Wie es geht

Eine quantenchemische Untersuchung der eisenkatalysierten Michael-Reaktion

Silke Pelzer

Januar 2004

Dankeschön

Prof. Dr. Christoph van Wüllen, für viel Spaß und ein gutes Arbeitsklima.

Prof. Dr. Martin Schön, für die Bereitschaft als zweiter Beisitzer zu fungieren.

Prof. Dr. Jörn Müller, für die Übernahme des Vorsitzes.

Reuben, for the endless amount of help, care, trust and love.

Markku, rakastan sinua! Paljon kiitoksia avusta ja tuesta!

Mikhail, für den besten Arbeitskollegen der Welt.

Robert, dem ich noch 8 Kuchen schulde, für die viele Zeit, die er sich für mich genommen hat.

Claudia, für die besondere Freundschaft.

meiner Familie, weil es sie gibt.

Wie es geht

Eine quantenchemische Untersuchung der eisenkatalysierten Michael-Reaktion

vorgelegt von Diplom-Chemikerin Silke Pelzer
aus Minden/Nordrhein-Westfalen

Der Fakultät II
-Mathematik und Naturwissenschaften, Institut für Chemie-
der Technischen Universität Berlin
zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften
-Dr. rer. nat.-

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss:
Vorsitzender: Herr Prof. Dr. J. Müller
Erster Berichter: Herr Prof. Dr. C. van Wüllen
Zweiter Berichter: Herr Prof. Dr. M. Schön

Tag der mündlichen Prüfung: 16. April 2004

Berlin 2004

D 83

Kurzzusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit der quantenchemischen Betrachtung der eisenkatalysierten Michael-Reaktion, unterstützt durch experimentelle Befunde, die teilweise auch aufgrund der Ergebnisse dieser Arbeit durchgeführt wurden. Verschiedene Modellsysteme wurden betrachtet und es zeigte sich, daß Monodionatsysteme als reaktive Spezies dieser Katalyse ausgeschlossen werden können, da sie nicht die experimentell beobachteten Unterschiede zwischen Methylvinylketon und Acrylsäuremethylester als Michaelakzeptoren erklären. Erst Bisdionatsysteme können diesen Unterschied erläutern. Zudem wurden Katalysatoren mit unterschiedlicher Anzahl an Chloridliganden berechnet, doch es zeigte sich, daß solche Systeme die Reaktionsbarriere im Allgemeinen erhöhen, bzw. die Protonenaffinität des System dadurch derartig erhöht wird, daß die Dionatbildung ausgeschlossen werden kann. Aufgrund dieser Ergebnisse wurden Experimente mit nichtkomplexierenden Perchloratliganden durchgeführt. Dadurch erhöhte sich die Reaktionsgeschwindigkeit maßgeblich, das die These des Inhibierungseffektes der Chloridliganden unterstützt. Auch der Effekt verschiedener Michaelakzeptoren auf die Reaktionsbarriere wurde untersucht. Sowohl Elektronendonoren (R=-$N(CH_3)_2$, -SCH_3) als auch Akzeptoren (R=-CF_3, -OCF_3, -$OCOCF_3$) wurden in Betracht gezogen. Es zeigte sich eine große lineare Abhängigkeit der Barrierenhöhe der Reaktion und der Energie des LUMOs des gesamten Komplexes, so daß Vorhersagen über das Verhalten weiterer Michaelakzeptoren einfach durch die Berechnung des Komplexes im Grundzustand möglich sind. Der Frage, ob eine Elektronentransferreaktion vorliegt, wurde nachgegangen, indem ein Cyclopropylrest an das deprotonierte Kohlenstoffatom des Dionates gebunden und dessen Ringöffnungsbarriere berechnet wurde. Neben dem Eisen(III)-System wurden zudem auch Systeme mit einem Li^{1+}-, Na^{1+}- und Al^{3+}-Zentrum betrachtet. Zur korrekten Einordnung der Reaktionsbarrieren wurden außerdem die Ringöffnungsbarrieren zahlreiche Cyclopropanderivate berechnet. Es stellte sich heraus, daß die Ringöffnungsbarriere des Eisensystem bei weitem am niedrigsten und vergleichbar mit der eines Methylcyclopropanradikals ist. Dies unterstützt die Annahme, es handele sich um eine Elektronentransferreaktion. Ein Vergleich der Reaktionsbarrieren und -energien zwischen dem BP86-Funktional, unter Verwendung von Density Fitting (RI), und dem B3LYP-Funktional, zeigte eine starke lineare Abhängigkeit, so daß die Verwendung von RI-BP86 einen wesentlichen Zeitgewinn bedeutet und dem B3LYP-Funktional bevorzugt werden kann. Da sich die Geometrien der einzelnen Verbindungen im Durchschnitt um 0,02 $\AA$ unterscheiden, reicht es vollkommen aus die geometrieoptimierten Strukturen durch Singlepointrechnungen auf B3LYP-Niveau nachzurechnen, um die Energetik der Reaktion zu überprüfen.

English Abstract

The Iron catalysed Michael reaction is examined using a variety of theoretical methods and techniques, supported by previously observed experimental evidence and by experiments proposed on the basis of theoretical observations.

Model systems are initially used to examine the effects of the catalyst composition on reactivity. It is found that theoretical calculations with only one dionate ligand on the catalyst (and four water ligands) cannot explain the experimentally observed differences in reactivity between the vinyl and acryl Michael acceptