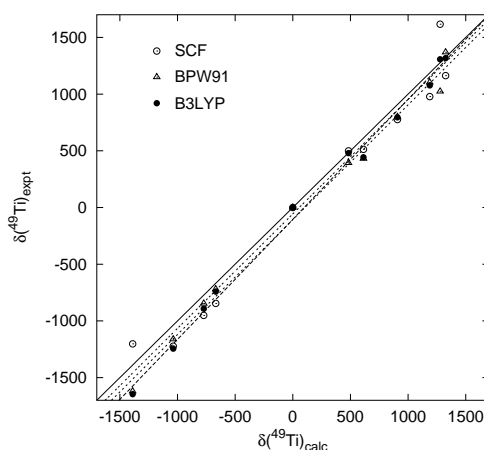


Abbildung 3.10: Vergleich experimenteller und berechneter Titan-NMR-Verschiebungen

3.1 Olefinpolymerisation mit Titan- β -diketonato-Komplexen

Tabelle 3.4: ^{49}Ti -NMR-Verschiebungen [ppm] verschiedener Titankomplexe

Verbindung	HF	B3LYP	BPW91	Exp ^a
TiCl_4^b	0	0	0	0
TiBr_4	499	480	394	483
TiI_4	1617	1307	1024	1278
MeTiCl_3	512	443	431	613
Me_2TiCl_2	776	796	800	907
Me_3TiCl	978	1077	1103	1188
Me_4Ti	1163	1317	1369	1325
Cp_2TiF_2	-1223	-1245	-1161	-1037
Cp_2TiCl_2	-951	-892	-846	-772
Cp_2TiBr_2	-845	-742	-720	-668
$\text{Ti}(\text{CO})_6^{2-}$	-1202	-1646	-1620	-1389
Steigung ^c	1,01	1,06	1,01	
mittlerer Fehler ^c	153	99	113	

^aExperimentelle Daten aus [4]

^b σ -Werte für TiCl_4 : -411,4 (HF), -1025,3 (B3LYP), -1010,5 (BPW91)

^caus linearer Regression δ_{calc} gegen δ_{exp} (siehe Abbildung 3.10)

DFT-basierte-Methoden gut zur Beschreibung von Trends in ^{49}Ti -chemischen Verschiebungen. Der ^{49}Ti -Kern fällt damit in die Reihe der meisten anderen Übergangsmetallkerne, deren δ -Werte mit dem B3LYP-Funktional gut wiedergegeben werden [9].

Bemerkenswert ist die gute Beschreibung von TiI_4 trotz Vernachlässigung der Spin-Bahn-Kopplung. Diese Effekte sind z.B. für die ^{13}C -chemische Verschiebung in Cl_4 enorm [87]. Da die Spin-Bahn-Effekte über einen Fermi-Kontakt-Mechanismus über s-Orbitale vermittelt werden [127] und der s-Charakter der Metall-Iod-Bindung am Titan aufgrund des stark ionischen Charakters relativ gering ist, ist der Fehler in der nichtrelativistischen Rechnung of-

fenbar gering. Ähnliches wurde auch schon für die Metallverschiebung in Ruthenium-Iodo-Komplexen beobachtet [128]. Wichtiger jedoch ist der mittlere absolute Fehler, der die durchschnittliche Abweichung vom Experiment angibt.

3.1.8 Abschätzung der Linienbreite mittels elektrischer Feldgradienten

Würde eine eventuell gefundene Korrelation zwischen $\delta(^{49}\text{Ti})$ -Werten und Katalysator-Aktivität vorhergesagt werden können, so sollten für die experimentelle Bestätigung die potenziellen Kandidaten auch im NMR-Spektrum erkennbar sein. Ein häufiges Problem in der Übergangsmetall-NMR-Spektroskopie ist die Linienverbreiterung durch die Quadrupol-Relaxation [4]. Dieser Effekt kann zu so grossen Linienbreiten und geringen Signalhöhen führen, dass es unmöglich wird, die Verbindung im Spektrum zu detektieren. Wenn die Linienbreite $\Delta\nu_{1/2}$ des NMR-Signals von dieser Art der Relaxation bestimmt wird, sollte sie gemäß Gleichung 3.3 proportional zum Quadrat des elektrischen Feldgradienten (EFG) und der molekularen Korrelationszeit τ_c sein [129].

$$\Delta\nu_{1/2} \propto q_{zz}^2 \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right) \tau_c \quad (3.3)$$

Hier bezeichnet q_{zz} die größte Komponente des EFG-Tensors und η den Asymmetrieparameter, definiert als $\left(\frac{q_{xx}-q_{yy}}{q_{zz}}\right)$. η nimmt nur Werte zwischen 1 und 1,33 an und wird in den folgenden qualitativen Betrachtungen nicht berücksichtigt. Der EFG ist ein Maß dafür, wie unsymmetrisch die Ladung um den Kern verteilt ist. τ_c ist ein Parameter, der die Mobilität des Moleküls bei der Reorientierung im Magnetfeld beschreibt, und der üblicherweise mit der Größe des Moleküls anwächst. Für andere Kerne, ^{91}Zr , ^{69}Ga und ^{99}Ru ,

3.1 Olefinpolymerisation mit Titan- β -diketonato-Komplexen

Tabelle 3.5: Elektrische Feldgradienten

Verbindung	$q_{zz}(\text{HF})^g$	$q_{zz}(\text{B3LYP})^g$	$q_{zz}(\text{BPW91})^g$	$q_{zz}^2(\text{rel})^f$	$\Delta\nu_{1/2}(\text{rel})^{f,g}$	$\Delta\nu_{1/2}^{a,g}$
TiCl ₄	0	0	0			3
TiBr ₄	0	0	0			3
TiI ₄	0	0	0			10
TiCl ₄ ·(Et ₂ O)	0,088	0,081	0,073	0,2	1,000	3
TiCl ₄ ·(Et ₂ O) ₂	0,202	0,188	0,181	1,0	1,000	3
TiBr ₄ ·(Et ₂ O) ₂	0,172	0,156	0,149	0,7	1,000	3
TiI ₄ ·(Et ₂ O) ₂	0,157	0,128	0,117	0,5	3,333	10
MeTiCl ₃	0,068	0,178	0,189	1,0	1,000	50 ^b
Me ₂ TiCl ₂	0,108	0,207	0,235	1,4	24,000	1200 ^c
Me ₃ TiCl	0,175	0,247	0,271	1,9	54,000	2700 ^d
Me ₄ Ti	0	0	0		15,400	770 ^e
Me ₄ Ti·(Et ₂ O)	0,272	0,261	0,257	2,2	15,400	770 ^e
Me ₄ Ti·(Et ₂ O) ₂	1,39	1,293	1,24	52,8	15,400	770 ^e
Cp ₂ TiF ₂	0,634	0,546	0,525	12,1	1,000	30
Cp ₂ TiCl ₂	0,189	0,157	0,158	1,0	1,000	30
Cp ₂ TiBr ₂	0,172	0,129	0,130	0,7	1,000	30
Ti(CO) ₆ ²⁻	0	0	0			

^a Experimentelle Linienbreite [4, 119]

^b Gemessen in CDCl₃ bei $T = 253$ K

^c Gemessen in Et₂O/CH₂Cl₂ bei $T = 233$ K

^d Gemessen in Et₂O/CH₂Cl₂ bei $T = 223$ K

^e Gemessen in Et₂O bei $T = 233$ K

^f Relative q_{zz}^2 -Werte (B3LYP); für die Titan-tetrahalogene wurde TiCl₄,

für die Me_nTiCl_{4-n}-Serie MeTiCl₃ und für die Titanocene Cp₂TiCl₂ als Bezug gewählt

^g q_{zz} -Werte in [a.u.], $\Delta\nu_{1/2}$ in [Hz]

konnten — mit unterschiedlichem Erfolg — Trends in experimentellen Linienbreiten auf Änderungen in den (berechneten) EFGs zurückgeführt werden [128, 130–132]. Eine analoge Studie wurde nun für ⁴⁹Ti durchgeführt. Als Testsatz dienten die Moleküle aus Kapitel 3.1.7 sowie einige Diethylether-Addukte (siehe Tabelle 3.5).

Bei den Tetrahalogenverbindungen, dem Tetramethyltitan und Hexacarbonyltitandianion ist der EFG aus Symmetriegründen gleich Null. Mit Ausnahme von TiMe₄ zeigen diese auch relativ scharfe Linien im ⁴⁹Ti-NMR.

Aus einer Vielzahl theoretischer Arbeiten ist bekannt, dass eine akkurate Beschreibung des EFGs große Basissätze und Elektronenkorrelation auf hohem

3.1 Olefinpolymerisation mit Titan- β -diketonato-Komplexen

Niveau benötigt [133, 134]. Qualitative Trends sollten aber schon auf niedrigerem Niveau reproduziert werden. In der Tat liefern alle verwendeten Methoden untereinander qualitativ ähnliche Ergebnisse (Ausnahme: $\text{Me}_n\text{TiCl}_{4-n}$, $n = 1 - 3$: Abweichung zwischen HF- und DFT-Ergebnissen bis zu einem Faktor 2). Für die folgende Diskussion werden die B3LYP-Daten verwendet, aus Gründen der Konsistenz mit NMR-Ergebnissen.

In der Serie $\text{Me}_n\text{TiCl}_{4-n}$ ($n = 0 - 4$) steigt die beobachtete Linienbreite von $n = 0$ bis 3 an und fällt bei $n = 4$ wieder ab; dies ist ein erwarteter Trend, da dies parallel zur „Unsymmetrie der Ladungsverteilung“ verläuft (Cl und Methyl sind fast gleich groß, d.h. τ_c sollte für alle Systeme vergleichbar sein). Der Trend für $n = 1$ bis 3 wird qualitativ reproduziert, d.h. der EFG (q_{zz}) steigt. Quantitativ ist die Übereinstimmung schlecht, denn beim Übergang von MeTiCl_3 nach Me_3TiCl steigt q_{zz}^2 , wie der EFG in Gleichung 3.3 eingeht, nur um den Faktor 1,9 (vgl. q_{zz}^2 -Werte in Tabelle), während die experimentelle Linienbreite um den Faktor 54 zunimmt.

Ein mögliches Problem stellt hier die Assoziatbildung mit dem Lösungsmittel dar. So hat z.B. TiMe_4 einen EFG von null, während die experimentelle Linie mit 770 Hz ziemlich breit ist. Diese Verbindung wurde in Et_2O gemessen, von dem bekannt ist, dass es Addukte mit Ti^{IV} -Komplexen bildet. So sind z.B. Röntgenstruktur von $\text{TiCl}_4(\text{OEt}_2)_2$ [135, 136] und $\text{TiMe}_4(\text{OEt}_2)$ [137] bekannt. Aus diesem Grunde wurden entsprechende $\text{TiX}_4(\text{OEt}_2)_x$ -Addukte ($x = 1, 2$) gerechnet. In der Tat werden für diese Addukte höhere EFGs berechnet (siehe Tabelle 3.5), z.B. bis zu über 1 a.u. für $X = \text{Me}$. Daraus lässt sich folgern, dass solche Assoziat in Lösung in der Tat zu breiteren Linien führen sollten. Für die Serie $\text{Me}_n\text{TiCl}_{4-n}$, $n = 1 - 4$, ist die Art und Population dieser Assoziat nicht bekannt. Deshalb ist hier der Vergleich zwischen Theorie und Experiment sehr schwierig. Hinzu kommt, dass bei den

Alkylchloridverbindungen die Zusammensetzung des Lösungsmittels und die Temperatur variiert, letztere um bis zu 30 K. Eine solche Temperaturdifferenz kann die Linienbreite zusätzlich beeinflussen, z.B. über eine Änderung der Korrelationszeit τ_c .

Die Titanocene haben alle kleine berechnete EFG's, bis auf Cp_2TiF_2 , dessen q_{zz} -Wert 3 – 4 mal so groß ist wie der der Chloro- und Bromo-Derivate. Demzufolge sollte Cp_2TiF_2 eine deutlich breite Linie aufweisen, was experimentell nicht bestätigt wird [4]. Allerdings sind die experimentellen Bedingungen, d.h. Lösungsmittel und Temperatur, nicht bekannt, der Vergleich von Theorie und Experiment wiederum nicht möglich.

Abschliessend lässt sich sagen, dass die Vorhersage von Linienbreiten aus berechneten EFG's schwierig ist, selbst für Trends innerhalb einer Substanzklasse. Ähnliches wurde auch schon für berechnete EFGs für ^{99}Ru gefunden [128].

Im Hinblick auf ^{49}Ti -NMR der möglichen Katalysatorvorläufer aus Kapitel 3.1.6 ist von Interesse, dass kürzlich ^{49}Ti -NMR-Spektren eines acac-Derivates berichtet wurden [138]. Der für $\text{Ti}(\text{acac})_2\text{Cl}_2$ ($\text{acac} = \text{H}-\text{C}(\text{O})=\text{C}(\text{O})-\text{H}$) berechnete q_{zz} -Wert mit 0,167 a.u. liegt in einer ähnlichen Größenordnung wie die Werte in Tabelle 3.5. D.h. auch für die Chloro-Vorläufer der β -diketonato-Spezies sollte es möglich sein, NMR-Spektren aufzunehmen.

3.1.9 Korrelation zwischen Titan-NMR-Verschiebung des Precursors und der Katalysatorreaktivität

In Tabelle 3.6 sind die erhaltenen Barrieren und die entsprechenden Titan-NMR-Verschiebungen der Modell-Precursor für die katalysatische Ethylen-Polymerisation aus Kapitel 3.1.6 aufgelistet und in Abbildung 3.11 gegenein-

3.1 Olefinpolymerisation mit Titan- β -diketonato-Komplexen

Tabelle 3.6: Berechnete Barriere der Ethylen-Insertion (kcal mol^{-1} , BP86/AE1+ZPE-Niveau) und die ^{49}Ti -chemische Verschiebung [ppm] (B3LYP/II', relativ zu TiCl_4) der Precursoren L_2TiCl_2 , $\text{L} = \text{Y}-\text{C}(\text{O})=\text{C}(\text{O})-\text{Y}$ ($\text{Y} = \text{H}$)

Y	ΔE_a	$\sigma(\text{Ti})$	$\delta(^{49}\text{Ti})$
H	2,9	-557,5	-467,8
Me	7,6	-527,9	-497,4
CF_3	-1,6	-565,4	-459,9
F	0,0	-583,8	-441,5
Cl	1,2	-579,8	-445,5
Br	1,3	-594,0	-431,3

ander aufgetragen. Für den gesamten Satz an Verbindungen ist keine gute Korrelation zu erkennen; bestenfalls könnte von einem groben Trend gespro-

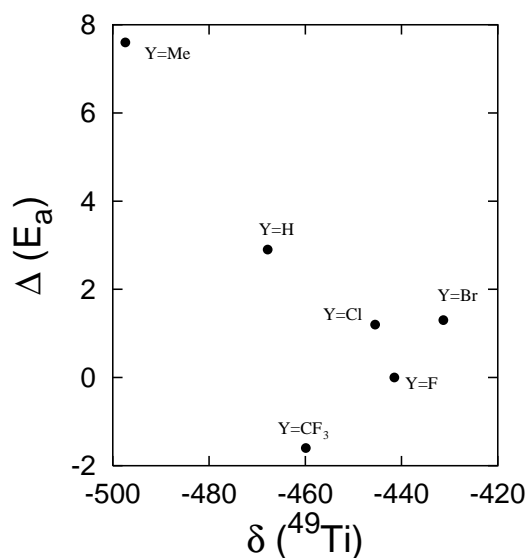


Abbildung 3.11: Aufgetragen sind die berechneten Barrieren [kcal mol^{-1}] gegen die ^{49}Ti -chemische Verschiebungen [ppm] der Precursoren

chen werden, dahingehend, dass eine Verschiebung der Metall-Resonanz zu tieferen Feld (Entschirmung) mit einer Absenkung der Barriere einhergeht.

Andererseits ergibt sich für die Untergruppe der Derivate mit elektronenziehenden Substituenten gerade der entgegengesetzte Trend. Insgesamt ist die Variation der $\delta(^{49}\text{Ti})$ -Werte der β -diketonato-Spezies zu gering (weniger als 70 ppm, verglichen mit der gesamten Verschiebungsbreite von knapp 3000 ppm in Abbildung 3.10), als dass eine brauchbare NMR-Reaktivitäts-Korrelation vorhergesagt werden könnte.

3.1.10 Ligand-chemische Verschiebungen in Titan-Komplexen

Nachdem gezeigt werden konnte, dass sich DFT-Methoden gut zur Berechnung von ^{49}Ti -chemischen Verschiebungen eignen, sollte an einem Beispiel kurz getestet werden, wie sich diese Methoden bei der Berechnung der chemischen Verschiebungen der Ligandatome bewähren. Die Wahl fiel auf einen Titanpentalenkomplex, $\text{Ti}(\text{bis}(\text{trimethylsilyl})\text{pentalen})(\text{allyl})\text{Cl}$ **10** aus der AG Jonas im Hause [139]. Auf dem BP86/AE1'-Niveau (ohne Polarisationsfunktionen auf den Trimethylsilylgruppen) wurden zwei Minima in C_1 -Symmetrie optimiert (**10a** und **10b**, siehe Abbildung 3.12), die sich in der relativen Lage der Pentalen- und (allyl)Cl-Fragmente zueinander unterscheiden. Beide Stereoisomere liegen energetisch nur um $1,5 \text{ kcal mol}^{-1}$ auseinander. Experimentell wird im ^{13}C -NMR-Spektrum nur ein Satz von Signalen beobachtet, die auch bei tiefen Temperaturen (-80°C) nicht aufspalten oder verbreitern. Entweder liegt also nur ein Isomer vor (was möglich wäre, wenn der energetische Unterschied größer als die berechneten $1,5 \text{ kcal mol}^{-1}$ wäre) oder beide Isomere befinden sich auf der NMR-Zeitskala in raschem Austausch.

3.1 Olefinpolymerisation mit Titan- β -diketonato-Komplexen

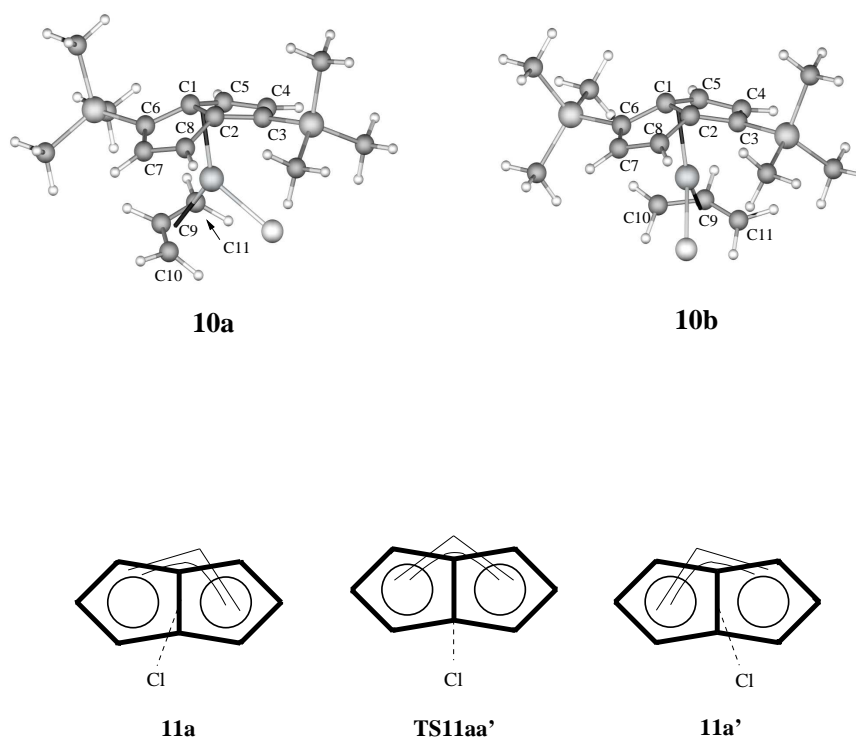


Abbildung 3.12: Titanpentalenkomplexe; oben: BP86/AE1'-optimierte Isomere von Derivat **10**; unten: schematische Umlagerung im Stammsystem **11** (Blick entlang der Ti-X-Achse, X = Mittelpunkt entlang der C1-C2-Bindung)

Um die Plausibilität des letzteren Sachverhaltes zu untersuchen, wurde die Barriere für eine entsprechende Umlagerung im unsubstituierten Titanpentalenkomplex $\text{Ti}(\text{pentalen})(\text{allyl})\text{Cl}$ **11** untersucht. In diesem experimentell noch nicht bekannten Modell-System sind die **10a** und **10b** entsprechenden Minima äquivalent (Enantiomere) und der Übergangszustand zwischen ihnen (siehe Abbildung 3.12) hat C_s -Symmetrie. Auf dem BP86/AE1-Niveau beträgt die Barriere nur $4,8 \text{ kcal mol}^{-1}$ höher; ein ähnlicher Wert ist auch für die Barriere zwischen den Derivaten **10a** und **10b** zu erwarten. Auch in dem verwandten $\text{Zr}(\text{pentalen})_2$ wurde eine niedrige Barriere für die Rotation der

3.1 Olefinpolymerisation mit Titan- β -diketonato-Komplexen

beiden Pentalen-Fragmente gegeneinander beobachtet [140] und berechnet [141].

Für die beiden Isomere **10a** und **10b** sind die berechneten ^{13}C -Werte in Tabelle 3.7 aufgelistet. Beim Vergleich der theoretischen Daten für **10a** und **10b** fällt auf, dass für einige ^{13}C -Resonanzen starke Unterschiede auftreten (z.B. $\Delta\delta \approx 16$ für C3 oder $\Delta\delta \approx 20$ für C8). In diesen Fällen stimmen die für das energetisch tiefste Isomer **10b** berechneten Werte wesentlich besser mit dem Experiment überein als die von **10a** (vgl. auch die mittlere absoluten Abweichungen $\Delta\delta$ in Tabelle 3.7). Insgesamt legen die DFT-Werte in Tabelle

Tabelle 3.7: Berechnete ^{13}C -chemische Verschiebungen [ppm] der Pentalenkomplexe (B3LYP//II'-Niveau)

$\delta(^{13}\text{C})$	11a	10a^a	10b^a	Exp. 10
C1	133,5	143,4	141,5	143,5
C2	131,2	139,1	140,3	142,1
C3	97,8	131,5	115,3	117,5
C4	120,8	132,6	127,7	127,4
C5	96,3	100,3	100,8	103,5
C6	98,3	107,5	108,4	109,8
C7	125,9	127,5	133,0	131,7
C8	118,4	102,2	121,8	123,4
C9	127,1	124,5	128,6	127,5
C10	69,1	78,3	68,4	83,1
C11	79,4	71,6	80,8	71,3
$\Delta\delta^b$		6,97	1,96	

^a Basis Double-Zeta auf den Trimethylsilylfragmenten

^b mittlerer absoluter Fehler

3.7 nahe, dass **10b** in Lösung vorliegt, und nicht **10a**. Wie oben diskutiert, sollte ein Gleichgewicht zwischen beiden vorliegen. Bei einem Energieunterschied von $1,5 \text{ kcal mol}^{-1}$ wäre das höherliegende Isomer, gemäß einer Boltzmannverteilung bei Raumtemperatur, aber nur zu etwa 8% populiert. Eine entsprechende gewichtete Mittelung der B3LYP-Daten von **10a** und **10b** liefert daher Werte, die sehr nahe an denen der Hauptkomponente **10b** liegen (mittlerer absoluter Fehler der entsprechend gemittelten δ -Werte: 1,95 ppm). Interessanterweise zeigen zwei ^{13}C -Resonanzen einen ungewöhnlichen Temperaturgradienten, nämlich eine Entschirmung bei Abkühlung auf -30°C [139], und zwar für C8 ($\Delta\delta = 0,3$) und eine Allylresonanz, C11 ($\Delta\delta = 0,5$). Dies ist genau der Trend, den man anhand der theoretischen Daten auf Tabelle 3.7 erwartet, wenn die Lage des Gleichgewichts zwischen **10a** und **10b** bei tieferer Temperatur zu dem stabileren Isomer, **10b**, verschoben wird (Boltzmannverteilung bei -30°C liefert 6% **10a** im Gleichgewicht).

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass sich — wie für andere metallorganische Verbindungen auch [10] — Ligand-chemische Verschiebungen mit gängigen DFT-Methoden gut beschreiben lassen, so gut, dass in günstigen Fällen sogar Beiträge zur Zuordnung von Signalen oder zur Aufklärung von Strukturen in Lösung [142] geliefert werden können.

3.1.11 Zusammenfassung

In den vorherigen Abschnitten konnte ausgehend von einem Precursor vom Typ L_2TiCl_2 , $\text{L} = \text{C}_6\text{O}_6$, welcher über Aktivierung in die Form L_2TiR^+ gebracht wird, ein plausibler Mechanismus der Olefinpolymerisation vorgeschlagen und durch DFT-Rechnungen an einem Modellsystem bestätigt werden. Die Barriere für die Insertion des Olefins in die Ti-C-Bindung stellt für diese

3.1 Olefinpolymerisation mit Titan- β -diketonato-Komplexen

Reaktion den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt dar. Mittels elektronenschiebender Substituenten wird die Barriere erhöht, mit elektronenziehenden Substituenten kann sie erniedrigt werden. Dies erlaubt konkrete Vorhersagen, wie die Aktivitäten realer katalytischer Systeme auf Ti- β -diketonato-Basis erhöht werden könnte, z.B. durch Ersatz eines acac- durch einen hfac-Liganden. Möglicherweise ist diese Strategie auch auf andere Systeme mit ähnlichen Ligandensystemen übertragbar.

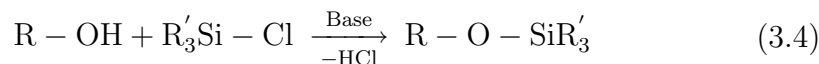
Es gelang jedoch leider nicht, eine Korrelation zwischen den $\delta(^{49}\text{Ti})$ -Werten des Precursors und der katalytischen Aktivität zu etablieren. Dabei konnte jedoch gezeigt werden, dass sich DFT-Methoden gut zur Berechnung von ^{49}Ti -chemischen Verschiebungen eignen. Wie für viele andere Übergangsmetallkerne erweist sich ein Hybridfunktional (B3LYP) als Methode der Wahl. Anders als bei einigen anderen Quadrupolkernen erweist sich eine Abschätzung der Signalschärfe der Ti-NMR-Verschiebungen aus den berechneten Feldgradienten als schwierig. Die DFT-Verfahren bewähren sich auch bei der Berechnung der Ligand-chemischen Verschiebungen, wie sie anhand der $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte eines Titan-Pentalenkomplexes gezeigt werden konnte.

3.2 Silan-Alkoholyse mittels

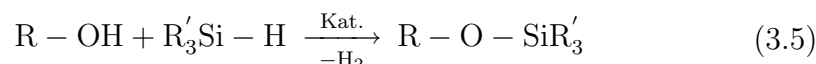
$\text{CpFe(CO)(Me)(PPh}_3\text{)}$

3.2.1 Einleitung

Die in Kapitel 3.1.1 beschriebene Strategie zur Suche nach einer NMR-Verschiebungs-/Reaktivitätskorrelation wurde auf ein weiteres katalytisches System ausgedehnt. Hier fiel die Wahl auf eine Reaktion aus der Schutzgruppentechnik, die generell ein sehr wichtiges Werkzeug in der präparativen Chemie darstellt. Die gewählte Umformung ist die eines Alkohols in einen Silylether, eine der häufigsten Methoden zum Schutz einer OH-Gruppe. Klassisch wird dies durch Umsetzung des Alkohols mit Me_3SiCl in stark basischem Medium durchgeführt [143, 144], wobei sich unter formaler Abspaltung HCl der Silylether bildet:



Der Nachteil dieser Methode ist, dass viele funktionelle Gruppen ein so stark basisches Medium nicht tolerieren. Eine schonendere Alternative stellt die Silanalkoholyse dar, d.h. die Umsetzung des Alkohols mit einem Silan in der Gegenwart eines Katalysators, gemäß Gleichung 3.5:

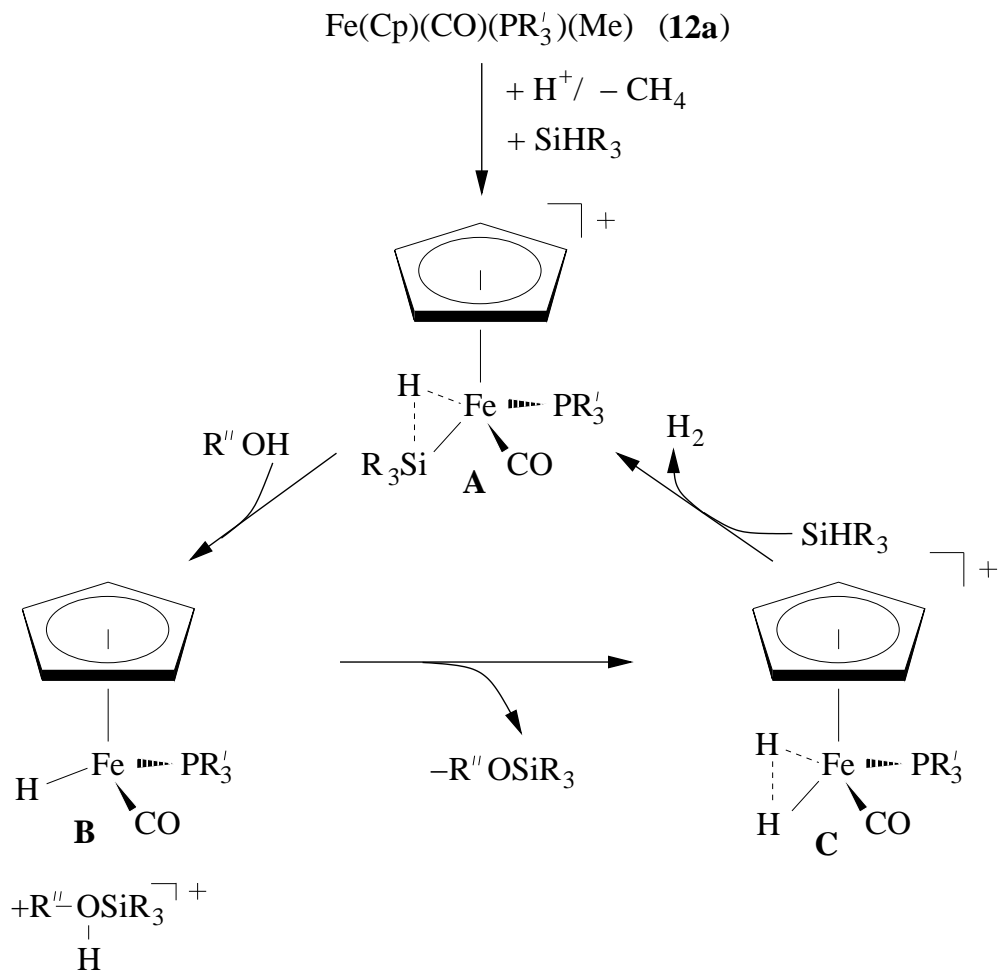


Eine Reihe von Übergangsmetallkomplexen katalysiert diese Reaktion [145–160]. Die Methode ist bisher nicht zu einem allgemein einsetzbaren Verfahren entwickelt worden, denn es treten oft Nebenreaktionen auf, wie z.B. Additionen an CC-Doppelbindungen oder Deaktivierung des Katalysators, oder die Aktivität desselben, d.h. der erreichbare Umsatz, ist zu gering.

Für einen kationischen Iridiumkomplex, $[\text{IrH}_2(\text{THF})_2(\text{PPh}_3)_2]\text{SbF}_6$, wurde eine ungewöhnlich hohe Reaktivität gefunden, die darauf zurückgeführt wurde, dass sowohl der Alkohol als auch das Silan zugleich an das Metall koordinieren können und dann eine intramolekulare Reaktion erfolgt [161]. Eine detaillierte mechanistische Studie wurde kürzlich für ein anderes kationisches System durchgeführt, bei dem die Reaktion an einem $[\text{CpFe}(\text{CO})(\text{PPh}_3)]^+$ -Zentrum stattfindet [145]. Dabei kamen Brookhart et al. zu folgenden Ergebnissen: Wird Ethanol als Alkoholkomponente mit Triethylsilan umgesetzt, findet kein katalytischer Prozeß statt. Bei Verwendung von Phenol hingegen werden akzeptable Umsatzzahlen erreicht. Einige Zwischenstufen dieses Zyklus konnten mittels NMR-Spektroskopie charakterisiert werden. Dies erlaubte die Aufstellung des vollständigen katalytischen Kreisprozesses, der in Abbildung 3.13 vereinfacht dargestellt ist. Zuerst wird ausgehend vom Precursor $\text{CpFe}(\text{CO})(\text{Me})(\text{PPh}_3)$ **12a** im saurem Medium Methan abgespalten und die eigentliche reaktive Spezies erhalten. An diese, zunächst koordinativ ungesättigte Spezies lagert sich dann das Silan unter Bildung des Komplexes **A**. Dann wird nach Angriff des Alkohols der H_2 -Komplex **C** gebildet, wobei die Zwischenstufen **B** und der protonierte Silylether durchlaufen und schließlich das eigentliche Reaktionsprodukt, der Silylether, gebildet werden. Durch Reaktion von **C** mit frischem Silan wird unter Freisetzung von H_2 der Zyklus geschlossen.

Im Rahmen dieser Arbeit sollte nun untersucht werden, ob und wie die Reaktivität dieses Katalysators gezielt beeinflusst werden kann und ob eine Korrelation zwischen $\delta(^{57}\text{Fe})$ -NMR-Verschiebung und der Katalysator-Aktivität vorhergesagt werden kann. Die Vorgehensweise ist dabei der in Kapitel 3.1.1 beschriebenen völlig analog: Zunächst werden zunächst für ein Modellsystem, bestehend aus $[\text{CpFe}(\text{CO})(\text{PH}_3)]^+$ **17a**, SiH_4 und MeOH , die vorgeschlagene

3.2 Silan-Alkoholyse mittels $\text{CpFe(CO)(Me)(PPh}_3\text{)}$



$\text{R} = \text{Et}, \text{R}' = \text{Ph}, \text{R}'' = \text{Et}, \text{Ph}$

Abbildung 3.13: Vereinfachter experimentell vorgeschlagener Katalysezyklus

3.2 Silan-Alkoholyse mittels $\text{CpFe}(\text{CO})(\text{Me})(\text{PPh}_3)$

nen Zwischenstufen aus dem katalytischen Zyklus sowie die relevanten Übergangszustände zwischen diesen berechnet. Dies liefert die Arbeitshypothese für den katalytischen Kreisprozess und insbesondere für den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt, der, wie sich zeigt, im Einklang mit dem experimentellen Beobachtungen steht. Danach werden am Cp-Ring Substituenten eingeführt, um deren Einflüsse auf den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt und damit die katalytische Reaktivität zu studieren. Die Auswahl dieser Substituenten orientierte sich zunächst an entsprechenden Derivaten, $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{X})(\text{CO})(\text{Me})(\text{PPh}_3)$ des realen Katalysatorvorläufers, die bereits bekannt sind und für die auch die ^{57}Fe -NMR Spektren aufgenommen werden konnten (siehe Abbildung 3.14) [162]. Die $\delta(^{57}\text{Fe})$ -Werte der entsprechenden Modell-Vorläufer (mit PH_3 anstatt PPh_3 als Phosphin) wurden berechnet und auf eine mögliche Korrelation mit den theoretischen Aktivierungsbarrieren hin untersucht.

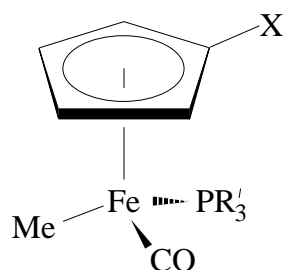
	$\text{R}' = \text{Ph}$		$\text{R}' = \text{H}$	
	X	$\delta(^{57}\text{Fe})$	X	
12A	H	1392	12a	H
12B	SiMe_3	1421	12b	SiMe_3
12C	NEt_2	1437	12c	NMe_2
12D	CO^iPr	1580	12d	COMe
			12e	NO_2
			12f	Cl
			12g	CN

Abbildung 3.14: Real existierende Precursor und deren ^{57}Fe -chemische Verschiebung, sowie zugehörige, berechnete Modellsysteme

Um abschätzen zu können, inwieweit sich der Katalysezyklus für das Modellsystem auf den realen Katalysator übertragen lässt, wurden schließlich noch die wichtigsten stationären Punkte mit dem realistischen Phosphin PPh_3 nachgerechnet. Es zeigt sich, dass dieser Ligand hemilabile Chelate mit dem Eisenzentrum bilden kann, was einerseits die Beschreibung des mechanistischen Ablaufs der Katalyse erschwert, andererseits aber weitere Möglichkeiten zur Feinabstimmung der Katalysatoreigenschaften bieten könnte.

3.2.2 Katalytischer Zyklus mit dem Modellsystem

Ausgehend von dem in Abbildung 3.13 aufgezeigten Zyklus wurden mit den Modellsubstraten $[CpFe(CO)(PH_3)]^+$, SiH_4 , $MeOH$ und H_2 alle einzelnen Schritte durchgerechnet. Als Ausgangspunkt wurde der Silankomplex **13** gewählt, der sich formal durch Addition von SiH_4 an den koordinativ ungesättigten Komplex **17a** gebildet wird (siehe Abbildung 3.15).

Die optimierte Struktur von **13** weist eine „side-on“-Struktur des Silans mit einem verlängerten Si-H-Abstand von $d(Si-H) = 1,78 \text{ \AA}$ auf. Derartige side-on verbrückte Strukturen sind typisch für Übergangsmetall-Silan-Komplexe [163, 164], und eine entsprechende Anordnung wurde auch in dem verwandten neutralen System $Mn(C_5H_4Me)(CO)(PMe_3)(H-SiHPh_2)$ [165] mittels Röntgenstrukturanalyse gefunden. Dieser Komplex weist auch einen ähnlichen Si-H-Abstand von $d(Si-H) = 1,80 \text{ \AA}$ auf.

Um vom Silankomplex **13** zum Hydridkomplex **15** zu gelangen, muss nun die Alkoholkomponente, hier $MeOH$, formal ein Silicinium-Kation, hier SiH_3^+ , abstrahieren. Die Annäherung des Methanols an den Komplex **13** von der Rückseite des Silans erfolgt ohne Barriere auf der Energiehyperfläche und endet schließlich im Komplex **14**. In diesem Komplex wird die „side-on“-

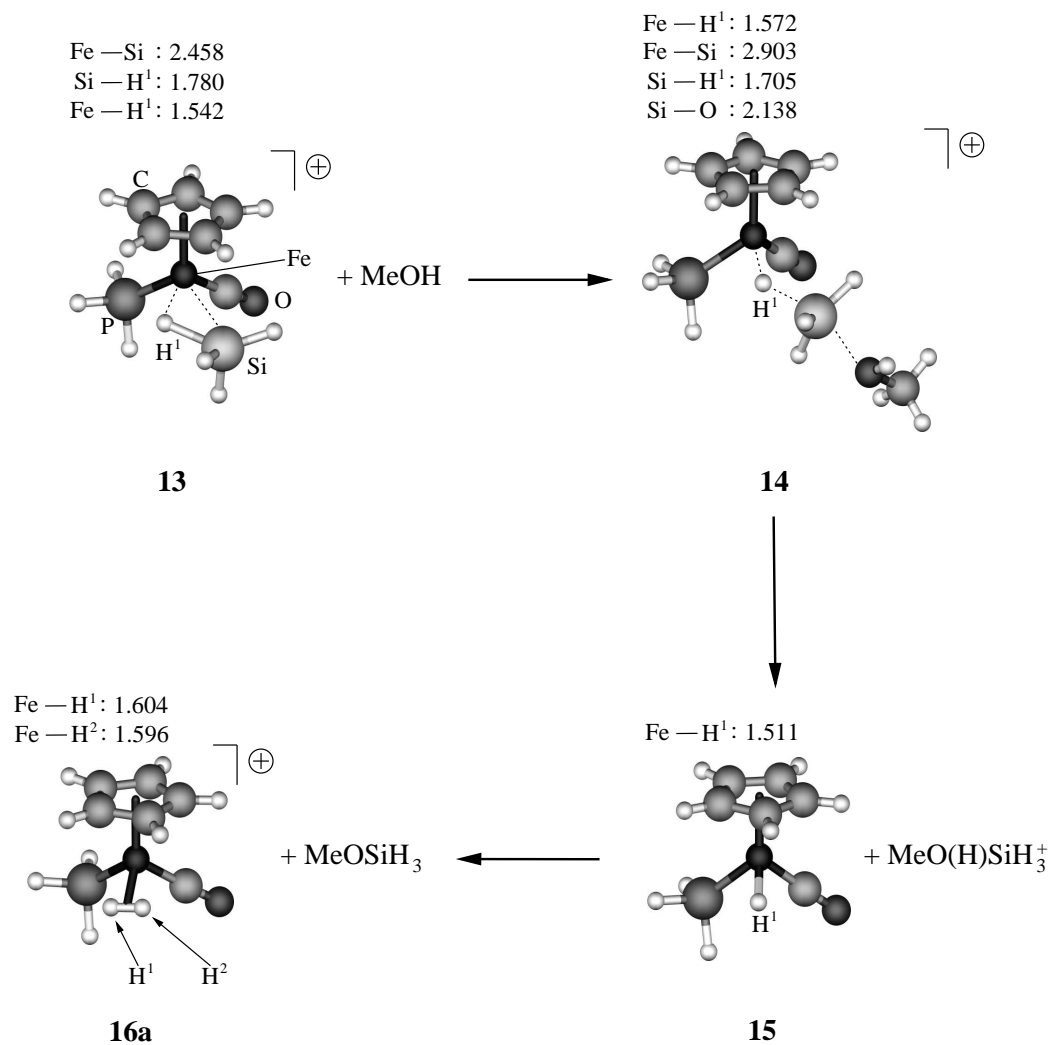


Abbildung 3.15: Berechnete Zwischenstufen zur Bildung des H₂-Komplexen gemäß dem vorgeschlagenem Schema in Abbildung 3.13 (mit BP86/AE1-optimierten Parametern, Abstände in Å)

Koordination des Silans aufgehoben. Der Fe-H¹-Abstand wird dabei geringfügig von $r = 1,54 \text{ \AA}$ auf $r = 1,57 \text{ \AA}$ verlängert. Ebenfalls wird auch der Fe-Si-Abstand verlängert, wobei sich der Si-H¹-Abstand hingegen verringert. Das SiH₃-Fragment ist beinahe planar und bildet mit H¹ und dem O-Atom des Methanols praktisch eine trigonale Bipyramide mit einem $\angle H^1SiO$ -Winkel von $163,2^\circ$. Entsprechende Koordinationsgeometrien wurden auch schon für fünffach koordiniertes Silan ohne Übergangsmetall-Beteiligung berichtet [166]. Auf dem BP86/AE1+ZPE-Niveau liegt Komplex **14** um $10,6 \text{ kcal mol}^{-1}$ tiefer als die „Edukte“ ($6,5 \text{ kcal mol}^{-1}$ nach Korrektur des Basissatz-Superpositionsfehlers (BSSE) mittels Counterpoise-Rechnung [167]). Diesem „enthalpischen“ Energiegewinn wirken jedoch die entropischen Effekte entgegen (ΔG für die Reaktion **13** + MeOH \rightarrow **14** beträgt ohne BSSE-Korrektur $-1,3 \text{ kcal mol}^{-1}$, siehe Tabelle 3.8 weiter unten), so dass dieser Komplex **14** nur in geringer Konzentration im Zyklus vorhanden sein sollte. Um zum freien Hydridkomplex **15** zu gelangen, muss die H₃SiO(H)Me⁺-Einheit in **14** abdissoziieren. Gemäß einer Populationsanalyse der natürlichen Orbitale (NPA) beträgt die Ladung auf diesem Fragment in **14** bereits $0,55$, das heißt, dass schon ein großer Teil der Ladung übertragen wurde. Die vollständige Ladungsübertragung und Dissoziation in die beiden getrennten Fragmente ist sehr stark endotherm und benötigt über 30 kcal mol^{-1} (relativ zu **14**).

Auch bei Einbezug entropischer Effekte ist der Prozess stark endergonisch ($\Delta G = 19 \text{ kcal mol}^{-1}$, siehe Tabelle 3.8). Es konnte kein Übergangszustand zwischen **14** und dem Hydridkomplex **15** + H₃SiO(H)Me⁺ gefunden werden. Entlang einer expliziten Reaktionskoordinate, die aus dem sukzessiv verlängerten, fixierten Fe \cdots H-Abstand bestand (alle anderen Parameter wurden optimiert) stieg die Energie kontinuierlich bis zu der der beiden ge-

3.2 Silan-Alkoholyse mittels $\text{CpFe}(\text{CO})(\text{Me})(\text{PPh}_3)$

Tabelle 3.8: Relative Energien (in kcal mol⁻¹ auf BP86/AE1 Niveau) der stationären Punkte des Katalysezyklus des Modellsystems; {Fe} = [CpFe(CO)(PH₃)]⁺

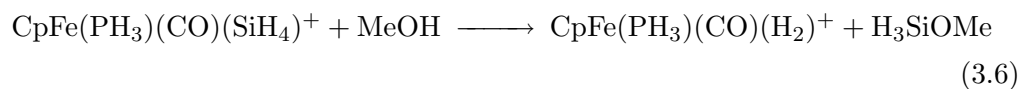
Komplex	ΔE	$\Delta E + \text{ZPE}^a$	$\Delta H^{300,b}$	$\Delta G^{300,b}$
{Fe}(SiH ₄)(13) + SiH ₄ + MeOH	0.0	0.0	0.0	0.0
{Fe}(HSiH ₃ ...OHMe)(14) + SiH ₄	-12.2	-10.6	-10.3	-1.3
{Fe}H (15) + SiH ₄ + MeO(H)SiH ₃ ⁺	19.4	19.6	19.4	17.7
{Fe}(SiH ₄)(HOMe) [‡] (TS13-16a) + SiH ₄	2.7	3.8	3.4	14.3
{Fe}(H ₂)(16a) + MeOSiH ₃ + SiH ₄	-11.2	-12.4	-12.7	-13.5
{Fe}(H ₂)(SiH ₄) [‡] (TS16a-13) + MeOSiH ₃	12.6	8.5	9.8	13.0
{Fe} (17a) + H ₂ + MeOSiH ₃ + SiH ₄	15.5	9.4	11.1	0.6
{Fe}(SiH ₄)(13) + H ₂ + MeOSiH ₃	-15.0	-18.1	-17.3	-16.2

^aInklusive Nullpunktsenergien

^bThermodynamische Korrektur entstammen harmonischen Frequenzrechnungen auf BP86/AE1-Niveau

trennten Produkte an.

Die Protonierung des Hydridkomplexes **15** durch H₃SiO(H)Me⁺ unter Bildung des kationischen H₂-Komplexes **16a** und des Silylether-Produkts hat eine sehr hohe Triebkraft (auf BP86/AE1+ZPE-Niveau beträgt die Reaktionsenergie -32,0 kcal mol⁻¹, so dass die Gesamtreaktion



exotherm ist ($\Delta E + \text{ZPE} = -12,4$ kcal mol⁻¹). Wiederum konnte für den Re-protonierungsschritt kein Übergangszustand gefunden werden. Die Annäherung von H₃SiO(H)Me⁺ an **15** liefert direkt CpFe(PH₃)(CO)(H₂)⁺...O(Me)-SiH₃ (siehe Abbildung 3.16) und erfolgt ohne Barriere.

Dieser Ion-Dipol-Komplex wäre Reaktionsprodukt in der Gasphase und liegt

3.2 Silan-Alkoholyse mittels $\text{CpFe(CO)(Me)(PPh}_3\text{)}$

10,6 kcal mol⁻¹ unterhalb der getrennten Produkte **16a** + H₃SiOMe (ohne BSSE-Korrektur). In Lösung würde der Silylether in CpFe(PH₃)(CO)-(H₂)⁺...O(Me)SiH₃ rasch durch das Lösungsmittel verdrängt und damit freigesetzt werden. Alternativ dazu wäre denkbar, dass eine Deprotonierung von CpFe(PH₃)(CO)...H...SiH₃...O(H)Me⁺ **14** (hervorgerufen durch mögliche schwache intermediäre Protonenakzeptoren z.B. Alkohol oder basisches Lösungsmittel, z.B. Ether) stattfindet. Um dies zu simulieren, wurde das Proton am Silylether-Sauerstoff in **14** entfernt und eine Geometrieoptimierung durchgeführt. Es erfolgte eine Dissoziation in den Hydridkomplex und den Silylether. Der Hydridkomplex könnte dann wieder von der protonierten Base, die somit als Proton-Relay fungieren würde, reprotoniert werden. Auch hier ergibt sich das Problem, dass das auftretende freie Hydrido-Komplex thermodynamisch ungünstig ist.

Eine weitere Möglichkeit ist denkbar, um vom Silankomplex **13** + MeOH zu **16a** + H₃SiO(H)Me⁺ zu kommen, nämlich über Herabsetzung der Haptizität des Cp-Ringes („Ring-Slippage“). Dadurch könnten beide Partner, Silan und Alkohol, gleichzeitig an das Metall koordinieren und in einem geeigneten in-

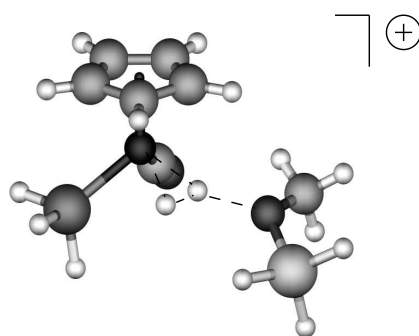


Abbildung 3.16: BP86-AE1-optimierter Ionen-Dipolkomplex CpFe(PH₃)(CO)(H₂)⁺...O(Me)SiH₃

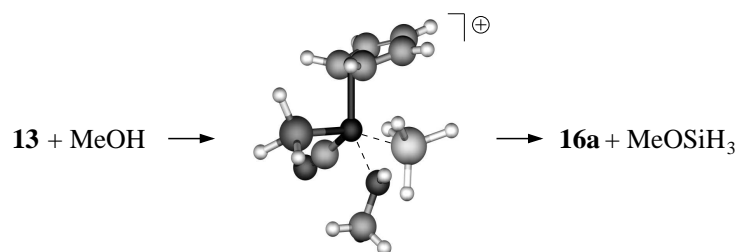


Abbildung 3.17: Mögliche „Ring-Slippage“-Zwischenstufe

tramolekularen H-Transfer das Auftreten von freiem **15** vermieden werden. Dieser Ring-Slippage-Prozess ist gut bekannt [168] und wurde auch rechnerisch für verwandte Spezies wie etwa $Rh(CP)(CO)_2(PH_3)$ gefunden [12]. Die durch die Änderung der Haptizität gewonnene Koordinationsstelle könnte dann das Methanol einnehmen. Solche Komplexe konnten lokalisiert werden (siehe Abbildung 3.17 für ein Beispiel), lagen aber um $32,2 \text{ kcal mol}^{-1}$ bzw. $45,7 \text{ kcal mol}^{-1}$ (ΔG -Werte) oberhalb der „Reaktanden“ **13** + MeOH. Derartige Ring-Slippage-Prozesse sollen also in diesem Schritt keine Rolle spielen. Deshalb wurde nach weiteren Alternativen gesucht, um vom Silankomplex **13** zum H_2 -Komplex ohne Auftreten des neutralen Hydrids zu gelangen. Diesmal wurde das Methanol dem Si-Zentrum nicht trans zum Metall genähert, sondern es wurde die Möglichkeit eines „Vorderseitenangriffs“ untersucht und versucht, MeOH mit der OH-Gruppe voraus in die Fe-Si-Bindung zu inserieren. In der Tat gelang es, einen entsprechenden Übergangszustand zu lokalisieren (siehe Abbildung 3.18). In diesem fünfgliedrigen Übergangszustand wird der Fe-H-Abstand leicht vergrößert, der Winkel $\angle(FeH^1Si)$ von $95,2^\circ$ in **TS13-16a** auf 149° in **16a** aufgeweitet und die Fe-Si-Bindung gespalten ($Fe-Si = 2,7 \text{ \AA}$). Letztendlich ergibt sich ein leicht deformierter Fünfring (FeH^1SiOH^2). **TS13-16a** liegt nur um $3,8 \text{ kcal mol}^{-1}$ über den Reaktanten **13** + MeOH. Da dieser Prozess assoziativ

3.2 Silan-Alkoholyse mittels $CpFe(CO)(Me)(PPh_3)$

und über eine hochgeordnete fünfgliedrige Übergangsstruktur verläuft, wird er entropisch nicht begünstigt, so dass die Barriere auf der freien Energiehyperfläche $14,3 \text{ kcal mol}^{-1}$ beträgt. Dieser Wert ist aber immer noch niedriger als die freie Aktivierungsenergie über den dissoziativen Mechanismus unter Bildung des freien Hydrids ($\Delta G = 17,7 \text{ kcal mol}^{-1}$, vgl. Tabelle 3.8). Die Modellrechnungen in der Gasphase legen also nahe, dass es möglich ist, direkt von den Edukten, hier **13** + MeOH zu den Produkten MeOSiH_3 + **16a** zugelingen. Es ist nicht auszuschliessen, dass Solvenseffekte den dissoziativen Weg über **15** begünstigen würden, z.B. durch starke Solvenseffekte des protonierten Silylethers. Die für das Modellsystem favorisierte assoziative Variante ist aber in jedem Fall eine plausible Alternative für das reale System; hier könnte der mittels NMR-Spektroskopie nachgewiesene Hydrid-Komplex

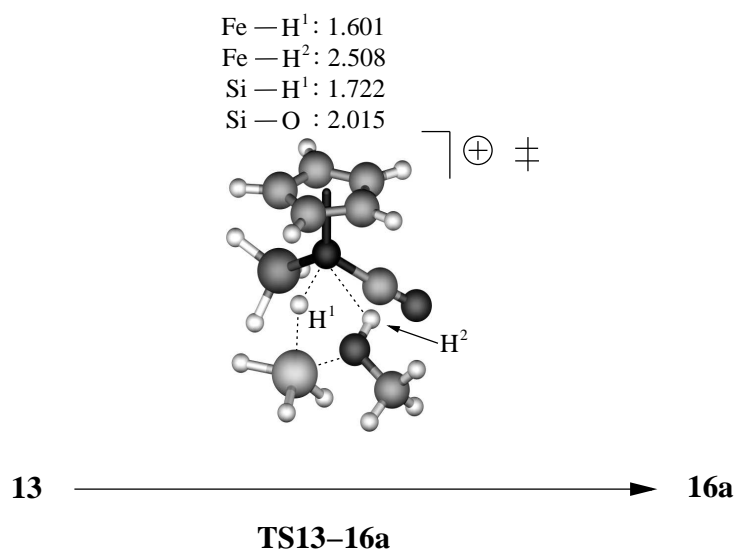
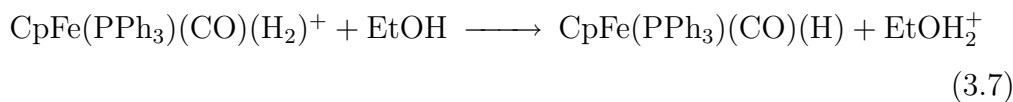


Abbildung 3.18: BP86-AE1-optimierter Übergangszustand für den Vorderseitenangriff des Alkohols (Bindungslängen in Å)

[145] auch durch eventuell auftretende Seitenreaktionen erklärt werden, z.B.



Es ist nicht ungewöhnlich, dass H_2 -Übergangsmetallkomplexe, sogenannte „nichtklassische“ Diwasserstoff-Komplexe, mit Dihydriden im Gleichgewicht stehen [169–173]. Im Fall der untersuchten Eisen-Modellspezies konnte kein solches cis-Dihydrid gefunden werden; die versuchten Optimierungen kollabierten zum H_2 -Komplex **16a**. Dagegen konnte ein trans-Dihydrid-Minimum lokalisiert werden, das allerdings um 4 kcal mol^{-1} über dem cis-Komplex liegt und somit in dem katalytischen Kreisprozess nicht beteiligt sein sollte.

Um den katalytischen Zyklus zu schließen, d.h. um vom H_2 -Komplex zurück zum „Ausgangskomplex“, dem Silankomplex **13** zu kommen, sind zwei Möglichkeiten denkbar:

Zum einen kann dies nach einem assoziativen Mechanismus ablaufen. Ein entsprechender Übergangszustand (**TS16a-13**) für die Substitution des H_2 durch SiH_4 konnte lokalisiert werden (siehe Abbildung 3.19).

In diesem Übergangszustand befinden sich sowohl das eintretende SiH_4 -Fragment als auch die H_2 -Abgangsgruppe auf derselben Seite des Komplexes (syn- oder Vorderseitenangriff). Für einen eventuellen anti- bzw. Rückseitengriff konnte kein Übergangszustand gefunden werden. Sämtliche Optimierungsversuche führten zurück zu den Reaktanden **16a** + SiH_4 . Der syn-Übergangszustand **TS16a-13** liegt $20,9 \text{ kcal mol}^{-1}$ (BP86/AE1+ZPE) bzw. $26,5 \text{ kcal mol}^{-1}$ auf der freien Energiehyperfläche über diesen Reaktanden.

Die zweite Möglichkeit ist ein dissoziativer Mechanismus. Hier wird zuerst H_2 abgespalten, und an die freigewordene Koordinationsstelle kann anschließend das Silan koordinieren. Weder für die H_2 -Dissoziation von Komplex **16a**

3.2 Silan-Alkoholyse mittels $CpFe(CO)(Me)(PPh_3)$

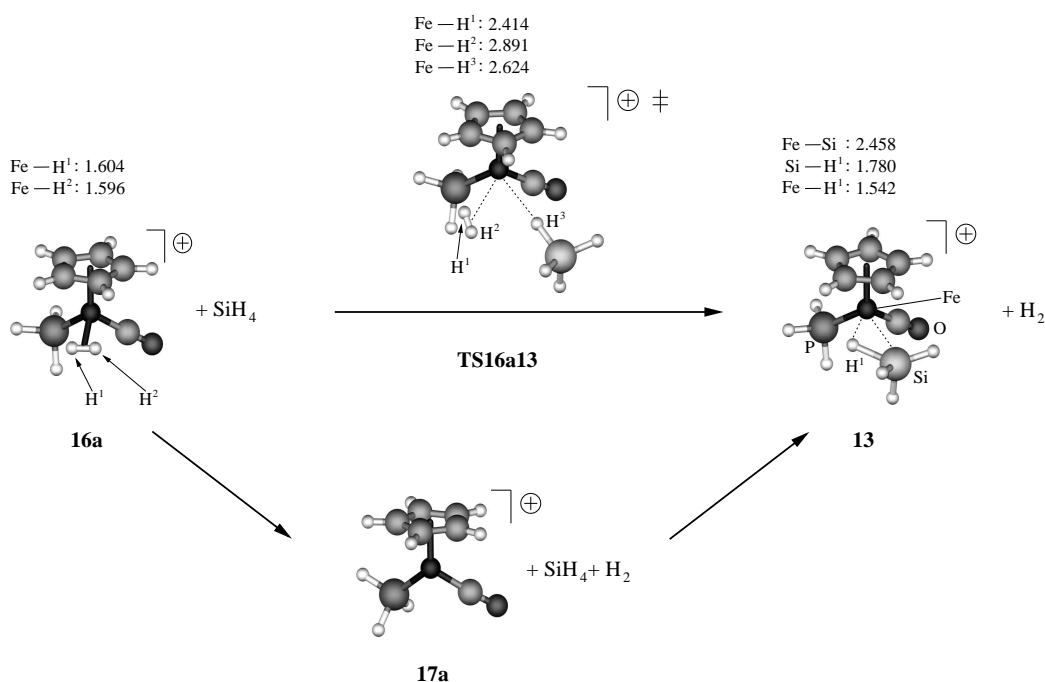
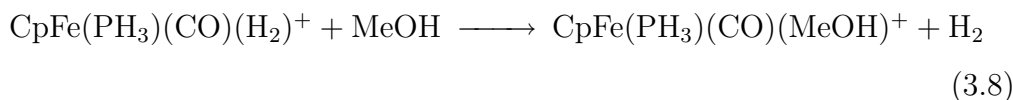


Abbildung 3.19: Mögliche Rückwege zum „Startkomplex“ mit BP86/AE1-optimierten geometrischen Parametern (Bindungslängen in Å)

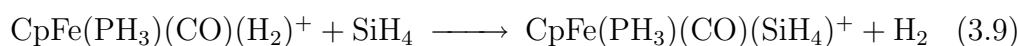
zu **17a**, noch für die Assoziation des Silans von **17a** zu **13** konnten Übergangszustände auf der Energiehyperfläche lokalisiert werden. Die Barriere für diesen Mechanismus entspricht demzufolge der reinen Dissoziationsenergie des H₂. Diese entspricht 21,8 kcal mol⁻¹ (BP86/AE1+ZPE) bzw. 14,1 kcal mol⁻¹ auf der freien Energiehyperfläche. Auf der Energiehyperfläche (BP86/AE1+ZPE) ist der assoziative Mechanismus geringfügig gegenüber dem dissoziativen begünstigt, $\Delta\Delta E = 0,9$ kcal mol⁻¹. Werden allerdings die entropischen Beiträge bei dieser Reaktion mit berücksichtigt, dann wird der dissoziative Pfad deutlich favorisiert ($\Delta\Delta G$ zwischen beiden Alternativen 12,4 kcal mol⁻¹).

Wie verhält es sich mit der im Experiment gefundenen Konkurrenzreaktion, die zum Abbruch des Katalysezyklus führen würde? In dem Modellsystem

ist die Reaktion

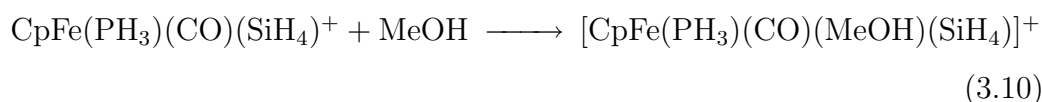


($\Delta E = -9,9 \text{ kcal mol}^{-1}$) deutlich günstiger als die Fortsetzung des Katalysezyklus via



($\Delta E = -5,7 \text{ kcal mol}^{-1}$). In der Tat wird experimentell für Ethanol, dem das in der Modellstudie verwendete MeOH sehr nahe ist, eine rasche Deaktivierung des Katalysators unter Bildung von Alkoholaddukten analog Gleichung 3.8 gefunden [145]. Diese Adduktbildung tritt bei Verwendung von Phenol als Alkoholkomponente nicht auf. Offenbar genügt der sterische Anspruch dieses Substrats, um die Adduktbildung gemäß Gleichung 3.8 gegenüber der Aufnahme des Silans (vgl. Gleichung 3.9) zurückzudrängen.

Welches ist letztendlich der geschwindigkeitsbestimmende Schritt im katalytischen Modellkreislauf? Hierfür kommen aufgrund des oben Diskutierten die folgenden Schritte in Betracht:



Auf der Energiehyperfläche, d.h. auf BP86/AE1+ZPE-Niveau, ist der zweite Schritt, die H_2 -Dissoziation, wesentlich höher aktiviert und wäre damit eindeutig der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Beim Betrachten der freien Energiehyperfläche jedoch sind beide Schritte energetisch fast gleich, die H_2 -Dissoziation in Gleichung 3.11 ist sogar leicht günstiger. Die Abschätzung der freien Energien beruht jedoch auf der Annahme idealer Gase, so dass

diese Werte nur Richtwerte sind; insbesondere werden die entropischen Effekte häufig überschätzt, besonders wenn, wie in den vorliegenden Komplexen, sehr niedrige Schwingungsmoden vorhanden sind. Deshalb sollten die realen freien Energien näher an den Energien mit Nullpunktskorrektur liegen. Zudem sollte, selbst wenn beide Alternativen dieselben Barrieren auf der ΔG -Fläche aufweisen, unter realen Bedingungen des katalytischen Umsatzes die Geschwindigkeit des ersten Schrittes (Gleichung 3.10) größer sein als die des zweiten (Gleichung 3.11). Ersterer wird durch den hohen Überschuss eines Reaktionspartners begünstigt, nämlich der alkoholischen Komponente, während letzterer nur von der (niedrigen) Konzentration des H_2 -Komplexes abhängen sollte. Alles in allem legen die Ergebnisse für das Modellsystem nahe, dass die Dissoziation des H_2 gemäß Gleichung 3.11 der geschwindigkeitsbestimmende Schritt im Katalysezyklus ist, im Einklang mit der Interpretation der experimentellen Beobachtungen [145]. Diese Annahme stellt die Arbeitshypothese für die folgenden Untersuchungen zu den Substituenteneffekten dar.

3.2.3 Substituenten-Effekte

Zur Abschätzung der Substituenteneffekte wird im folgenden weiterhin davon ausgegangen, dass für die substituierten Systeme der gleiche Schritt wie auch im unsubstituierten Modellzyklus geschwindigkeitsbestimmend ist, nämlich die H_2 -Dissoziation. Aus diesem Grund wurden zunächst für die Minima, die am geschwindigkeitsbestimmenden Schritt des Modellsystems beteiligt sind, d.h. **16a** und **17a**, am Cp-Ring jeweils ein H-Atom durch den entsprechenden Rest substituiert und eine Grundzustandsoptimierung durchgeführt. Diese Substitution wurde nacheinander für jedes der Cp-H-Atome durchgeführt, so dass für jeden substituierten Komplex mehrere Minima lokalisiert wurden

3.2 Silan-Alkoholyse mittels $CpFe(CO)(Me)(PPh_3)$

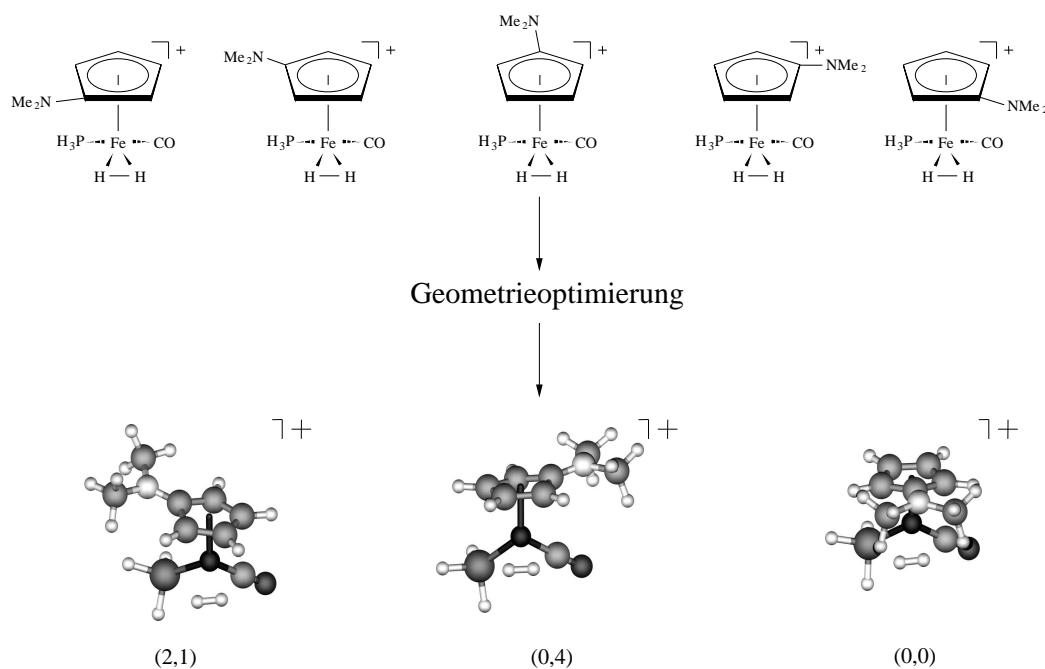


Abbildung 3.20: Vorgehensweise zum Auffinden des energetisch niedrigsten Derivates, z.B. für die H_2 -Komplexe der NMe_2 -Derivate. 1.Reihe Schematische Darstellung der fünf Startstrukturen. Untere Reihe: Erhaltene Minima; relative Energien in Klammern in kcal mol^{-1} (BP86/AE1 + ZPE)

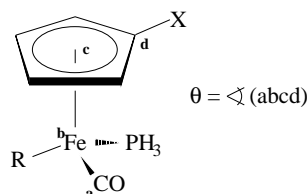
(siehe Abbildung 3.20 und Tabelle 3.9)

Im folgenden werden die Ergebnisse für die energetisch jeweils niedrigsten Isomere diskutiert.

Beim Betrachten der substituierten Produkt-Komplexe ohne H_2 fällt auf, dass sich im Falle der Liganden $R = SiMe_3$, $COMe$, NO_2 eine Wechselwirkung zwischen Ligand und Eisenatom ausbildet (**17b**, **17c**, **17e** in Abbildung 3.21). Offenbar führt dieser intramolekulare Kontakt zu einer beträchtlichen Stabilisierung, denn die H_2 -Dissoziationsenergie für diese drei Systeme ist deutlich niedriger als bei dem unsubstituierten Stamm-Komplex (und zwar um bis zu $13,2 \text{ kcal mol}^{-1}$ inkl. ZPE für $R = COMe$, siehe Tabelle 3.10).

3.2 Silan-Alkoholyse mittels $CpFe(CO)(Me)(PPh_3)$

Tabelle 3.9: Berechnete Derivate für die Precursoren und die Derivate für die Komplexe **16x** und **17x**, Diederwinkel θ in Grad; relative Energien in kcal mol⁻¹.



X	16x , R = H ₂		17x , R = -		12x , R = Me	
	θ	$E_{rel.}$	θ	$E_{rel.}$	θ	$E_{rel.}$
b , SiMe ₃	199,1	0,4	39,4	7,1	186,8	0,9
	272,6	0,0	252,4	0,1	45,8	0,1
	45,4	0,7	246,1	0,0	36,7	0,1
	50,5	0,8	50,5	7,1	320,4	0,0
					274	0,6
c , NMe ₂	121,6	2,1	109,5	4,5	114,6	1,5
	246,0	0,0	244,5	0,0	207,3	2,5
	354,9	0,5	16,6	3,7	348,3	0,0
					251,2	2,2
d , COMe	176,8	0,0	76,0	12,4	180,2	0,0
	271,6	1,9	175,3	15,4	57,8	1,8
	56,9	2,7	245,7	0,0	313,2	3,5
					277,5	3,3
e , NO ₂	178,9	0,2	178,9	11,2	176,6	0,0
	275,7	2,2	245,4	0,0	268,6	1,3
	61,0	0,0	78,1	11,2	59,7	2,4
f , CN	63,5	0,0			59,0	1,5
	115,9	1,8	246,2	0,3	180,7	0,0
	271,5	1,2	171,8	0,2	268,3	0,6
	189,5	0,5	87,6	0,0	314,1	2,3
	130,3	0,1				
g , Cl	53,7	0,3			118,5	0,8
	338,4	1,2	243,9	0,0	51,4	0,9
	261,7	0,6	93,4	2,2	333,1	1,3
	201,8	0,9	238,5	1,0	261,0	0,0
	122,8	0,0			186,3	0,0

3.2 Silan-Alkoholyse mittels $\text{CpFe}(\text{CO})(\text{Me})(\text{PPh}_3)$

Dies lässt sich dadurch erklären, dass das Eisenatom versucht, die durch die H_2 -Dissoziation entstehende Elektronenlücke durch intramolekulare Koordination eines Donors aufzufüllen. Im Falle der Liganden COMe und NO_2 findet die Wechselwirkung zwischen dem Eisenatom und einem der Sauerstoffatome statt, bei SiMe_3 bildet sich eine agostische Wechselwirkung mit einer CH-Bindung der Silylgruppe aus. Damit sich diese Kontakte ausbilden können, muss sich der gesamte Ligand auf das Eisen zu bewegen, was zu einer deutlichen Verzerrung des Cp-Ringes führt (siehe Abbildung 3.21).

Die energetische Stabilisierung durch diese Wechselwirkungen lässt sich aus der relativen Energie des nächsten, tiefsten Minimums ohne einen solchen Kontakt abschätzen. Die nächstliegenden Minima für die Liganden $\text{SiMe}_3, \text{NO}_2$

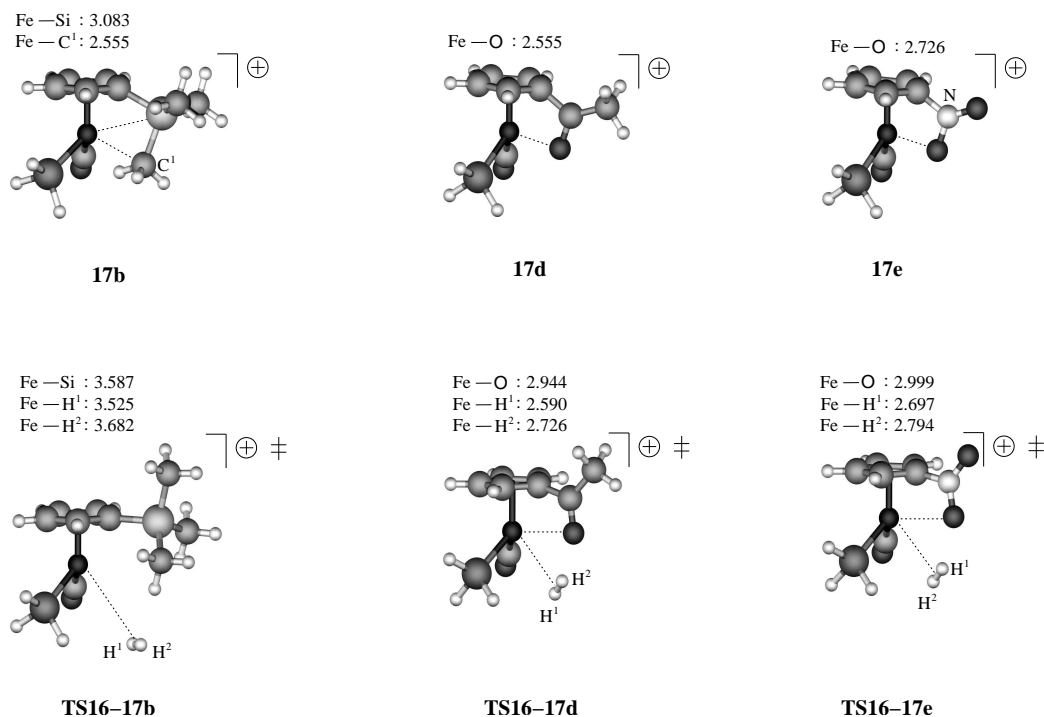


Abbildung 3.21: BP86/AE1-optimierte Zwischenstufen mit intramolekularer Koordination des Substituenten (obere Reihe) und Übergangszustände für deren Bildung (untere Reihe), Bindungslängen in Å

3.2 Silan-Alkoholyse mittels $CpFe(CO)(Me)(PPh_3)$

und $COMe_3$ liegen 7,1, 11,0 und 12,4 kcal mol⁻¹ über den stabilsten in Abbildung 3.21 gezeigten. Um vergleichbare Werte liegen auch die H_2 -Dissoziationsenergien der Diwasserstoffkomplexe **17b**, **17d**, **17e** unter der des Stammsystems.

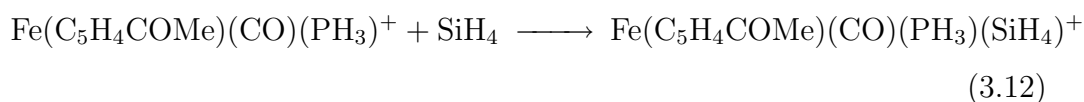
Auch für die Cl-, CN- und NMe_2 -Substituenten wird eine Verringerung der Dissoziationsenergie berechnet. Allerdings findet hier keine Ausbildung einer zusätzlichen, intramolekularen Wechselwirkung statt. Im Falle der NMe_2 -Gruppe wäre, wie auch für $SiMe_3$, eine agostische Bindung denkbar, jedoch müsste sich hierzu die NMe_2 -Gruppe um 90° drehen, was zum Verlust der π -Konjugation mit dem Cp-Ring führen würde. Die Verringerung der H_2 -Dissoziationsenergie durch die Cl- und Amino-Gruppen dürfte in der starken π -Donor-Wirkung dieser Liganden begründet liegen, die den Cp-Ring elektronreicher macht und so den Elektronenmangel im koordinativ ungesättigten Komplex **17c** „abmildert“. Interessanterweise wird auch für den π -Akzeptor CN eine (geringe) Absenkung der Dissoziationsenergie vorhergesagt (um 1,6 kcal mol⁻¹, siehe Tabelle 3.8). Möglicherweise wird hier die erwartete, destabilisierende Erhöhung des Elektronenmangels durch eine intramolekulare elektrostatische Wechselwirkung zwischen den negativen bzw. positiven Teil Ladungen auf CN-Stickstoff bzw. Eisenzentrum kompensiert.

Wie im Stammsystem gibt es auch bei den Cl-, CN- und NMe_2 -Derivaten keine Übergangszustände für die H_2 -Dissoziation, d.h. die Dissoziationsenergie entspricht auch hier der Reaktionsbarriere. Bei den substituierten Komplexen mit $R = SiMe_3$, $COMe$ und NO_2 dagegen sollte eine Aktivierung nötig sein, da sich hier die stabilisierenden Wechselwirkungen erst ausbilden können, wenn das H_2 relativ weit vom Eisenatom entfernt ist. An diesem müsste sich die freie Koordinationsstelle erst bis zu einem gewissen Grad ausbilden, bevor sie intramolekular abgesättigt werden kann. Für diesen Prozess konnten die

drei entsprechenden Übergangszustände gefunden werden (siehe **TS16-17b**, **TS16-17d**, **TS16-17e** in Abbildung 3.21). In allen drei Fällen liegt die Aktivierungsbarriere für die Dissoziation um 1 bis 2 kcal mol⁻¹ niedriger als die H₂-Dissoziationsenergie im Stammsystem. Für die NO₂- und COMe-Derivate ist an der Verzerrung der Cp-Liganden in den Übergangszuständen (siehe **16-17d**, **16-17e** in Abbildung 3.21) deutlich zu sehen, dass die stabilisierende intramolekulare Wechselwirkung bereits in den Übergangsstrukturen einsetzt, was mit den niedrigeren Barrieren in Einklang steht.

Um sicher zu gehen, dass auch für die Derivate der dissoziative Mechanismus gegenüber dem assoziativen begünstigt ist, wurde letzterer exemplarisch für R = COMe untersucht. Hierfür wurden am Übergangszustand **TS16a-13** alle H-Atome am Cp-Ring nacheinander durch die COMe-Gruppe ersetzt und eine Übergangszustandssuche durchgeführt. Nach entsprechender Optimierung wiesen diese die gleiche imaginäre Mode wie **TS16a-13** auf. Dabei erwiesen sich die so gefundenen assoziativen Übergangszustände energetisch fast entartet mit denen der H₂-Dissoziation via **TS16a-13**, aber aufgrund der entropischen Beiträge sollte letzterer Prozess der bevorzugte bleiben. Es ist anzunehmen, dass das gleiche auch für die anderen Substituenten gilt.

Wenn für die H₂-Dissoziation im Falle der COMe-, NO₂- und SiMe₃-Derivate ein Übergangszustand existiert, dann sollte auch einer für die anschließende Assoziation des Silans



existieren. Dieser wurde wiederum exemplarische für das COMe-Derivat lokalisiert (**TS17-13a**) (siehe Abbildung 3.22).

TS17-13d ist 4,5 kcal mol⁻¹ inkl. ZPE stabiler als der Übergangszustand

3.2 Silan-Alkoholyse mittels $CpFe(CO)(Me)(PPh_3)$

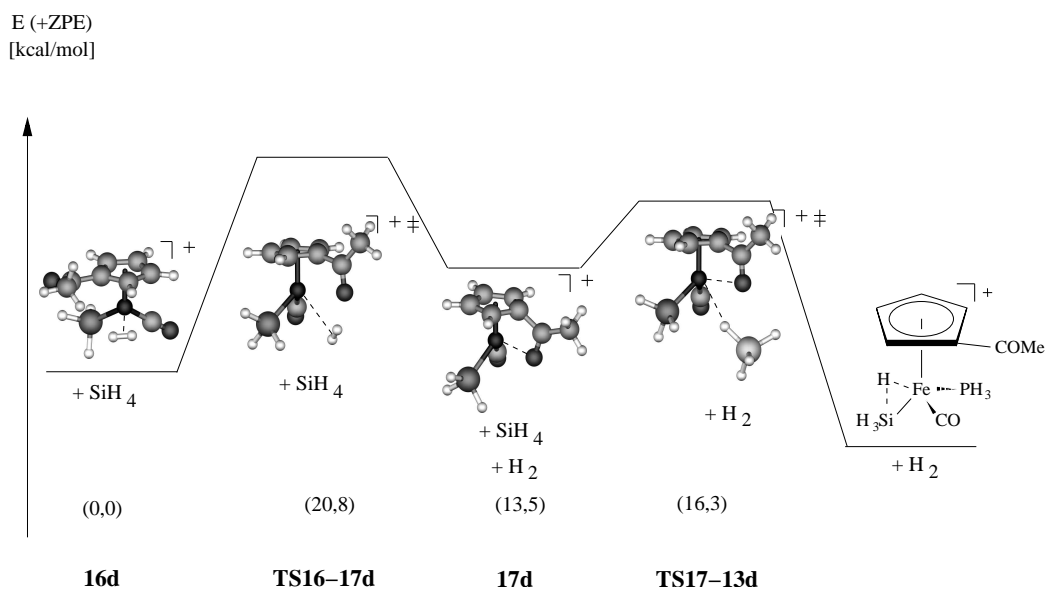


Abbildung 3.22: Berechneter dissoziativer Mechanismus der SiH_4 -Substitution durch H_2 (in Klammern: relative Energien)

der H_2 -Dissoziation, **TS16-17d**. Letzterer sollte damit der geschwindigkeitsbestimmende Schritt bleiben, ebenso wie — in Analogie — **TS16-17b** und **TS16-17e** ($SiMe_3$ bzw. NO_2). In diesem Fall, d.h. für die Dissoziation, handelt es sich um einen späten Übergangszustand. Für den nun folgenden assoziativen Schritt, muß das Silanmolekül sehr stark angenähert werden. Es handelt sich hierbei, bezogen auf die reaktive, dissoziierte Zwischenstufe, um einen frühen Übergangszustand, der allerdings um $4,5 \text{ kcal mol}^{-1}$ inkl. ZPE unter dem des dissoziativen Schrittes liegt.

Zusammenfassend ist festzuhalten, dass bei Derivatisierung des Cp-Ringes die Situation durch mögliche Bildungen intramolekularer Wechselwirkungen kompliziert werden kann, was zu zusätzlichen Barrieren bzw. Übergangs-

Tabelle 3.10: Substitutionseffekte auf die Reaktionsenergie und gegebenenfalls die Aktivierungsbarriere für die H_2 -Dissoziation vom Komplex $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{X})(\text{CO})(\text{PH}_3)(\text{H}_2)]^+$ (**16X**). Energien werden in kcal mol^{-1} auf BP86/AE1-Niveau angegeben (in Klammern: Energien inklusive Nullpunktskorrektur). Ebenfalls angegeben sind die $\delta(^{57}\text{Fe})$ -NMR-Verschiebung [ppm] der entsprechenden Precursormodelle, $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{X})(\text{CO})(\text{PH}_3)(\text{Me})$ (**12X**)

Substituent X	16X → 17X + H_2		16X → [TS16-17X] ‡		12X $\delta(^{57}\text{Fe})^a$
	ΔE	(+ZPE)	ΔE^\ddagger	(+ZPE)	
a H	26,7	(21,8)	26,7 ^b	(21,8) ^b	1364
b SiMe_3	19,7	(15,1)	25,2	(21,0)	1405
c NMe_2	20,3	(15,8)	20,3 ^b	(15,8) ^b	1620
d COMe	13,5	(9,1)	24,0 ^b	(20,8)	1453
e NO_2	15,3	(10,6)	25,0	(21,3)	1501
f CN	25,1	(21,0)	25,1 ^b	(21,0) ^b	1489
g Cl	22,9	(18,3)	22,9 ^b	(18,3) ^b	1365

^aIn ppm relativ zu $\text{Fe}(\text{CO})_5$

^bKeine Barriere konnte auf der Potenzialhyperfläche gefunden werden; daher ist hier $\Delta\text{E} = \Delta\text{E}^\ddagger$

zuständen führen kann. Dennoch deutet vieles darauf hin, dass die Dissoziation des H_2 vom Diwasserstoff-Komplex geschwindigkeitsbestimmend bleibt. In allen bisher untersuchten Derivaten ($\text{R} = \text{SiMe}_3, \text{COMe}, \text{NO}_2, \text{Cl}, \text{CN}, \text{NMe}_2$) findet man, verglichen mit dem unsubstituierten System, eine Verringerung der Barriere dieses Schrittes (siehe Tabelle 3.10). Diese Absenkung beträgt zwischen 2 und 6 kcal mol^{-1} (bzw. zwischen 1 und 6 kcal mol^{-1} inkl. ZPE) und ist am stärksten ausgeprägt für $\text{R} = \text{NMe}_2$. Dieses alles lässt den Schluss zu, dass mittels Substitution am Cp-Ring eine Zunahme der katalytischen Aktivität erreicht werden sollte, insbesondere für Amino-

Substituenten. Dass, wie bei SiMe_3 , NO_2 und COMe , eine reversible Koordination eines entfernten Liganden an das Metall stattfinden und die Reaktivität beeinflussen kann, ist lange bekannt [174, 175] und hat zum Konzept hemilabiler Liganden geführt [176].

3.2.4 ^{59}Fe -NMR-Reaktivitäts-Korrelation

In den vorangegangenen Abschnitten konnte gezeigt werden, wie der geschwindigkeitsbestimmende Schritt im Modellsystem mittels Substitution am Cp-Ring beeinflusst werden kann. Insbesondere führen sowohl elektronenziehende als auch -schiebende Substituenten zu einer Absenkung der Barriere. Bei den realen Katalysatorvorläufern wird beobachtet, dass die entsprechenden, meist etwas höher alkylsubstituierten Reste am Cp-Ring (SiMe_3 , $\text{N}(\textit{i}\text{Pr})_2$, CO^iPr) eine Entschirmung der ^{57}Fe -Resonanz bewirken [162]. Besteht nun möglicherweise eine generelle Korrelation zwischen der $\delta(^{57}\text{Fe})$ des Precursors und der katalytischen Aktivität? Werden die experimentellen ^{57}Fe -chemischen Verschiebungen der realen Precursoren, d.h. mit PPh_3 als Phosphin, gegen die berechneten Barrieren der Modellsysteme (ohne Nullpunktskorrektur) aufgetragen, so findet man keine gute Korrelation (siehe Kreuze in Bild 3.23). Daraufhin wurden die den Modellsystemen entsprechenden Vorläufer, $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{R})(\text{CO})(\text{PH}_3)\text{Me}$ untersucht. Wiederum wurden alle Stellungsisomere der entsprechenden Substituenten am Cp-Ring optimiert. Werden nun die für das jeweils stabilste Isomer berechneten und die experimentellen $\delta(^{57}\text{Fe})$ -Werte gegenübergestellt (siehe Tabelle 3.10, jeweils der stabilste ist aufgelistet), so ergibt sich wiederum keine allzu gute Übereinstimmung. Offenbar repräsentieren die Modellsysteme die realen Katalysatorprecursor nicht gut genug. Ein Problem ist z.B., dass für jedes Derivat mehrere Konformere existieren, die sich in der Stellung des Cp-Substituenten rela-

3.2 Silan-Alkoholyse mittels $\text{CpFe}(\text{CO})(\text{Me})(\text{PPh}_3)$

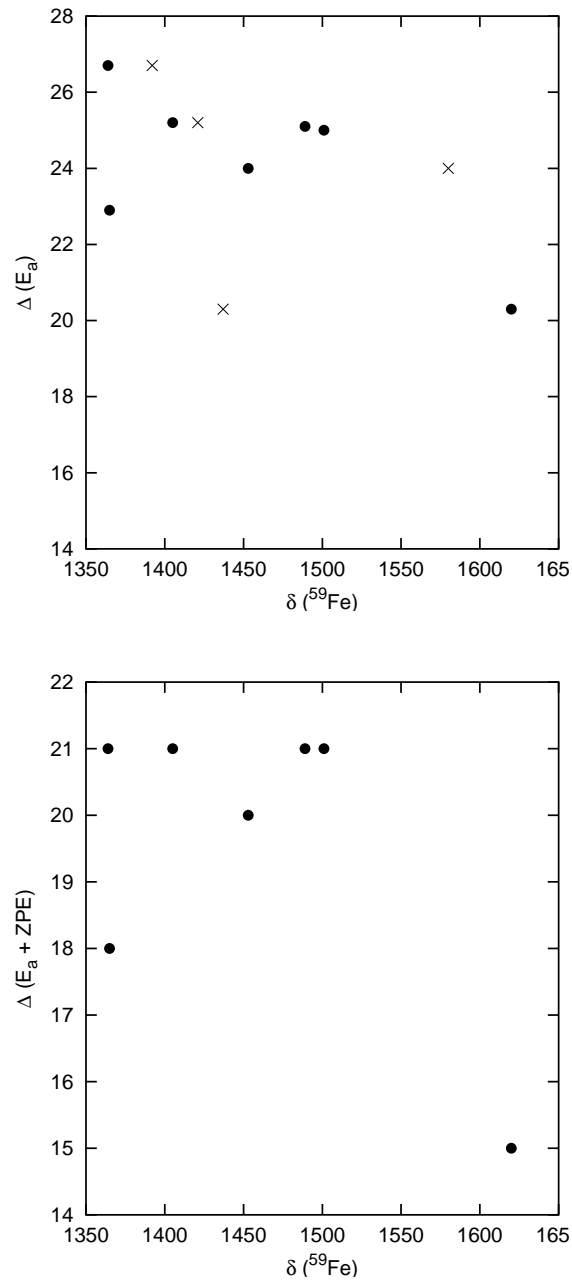


Abbildung 3.23: ^{57}Fe -chemische Verschiebung [ppm] der realen und der Modellprecursoren aufgetragen gegen die berechnete Barriere (in kcal mol⁻¹ oben: BP86/AE1-Niveau, unten: mit Nullpunktskorrektur) des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes im Modellsystem (Kreuze: experimentelle δ -Werte der realen Precursoren, Punkte: berechnete δ -Werte der Modellsysteme)

tiv zu den anderen Liganden unterscheiden. Für die Modellkomplexe können sich die $\delta(^{57}\text{Fe})$ -Werte dieser Rotamere um bis zu 200 ppm unterscheiden. In den realen Systemen kann der sperrige PPh_3 -Rest leicht die Gleichgewichte verschieben und dafür sorgen, dass andere Rotamere populiert werden.

Werden nun jedoch die für die Modellprecursoren berechneten NMR-Verschiebungen gegen die entsprechenden Barrieren der Modell-Katalysatoren aufgetragen, ist zwar keine strikte Korrelation, wohl aber ein genereller Trend hin zu niedrigeren Barrieren mit höheren Fe-Shifts erkennbar (siehe Abbildung 3.23 oben). Bemerkenswert ist, dass sich dieser Trend auch auf Derivate erstreckt, die experimentell im realen System bisher noch nicht realisiert wurden, nämlich für $R = NO_2$ und CN . Lediglich der Punkt für den — bisher ebenfalls unbekannt — Komplex mit $R = Cl$ fällt etwas aus der allgemeinen Korrelation heraus. Interessant ist hier, dass der CN -Rest als reiner σ -Akzeptor wie erwartet eine Entschirmung am Eisen bewirkt, und, zusammen mit der Absenkung der H_2 -Dissoziationsenergie, in den allgemeinen Trend passt. Werden anstelle der reinen Barrieren auf der Energiehyperfläche die nullpunktskorrigierten Barrieren verwendet, so nimmt die Güte der Korrelation deutlich ab (siehe Abbildung 3.23 unten).

Eine einfache Erklärung für einen eventuellen intrinsischen Zusammenhang zwischen Fe-Verschiebungen und Aktivitätsbarriere konnte nicht gefunden werden. So existiert etwa kein einfacher Zusammenhang mit den HOMO-LUMO-Abständen in den Modell-Precursoren und H_2 -Komplexen (dergestalt, dass eine geringe Separation der besetzten und unbesetzten Molekülorbitale mit einer Entschirmung des Metalls aufgrund stärkerer paramagnetischer Beiträge bzw. mit einer höheren Reaktivität einherginge). Es bleibt zunächst unklar, ob die Korrelation zwischen den $\delta(^{57}\text{Fe})$ -Werten der Precursoren und der katalytischen Aktivität, die sich für das Modellsystem

andeutet, generell in diesem System gilt und auch auf die realen Systeme ausgedehnt werden kann. Dieser Punkt könnte entweder experimentell oder theoretisch überprüft werden, letzteres in dem die realen Liganden in allen Rechnungen berücksichtigt werden. Als ersten Schritt in diese Richtung wird im folgenden Kapitel der Katalysatorzyklus für ein reales Phosphin untersucht.

3.2.5 Der reale Katalysator

Es ist hinreichend bekannt, dass PH_3 kein gutes Modell für größere Phosphanliganden, insbesondere PPh_3 ist, da es weder dessen sterische noch elektronische Eigenschaften gut beschreibt [177]. Um zu untersuchen, inwieweit der Modellzyklus auf das reale System übertragbar ist, wurde die PhosHINGruppe im Modellsystem durch die Triphenylphosphingruppe ersetzt, wodurch das reale Zentrum erhalten wird. Für dieses wurden nun sämtliche stationären Punkte aus dem Modellzyklus optimiert, wobei für die Phenylreste ein etwas kleinerer Basissatz, AE1', zum Einsatz kam (vergleiche Kapitel 2.9.1). Die einzelnen Energien sind in Tabelle 3.11 aufgelistet. Abbildung 3.24 zeigt die relativen Energien der einzelnen Komplexe zueinander (schwarze Linie für $L = PPh_3$, graue für $L = PH_3$). Beim Betrachten der Energiewerte bzw. ihrer graphischen Auftragung wird deutlich, dass sich bei den beiden Phosphinen qualitativ die gleichen Schlüsse ziehen lassen. Wie im Modellsystem ist auch für das reale katalytische Zentrum die Bildung des freien Hydridkomplexes im Zyklus energetisch ungünstig; dessen Bildung ist sogar noch ungünstiger (relative Energie über den Reaktanden $25,2 \text{ kcal mol}^{-1}$) als im Modellsystem ($19,6 \text{ kcal mol}^{-1}$). Der Weg über einen assoziativen Übergangszustand **TS19-22a** erweist sich auch hier als der bevorzugte Weg zum Komplex **22a**. Allerdings fällt hier nun die Barriere deutlich größer aus ($9,7 \text{ kcal mol}^{-1}$) als

3.2 Silan-Alkoholyse mittels $CpFe(CO)(Me)(PPh_3)$

Tabelle 3.11: Relative Energien (in kcal mol⁻¹ auf BP86/AE1'-Niveau) der stationären Punkte des realen Katalysators; {Fe} = [Fe(Cp)(CO)(PPh₃)]⁺

Komplex	ΔE	$\Delta E + ZPE^a$	$\Delta H^{300,b}$	$\Delta G^{300,b}$
{Fe}(SiH ₄) (19) + SiH ₄ + MeOH	0.0	0.0	0.0	0.0
{Fe}(HSiH ₃ ...OHMe)(20) + SiH ₄	-6.9	-5.4	-5.1	4.4
{Fe}H (21) + SiH ₄ + MeO(H)SiH ₃ ⁺	25.3	25.2	25.1	23.5
{Fe}(SiH ₄)(HOMe) [‡] (TS19-22a) + SiH ₄	8.7	9.7	9.3	20.9
{Fe}(H ₂)(22a) + MeOSiH ₃ + SiH ₄	-12.1	-13.5	-14.3	-13.7
{Fe}(H ₂)(SiH ₄) [‡] (TS22a-19) + MeOSiH ₃	13.3	9.0	10.6	12.3
{Fe} (23a) + H ₂ + MeOSiH ₃ + SiH ₄	2.5	-2.9	-1.6	-10.5

^aInklusive Nullpunktsenergien

^bThermodynamische Korrektur entstammen harmonischen Frequenzrechnungen auf BP86/AE1'-Niveau

im Modellsystem (3,8 kcal mol⁻¹), was auf den größeren sterischen Anspruch des Triphenylphosphins zurückgeführt werden kann.

Für den letzten Schritt vom H₂-Komplex **22a** zurück zum Silankomplex **19** ist auch hier, wie im Modellsystem, der dissoziative Mechanismus gegenüber dem assoziativen Weg über **23a** bevorzugt. In der Tat ist die H₂-Dissoziationsenergie im realen System mit 14,3 kcal mol⁻¹, deutlich niedriger als im Modellsystem mit 23,8 kcal mol⁻¹. Dieser enorme Unterschied lässt sich dadurch erklären, dass im PPh₃-Komplex, wie auch schon in einigen Cp-substituierten Modellsystemen, das Eisenatom eine zusätzliche intramolekulare Wechselwirkung ausbildet. Hier erfolgt die Stabilisierung des elektronenarmen H₂-Dissoziations-Produkts durch die Koordination eines Phenylringes an das Eisenatom (siehe z.B. **23a** in Abbildung 3.25).

Diese Koordination ist mit augenfälligen Deformationen der Triphenylphos-

3.2 Silan-Alkoholyse mittels $\text{CpFe}(\text{CO})(\text{Me})(\text{PPh}_3)$

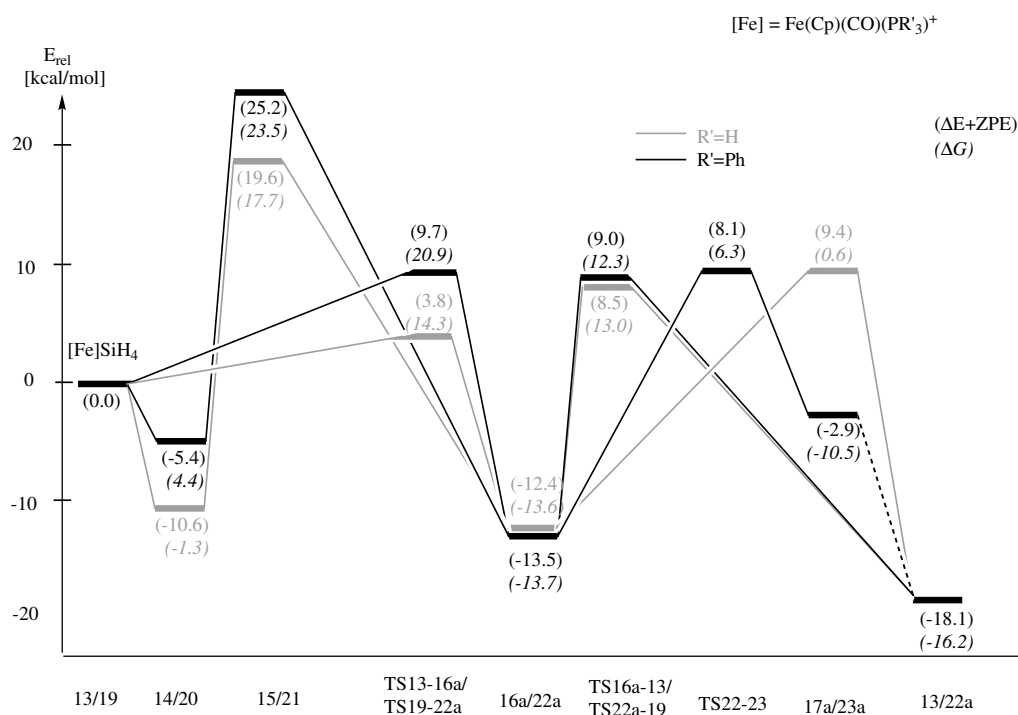


Abbildung 3.24: Schematische Darstellung der Energiehyperfläche für die Silan-Alkoholyse; grau: Modellsystem ($\text{R}' = \text{H}$, BP86/AE1-Niveau); schwarz: reales Katalysatorsystem ($\text{R}' = \text{Ph}$, BP86/AE1'-Niveau); in Klammern: relative Energien inklusive Nullpunktskorrektur, kursiv: relative freie Energien ΔG

phingruppe verbunden. Am deutlichsten ist dies an der Auslenkung des H-Atoms am koordiniertem ortho-C-Atom aus der Phenylingebene zu sehen. Man findet recht kurze Fe-C-Abstände zu dem ipso-C-Atom und zu einem ortho-C-Atom ($r_{\text{FeC}} = 2,28 \text{ \AA}$ bzw. $2,41 \text{ \AA}$), was einer η^2 -Koordinierung des Phenylinges entspricht. Diese Koordination drückt sich auch in einer ausgeprägten C-C Bindungsalteranz in dem koordiniertem Phenylrest aus ($r_{\text{CC}} = 1,392 - 1,436 \text{ \AA}$). Darüber hinaus ist die gesamte Phosphin deutlich gekippt: Das freie Elektronenpaar des Phosphors, markiert durch die Gerade, die drei gleich große Winkel mit den ipso-C-Atomen bildet, zeigt um mehr als

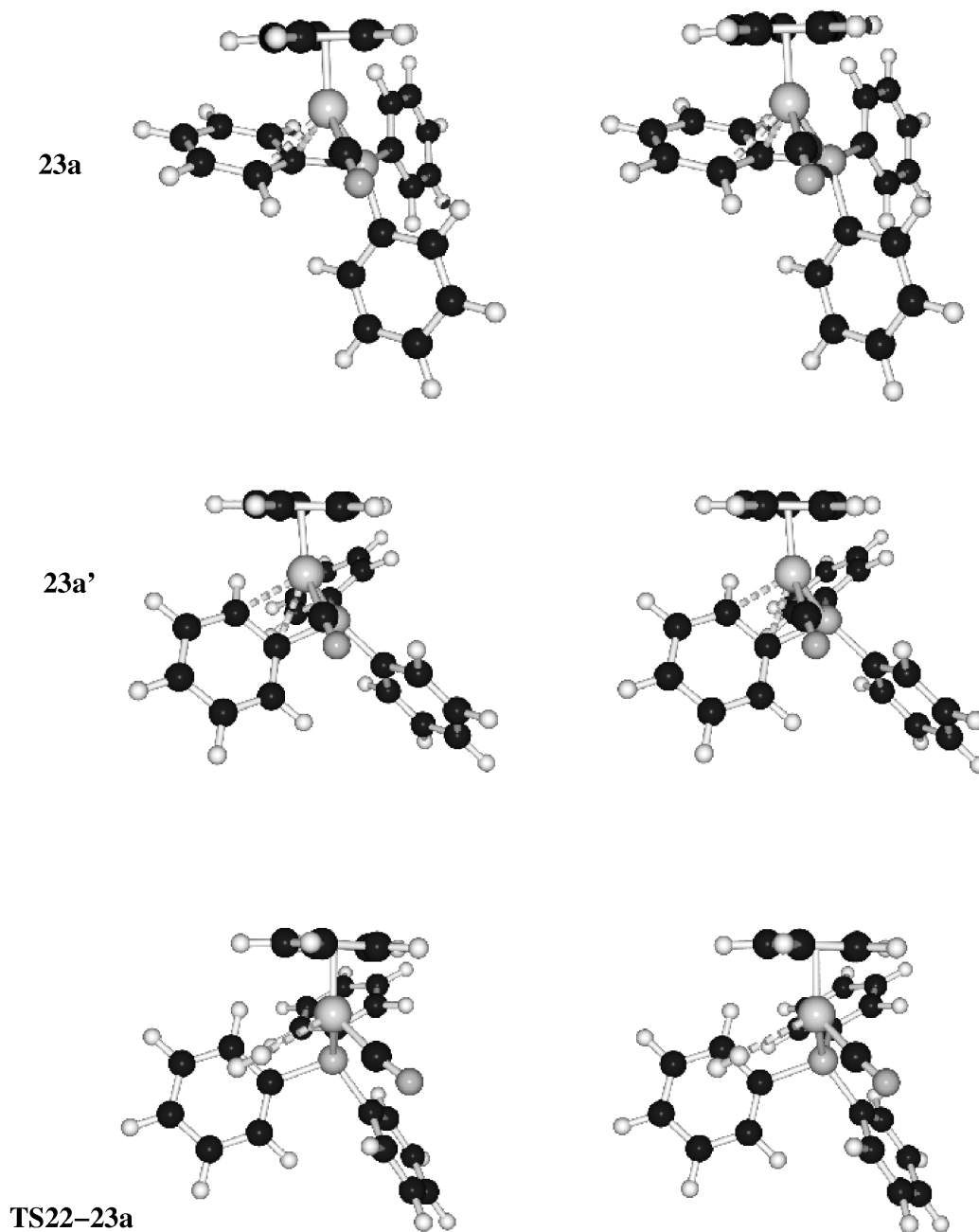


Abbildung 3.25: Stereobilder der BP86/AE1'-optimierten H_2 -dissoziierten Zwischenstufen (oben und Mitte) sowie eines Übergangszustandes der H_2 -Dissoziation (unten)

40° von der Fe-P-Achse weg. Ähnliche Koordinationsparameter wurden auch schon in verwandten Triphenylmethyl-Metall-Komplexen beobachtet [178–180]. Vor kurzem wurde auch eine völlig analoge η^2 -Koordination eines Triphenylphosphins an ein Übergangsmetall im Festkörper durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert [181].

Die Koordination des Phenylringes zeigt, dass PH_3 in der Tat kein gutes Modell für PPh_3 ist. Außerdem legt dies die Vermutung nahe, dass auch hier, wie bei einigen substituierten Modellsystemen, bei der H_2 -Dissoziation ein Übergangszustand auftreten kann. Es wurde intensiv nach derartigen Übergangszuständen gesucht. Ausgehend vom H_2 -Komplex **22a** wurden hierfür Reaktionskoordinaten mit sukzessiv vergrößertem, fixiertem Fe-H-Abstand und Optimierung aller übrigen Parameter konstruiert. Auf diese Weise gelang es, einen Übergangszustand (**TS22-23a**) zu lokalisieren, bei dem die Koordinationsstelle des austretenden H_2 durch den am nächsten befindlichen Phenylring besetzt wird (dies entspricht einem „Vorderseitenangriff“, siehe Abbildung 3.25). Das H_2 muss beträchtlich weit vom Eisen weg dissoziieren ($r_{\text{FeH}} = 2,42$ und $2,98$ Å, entsprechend einem Mittelweg zwischen „end-on“- und „side-on“-Angriff), bevor der Phenylring koordinieren kann. Dementsprechend ist die Barriere mit $21,5 \text{ kcal mol}^{-1}$ (BP86/AE1'+ZPE-Niveau) relativ zu **22a** vergleichbar mit der im Modellsystem gefundenen Dissoziations-Energie ($21,8 \text{ kcal mol}^{-1}$). **TS22-23a** führt nicht direkt zu **23a**, sondern zu einem energetisch geringfügig höherliegenden Isomer **23a'**, das sich lediglich in der Stellung der Phenylringe von **23a** unterscheidet. **23a'** kann sich mit vermutlich niedriger Barriere zu **23a** umlagern (in Analogie zu analogen Isomerisierungsreaktionen in PPh_3 -Komplexen) [182, 183] oder direkt mit neuem Silan reagieren.

Anstelle des „Vorderseitenangriffs“ in **TS22-23a** wäre auch noch ein „Rück-

seitenangriff“ denkbar, bei dem H_2 durch einen Phenylring auf der entgegengesetzten Seite des Eisens verdrängt werden könnte. Ein solcher Übergangszustand konnte aber trotz intensivster Suche nicht gefunden werden. Zwar könnte in einer solchen hypothetischen S_N2 -artigen Struktur das intermediäre Auftreten einer weitgehend freien Koordinationsstelle vermieden werden, doch müsste dafür am Eisenzentrum eine Inversion stattfinden, die ihrerseits ein aktivierter Prozess ist. Auf die Suche nach dem Übergangszustand für die Additions des Silans an **23** wurde verzichtet, da höchstwahrscheinlich davon ausgegangen werden kann, dass dieser, wie im COMe-substituierten Modellsystem, energetisch tiefer als **22-23a** liegen und damit für die Reaktivitätsbetrachtungen nur von untergeordneter Bedeutung sein sollte.

Zum Studium der Substituenteneffekte müssten nun an **22a** und an **TS22-23a** die gleiche Derivatisierung am Cp-Ring vorgenommen werden wie im Modellsystem. Hierbei gibt es als Komplikation eine mögliche Konkurrenz dieser Substituenten mit dem Phenyl-Ring um die freie Koordinationsstelle am Metall im H_2 -Dissoziationsprodukt, und damit auch in **TS22-23a**. Für eine erste Einschätzung wurden mehrere COMe-Derivate von **23a** optimiert (siehe Abbildung 3.26). Hierbei erwies sich eine phenylkoordinierte Struktur **24a** um $2,4 \text{ kcal mol}^{-1}$ stabiler als eine mit einem Kontakt zum Carbonyl-Sauerstoff **24b**. Es gab allerdings auch phenylkoordinierte Strukturen, die ungünstiger waren als die COMe koordinierte. Für die Derivate können also eine Reihe von Isomeren ähnlicher Energie existieren. Die Lokalisierung aller relevanten Minima und Übergangszustände würde damit sehr aufwändig. Letztendlich wären hinreichend lange Moleküldynamiksimulationen durchzuführen, um den Konfigurations- und Konformationsraum umfassend abzusuchen.

Sowohl die zahlreichen statischen als auch gegebenenfalls die dynamischen

3.2 Silan-Alkoholyse mittels $\text{CpFe}(\text{CO})(\text{Me})(\text{PPh}_3)$

Rechnungen sind aber aufgrund der Größe des Systems sehr Zeit raubend. Eine Möglichkeit zur Beschleunigung derartiger Rechnungen, die sich steigender Beliebtheit erfreut, besteht darin, sperrige, inerte Substituenten mittels eines geeigneten Kraftfeldes zu beschreiben. Um zu prüfen, ob derartige, so genannte QM/MM-Verfahren [55–58] hier hilfreich sein können, wurde der Komplex so zerlegt, dass zwei Phenylringe mit dem MSI-CHARMm-Kraftfeld beschrieben wurden (ein Phenylring muss quantenmechanisch beschrieben werden, da die η^2 -Koordination über die π -Elektronen an das Metall nicht mit einem klassischen Kraftfeld erfassbar ist). Der ausgeschnittene QM-Teil wurde mit Wasserstoffen als Linkatome abgesättigt und eine sogenannte „elektrostatische Einbettung“ gewählt, bei der eine Polarisierung des QM-Teils durch die Ladungen des MM-Teils möglich ist [58]. Mit diesem Ansatz wurden wiederum alle stationäre Punkte des Katalysator-Zyklus berechnet. Die optimierten Energien sind in Tabelle 3.12 aufgelistet. Auch hier ergibt sich

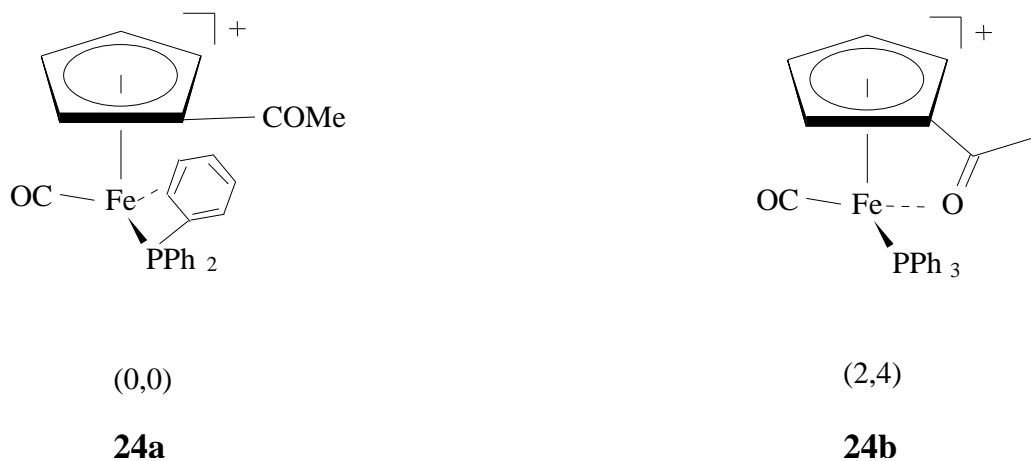


Abbildung 3.26: Schematische Darstellung der beiden niedrigsten gefundenen Isomere von mit Phenylkoordination bzw. COMe-Koordination von $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5\text{COMe})(\text{CO})(\text{PPh}_3)]^+$ (in Klammern: relative Energien in kcal mol⁻¹, RI-BP86/AE1-Niveau)

3.2 Silan-Alkoholyse mittels $CpFe(CO)(Me)(PPh_3)$

das gleiche qualitative Bild, wonach der dissoziative H_2 -Mechanismus der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist. Wie aus Tabelle 3.12 ersichtlich, wird allerdings die rein quantenchemisch berechneten Hyperfläche auf dem QM/MM-Niveau nicht sehr gut reproduziert. Dies könnte zumindest teilweise damit zusammenhängen, dass hier die Triphenylphosphingruppe im QM-Teil als Dihydrogen-Phenylphosphinrest behandelt wird, d.h., dass die elektronischen Effekte des Phosphins nur zum Teil berücksichtigt sind. Die QM/MM-Geometrien stimmen dagegen gut mit den QM-Geometrien überein. Dieser QM/MM-Ansatz könnte also dazu dienen, eine gute Startstruktur für eine komplette QM-Optimierung zu erhalten (die Dauer eines Optimierungsschrittes auf einer Compaq X α Workstation betrug auf dem vollen DFT-Niveau ca. 1600 sec, in der QM/MM-Rechnung aber nur ca. 460 sec.).

Das wichtigste Ergebnis der Untersuchungen am realen Katalysator-Zentrum ist, dass im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt eine „hemilabile“ Phenyl-

Tabelle 3.12: Relative Energien (in kcal mol $^{-1}$ auf BP86/AE1 Niveau ohne Nullpunktskorrektur) der stationären Punkte des Katalysezyklus des Modellsystems im Vergleich mit dem realen Zentrum, sowohl QM als auch QM/MM; $\{Fe\} = [Fe(Cp)(CO)(PR_3)]^+$

Komplex	ΔE (R = Ph)	ΔE (R = Ph)	ΔE (R = H)
	QM/MM	QM	QM
$\{Fe\}(SiH_4) + SiH_4 + MeOH$	0.0	0.0	0.0
$\{Fe\}H + SiH_4 + MeO(H)SiH_3^+$	13.3	25.3	19.4
$\{Fe\}(H_2) + MeOSiH_3 + SiH_4$	-10.0	-12.1	-11.2
$\{Fe\}(H_2)(SiH_4)^\ddagger + MeOSiH_3$	16.9	13.3	12.6
$\{Fe\} + H_2 + MeOSiH_3 + SiH_4$	8.6	2.5	15.5

koordination an das Eisen-Zentrum stattfindet. Dies sollte die Möglichkeit eröffnen, durch Einführen von geeigneten Resten an den Phenylringen, zusätzlich oder anstelle der Derivatisierung am Cp-Ring, die Aktivität des Katalysators gezielt zu beeinflussen. So könnten etwa elektronenschiebende Substituenten, wie z.B. eine Alkoxy-Gruppe in para-Stellung, eine Stabilisierung des phenylkoordinierten H_2 -Dissoziationsprodukts und damit auch — nach dem Bell-Evans-Polanyi-Prinzip — [184–190] des Übergangszustandes für diesen Prozess bewirken, was zu einer erhöhten Aktivität führen sollte. Da die entsprechenden Modifikationen an dem realen Katalysatorvorläufer leicht zu realisieren sein sollten, sollte diese Vorhersage einer experimentellen Überprüfung gut zugänglich sein.

3.2.6 Zusammenfassung

Modellrechnungen sowohl an einem Modellkomplex als auch am realen Katalysator-Zentrum ergaben einen detaillierten Einblick in den Mechanismus der Silan-Alkoholyse an einem Eisen-basierten Katalysator. Bis auf eine Ergänzung, wonach das Auftreten einer freien neutralen Hydrid-Spezies umgangen werden kann, stimmt der berechnete Zyklus gut mit den experimentellen Befunden auf NMR-Basis überein. Die H_2 -Dissoziation von einem intermediär gebildeten Diwasserstoff-Komplex stellt den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt dar. Anhand des Modellzyklus konnte gezeigt werden, dass es möglich ist, mittels Substitution am Cp-Ring die Barriere dieses Schrittes zu beeinflussen. Es konnten zwei Effekte zur Erniedrigung der Barriere aufgezeigt werden. Zum einen kann durch elektronenschiebende Substituenten wie NMe_2 die Elektronendichte am Cp-Ring erhöht und dadurch der Elektronenmangel am Eisenatom nach H_2 -Dissoziation besser kompensiert werden. Zum anderen besteht in dem H_2 -Dissoziationsprodukt die Möglichkeit einer intramole-

3.2 Silan-Alkoholyse mittels $\text{CpFe(CO)(Me)(PPh}_3\text{)}$

kularen Wechselwirkung zwischen dem Eisenatom und geeigneten elektronegativen Substituenten, entweder über ein freies Elektronenpaar oder in Form einer agostischen Bindung. Beide Effekte erleichtern die H_2 -Dissoziation und sollten damit zu einer Erhöhung der katalytischen Aktivität führen.

Am Modellsystem konnte auch gezeigt werden, dass die Verringerung der geschwindigkeitsbestimmenden Barriere mit einer Erhöhung der $\delta(^{57}\text{Fe})$ -chemischen Verschiebung der entsprechenden Precursoren einher geht. Es ist allerdings nicht klar, inwieweit diese Korrelation auf das reale System übertragbar ist. Dies kann nicht mit Bestimmtheit vorhergesagt werden und müsste experimentell überprüft werden. Wenn es gelänge eine solche Korrelation zu etablieren, könnten Bibliotheken von Katalysatorvorläufern anhand ihrer $\delta(^{57}\text{Fe})$ -Werte gescreent werden. Unabhängig von einer solchen möglichen NMR/Reaktivitäts-Korrelation bleibt die Vorhersage, dass sich die katalytische Aktivität durch geeignete Substituenten am Cp-Ring, insbesondere z.B. durch Aminoreste drastisch steigern lassen sollte. Diese Vorhersage sollte experimentell leicht überprüfbar sein.

Darüber hinaus legen die Rechnungen eine weitere Beeinflussungsmöglichkeit der Aktivität nahe, nämlich über eine geeignete Derivatisierung der Phenylringe des Phosphins, welche ebenfalls zu einer Veränderung der Barriere führen sollte. Insgesamt erscheint das $\text{Fe(Cp)(CO)(PR}_3\text{)}$ -Fragment ein vielversprechendes katalytisches Zentrum mit großem Potenzial für weitere Entwicklungen zu sein. Wenn es gelingt, Substituenten zu finden, die nicht nur die Aktivität erhöhen, sondern auch unerwünschte Nebenreaktionen (die nicht Gegenstand dieser Arbeit waren) zu unterdrücken, scheint das Design eines neuen praktikablen Katalysators für die Silan-Alkoholyse in greifbarer Nähe zu sein.

3.3 Berechnung von $\delta(^{57}\text{Fe})$ -chemischen Verschiebungen in wässriger Lösung

3.3.1 Einleitung

In den Kapiteln 3.1.7 und 3.2.4 wurden Übergangsmetall-chemische Verschiebungen in Modellkomplexen berechnet. Für den Testsatz für die Validierung der ^{49}Ti -chemischen Verschiebung in Kapitel 3.1.7 war ein direkter Vergleich mit dem Experiment möglich. Dabei konnte eine ähnliche Genauigkeit erzielt werden wie für andere Übergangsmetallkerne auch [9], d.h. bezogen auf die gesamte Verschiebungsbreite wichen Experiment und Rechnung nur um wenige Prozent voneinander ab. Diese Genauigkeit ist bemerkenswert, denn die Rechnungen wurden für statische, hypothetische schwingungslose Moleküle bei $T = 0\text{ K}$ durchgeführt, während die Experimente meist bei Raumtemperatur und in Lösung durchgeführt wurden. Wie kann man nun thermische und Solvenseffekte auf die chemische Verschiebung abschätzen? Ein möglicher Ansatz hierzu beruht auf einer klassischen Moleküldynamik in einem explizit beschriebenen Solvens, wobei eine Mittelung quantenchemisch berechneter NMR-Shifts über Schnappschüsse entlang einer Trajektorie stattfindet. Eine der ersten Anwendungen dieser Art war die Berechnung der Änderung der chemischen Verschiebung von H_2O beim Übergang von der Gasphase in Flüssigkeit („gas-to-liquid shift“), wobei die Lösung als sehr großer Wassercluster mittels eines klassischen Kraftfeldes modelliert wurde [18]. Kürzlich wurde dieses Verfahren auf Übergangsmetallverbindungen übertragen; dabei wurden Moleküldynamik-Simulationen auf quantenmechanischen berechneten Hyperflächen (CPMD) durchgeführt. In den bisherigen Anwendungen, Vanadatkomplexe und Permanganat-Ion [19, 191], wurden nur relativ gerin-

3.3 $\delta(^{57}\text{Fe})$ -chemische Verschiebungen

ge Effekte auf die Metallverschiebung gefunden, meist nur in der Größenordnung einiger Dutzend ppm. Dies ist sehr gering im Vergleich zu der gesamten $\delta(^{51}\text{V})$ - bzw. $\delta(^{55}\text{Mn})$ -Verschiebungsbreiten von mehreren tausend ppm. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollte nun nach Systemen mit größerem Solvenseffekt gesucht werden. Die Wahl fiel auf die aus den Lehrbüchern der Koordinationschemie [192] sehr gut bekannten Komplexe, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ **25** und $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]^{2-}$ **26** (siehe Abbildung 3.27). Insbesondere für das hochgeladene **25** sollten starke Wechselwirkungen mit dem polaren Lösungsmittel Wasser zu erwarten sein. Für **26** wurde erst kürzlich ein Wert von $\delta(^{57}\text{Fe}) = 2004$ bestimmt, auffallend stark hochfeldverschoben gegenüber **25**,

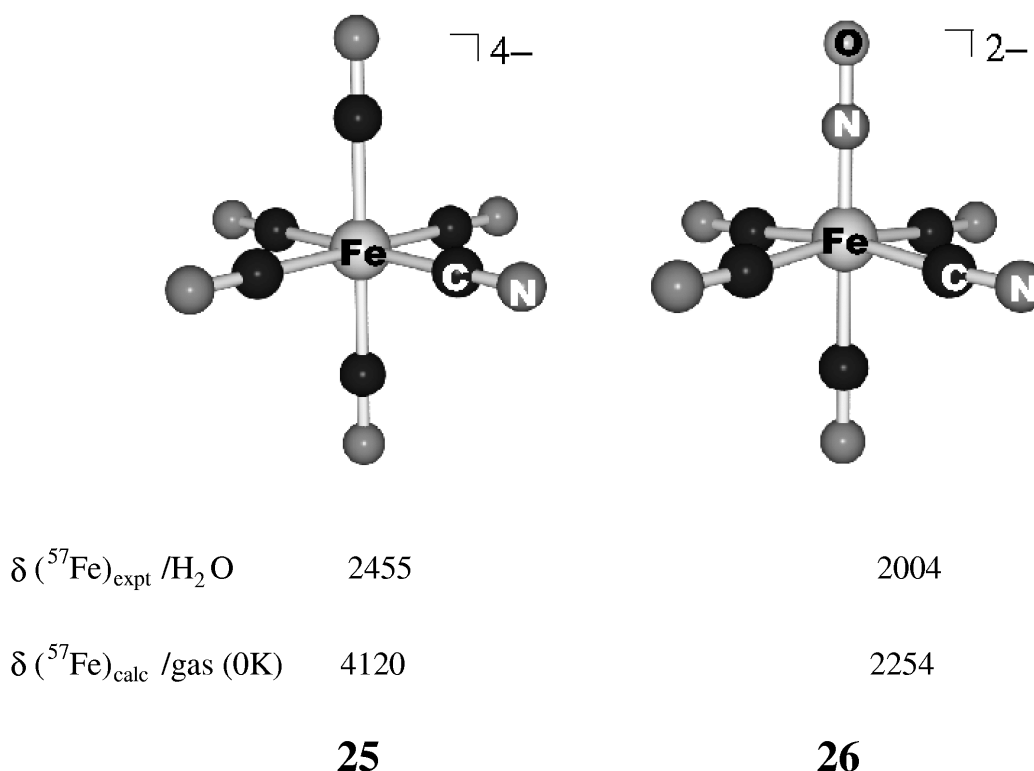


Abbildung 3.27: Vergleich experimenteller und berechneter ^{57}Fe -NMR-Verschiebungen (BP86/DZ-Niveau für BP86/AE1-optimierte Strukturen), δ -Werte in ppm

$\delta(^{57}\text{Fe}) = 2455$ (beide Resonanzen in wässriger Lösung relativ zu externem $\text{Fe}(\text{CO})_5$ bestimmt) [193]. Dieser doch recht große Unterschied zwischen den beiden Verbindungen lässt sich nicht einfach erklären und es sollte getestet werden, wie gut er sich mit den oben skizzierten Verfahren theoretisch reproduzieren und gegebenenfalls interpretieren lässt. Das Kapitel ist wie folgt geordnet: Zunächst werden Ergebnisse statischer Rechnungen für die freien Ionen in ihrem Gleichgewichtsgeometrien präsentiert. Daran schließen sich detaillierte Diskussionen der Moleküldynamik-Simulationen an, und zwar nacheinander für den Standard $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ und $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]^{2-}$.

3.3.2 Statische Rechnungen

Zunächst wurden DFT-Rechnungen für die statischen isolierten Ionen (und den neutralen Standard) in der Gasphase durchgeführt. Auf dem einfachsten Niveau, DZ//BP86/AE1, ergeben sich für $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ und $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]^{2-}$ $\delta(^{57}\text{Fe})$ -NMR-Verschiebung von 4120 und 2250 ppm (siehe Tabellen 3.14 und 3.15). Die Abweichung vom Experiment beträgt also knapp 250 ppm für **26** und fast 1700 ppm für **25**. Letzterer Fehler ist auch für einen Übergangsmetallkern enorm groß. Insbesondere für das Tetraanion **25** hängen die Ergebnisse auch spürbar vom Basissatz ab. Auf dem II//BP86/AE1+-Niveau, d.h. unter Verwendung diffuser Funktionen in der Geometrieoptimierung und einer größeren Basis in der NMR-Rechnung, erhält man $\delta(^{57}\text{Fe}) = 3704$ für $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ bzw. $\delta(^{57}\text{Fe}) = 2218$ für $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]^{2-}$, d.h. es bleibt immer noch ein großer Fehler von weit über 1000 ppm für **25**. Es ist nicht überraschend, dass das hochgeladene Tetraanion als isoliertes System nur schlecht beschrieben wird (zumal es als freies Tetraanion ohnehin nicht stabil gegenüber Elektronenabgabe wäre).

3.3 $\delta(^{57}\text{Fe})$ -chemische Verschiebungen

Wie empfindlich reagiert die ^{57}Fe -chemische Verschiebung in **25** auf mögliche Wechselwirkungen mit der Umgebung? Zunächst wurden die Kationen mit in Betracht gezogen werden, d.h. vier Kaliumatome werden tetraedrisch um den Eisenkomplex unter Bildung von neutralem $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ angeordnet (siehe Abbildung 3.28). Für dieses ergibt sich ein $\delta(^{57}\text{Fe})$ -Wert von 2337 ppm, d.h. schon sehr nahe am Experiment. Allerdings ist es sehr unwahrscheinlich, dass diese Struktur in Lösung beibehalten wird. Es sollten Solvationseffekte auftreten, die das Molekül in die einzelnen, hydratisierten Ionen dissoziieren lassen. Ähnliches wurde auch schon für das homologe $\text{K}_4[\text{Ru}(\text{CN})_6]$ gegenüber $[\text{Ru}(\text{CN})_6]^{4-}$ gefunden [128]. Daraufhin wurde ein als stark vereinfachtes Modell für $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ in Wasser der Komplex **27** (siehe Abbildung 3.29) untersucht. Hierbei ist je ein Wassermolekül endständig über eine Wasserstoffbrücke so an einen Cyanid-Liganden koordiniert, dass der Komplex S_6 -Symmetrie besitzt. Die $\delta(^{57}\text{Fe})$ -NMR-Verschiebung dieses „mikro-

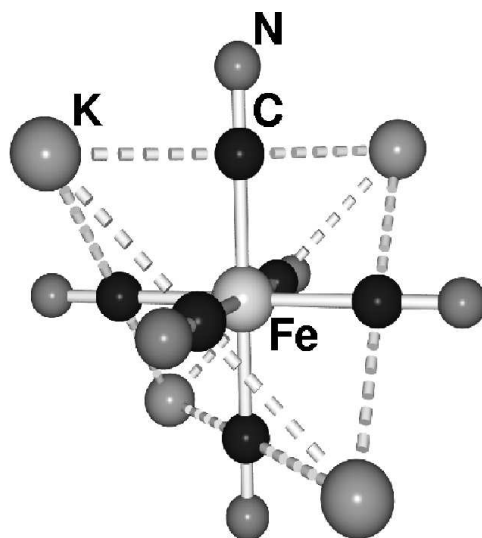


Abbildung 3.28: Statisches $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (T_d -Symmetrie), BP86/AE1-optimiert

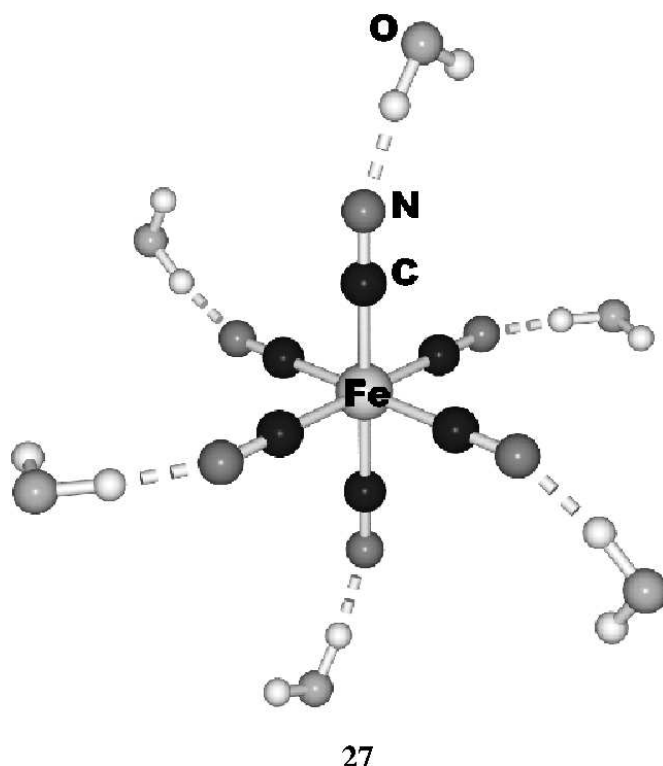


Abbildung 3.29: Modellkomplex für $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ in Wasser (S_6 -Symmetrie)

solvatisierten“ Komplexes, der einem Minimum auf dem BP86/AE1-Niveau entspricht, wird zu $\delta(^{57}\text{Fe}) = 2781$ ppm berechnet und liegt damit dem experimentellen Wert ($\delta = 2455$) wiederum recht nahe. Bemerkenswert ist in jedem Fall der starke Einfluss der Solvensmoleküle auf die ^{57}Fe -chemische Verschiebung, die sich beim Übergang von **25** zu **27** um mehr als 900 ppm ändert. Die Bindungsenergie pro H_2O -Molekül in **27** beträgt $-28,4 \text{ kcal mol}^{-1}$ auf dem BP86/AE1 + ZPE-Niveau (ohne BSSE-Korrektur). Die Wassermoleküle sind also stark gebunden, was sich auch in einem relativ kurzem $\text{N} \cdots \text{H}$ -Abstand ($r_{\text{NH}} = 1,701 \text{ \AA}$) zeigt. Wird eine NMR-Rechnung für **27** durchgeführt, bei der die Wassermoleküle nicht explizit, sondern nur als Punktladungen einfließen, ergibt sich ein Wert von $\delta(^{57}\text{Fe}) = 3234$, d.h. in starker Abweichung

zu dem vollen Komplex. Daraus wird ersichtlich, dass der Effekt der H_2O -Moleküle auf die Metallresonanz nicht rein elektrostatischer Natur sein kann. Anders bei den bisher untersuchten Vanadatkomplexen, bei denen die gleiche Prozedur (d.h. Ersatz H-gebundener Wassermoleküle durch Punktladungen) nur zu einer unbedeutenden Änderung der ^{51}V -chemischen Verschiebung führte [19].

Statisches **27** ist nicht unbedingt ein gutes Modell für $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ in wässriger Lösung. Daher wurde diese explizit durch eine Moleküldynamik-Simulation modelliert, in Analogie zu den Vanadat- und Permanganat-Ionen [19, 191]. In den zunächst von M. Bühl durchgeführten CPMD-Rechnungen für das hochgeladene Tetra-Anion $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ traten dabei Artefakte auf, die auf die beschränkte Boxgröße unter den periodischen Randbedingungen zurückzuführen sind (siehe unten) [194]. Aus diesem Grunde wurden im Rahmen dieser Arbeit MD-Simulationen ohne diese Randbedingungen, d.h. für einzelne (isolierte oder hydratisierte) Komplexe durchgeführt. Diese Simulationen erfolgten auf dem RI-BP86/AE1-Niveau, d.h. mit der sehr effizienten „Resolution of Identity“-Näherung (RI), auf der Born-Oppenheimer-Fläche (BOMD). In den folgenden Kapiteln werden die Ergebnisse im Einzelnen diskutiert.

3.3.3 Simulationen des Standards

$\text{Fe}(\text{CO})_5$ wurde als Referenz für die Berechnungen der $\delta(^{57}\text{Fe})$ -NMR-Verschiebungen gewählt, da dieses auch den experimentellen Standard darstellt [195]. Für eine statische Rechnung in der Gasphase, d.h. $T = 0\text{ K}$, ergibt sich auf DZ//RI-BP86/AE1-Niveau ein σ_e -Wert von -2892 (siehe Tabelle 3.13). Anschliessend wurde eine BOMD-Simulation bei $T \approx 300\text{ K}$ durchgeführt, im

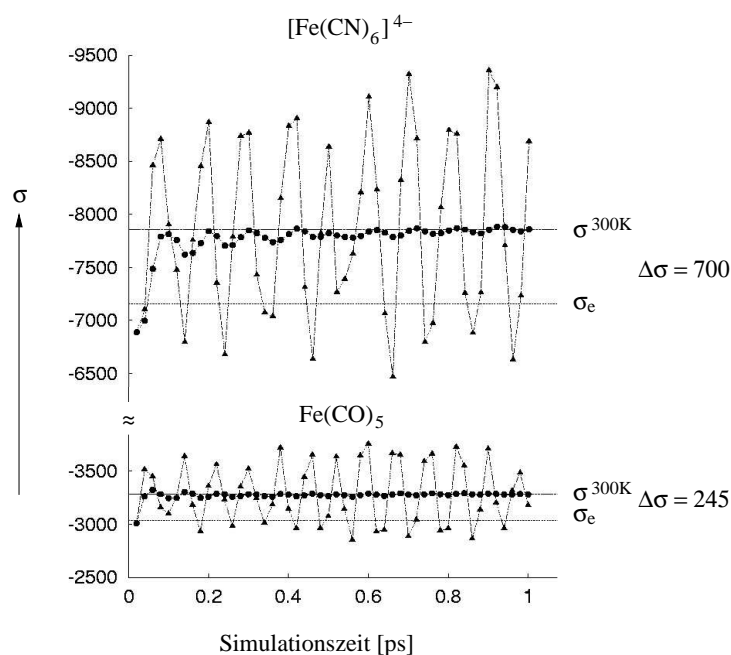


Abbildung 3.30: Absolute ^{57}Fe chemische Abschirmkonstanten σ (in ppm) für $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (unten) und $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ (oben, berechnet aus Schnappschüssen einer MD-Simulation von 1 ps Dauer. Dreiecke: Werte aus den einzelnen Schnappschüssen; Kreise: Durchschnittswerte (bis zum jeweiligen Punkt); gestrichelte Linie: Durchschnittswerte $\sigma^{300\text{K}}$; gepunktete Linie: Gleichgewichtswerte σ_e

Verläufe einer Picosekunde 50 Schnappschüsse genommen und für diese die $\sigma(^{57}\text{Fe})$ -Werte berechnet. Diese sind in Abbildung 3.30 unten aufgetragen. Man beachte die Streuung für die einzelnen Schnappschüsse (Schwankungen um bis zu 1000 ppm, siehe Dreiecke in Abbildung 3.30) und die Konvergenz des Mittelwertes über die vorherigen Punkte (so genannter „running average“, volle Kreise in Abbildung 3.30).

Nach einer Picosekunde beträgt dieser Mittelwert $\sigma^{300\text{K}} = -3282$ ppm mit einer Schwankung von nur noch ca. ± 5 ppm. Der Effekt der thermischen Mittelung auf $\sigma(\text{Fe})$ beläuft sich also auf $\sigma^{300\text{K}} - \sigma_e = -246$ ppm, d.h. der ^{57}Fe -Kern erfährt eine deutliche Entschirmung. Das Ausmaß dieser Entschirmung

3.3 $\delta(^{57}\text{Fe})$ -chemische Verschiebungen

Tabelle 3.13: ^{57}Fe -Abschirmkonstanten [ppm] in $\text{Fe}(\text{CO})_5$

Niveau der Abschirmkonstanten ^a	$\sigma[\text{Fe}(\text{CO})_5]$
$\sigma_e(\text{DZ//CP-opt})$	-3065
$\sigma_e(\text{DZ//RI-BP86/AE1})$	-3037
$\sigma_e(\text{II//BP86/AE1})$	-2892
$\sigma_e(\text{II//BP86/AE1+})$	-2900
$\sigma^{300K}(\text{DZ//CPMD})$	-3353
$\sigma^{300K}(\text{DZ//BOMD})$	-3282

^aNotation: Rechenniveau des chemischen Shifts // Rechenniveau der Geometrieoptimierung bzw. Art der MD-Simulation

ist viel größer als z.B. für Metallkerne in VOCl_3 oder MnO_4^- , für die σ^{300K} - σ_e von -40 bzw. -35 ppm erhalten wurden (CPMD-Simulationen) [19, 191]. Die CPMD-basierten Werte für $\text{Fe}(\text{CO})_5$ betragen zum Vergleich $\sigma_e = -3065$ und $\sigma^{300K} = -3353$ ppm (siehe Tabelle 3.13). Beide Werte, und damit auch die Differenz zwischen ihnen (288ppm), sind den entsprechenden BOMD-Ergebnissen sehr ähnlich. Dass beide MD-Verfahren trotz sehr unterschiedlicher Ansätze in der QM-Methodik (Allelektron-Rechnung gegenüber Pseudopotenziale, atomzentrierte Basissätze gegenüber ebenen Wellen, etc.) so ähnliche Ergebnisse liefern, zeugt von einer hohen internen und wechselseitigen Konsistenz dieser Methoden.

Für eine Berechnung der $\delta(^{13}\text{C})$ -NMR-Verschiebungen wurde ebenfalls $\text{Fe}(\text{CO})_5$ als primärer Standard benutzt (vgl. Kapitel 2.9.3). Das Molekül ist auf der NMR-Zeitskala fluktuierend, zeigt also nur ein Signal im ^{13}C -NMR; entsprechend wurde der berechnete σ -Wert über alle C-Atome gemittelt. Trotz der niedrigen Barriere für die Pseudorotation von ca. 4 kcal mol⁻¹ [195] wurde dieser Prozess während der gesamten Simulationsdauer von 4 ps

nicht beobachtet. Offenbar findet diese Umlagerung auf einer deutlich längeren Zeitskala statt.

Es sei noch erwähnt, dass die Simulationen für $\text{Fe}(\text{CO})_5$ in der Gasphase durchgeführt und die erhaltenen σ -Werte auch zur Referenzierung der Cyanokomplexe in wässriger Lösung verwendet wurden. Auf die Simulation des tatsächlichen experimentellen Standards, reinem flüssigen $\text{Fe}(\text{CO})_5$, wurde verzichtet, da dies einen enormen Rechenzeitaufwand bedeuten würde. Die in wässriger Lösung simulierten δ -Werte können daher mit einem systematischen Fehler behaftet sein; aussagekräftiger sollten hier die Trends, d.h. Differenzen von δ -Werten sein.

3.3.4 Simulation von $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$

Bei den statischen Rechnungen für $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ fällt der große Unterschied für die σ_e -Werte auf, die sich ohne (BP86/AE1) und mit periodischen Randbedingungen (CP-Opt) ergeben, -7157 bzw. -6305 ppm, im Gegensatz zu den Ergebnissen für $\text{Fe}(\text{CO})_5$, bei denen beide Ansätze sehr ähnliche σ_e -Werte liefern. Beim Betrachten der Gleichgewichtsgeometrien des Cyanokomplexes fällt auf, dass sich die optimierten Fe-C-Abstände deutlich unterscheiden, und zwar ist der Fe-C-Abstand ($r_{\text{FeC}} = 1,973 \text{ \AA}$) auf BP86/AE1-Niveau deutlich größer als der CP-Opt-Wert ($r_{\text{FeC}} = 1,949 \text{ \AA}$). Dieses legt die Vermutung nahe, dass die ^{57}Fe -chemische Verschiebung sehr empfindlich auf die Fe-C-Bindungslänge reagiert. Um diese zu prüfen, wurde die partielle Ableitung ersterer nach letzterer berechnet („bond-length-shielding derivative“). Dies geschah mittels insgesamt 4 statischen Rechnungen (DZ//BP86/AE1), wobei die Fe-C-Bindungsabstände um $0,02 \text{ \AA}$ verkürzt bzw. verlängert wurden. Die Ableitung ergab sich zu $\frac{\partial \sigma(\text{Fe})}{\partial r_{\text{FeC}}} \approx -35100 \text{ ppm \AA}^{-1}$. Dieser ist deut-

3.3 $\delta(^{57}\text{Fe})$ -chemische Verschiebungen

lich größer als der, der z.B. für $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ experimentell abgeschätzt wurde ($\approx -8000 \text{ ppm } \text{\AA}^{-1}$) [196]. Die ^{57}Fe -Abschirmkonstante reagiert also in der Tat sehr empfindlich auf r_{FeC} ; der Verkürzung des Fe-C-Abstandes von BP86/AE1 nach CP-Opt, $\Delta r = 0,024 \text{ \AA}$, würde mit obigen $\frac{\partial\sigma(\text{Fe})}{\partial r_{\text{FeC}}}$ eine Abschirmung des ^{57}Fe -Kerns um 842 ppm entsprechen. In der Tat unterscheiden sich die für die BP86/AE1- und CP-Opt-Geometrien berechneten σ -Werte um einen sehr ähnlichen Betrag (880 ppm). Die Ursache für die Bindungsverkürzung in der CP-Opt-Geometrie [194] dürfte auf die zu geringe Boxgröße von $11,5 \text{ \AA}$ unter den periodischen Randbedingungen zurückzuführen sein. Der hochgeladene Komplex „spürt“ die Spiegelbilder in den benachbarten Boxen. Die Coulomb-Abstoßung zwischen den Nachbarionen führt dazu, dass

Tabelle 3.14: $\delta(^{57}\text{Fe})$ -Verschiebungen [ppm] und FeC-Bindungslängen [\AA] in $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$

Niveau der chemischen Verschiebung ^a	$\delta(^{57}\text{Fe})$ $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	r_{FeC}
$\delta_e(\text{DZ//CP-opt})^b$	3240	1,949
$\delta_e(\text{DZ//RI-BP86/AE1})^b$	4120	1,973
$\delta_e(\text{II//BP86/AE1})^b$	4079	
$\delta_e(\text{II//BP86/AE1+})^b$	3704	1,962
$\delta^{300\text{K}}(\text{DZ//CPMD})^c$	3647	1,964
$\delta^{300\text{K}}(\text{DZ//BOMD})^c$	4575	1,987
$\delta^{300\text{K}}(\text{DZ//CPMD/H}_2\text{O})^c$	1967	1,907
$\delta^{300\text{K}}(\text{DZ//BOMD/H}_2\text{O})^c$	2593	1,924
δ Experiment	2455	

^aNotation: Rechenniveau des chemischen Shifts // Rechenniveau der Geometrieoptimierung bzw. Art der MD-Simulation

^bGleichgewichtswerte

^cDynamische Mittelwerte bei $T \approx 300\text{K}$ der BOMD bzw. CPMD [194]

die Liganden auf das Metall „gedrückt“ werden. Wird eine Car-Parrinello-Optimierung mit einer Boxgröße von 20 Å durchgeführt [194], so ergibt sich ein durchschnittlicher Fe-C-Abstand von $r_{FeC} = 1,958$ Å, d.h. erheblich näher am Wert aus den BP86/AE1- oder BP86/AE1+ -Rechnungen. CPMD-Simulationen mit einer derartigen großen Box (insbesondere wenn diese mit H₂O-Molekülen gefüllt werden müsste) sind aber extrem CPU-aufwändig. Daher wurde — im Rahmen der vorliegenden Arbeit — ein BOMD-Verfahren getestet und angewendet, das keine derartigen Artefakte aufweist. Wie stark sind nun die thermischen Effekte? Für die BOMD-Simulation ist die Entwicklung der $\sigma(\text{Fe})$ -Wertes über 1ps Simulationszeit in Abbildung 3.30 oben gezeigt. In den MD-Simulationen zeigt sich eine sehr große Streuung der einzelnen $\sigma(^{57}\text{Fe})$ -Werte. Selbst nach 1ps Simulationszeit ist der Mittelwert noch nicht ganz konvergiert, d.h. die mittlere Abweichung beträgt noch ± 30 ppm. Es ergibt sich schließlich beim Übergang von σ_e zum gemittelten Wert eine Entschirmung des ^{57}Fe -Kerns von 700 ppm. Dies ist deutlich mehr als im Standard, siehe oben, so dass auch in den relativen δ -Werten ein deutlicher Effekt bemerkbar ist, $\delta_e - \delta^{300K} \approx 450$ ppm. In der analogen CPMD-Simulation [194] ergeben sich kleinere, absolute σ -Werte (aufgrund der artifizialen Bindungsverkürzung (siehe Tabelle 3.14), aber sowohl Streuung als auch $\sigma_e - \sigma^{300K}$ sind in den BOMD-Daten sehr ähnlich und führen zu einer Entschirmung des Eisenkerns in $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ um ca. 450 ppm (siehe Tabelle 3.14). In beiden Fällen, BOMD und CPMD, verschlechtert sich zunächst durch diese Entschirmung die Übereinstimmung mit dem Experiment.

Wird entlang der jeweiligen Trajektorien alle Fe-C-Bindungsabstände gemittelt, ergibt sich ein durchschnittlicher Bindungsabstand von $r_{BOMD}^{300K} = 1,987$ Å bzw. $r_{CPMD}^{300K} = 1,964$ Å. Es findet also in beiden Fällen eine Bindungsverlängerung von $\Delta r = 0,014$ Å (BOMD) bzw. $\Delta r = 0,015$ Å (CPMD) statt, d.h. um

3.3 $\delta(^{57}\text{Fe})$ -chemische Verschiebungen

einen sehr ähnlichen Betrag. Wiederum ist die Änderung von $\sigma(\text{Fe})$ bei einer derartigen Bindungsverlängerung völlig konsistent mit dem oben abgeleiteten Wert von $\frac{\partial\sigma(\text{Fe})}{\partial r_{\text{FeC}}}$. Die Änderung der ^{57}Fe -chemischen Verschiebung aufgrund der thermischen Effekte ist mit der Anharmonizität des Fe-C-Streckpotenzials erklärbar.

Zur Modellierung der wässrigen Lösung wurde der Komplex in einen großen Cluster aus 449 H_2O -Molekülen eingebettet (siehe Abbildung 3.31 für einen typischen Schnappschuss), die durch ein geeignetes Kraftfeld beschrieben und elektrostatisch an die QM-Region des Komplexes gekoppelt wurde. Nach ausreichender Äquilibration wurde das gesamte System 2 ps lang bei ca. 300 K propagiert. In dieser Zeit wird eine variable Anzahl von Wassermolekülen beobachtet, die H-Brückendonoren zu den Cyanid-Stickstoffatomen wirken. Diese erste Solvenshülle (siehe unten) ist dynamisch auf der betrachteten Zeitskala, denn es finden Austauschprozesse zwischen H-gebundenen und freien Wassermolekülen aus dem Solvens statt. In den NMR-Rechnungen für die einzelnen Schnappschüsse können nicht alle H_2O -Moleküle des Clusters explizit quantenmechanisch beschrieben werden. Da jedoch, wie schon oben erwähnt, die Wassermoleküle einen großen Einfluß auf die $\delta(^{57}\text{Fe})$ -NMR-Verschiebung haben, können sie nicht einfach als Punktladungen mit einbezogen werden. Daher wurde ein verkleinerter Ausschnitt aus dem großen Wassercluster für die NMR-Schnappschüsse entnommen. Es wurden im Einzelnen alle über Wasserstoffbrücken gebundenen Wassermoleküle (maximal 18) berücksichtigt, sowie weitere, dem Eisenatom am nächsten liegenden (als Kriterium gilt hier der $\text{Fe}\cdots\text{O}$ -Abstand), bis zu einer Gesamtzahl von 20 Wassermolekülen. Dieser (willkürlich) gewählte Wert erschien als guter Kompromiss zwischen möglichst hoher Genauigkeit und möglichst geringer Rechenzeit.

Wird nun über diese Schnappschüsse (insgesamt 50) gemittelt, ergibt sich

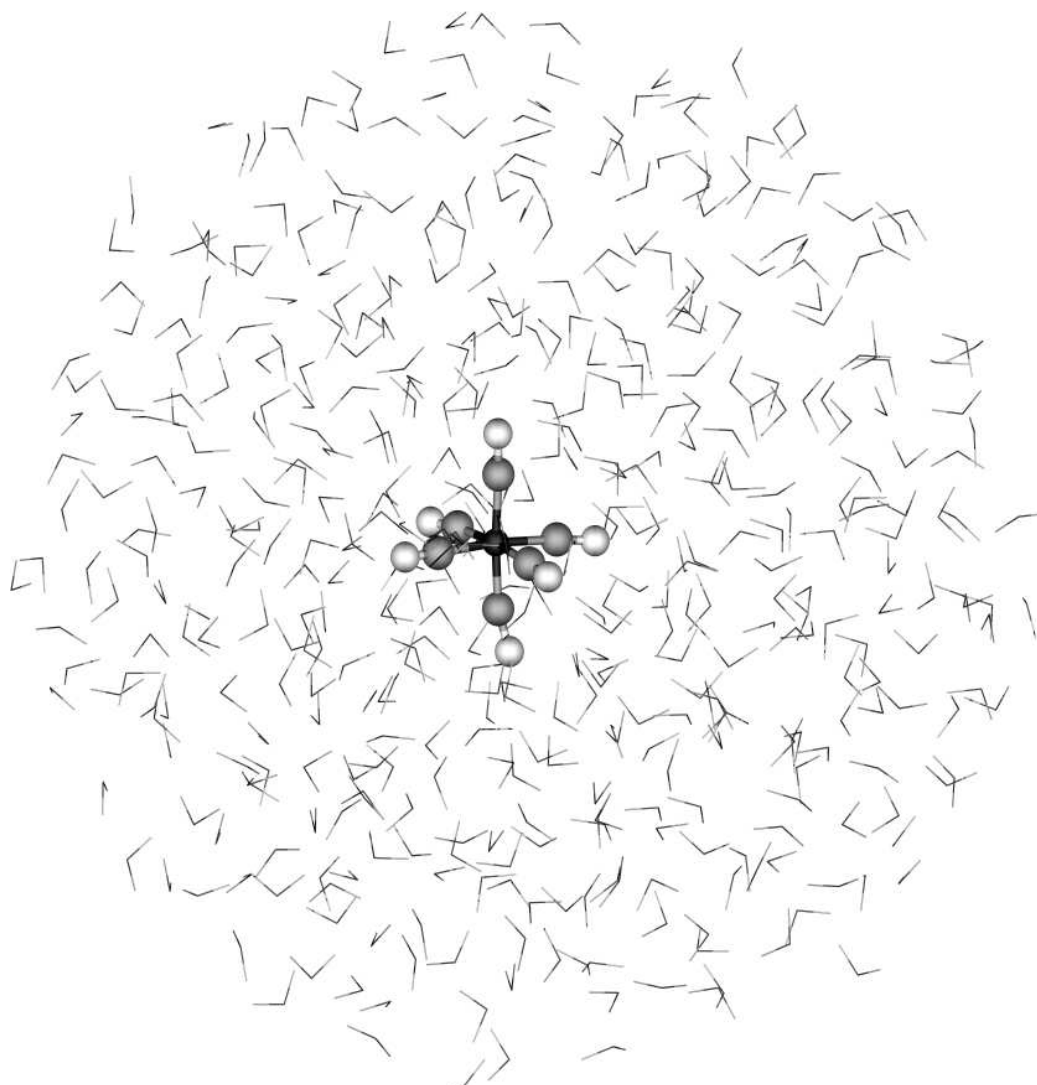


Abbildung 3.31: Typischer Schnappschuss von $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ in einer sphärischen Box aus 449 H_2O -Molekülen

eine enorme Abschirmung des Eisenatoms relativ zur Gasphase, und zwar um 1982 ppm (vgl. DZ//BOMD und DZ//BOMD/ H_2O -Werte in Tabelle 3.14). Die in Wasser simulierte ^{57}Fe -chemische Verschiebung von 2593 ppm stimmt sehr gut mit dem Experiment überein; $\delta_{exp}(^{57}\text{Fe}) = 2455$. Der Grund für die starke Abschirmung in Lösung wird ersichtlich, wenn man die Geo-

3.3 $\delta(^{57}\text{Fe})$ -chemische Verschiebungen

metrien näher betrachtet: Der über alle Schnappschüsse gemittelte Fe-C-Bindungsabstand, beträgt $r_{FeC} = 1,924 \text{ \AA}$, d.h. die Solvatisierung führt zu einer starken Bindungsverkürzung ($\Delta r = 0,063 \text{ \AA}$). Auch quantitativ ist die Änderung der ^{57}Fe -chemischen Verschiebung in etwa die, die man aufgrund der Bindungsverkürzung und des obigen $\frac{\partial\sigma(Fe)}{\partial r_{FeC}}$ -Wertes erwarten würde. D.h., offenbar ist der Solvenseffekt auf $\delta(\text{Fe})$ in erster Linie ein geometrischer Effekt. Für diese Interpretation spricht auch, dass, wenn in den NMR-Schnappschüssen der Lösung alle Wassermoleküle entfernt und die NMR-Rechnungen wiederholt werden, die erhaltenen $\delta(\text{Fe})$ -Werte deutlich näher an denen aus der Simulation in Lösung als an denen aus der Simulation des isolierten Komplexes in der Gasphase liegen.

Der analog berechnete $\delta(^{57}\text{Fe})$ -Wert aus einer CPMD-Simulation mit kleiner, periodischer Box (Länge $11,5 \text{ \AA}$, 44 H_2O -Moleküle) beträgt $\delta(^{57}\text{Fe}) = 1967$ [194]), passt also nicht gut zum Experiment. Der Eisenkern ist hier zu stark abgeschirmt, im Einklang mit dem geringeren mittleren Fe-C-Abstand in Lösung ($r_{FeC} = 1,907 \text{ \AA}$, siehe Tabelle 3.14). Offenbar treten auch hier noch Artefakte durch die periodischen Randbedingungen auf, d.h. die starke Coulomb-Abstoßung zwischen den Spiegelbildern, d.h. den Nachbarkomplexen, wird durch das Dielektrikum Wasser nicht nennenswert abgemildert. Damit erweist sich die sehr populäre CPMD-Methode mit ihren periodischen Randbedingungen als wenig geeignet zur Beschreibung hochgeladener Systeme. In diesen Fällen bietet sich das vorgestellte und getestete BOMD-Verfahren, gegebenenfalls mit einem QM/MM-Ansatz, in dem das Wasser durch ein Kraftfeld beschrieben wird, als praktikable Alternative an. Der experimentell aus EXAFS-Messungen abgeschätzte Fe-C-Abstand in wässriger $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -Lösung beträgt $1,94 \pm 0,01 \text{ \AA}$ [197], d.h. ist wesentlich näher an dem BOMD- als an dem CPMD-Wert.

Wie sieht nun die Struktur der Lösung aus? Betrachtet wird zunächst die erste Hydrathülle anhand rein geometrischer Kriterien. Als Kriterien für eine solche N \cdots HO-Wasserstoffbrückenbindung wurden die gewählt, wie sie in ähnlichen Systemen üblich sind, d.h. ein H₂O-Molekül gilt dann als H-gebunden, wenn der N \cdots O-Abstand unter 3,5Å und der Winkel \sphericalangle (OHO) mehr als 140° beträgt [198]. Anhand dieser Kriterien ist für beide Simulationen die mittlere Zahl der H-gebundenen Wassermoleküle, d.h. die in der ersten Koordinationssphäre, praktisch gleich, nämlich 15,3 im Falle der BOMD und 14,9 für die CPMD. Um die Struktur der Lösung detaillierter zu untersuchen, wurden für die beiden Simulationen geeignete Paar-Korrelationsfunktionen $g_{NO}(r)$ [199] für N \cdots O-(Wasser)-Atome aus den Trajektorien extrahiert. Diese Funktion gibt die Wahrscheinlichkeit an, ein Wassermolekül in einer bestimmten Distanz zu einer Cyanidgruppe zu finden, normiert auf die gleiche Wahrscheinlichkeit bei völlig statischer Verteilung und gleicher Dichte. Beide Funktionen (siehe Abbildung 3.32) zeigen einen qualitativ ähnlichen Verlauf, d.h. sie weisen zuerst ein Maximum auf und tendieren bei großen Abständen gegen 1.

Quantitativ sind jedoch gravierende Unterschiede erkennbar. Als erstes fällt auf, dass das Maximum aus der CPMD-Simulation geringer ($g = 2,0$) und zu geringerem Abstand ($r = 2,83 \text{ \AA}$) verschoben ist als das aus der BOMD-Trajektorie ($g = 2,92$; $r = 3,05 \text{ \AA}$). Anschließend fallen beide Funktionen unter 1 ab. Das Minimum ist hier im Falle der BOMD tiefer und zieht sich über einen größeren Abstand hin als bei der CPMD. Der erste Peak resultiert aus der ersten Hydrathülle. Dass dieser im Falle der BOMD bei kürzeren Werten von r auftritt, ist auf Unzulänglichkeiten in der zugrunde liegenden QM/MM-Beschreibung zurückzuführen. Wird z.B. mit der gleichen Methodik eine Geometrieoptimierung für **27** ($\equiv \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) durchgeführt, so

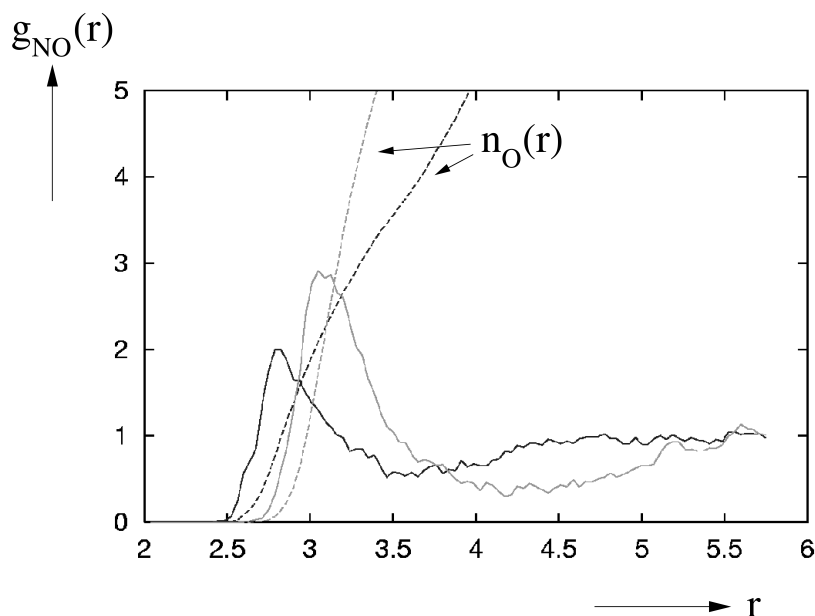


Abbildung 3.32: Durchgezogene Linie: Simulierte $N_{\text{cyano}}\text{-}O_{\text{Wasser}}$ Paar-Korrelationsfunktion $g_{NO}(r)$ von $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ in wässriger Lösung; gepunktet $n_O(r) = \rho \int g(r) 4\pi r^2 dr$, welche nach Integration die Anzahl an Sauerstoffatomen in einer Sphäre mit dem Radius r um das Eisenatom angibt; schwarz: BOMD-Daten, grau: CPMD-Daten [194]

ist der resultierende $\text{N}\cdots\text{O}$ -Gleichgewichtsabstand mit 2,711 Å auch deutlich kürzer als der im voll QM-optimierten System (2,919 Å).

Bei einem Wert von ca. $r = 4,5$ Å sollte sich eine zweite Hydrathülle durch einen weiteren Peak in der $g_{NO}(r)$ -Kurve bemerkbar machen, denn bei diesem Wert ist in der $g_{OO}(r)$ -Kurve in reinem flüssigem Wasser ein flaches Maximum ($g = 1,14$) erkennbar [200, 201]. Aus reinen molekülmechanistischen, klassischen MD-Simulationen von flüssigem Wasser ist aber bekannt, dass das TIP3P-Wassermodell, wie es in dem QM/MM-Ansatz der BOMD verwendet wurde, dieses zweite Maximum nicht wiedergeben kann [202]. Dementsprechend liefert auch die $g_{NO}(r)$ -Kurve aus der BOMD-Simulation keinen Hinweis auf eine mögliche zweite Solvenshülle bei diesem Abstand. Auch im Fall

der CPMD-Trajektorie ist kein zweites Maximum um $r = 4,5 \text{ \AA}$ erkennbar. Die Tatsache, dass hier die Kurve bei diesem Abstand schon wieder fast den Wert 1 besitzt, kann jedoch als Hinweis gedeutet werden, dass hier doch eine zweite Solvationshülle auftritt. Denn bei völlig statistischer Verteilung der Wassermoleküle sollte $g_{NO}(r)$ bei diesem Abstand deutlich kleiner als 1 sein, da ein beträchtlicher Teil des Volumens einer Kugel um das N-Atom mit diesem Radius von dem Metallkomplex eingenommen wird. Berücksichtigt werden sollte allerdings auch, dass im realen System bei diesem Abstand schon Wechselwirkungen mit den Gegenionen auftreten können, welche nicht in der Simulation enthalten ist.

In Abbildung 3.32 ist auch die mittlere Anzahl der O-Atome um jedes N-Atom bis zum Abstand r eingetragen (gestrichelte Kurven). Diese $n_O(r)$ -Funktion unterscheidet sich auch zwischen BOMD- und CPMD-Simulation deutlich. Wird z.B. der maximale Wasserstoffbrückenabstand von $r = 3,5 \text{ \AA}$ zugrunde gelegt, so ergeben sich für die CPMD-Rechnung ca. 3,5 und für die BOMD-Rechnung ca. 5,5 Wassermoleküle um jedes N-Atom innerhalb dieses Abstandes. Aus der Abschätzung der Zahl H-gebundener Wassermoleküle anhand rein geometrischer Kriterien ergeben sich für beide Simulationen ca. 2,5 Wassermoleküle pro CN-Gruppe. Im Falle der CPMD sind also fast alle H_2O -Moleküle innerhalb des „kritischen“ Abstands von $3,5 \text{ \AA}$ auch über eine Wasserstoffbrücke gebunden. Im Falle der BOMD befinden sich im gleichen Volumen mehr Wassermoleküle, die aber aufgrund des Winkelkriteriums nicht als H-gebunden eingestuft werden. Insgesamt scheint es also so, dass die Solvenshülle im Falle der CPMD-Simulation realistischer beschrieben wird, trotz der zu geringen Boxgröße. Die BOMD-Simulation, oder genauer, die dieser zugrundeliegende QM/MM-Methode, überschätzt die Nahordnung und unterschätzt die Fernordnung der Wassermoleküle.

3.3.5 Simulation von $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]^{2-}$

Für die Optimierungen, Moleküldynamik-Simulationen und die Berechnung der chemischen Verschiebungen in $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]^{2-}$ wurde auf die gleiche Weise vorgegangen wie im Falle von $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$. Auf dem nichtperiodischen BP86/AE1+ und dem periodischen CP-Opt-Niveau ergeben sich einander sehr ähnliche Gleichgewichtsgeometrien (die mittlere Fe-C-Bindungslänge ist mit beiden Verfahren sogar gleich, $r_{\text{FeC}} = 1,598 \text{ \AA}$) und ^{57}Fe -chemische Verschiebungen (siehe Tabelle 3.15). Auch der Übergang von $T = 0 \text{ K}$ zur Simulation in der Gasphase bei $T = 300 \text{ K}$ fällt bei beiden Methoden gleich aus. Es findet im Falle der BOMD eine Bindungsverlängerung um $\Delta r = 0,011 \text{ \AA}$

Tabelle 3.15: $\delta(^{57}\text{Fe})$ -Verschiebungen [ppm] und FeC-Bindungslängen [\AA] in $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]^{2-}$

Niveau der chemischen Verschiebung ^a	$\delta(^{57}\text{Fe})$ $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]^{2-}$	r_{FeC}
$\delta_e(\text{DZ//CP-opt})^b$	2276	1,958
$\delta_e(\text{DZ//RI-BP86/AE1})^b$	2254	1,955
$\delta_e(\text{II//BP86/AE1})^b$	2138	
$\delta_e(\text{II//BP86/AE1+})^b$	2218	1,958
$\delta^{300\text{K}}(\text{DZ//CPMD})^c$	2458	1,971
$\delta^{300\text{K}}(\text{DZ//BOMD})^c$	2466	1,969
$\delta^{300\text{K}}(\text{DZ//CPMD/H}_2\text{O})^c$	1997	1,938
$\delta^{300\text{K}}(\text{DZ//BOMD/H}_2\text{O})^c$	2079	1,943
δ Experiment	2004	

^aNotation: Rechenniveau des chemischen Shifts // Rechenniveau der Geometrieoptimierung bzw. Art der MD-Simulation

^bGleichgewichtswerte

^cDynamische Mittelwerte bei $T \approx 300\text{K}$ der BOMD bzw. CPMD [194]

statt. Bei der CPMD ist diese Elongation mit $\Delta r = 0,013 \text{ \AA}$ geringfügig größer. Wie im Falle des $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ führt dies zu einer Entschirmung des ^{57}Fe -Kerns, jedoch in deutlich geringerem Ausmaß.

Beim Übergang ins Wasser findet eine Bindungsverkürzung statt. Für die BOMD beträgt die Verkürzung $\Delta r = 0,015 \text{ \AA}$ und bei der CPMD-Simulation $\Delta r = 0,020 \text{ \AA}$, wiederum qualitativ analog zu den Ergebnissen für $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, aber quantitativ weniger stark ausgeprägt. Für die NMR-Schnappschüsse wurden wiederum eine Gesamtzahl von 20 Wassermolekülen explizit berücksichtigt. Nach Mittelung über jeweils 50 Schnappschüsse ergab sich für die BOMD-Simulation eine Eisen-Verschiebung von $\delta(^{57}\text{Fe}) = 2076$, im Fall der CPMD-Simulation wurde $\delta(^{57}\text{Fe}) = 1997$ erhalten [194]. Hier liegen beide berechneten Werte sehr nahe am Experiment, $\delta(^{57}\text{Fe}) = 2004$, insbesondere der aus der CPMD-Simulation. Offenbar sind hier die Artefakte aufgrund der beschränkten Boxgröße, wie sie bei $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ auftreten, weit weniger stark ausgeprägt, d.h. für das Dianion findet nur eine geringe Beeinflussung durch die replizierten Spiegelbilder in den benachbarten Boxen statt. Ähnliches wurde bereits für Dikationen gefunden [203]. Die Artefakte beim Tetra-Anion führen dazu, dass in den CPMD-Simulationen der ^{57}Fe -Kern des Nitrosylkomplexes stärker entschirmt erscheint als der des Tetraanions, anders als im Experiment gefunden. Dagegen wird der beobachtete Trend in den BOMD-Simulationen sowohl von Richtung als auch vom Betrag her hervorragend reproduziert.

Wie werden nun die Solvatationshüllen des Nitrosylkomplexes in den beiden Simulationen beschrieben? Zunächst ist festzuhalten, dass in beiden Fällen keine H-Brückenbindungen zu den Nitrosylliganden zu finden sind. Es sind nur die N-Atome der Cyanidgruppen, die als H-Akzeptoren fungieren. Werden wieder die gleichen geometrischen Kriterien angewendet wie in

3.3 $\delta(^{57}\text{Fe})$ -chemische Verschiebungen

$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, so werden für den Nitrosylkomplex durchschnittlich 7,4 Wasserstoffbrücken im Fall der BOMD-Simulation und 8,2 für die CPMD-Simulation gefunden. Wie erwartet, bindet der Komplex weniger Lösungsmittelmoleküle als das höher geladene Tatraanion.

Auch hier wurden für die beiden Simulationen die NO-Paar-Korrelationsfunktion zwischen den N-Atomen der Cyanidliganden und den O-Atomen des Wassers aufgetragen (siehe Abbildung 3.33). Verglichen mit den analogen Kurven für $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ (siehe Abbildung 3.32), sind beim Nitrosylkomplex die Unterschiede zwischen g_{NO} -Graphen weniger stark ausgeprägt. Das CPMD-Maximum ($r = 3 \text{ \AA}$) liegt auch hier geringfügig vor dem der BOMD-

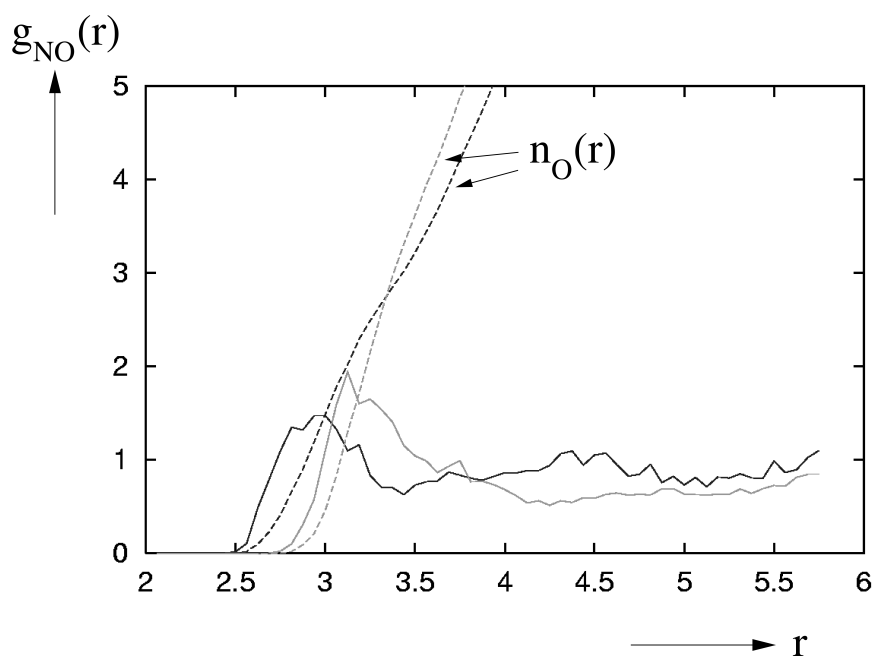


Abbildung 3.33: Durchgezogene Linie: Simulierte $N_{\text{cyano}}\text{-}O_{\text{Wasser}}$ Paar-Korrelationsfunktion $g_{\text{NO}}(r)$ von $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]^{2-}$ in wässriger Lösung; gepunktet $n_{\text{O}}(r) = \rho \int g(r) 4\pi r^2 dr$, welche nach Integration die Anzahl an Sauerstoffatomen in einer Kugel mit dem Radius r um das Eisenatom angibt; schwarz: BOMD-Daten, grau: CPMD-Daten [194]

Kurve und fällt auch hier etwas kleiner aus. Insbesondere zeigen die Integrale über $g_{NO}(r)$, die $n_O(r)$ -Funktionen qualitativ den gleichen Verlauf. Beim Abstandskriterium für eine Wasserstoffbrücke bis $r = 3,5 \text{ \AA}$ würden sich hier 3,3 Wassermoleküle für die BOMD- bzw. 3 für die CPMD-Simulation um jedes N-Atom befinden. Die Struktur der Solvathülle ist trotz der unterschiedlichen Beschreibung der Wassermoleküle (MM gegenüber QM) mit beiden Ansätzen sehr ähnlich.

3.3.6 Chemische Verschiebungen der Ligandatome

Das Hauptaugenmerk wurde in dieser Arbeit auf die Berechnung der ^{57}Fe -chemischen Verschiebung gelegt. Der Vollständigkeit halber sollen kurz die Ergebnisse für die berechneten chemischen Verschiebungen der Liganden diskutiert werden. Diese können lediglich als grobe Abschätzung betrachtet

Tabelle 3.16: ^{13}C - und ^{15}N -Abschirmkonstanten [ppm] in den verwendeten primären Standards $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und MeCN

Niveau der Abschirmkonstanten ^a	$\sigma[\text{Fe}(\underline{\text{C}}\text{O})_5]$	$\sigma (\text{Me}\underline{\text{C}}\text{N})$
$\delta_e(\text{DZ//CP-opt})^b$	-8,0	3,8
$\delta_e(\text{DZ//RI-BP86/AE1})^b$	-11,3	-1,5
$\delta_e(\text{II//Cp-opt})^b$	-56,3	-37,7
$\delta_e(\text{II//BP86/AE1})^b$	-59,6	-43,7
$\delta^{300\text{K}}(\text{DZ//CPMD})^c$	-8,8	-2,7
$\delta^{300\text{K}}(\text{DZ//BOMD})^c$	-11,6	-2,7

^aNotation: Rechenniveau des chemischen Shifts // Rechenniveau der Geometrieoptimierung bzw. Art der MD-Simulation

^bGleichgewichtswerte

^cDynamische Mittelwerte bei $T \approx 300\text{K}$ der BOMD bzw. CPMD [194]

3.3 $\delta(^{57}\text{Fe})$ -chemische Verschiebungen

werden, da für die NMR-Rechnungen, wie schon vorher erwähnt, nur die kleine DZ-Basis auf den Liganden verwendet wurde und lediglich eine grobe Abschätzung des Basissatzeffektes vorgenommen wurde. Als „Korrektursummand“ zwischen der DZ-Basis und Basis II wurde die Differenz zwischen den statischen Rechnungen bei $T = 0$ K für beide Basissätze genommen (siehe Tabelle 3.17). Für die C-Atome in $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ergibt sich letztendlich eine

Tabelle 3.17: $\delta(^{13}\text{C})$ -Verschiebungen [ppm] des $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ und $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]^{2-}$

Niveau der chemischen Verschiebung ^a	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	$[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]^{2-}$	
	$\delta(^{13}\text{C})$	$\delta(^{13}\text{C}_{cis})$	$\delta(^{13}\text{C}_{trans})$
$\delta_e(\text{DZ//CP-opt})^b$	171,7	126,4	123,8
$\delta_e(\text{DZ//RI-BP86/AE1})^b$	174,1	126,7	123,5
$\delta_e(\text{II//Cp-opt})^b$	175,2	117,9	115,1
$\delta_e(\text{II//BP86/AE1})^b$	177,3	118,0	114,7
$\delta^{300K}(\text{DZ//CPMD})^b$	170,1	125,8	123,9
$\delta^{300K}(\text{DZ//BOMD})^b$	173,6	126,9	123,7
$\delta^{300K}(\text{DZ//CPMD/H}_2\text{O})^c$	182,4	139,5	136,3
$\delta^{300K}(\text{DZ//BOMD/H}_2\text{O})^c$	182,1	141,9	134,8
Endgültige Abschätzung CPMD/H ₂ O ^d	185,9	131,0	127,6
Endgültige Abschätzung BOMD/H ₂ O ^d	185,9	133,2	126,0
δ Experiment/H ₂ O ^e	178,8	134,6	132,6

^aNotation: Rechenniveau des chemischen Shifts // Rechenniveau der Geometrieoptimierung bzw. Art der MD-Simulation

^bGleichgewichtswerte

^cDynamische Mittelwerte bei $T \approx 300\text{K}$ der BOMD bzw. CPMD [194]

^d Verschiebung, die nach Addition der Differenz, welche aus $\delta_e(\text{Basis II})$ und $\delta_e(\text{DZ-Basis})$ resultiert, zu den δ^{300K} -Werten erhalten wird (siehe Tabelle 3.16).

^eLit. [193]

3.3 $\delta(^{57}\text{Fe})$ -chemische Verschiebungen

^{13}C -chemische Verschiebung von $\delta(^{13}\text{C}) = 185,3$ für die BOMD- und $185,9$ für die CPMD-Simulation (siehe Tabelle 3.16). Beide Simulationsmodelle liefern für die ^{13}C -chemische Verschiebung fast den gleichen Wert und weichen geringfügig vom experimentellen Wert, $\delta(^{13}\text{C}) = 178,8$, ab.

Tabelle 3.18: $\delta(^{15}\text{N})$ -Verschiebungen [ppm] des $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ und $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]^{2-}$

Niveau der chemischen Verschiebung ^a	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$		$[\text{Fe}(\text{CN})_6(\text{NO})]^{2-}$	
	$\delta(^{15}\text{N})$	$\delta(^{15}\text{N}_{cis})$	$\delta(^{15}\text{N}_{trans})$	$\delta(^{15}\text{N}_{NO})$
$\delta_e(\text{DZ//CP-opt})$	-97,5	-85,2	-100,0	-6,6
$\delta_e(\text{DZ//RI-BP86/AE1})$	-90,3	-83,4	-97,8	-7,9
$\delta_e(\text{II//CP-opt})$	-124,4	-95,5	-108,3	25,9
$\delta_e(\text{II//BP86/AE1})$	-116,6	-93,4	-105,8	24,6
$\delta^{300K}(\text{DZ//CPMD})$	-102,5	-88,4	-102,8	-1,1
$\delta^{300K}(\text{DZ//BOMD})$	-89,0	-80,6	-95,0	6,2
$\delta^{300K}(\text{DZ//CPMD/H}_2\text{O})^c$	-151,3	-121,2	-134,3	11,6
$\delta^{300K}(\text{DZ//BOMD/H}_2\text{O})^c$	-114,4	-99,6	-102,7	11,9
Endgültige Abschätzung				
CPMD/H ₂ O ^d	-178,2	-131,5	-142,6	44,1
Endgültige Abschätzung				
BOMD/H ₂ O ^d	-140,7	-109,6	-110,7	44,4
δ Experiment/H ₂ O ^e	-105	ca.-100 ^e		-5,1

^aNotation: Rechenniveau des chemischen Shifts // Rechenniveau der Geometrieoptimierung bzw. Art der MD-Simulation

^bGleichgewichtswerte

^cDynamische Mittelwerte bei $T \approx 300\text{K}$ der BOMD bzw. CPMD

^d Verschiebung, die nach Addition der Differenz, welche aus $\delta_e(\text{Basis II})$ und $\delta_e(\text{DZ-Basis})$ resultiert, zu den δ^{300K} -Werten erhalten wird (siehe Tabelle 3.16).

^eStark verrauschtes Signal, schwer auflösbar, Lit. [193]

3.3 $\delta(^{57}\text{Fe})$ -chemische Verschiebungen

Auch im Fall des $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]^{2-}$ ist die Übereinstimmung der ^{13}C -chemischen Verschiebungen mit dem Experiment gut. Beide Methoden, CPMD und BOMD, geben die cis zur NO-Gruppe stehenden C-Atome gut wieder; lediglich das trans-stehende C-Atom wird als etwas zu stark entschirmt erhalten (siehe Tabelle 3.17).

Die berechneten $\delta(^{15}\text{N})$ -Werte weisen dagegen etwas größere Abweichungen zum Experiment auf (siehe Tabelle 3.18), besonders im Fall des Nitrosyl-Stickstoffs in $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]^{2-}$. Wiederum ergeben beide Simulationen fast die gleichen Resultate. Die etwas geringere Genauigkeit der theoretischen ^{15}N -chemischen Verschiebungen, verglichen mit den $\delta(^{13}\text{C})$ -Daten, dürfte zum einen auf die größere Verschiebungsbreite des Heterokerns zurückzuführen sein, die meist größere absolute Fehler bedingt. Zum anderen sind es die Cyanid-Stickstoffe, die im direkten Kontakt mit dem Lösungsmittel stehen und die besonders empfindlich auf die Beschreibung desselben reagieren (werden in den solvatisierten Schnappschüssen beispielsweise die Wassermoleküle aus den Inputs gelöscht und die NMR-Rechnungen wiederholt, ändern sich die $\delta(^{57}\text{Fe})$ -Werte nur wenig, die ^{15}N -chemischen Verschiebungen dagegen stärker). Möglicherweise wirken sich die zugrundeliegenden Näherungen (klassische Moleküldynamik, Vernachlässigung der Gegenionen) bei den „peripheren“ Atomen stärker aus als beim zentralen Metall.

3.3.7 Zusammenfassung

Eine kürzlich eingeführte Methode, nämlich Mittelung der berechneten chemischen Verschiebungen von Schnappschüssen aus einer Moleküldynamik-Trajektorie, wurde zur Modellierung der Übergangsmetall-chemischen Verschiebung von Eisenkomplexen in wässriger Lösung angewandt. Zum ersten

Mal ergaben sich starke thermische und Solvens-Effekte auf die theoretischen δ -Werte, bis zu 2000 ppm für ^{57}Fe . Darüber hinaus wurde aus der methodischen Palette der Moleküldynamik-Simulationen ein weiteres Verfahren erfolgreich für diese Art von Anwendungen getestet, nämlich BOMD auf einer gekoppelten QM/MM-Energiehyperfläche. Hierbei wird der Komplex durch eine geeignete DFT-Methode, das Solvens Wasser durch ein klassisches Kraftfeld beschrieben. Es konnte gezeigt werden, dass für den hochgeladenen Komplex $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ die BOMD gegenüber der bisher eingesetzten CPMD das bessere Resultat liefert, nämlich $\delta(^{57}\text{Fe}) = 2593$ (BOMD) gegenüber 1967 (CPMD), im Vergleich zum Experiment, $\delta(^{57}\text{Fe}) = 2455$. Das schlechte CPMD-Resultat konnte auf eine zu geringe Boxgröße unter den periodischen Randbedingungen zurückgeführt werden. Im Falle des Nitrosylanions $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]^{2-}$ liefern beide Methoden eine sehr gute Übereinstimmung untereinander und mit dem Experiment $\delta = 2079$ (BOMD), 1994 (CPMD), 2004 (Experiment). Am wichtigsten ist die relative Differenz zwischen den beiden Komplexen. Diese beträgt im BOMD-Falle 414 ppm und stimmt damit mit dem Experiment sehr gut überein (451 ppm), während die CPMD-Resultate die falsche Reihenfolge vorhersagen würden.

Die Beschreibung der Solvathülle fällt für beide Komplexe mit beiden Simulationsmethoden qualitativ sehr ähnlich aus. Insbesondere ergeben sich jeweils fast die gleiche Anzahl von Wassermolekülen, die im zeitlichen Mittel über H-Brücken an die CN-Liganden gebunden sind, nämlich ca. 15 für $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ und ca. 8 für $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]^{2-}$. Im Detail ergeben sich jedoch Unterschiede in der Struktur der Solvenshülle mit BOMD und CPMD, die sich in geeigneten Paar-Korrelationsfunktionen widerspiegeln.

So weisen etwa die CPMD-Kurven jeweils bei geringerem Abstand ein Maximum auf, also ist die erste Solvationshülle hier dichter an den Liganden.

3.3 $\delta(^{57}\text{Fe})$ -chemische Verschiebungen

Selbst für Teile einer zweiten Koordinationssphäre gibt es Hinweise aus den CPMD-, nicht jedoch aus den BOMD-Simulationen. Diese Unterschiede offenbaren Schwächen der MM-Beschreibung des Lösungsmittels in dem gekoppelten QM/MM-BOMD-Ansatz, die zur Unterschätzung der Fernordnung führen. In den Paar-Korrelationsfunktionen des hochgeladenen $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ sind die Unterschiede etwas auffälliger als in dem weniger stark geladenen Nitrosylkomplex. Letztendlich kann gesagt werden, dass sich auf Moleküldynamik basierende Verfahren zur Abschätzung von thermischen und Solvens-Effekten auf NMR-chemische-Verschiebungen in einem besonders anspruchsvollen Fall sehr gut bewährt haben. Generell sollte eine volle quantenchemische Beschreibung des Lösungsmittels, wie dies in der populären CPMD-Methode erfolgt, angestrebt werden. Es konnte jedoch gezeigt werden, dass zumindest das Solvens Wasser mittels eines klassischen Kraftfeldes beschrieben werden kann, das — gekoppelt an die QM-Region des Übergangsmetallkomplexes — in einer BOMD Verwendung findet. Dieses Verfahren stellt also für die Simulation von NMR-Parametern in Lösung eine gangbare Alternative zu CPMD dar und ist im Falle hochgeladener Komplexe (Absolutladung > 2) oder in Fällen, in denen die Potenzialfläche mit Hybridfunktionalen beschrieben werden muss, vorzuziehen.

Kapitel 4

Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Mechanismen zweier katalytischer Reaktionen und die Effekte eines Lösungsmittels auf die chemische Verschiebungen eines Übergangsmetalls mit den Werkzeugen der Computational Chemistry untersucht.

Im ersten Teil wurden Wege zu einer möglichen Verbesserung realer Olefin-Polymerisations-Katalysatoren auf β -diketonato-Titanbasis aufgezeigt. Hierzu wurden für ein Modellsystem sämtliche relevanten Stufen untersucht und ein plausibler katalytischer Kreisprozess vorgeschlagen. Dabei zeigte sich, dass der berechnete Zyklus dem der wohl bekannten Metallocene ($M = \text{Ti}, \text{Zr}$) ähnlich ist. In beiden Systemen werden ähnliche Zwischenstufen durchlaufen, nämlich kationische Alkyl- und π -Olefinkomplexe mit agostischen Wechselwirkungen. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist auch im untersuchten Titansystem, wie schon bei den Metallocenen, die Ethyleninsertion in eine α -agostische Spezies. Anschließend konnte gezeigt werden, wie der geschwindigkeitsbestimmende Schritt gezielt beeinflusst werden kann. Insbesondere durch die Einführung von elektronenziehenden Substituenten kann die Aktivierungs-Barriere erniedrigt werden. Dies lässt den Schluss zu, dass

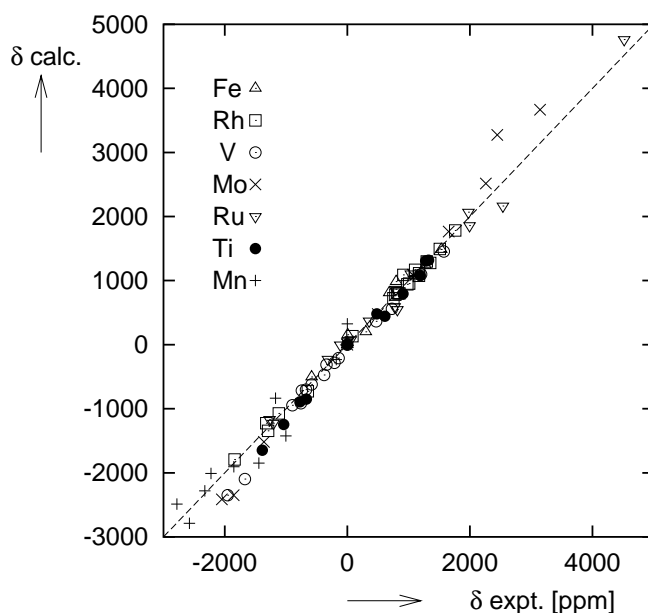


Abbildung 4.1: Berechnete (GIAO-B3LYP) und experimentelle Übergangsmetall-chemische Verbindungen [ppm]. Die ^{49}Ti -Daten (Symbol: ●) entstammen der vorliegenden Arbeit.

z.B. durch Einsatz von hfac- anstelle von acac-Liganden eine erhebliche Aktivitätssteigerung erzielt werden könnte.

In Ergänzung zu den bisherigen Erfahrungen mit Übergangsmetall-chemischen Verschiebungen wurden eine Reihe von $\delta(^{49}\text{Ti})$ -Werten mit den gängigen DFT-Methoden berechnet. Wie bei der überwiegenden Mehrheit der bislang untersuchten Metallkerne bewähren sich auch für ^{49}Ti -Shifts Hybridfunktionale am besten. Die breite Einsetzbarkeit dieser Methoden (siehe Abbildung 4.1) erfährt damit eine weitere Bestätigung.

Auch im zweiten Teil konnten Wege zu einer möglichen Verbesserung der Aktivität eines Katalysators aufgezeigt werden, nämlich für ein Eisen-basiertes System in der Silan-Alkoholyse. In diesem Fall wurde für ein Modellsystem



Abbildung 4.2: Mögliche Konkurrenz hemilabiler Liganden um die Koordinationsstelle am Metall im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Silan-Alkoholyse

der in der Literatur vorgeschlagene Mechanismus in einer leicht modifizierten Form bestätigt. Dabei wurde die Interpretation der experimentellen Daten verifiziert, wonach die H_2 -Dissoziation in einen intermediären H_2 -Komplex den geschwindigkeitsbestimmende Schritt darstellt. Es konnte gezeigt werden, wie es möglich ist, die Barriere dieses Schrittes mittels Substitution am Cp-Ring zu erniedrigen, und zwar sowohl mit elektronenziehenden als auch -schiebenden Substituenten.

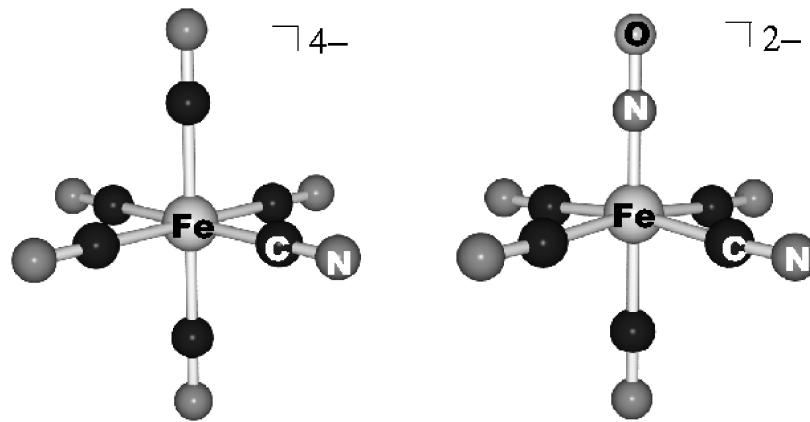
Schließlich wurde gezeigt, dass sich der gefundene Modellzyklus auf das reale Zentrum $[\text{Fe}(\text{Cp})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]^+$ im grossen und ganzen übertragen lässt, allerdings kann hierbei PPh_3 als hemilabiler Ligand auftreten (siehe Abbildung 4.2). Dies könnte eine weitere Möglichkeit zu Katalysatormodifikation und damit zur Steuerung der Aktivität eröffnen, nämlich durch Substitution an den Phenylringen der PPh_3 -Gruppe. Für das Modellsystem wurde eine schwache Korrelation zwischen der geschwindigkeitsbestimmenden Barriere des Zyklus und der ^{57}Fe -chemischen Verschiebung der Precursoren gefunden. Ob diese Korrelation auch auf das reale Zentrum übertragbar und damit für ein Screening oder eine Vorauswahl möglicher Katalysatoren einsetzbar ist, konnte nicht geklärt werden.

Konkrete Vorhersagen konnten gemacht werden, wie die Aktivität erhöht werden könnte. Insbesondere π -Donoren, wie z.B. Aminogruppen, sollten hier viel versprechend sein. Derartige Precursoren sind schon bekannt, so dass eine experimentelle Überprüfung leicht realisierbar sein sollte.

In beiden Fällen, d.h. sowohl im Titan- als auch im Eisen-System konnten somit Beiträge zu einem rationalem Design homogener Katalysatoren geliefert werden.

Im dritten Teil wurde eine neue Moleküldynamik-basierte Methode (QM/MM-BOMD) zur Simulation Übergangsmetall-chemischer Verschiebungen in wässriger Lösung validiert. Im Gegensatz zu der weit verbreiteten und zu diesem Zweck bereits erfolgreich eingesetzten CPMD-Methode wird hierbei das Solvens durch ein Kraftfeld beschrieben und mit einem QM/MM-Einbettungsschema an den Metallkomplex gekoppelt. Im Fall des hochgeladenen Cyanokomplexes $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ erwies sich das QM/MM-BOMD-Verfahren den herkömmlichen CPMD-Simulationen sogar als überlegen, weil Artefakte vermieden werden, die in letzteren durch die periodischen Randbedingungen auftreten können (konkret: starke Bindungsverkürzungen). Die mit der BOMD erhaltenen ^{57}Fe -chemischen Verschiebungen von wässrigem $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ und $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]^{2-}$ stimmen sehr gut mit dem Experiment überein (siehe Abbildung 4.3). Daneben liefern die Simulationen detaillierte Einblicke in die Struktur der Solvathüllen der beiden Komplexe.

Das beschriebene QM/MM-BOMD-Verfahren konnte als gangbare Methode für realistische Simulationen von Strukturen und spektroskopischen Eigenschaften von Übergangsmetallkomplexen in Lösung validiert werden. Bislang sind die meisten Berechnungen von NMR-chemischen Verschiebungen für statische isolierte Moleküle bei $T = 0 \text{ K}$ durchgeführt worden. Nun eröffnen sich



$\delta (^{57}\text{Fe})_{\text{calc}} / \text{gas}$	4575	2466
$\delta (^{57}\text{Fe})_{\text{calc}} (\text{BOMD})/\text{H}_2\text{O}$	2593	2076
$\delta (^{57}\text{Fe})_{\text{expt}} / \text{H}_2\text{O}$	2455	2004

Abbildung 4.3: Zusammenfassung der simulierten und experimentellen ^{57}Fe -chemischen Verschiebungen [ppm] in Eisen-cyano-Komplexen bei 300 K

Möglichkeiten, thermische und Lösungsmittelleffekte in die Rechnungen mit einzubeziehen. Dies lässt eine höhere Genauigkeit der theoretischen Parameter und damit neue weitere Anwendungsmöglichkeiten derartiger Rechnungen erwarten.

Literaturverzeichnis

- [1] Cornils, B.; Herrmann, W. A. *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*. WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2000.
- [2] Bönemann, H.; Brijoux, W.; Brinkmann, R.; Meurers, W.; Mynott, R.; von Philipsborn, W.; Egolf, T. *J. Organomet. Chem.*, **1984**, *272*, 231.
- [3] von Philipsborn, W. *Chem. Soc. Rev.*, **1999**, 95.
- [4] Pregosin, P. S. *Transition Metal Nuclear Magnetic Resonance*. Elsevier Science Publisher B. V., Amsterdam, 1991.
- [5] Parr, R. G.; Yang, W. *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*. Academic Press, Oxford, 1989.
- [6] Koch, W.; Holthausen, M. C. *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*. Wiley-VCH, Weinheim, 2000.
- [7] Pople, J. A. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, *38*, 1894; *Angew. Chem.*, **1999**, *111*, 2014.
- [8] Ziegler, T. *Can. J. Chem.*, **1995**, *73*, 743.
- [9] Review: Bühl, M.; Kaupp, M.; Malkin, V. G.; Malkina, O. L. *J. Comput. Chem.*, **1999**, *20*, 91.

LITERATURVERZEICHNIS

- [10] Kaupp, M.; Malkina, O. L.; Malkin, V. G.; Salahub, D. R. *Chem. Phys. Lett.*, **1995**, *235*, 382.
- [11] Bühl, M. *Chem. Phys. Lett.*, **1997**, *267*, 251.
- [12] Bühl, M. *Organometallics*, **1997**, *16*, 261.
- [13] Koller, M.; von Philipsborn, W. *Organometallics*, **1992**, *11*, 467.
- [14] Bühl, M. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, *37*, 142; *Angew. Chem.*, **1998**, *110*, 153.
- [15] Sundholm, D.; Gauss, J.; Schäfer, A. *J. Chem. Phys.*, **1996**, *105*, 11051.
- [16] Orocz, M.; Alhambra, C.; Barril, X.; López, J.; Busquets, M. A.; Luque, F. J. *J. Mol. Model.*, **1996**, *2*, 1.
- [17] Tomasi, J.; Persico, M. *Chem. Rev.*, **1994**, *94*, 2027.
- [18] Malkin, V. G.; Malkina, O. L.; Steinebrunner, G.; Huber, H. *Chem. Eur. J.*, **1996**, *2*, 452.
- [19] Bühl, M.; Parrinello, M. *Chem. Eur. J.*, **2001**, *20*, 4487.
- [20] Born, M.; Oppenheimer, J. R. *Ann. Phys.*, **1927**, *84*, 457.
- [21] O'Malley, T. F. *Adv. At. Mol. Phys.*, **1971**, *7*, 225.
- [22] Szabo, A.; Ostlund, N. S. *Modern Quantum Chemistry*. Dover Publications, Inc., New York, 1996.
- [23] Roothan, C. *Rev. Mod. Phys.*, **1951**, *23*, 69.
- [24] Ziegler, T. *Chem. Rev.*, **1991**, *91*, 651.
- [25] Hohenberg, P.; Kohn, W. *Phys. Rev. B.*, **1964**, *136*, 864.
- [26] Kohn, W.; Sham, L. J. *Phys. Rev. A.*, **1965**, *140*, 1133.

- [27] Gill, P.M.W. in *Encyclopedia of Computational Chemistry*. Schleyer, P.v.R. and et al., Wiley, Chichester, 1998.
- [28] Becke, A. D. *Phys. Rev. A.*, **1988**, *38*, 3098.
- [29] Kutzelnigg, W. *Isr. J. Chem.*, **1980**, *19*, 193.
- [30] Schindler, M.; Kutzelnigg, W. *J. Chem. Phys.*, **1982**, *76*, 1919.
- [31] London, F. *J. Phys. Radium*, **1937**, *8*, 397.
- [32] Ditchfield, R. *Mol. Phys.*, **1974**, *27*, 789.
- [33] Kutzelnigg, W.; Fleischer, U.; Schindler, M. in *NMR Basic Principles and Progress*, volume 23, 165. Springer-Verlag, Berlin, 1990.
- [34] Fukui, H. *Prog. NMR Spectrosc.*, **1997**, *31*, 317.
- [35] Helgaker, T.; Jaszúski, M.; Ruud, K. *Chem. Rev.*, **1999**, *99*, 293.
- [36] Gauss, J. in *Modern Methods and Algorithms of Quantum Chemistry*, Grotendorst J.;NIC Series Vol.1; 2000.
- [37] Malkin, V. G.; Salahub, D. R.; Malkina, O. L.; Casida, M. E. *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, 5898.
- [38] Olsson, L.; Cremer, D. *J. Phys. Chem.*, **1996**, *100*, 16881.
- [39] Schreckenbach, G.; Ziegler, T. *J. Chem. Phys.*, **1995**, *99*, 606.
- [40] Rauhut, G.; Puyear, S.; Wolinski, K.; Pulay, P. *J. Phys. Chem.*, **1996**, *100*, 6310.
- [41] Cheeseman, J. R.; Trucks, G. W.; Keith, T. A.; Frisch, M. J. *J. Chem. Phys.*, **1996**, *104*, 5497.
- [42] Wilson, P. J.; Amos, R. D.; Handy, N. C. *Chem. Phys. Lett.*, **1999**, *312*, 475.

LITERATURVERZEICHNIS

- [43] Helgaker, T.; Wilson, P. J.; Amos, R. D.; Handy, N. C. *J. Chem. Phys.*, **2000**, *113*, 2983.
- [44] Gaemers, S.; J., E. C. *Chem. Soc. Rev.*, **1999**, *28*, 135.
- [45] Schreckenbach, G.; Ziegler, T. *Theor. Chem. Acc.*, **1998**, *99*, 71.
- [46] Jokisaari, J.; Järvinen, S.; Autschbach, J.; Ziegler, T. *J. Phys. Chem. A.*, **2002**, *106*, 9313.
- [47] Pfrommer, B. G.; Mauri, F.; Louie, S. G. *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 123.
- [48] Lau, E. Y.; Gerig, J. T. *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 1194.
- [49] Ludwig, R.; Weinhold, F.; Farrar, T. C. *Mol. Phys.*, **1999**, *97*, 479.
- [50] Dunning Jr., T. H. *J. Chem. Phys.*, **1970**, *53*, 2823.
- [51] Dunning Jr., T. H. *J. Chem. Phys.*, **1989**, *90*, 1007.
- [52] Hunzinger, S. *Approximate atomic functions*. University of Alberta, Edmonton.
- [53] Schäfer, A.; Huber, C.; Ahlrichs, R. *J. Chem. Phys.*, **1994**, *100*, 5829.
- [54] Hehre, R.; v.R.Schleyer, P.; Pople, J. A. *Ab Initio Molecular Orbital Theory*. John Wiley & Sons, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore, New York, 1986.
- [55] Aqvist, J.; Warshel, A. *Chem. Rev.*, **1993**, *93*, 2523.
- [56] Dapprich, S.; Komaromi, I.; Byun, K. S.; Morokuma, K.; Frisch, M. J. *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **1999**, *461*, 1.
- [57] Sherwood, P. in *Modern Methods and Algorithms of Quantum Chemistry*. J. Grotendorst, NIC Series, Jülich, 2000.
- [58] Bakowies, D.; Thiel, W. *J. Phys. Chem.*, **1996**, *100*, 10580.

-
- [59] Marx, D.;Hutter, J. in *Modern Methods an Algorithms of Quantum Chemistry*. J. Grotendorst, NIC Series, Jülich, 2000.
- [60] Becke, A. D. *Phys. Rev. A.*, **1988**, *38*, 3098.
- [61] Perdew, J. P. *Phys. Rev. B.*, **1986**, *33*, 8822.
- [62] Perdew, J. P. *Phys. Rev. B.*, **1986**, *34*, 7406.
- [63] Wachters, A. J. H. *J. Chem. Phys.*, **1970**, *52*, 1033.
- [64] Hay, P. J. *J. Chem. Phys.*, **1977**, *66*, 4377.
- [65] Hehre, W. J.; Ditchfield, R.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.*, **1972**, *56*, 2257.
- [66] Hariharan, P. C.; Pople, J. A. *Theor. Chim. Acta*, **1973**, *28*, 213.
- [67] Gonzales, C.; Schlegel, H. B. *J. Chem. Phys.*, **1989**, *90*, 2154.
- [68] Gonzales, C.; Schlegel, H. B. *J. Chem. Phys.*, **1990**, *94*, 5523.
- [69] Frisch, M.; Trucks, G.; Schlegel, H.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J.; Zakrzewski, V. G.; Montgomery, J. J. A.; Stratmann, R. E.; Burant, J. C.; Dapprich, S.; Millam, J. M.; Daniels, A. D.; Kudin, K. N.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Tomasi, J.; Barone, V.; Cossi, M.; Cammi, R.; Mennucci, B.; Pomelli, C.; Adamo, C.; Clifford, S.; Ochterski, J.; Petersson, G. A.; Ayala, P. Y.; Cui, Q.; Morokuma, K.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Cioslowski, J.; Ortiz, J. V.; Baboul, A. G.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Gomperts, R.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, M. A. and Challacombe; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Andres, J. L.; Gonzalez, C.; Head-Gordon, M.; Replogle, E. S.; Pople, J. A. Gaussian98, Revision A.11.1, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2001.

LITERATURVERZEICHNIS

- [70] Eichkorn, K.; Treutler, O.; Öhm, H.; Häser, M.; Ahlrichs, R. *Chem. Phys. Lett.*, **1995**, *240*, 283.
- [71] Eichkorn, K.; Weigand, F.; Treutler, O.; Ahlrichs, R. *Theor. Chem. Acc.*, **1997**, *97*, 119.
- [72] Ahlrichs, R.; Bär, M.; Häser, M.; Horn, H.; Kölmel, C. *Chem. Phys. Lett.*, **1989**, *162*, 165.
- [73] Treutler, O.; Ahlrichs, R. *J. Chem. Phys.*, **1995**, *102*, 346.
- [74] Billeter, S. R.; Turner, A. J.; Thiel, W. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2000**, *2*, 2177.
- [75] MSI-CHARMm-25b2-Program, QUANTA 98, Molecular Simulations, Inc., 9685 Scranton Rd., San Diego, CA 92121.
- [76] Antes, I. *Combined Quantum Mechanical and Molecular Mechanical Methods: From Link Atoms to Adjusted Connection Atoms*. PhD thesis, Universität Zürich, 1998.
- [77] Thiel, W.; Voityuk, A. A. *Theoret. Chim. Acta*, **1992**, *81*, 391.
- [78] Sherwood, P. and de Vries, A.H., ChemShell, CCLRC Daresbury Laboratory, 1999, siehe: <http://www.dl.ac.uk>.
- [79] Ryckaert, J. P.; Ciccotti, G.; Berendsen, H. J. C. *J. Comput. Phys.*, **1977**, *23*, 327.
- [80] Clark, T.; Chandrasekhar, J.; Spitznagel, G. W.; Schleyer, P. *J. Comput. Chem.*, **1983**, *4*, 294.
- [81] Car, R.; Parrinello, M. *Phys. Rev. Lett.*, **1985**, *55*, 2471.
- [82] Hutter, J.; Alavi, A.; Deutsch, T.; Bernasconi, M.; Goedecker, S.; Marx, D.; Tuckerman, M.; Parrinello, M., CPMD Version 3.3a, Max-Planck-Institut für Festkörperforschung (Stuttgart) und IBM Research Laboratory (Zürich), 1995-1999.

- [83] Troullier, N.; Martins, J. L. *Phys. Rev. B.*, **1991**, *43*, 1993.
- [84] Wolinski, K.; Hinton, J. F.; Pulay, P. *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, *112*, 8251.
- [85] Becke, A. D. *J. Chem. Phys.*, **1993**, *98*, 5648.
- [86] Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B.*, **1988**, *37*, 785.
- [87] Kalinowski, H. O.; Berger, S.; Braun, S. in *¹³C-NMR Spektroskopie*. John Wiley & Sons, New York, 1988.
- [88] Martin, G. J.; Martin, J. P. in *NMR Basic Principles and Progress*, Gouesnard, J.-P., Ed., volume 18. Springer-Verlag, Berlin, 1981.
- [89] Ziegler, K.; Holzkamp, E.; Breil, H.; Martin, H. *Angew. Chem.*, **1955**, *67*, 541.
- [90] Kaminsky, W.; Kulper, K.; Brintzinger, H. H.; Wild, F. R. W. P. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1985**, *24*, 507.
- [91] Ewen, J. *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, *106*, 6355.
- [92] Rieger, B.; Mu, X.; Mallin, D. T.; Rausch, M. D.; Chien, J. C. W. *Macromolecules*, **1990**, *23*, 3559.
- [93] Erker, G.; Nolte, R.; Aul, R.; Wilker, S.; Kruger, C.; Noe, R. *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, 7594.
- [94] Chien, J. C. W.; Llinas, G. H.; Rausch, M. D.; Lin, G. Y.; Winter, H. H. *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, 8569.
- [95] Soga, K.; Shiono, T.; Takemura, S.; Kaminsky, W. *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **1987**, *8*, 305.
- [96] Ewen, J. A.; Haspeslagh, L.; Atwood, J. L.; Zhang, H. *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, *109*, 6544.

LITERATURVERZEICHNIS

- [97] Britovsek, G. J. P.; Gibson, V. C.; Wass, D. F. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, *38*, 429; *Angew. Chem.*, **1999**, *111*, 448.
- [98] Wang, J.; Liu, Z.; Wang, D.; Guo, D. *Polym. Int.*, **2000**, *49*, 1665.
- [99] Shmulinson, M.; Galan-Fereres, M.; Lisovskii, A.; Nelkenbaum, R.; Semiat, R.; Eisen, M. S. *Organometallics*, **2000**, *19*, 1208.
- [100] Soga, K.; Kaji, E.; Uozumi, T. *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.*, **1997**, *35*, 823.
- [101] Soga, K.; Kaji, E.; Uozumi, T. *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.*, **1998**, *36*, 129.
- [102] Matilainen, L.; Mutikainen, I.; Leskelä, M. *Acta Chem. Scand.*, **1996**, *50*, 755.
- [103] Matilainen, L.; Leskelä, M.; Klinga, M. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1996**, 219.
- [104] Cossè, P. *J. Catal.*, **1964**, *3*, 80.
- [105] Arlman, E. J. *J. Catal.*, **1964**, *3*, 89.
- [106] Arlman, E. J.; Cossè, P. *J. Catal.*, **1964**, *3*, 99.
- [107] Brookhart, M.; Green, M. L. H. *J. Organomet. Chem.*, **1983**, *250*, 395.
- [108] Lohrenz, J. C. W.; Woo, T. K.; Ziegler, T. *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 12793.
- [109] Margl, P.; Deng, L.; Ziegler, T. *Organometallics*, **1997**, *17*, 933.
- [110] Margl, P.; Deng, L.; Ziegler, T. *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 154.
- [111] Margl, P.; Deng, L.; Ziegler, T. *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 5517.

- [112] Scherer, W.; Priermeier, T.; Haaland, A.; Volden, H. V.; McGrady, G. S.; Downs, A. J.; Boese, R.; Bläser, D. *Organometallics*, **1998**, *17*, 4406.
- [113] Haaland, A.; Scherer, W.; Ruud, K.; McGrady, G. S.; Downs, A. J.; Swang, O. *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 3762.
- [114] Scherer, W.; Hieringer, W.; Spiegler, M.; Sirsch, P.; McGrady, G. S.; Haaland, A.; Pedersen, B. *Chem. Commun.*, **1998**, 2471.
- [115] Brintzinger, H. H.; Fischer, D.; Mülhaupt, R.; Rieger, B.; Waymouth, R. M. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1995**, *34*, 1143; *Angew. Chem.*, **1995**, *107*, 1255.
- [116] Kaminsky, W. in *Advances in Catalysis*, B. C. Gates, H. K., Ed., volume 46, 89. Academic Press, 2001.
- [117] Chien, J. C. W.; Razavi, A. *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.*, **1988**, *26*, 2369.
- [118] Oouchi, K.; Mitani, M.; Hayakawa, M.; Yamada, T. *Macromol. Chem. Phys.*, **1996**, *197*, 1545.
- [119] Berger, S.; Bock, W.; Frenking, G.; Jonas, V.; Müller, F. *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 3820.
- [120] Tkachev, V. V.; Atovmyan, L. *Zh. Strukt. Khim.*, **1972**, *134*, 287.
- [121] Clearfield, A.; Warner, D. K.; Saldarriaga-Molina, C. H.; Ropal, R.; Bernal, I. *Can. J. Chem.*, **1975**, *53*, 1622.
- [122] Klouras, N.; Nastopoulos, V.; Demakopoulos, I.; Leban, I. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1993**, *619*, 1927.
- [123] Jones, P.; Kienitz, C.; Thone, C. *Z. Kristallogr.*, **1994**, *209*, 85.
- [124] Ellis, J.; Chi, K.-M. *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, *112*, 6022.

LITERATURVERZEICHNIS

- [125] Morino, Y.; Uehara, U. *J. Chem. Phys.*, **1966**, *45*, 4543.
- [126] V., G. G.; Z., Z. E.; I., G. N.; S., K. K.; P., S. V. *J. Struct. Chem.*, **1977**, *18*, 34.
- [127] Kaupp, M.; Malkina, O.; Malkin, V.; Pyykkö, P. *Chem. Eur. J.*, **1998**, *4*, 118.
- [128] Bühl, M.; Gaemers, S.; Elsevier, C. J. *Chem. Eur. J.*, **2000**, *6*, 3272.
- [129] Abragam, A. *The Principles of Nuclear Magnetism*. Oxford University Press, London, 1961.
- [130] Bühl, M.; Hopp, G.; von Philipsborn, W.; Beck, S.; Prosenc, M.; Rief, U.; Brintzinger, H. H. *Organometallics*, **1996**, *15*, 778.
- [131] Bühl, M. *Magn. Reson. Chem.*, **1996**, *34*, 782.
- [132] Bühl, M. Habilitationsschrift. Universität Zürich, 1997.
- [133] Hemmingsen, L.; Ryde, U. *J. Chem. Phys.*, **1996**, *100*, 4803.
- [134] Kellö, V.; Sadlej, A.; Pyykkö, P.; Sundholm, D.; Tokman, M. *Chem. Phys. Lett.*, **1999**, *304*, 414.
- [135] Guolin, G.; Zuohua, P.; Zeying, Z. *Wuli Huaxue Xuebao (Acta Phys.-Chim.Sin.)*, **1986**, *2*, 278.
- [136] Troyanov, S. I.; Mazo, G. N.; Rybakov, V. B.; Budkina, K. V. *Koord. Khim.*, **1990**, *16*, 466.
- [137] Kleinhenz, S.; Seppelt, K. *Chem. Eur. J.*, **1999**, *5*, 3573.
- [138] Foris, A. *Magn. Reson. Chem.*, **2000**, *38*, 1044.
- [139] Jonas, K.; Gabor, B.; Mynott, R.; unveröffentlicht.

- [140] Jonas, K.; Kolb, P.; Kollbach, G.; Gabor, B.; Mynott, R.; Angermund, K.; Heinemann, O.; Krüger, C. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1997**, *36*, 1714; *Angew. Chem.*, **1997**, *109*, 1793.
- [141] 7,1 kcal mol⁻¹ auf dem B3LYP-Niveau; Bühl, M.; unveröffentlicht.
- [142] Bühl, M. in *Encyclopedia of Computational Chemistry*, v. R. Schleyer, P., Ed., 1835. Wiley, Chichester, 1998.
- [143] Lukevics, E.; Dzintara, M. J. *J. Organomet. Chem.*, **1985**, *295*, 265.
- [144] Corey, J. Y. in *Advances in Silicon Chemistry*, Larson, G., Ed., 327. JAI Press, Greenwich CT, 1991.
- [145] Chang, S.; Scharrer, E.; Brookhart, M. *J. Mol. Catal. A*, **1998**, *130*, 107.
- [146] Archer, N. J.; Haszeldine, R. N.; Parish, R. V. *J. Chem. Soc. Dalton Trans*, **1979**, 695.
- [147] Haszeldine, R. N.; Parish, R. V.; Riley, B. F. *J. Chem. Soc. Dalton Trans*, **1980**, 705.
- [148] Blackburn, S. N.; Haszeldine, R. N.; Parish, R. V.; Setchfi, J. H. *J. Organomet. Chem.*, **1980**, *192*, 329.
- [149] Chalk, A. J. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1970**, 847.
- [150] Davis, J. A.; Hartley, F. R.; Murray, S. G.; Marshall, G. *J. Mol. Cat.*, **1981**, *10*, 171.
- [151] Barber, D. E.; Lu, Z.; Richardson, T.; Crabtree, R. H. *Inorg. Chem.*, **1992**, *31*, 4709.
- [152] Caseri, W.; Pregosin, P. S. *Organometallics*, **1988**, *7*, 1373.
- [153] Bedard, T. C.; Corey, J. Y. *J. Organomet. Chem.*, **1992**, *428*, 315.

LITERATURVERZEICHNIS

- [154] Ojima, I.; Kogure, T.; Nihonyanagi, M.; Kono, H.; Inaba, S.; Nagai, Y. *Chem. Lett.*, **1973**, 501.
- [155] Corriu, R. J. P.; Moreau, J. J. E. *J. Organomet. Chem.*, **1976**, *114*, 135.
- [156] Corriu, R. J. P.; Moreau, J. J. E. *J. Organomet. Chem.*, **1976**, *120*, 337.
- [157] Corriu, R. J. P.; Moreau, J. J. E. *J. Organomet. Chem.*, **1977**, *127*, 7.
- [158] Oechingen, U.; Singer, H. *J. Organomet. Chem.*, **1983**, *243*, 199.
- [159] Doyle, M. P.; High, K. G.; Bagheri, V.; Pieters, R. J.; Lewis, P. J.; Pearson, M. M. *J. Org. Chem.*, **1990**, *55*, 6082.
- [160] Gregg, T. B.; Cutler, A. R. *Organometallics*, **1994**, *13*, 1039.
- [161] Luo, X.; Crabtree, R. H. *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, *111*, 2527.
- [162] Meier, E. J.; Kozminski, W.; Linden, A.; Lustenberger, P.; von Philipsborn, W. *Organometallics*, **1996**, *15*, 2469.
- [163] Lin, Z. *Chem. Soc. Rev.*, **2002**, *31*, 2002.
- [164] Nikonov, G. I. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, *40*, 3353; *Angew. Chem.*, **2001**, *113*, 3457.
- [165] Schubert, U.; Scholz, G.; Müller, J.; Ackermann, K.; Worle, B.; Stansfield, R. F. D. *J. Organomet. Chem.*, **1986**, *306*, 303.
- [166] Olsson, L.; Ottosson, C. H.; Cremer, D. *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 7460.
- [167] Boys, S. F.; Bernardi, F. *Mol. Phys.*, **1970**, *19*, 553.
- [168] Rerek, M. E.; Basolo, F. *Organometallics*, **1984**, *3*, 647.
- [169] Heinekey, D. A.; Oldham, W. J. *J. Chem. Rev.*, **1993**, *93*, 913.

- [170] Drouin, S. D.; Yap, G. P. A.; Fogg, D. E. *Inorg. Chem.*, **2000**, *39*, 5412.
- [171] Torres, L.; Moreno, M.; Lluch, J. M. *J. Phys. Chem. A*, **2001**, *105*, 4676.
- [172] Esteruelas, M. A.; Garca-Yebra, C.; Olivn, M.; Ote, E.; Tajada, M. A. *Organometallics*, **1986**, *306*, 303.
- [173] Scharrer, E.; Chang, S.; Brookhart, M. *Organometallics*, **1995**, *14*, 5686.
- [174] Miller, E. M.; Shaw, B. L. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1974**, 480.
- [175] Chauby, V.; Daran, J.-C.; Serra-Le Berre, C.; Malbosc, F.; Kalck, P.; Gonzales, O. D.; Haslam, C. E.; Haynes, A. *Inorg. Chem.*, **2002**, *41*, 3280.
- [176] Braunstein, P.; Naud, F. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, *40*, 680; *Angew. Chem.*, **2001**, *113*, 702.
- [177] Senn, H. M.; Deubel, D. V.; Blöchl, P. E.; Togni, A.; Frenking, G. *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **2000**, *506*, 233.
- [178] Sonoda, A.; Bailey, P. M.; Maitlis, P. M. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1979**, 346.
- [179] Crocker, L. S.; Mattson, B. M.; Heinekey, D. M.; Schulte, G. K. *Inorg. Chem.*, **1988**, *27*, 3722.
- [180] Pasynkiewicz, S.; Pietrzykowski, A.; Bukowska, L.; Slupecki, K.; Jierzykiewicz, L. B.; Urbacyk-Lipkowska, Z. *J. Organomet. Chem.*, **2000**, *604*, 241.
- [181] Cheng, T. Y.; Szalda, D. J.; Bullock, R. M. *J. Chem. Commun.*, **1999**, 1629.

LITERATURVERZEICHNIS

- [182] Costello, J. F.; Davies, S. G. *J. Chem. Soc. Perkin Trans 2*, **1998**, 1683.
- [183] Ayscough, A. P.; Costello, J. F.; Davies, S. G. *Tetrahedron: Asymmetry*, **2001**, *12*, 1621.
- [184] Bell, R. P. *Proc. R. Soc. London Ser. A*, **1936**, *154*, 414.
- [185] Bell, R. P.; Lidwell, O. M. *Proc. R. Soc. London Ser. A*, **1940**, *176*, 114.
- [186] Ogg, R. A. J.; Polanyi, M. *Trans. Faraday Soc.*, **1935**, *31*, 604.
- [187] Evans, M. G.; Polanyi, M. *Trans. Faraday Soc.*, **1935**, *31*, 875.
- [188] Evans, M. G.; Polanyi, M. *Trans. Faraday Soc.*, **1936**, *32*, 1333.
- [189] Evans, M. G.; Polanyi, M. *Trans. Faraday Soc.*, **1937**, *33*, 448.
- [190] Evans, M. G.; Polanyi, M. *Trans. Faraday Soc.*, **1938**, *34*, 11.
- [191] Bühl, M. *J. Phys. Chem. A*, **2002**, *106*, 10505.
- [192] Greenwood, N. N.; Earnshaw, A. *Chemistry of Elements 2nd edn.* Butterworth-Heinemann, Oxford, 1997.
- [193] Janiak, C.; Dorn, T.; Paulsen, H.; Wrackmeyer, B. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2001**, *627*, 1663.
- [194] Bühl, M.; Mauschick, F. T. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2002**, *4*, 5508.
- [195] Elschenbroich, C.; Salzer, A. *Organometallchemie.* Teubner, Stuttgart, 1993.
- [196] Jameson, C. J.; Rehder, D.; Hoch, M. *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, *109*, 2589.
- [197] Smith, D.; Elder, R. C.; Heinemann, W. R. *Anal. Chem.*, **1985**, *57*, 2364.

- [198] Schwegler, E.; Galli, G.; Gygi, F. *Phys. Rev. Lett.*, **2000**, *84*, 2429.
- [199] Allen, M. P.; Tildesley, D. J. *Computer Simulation of Liquids*. Clarendon Press, Oxford, 1987.
- [200] Soper, A. K.; Phillips, M. G. *Chem. Phys.*, **1986**, *107*, 47.
- [201] Soper, A. K.; Bruni, F.; Ricci, M. A. *J. Chem. Phys.*, **1997**, *106*, 247.
- [202] Mark, P.; Nilsson, L. *J. Phys. Chem. A*, **2001**, *105*, 9954.
- [203] Marx, D.; Hutter, J.; Parrinello, M. *Chem. Phys. Lett.*, **1995**, *241*, 457.

LITERATURVERZEICHNIS

Publikationsliste

1. On the Mechanism of Olefin Polymerisation with Titanium- β -diketonato Complexes. A Model Density Functional Study.
M. Bühl, F. T. Mauschick, *J. Organomet. Chem.*, **2002**, *648*, 126-133.
2. Remarkably Large Geometry Dependence of ^{57}Fe NMR Chemical Shifts.
M. Bühl, F. T. Mauschick, F. Terstegen, B. Wrackmeyer,
Angew. Chem, **2002**, *114*, 2417-2420;
Angew. Chem. Int. Ed., **2002**, *41*, 2312-2315.
3. Thermal and Solvent Effects on ^{57}Fe NMR Chemical Shifts.
M. Bühl, F. T. Mauschick, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2002**, *4*, 5508-5514.
4. Nanoscopic Pt colloids in the "embryonic state".
K. Angermund, M. Bühl, U. Endruschat, F. T. Mauschick, R. Mörtel,
R. Mynott, B. Tesche, N. Waldöfner, H. Bönemann, G. Köhl,
H. Modrow, J. Hormes, E. Dinjus, F. Gassner, H.-G. Haubold, T. Vad,
Angew. Chem., **2002**, *114*, 4213-4216;
Angew. Chem. Int. Ed., **2002**, *41*, 4041-4044.
5. Density Functional Study of Catalytic Silane Alcoholysis at a
[Fe(Cp)(CO)(PR₃)⁺ Center.
M. Bühl, F. T. Mauschick, *Organometallics*, **2003**, *22*, 1422-1431.
6. Theoretical Studies of Structure of Vanadate Complexes
in Aqueous Solution.
M. Bühl, F. T. Mauschick, R. Schurhammer,
in: "High Performance Computing in Science and Engineering in Munich 2002"
(Hrsg: S. Wagner, W. Hanke, A. Bode, F. Durst),
Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg 2003, pp. 189-199.

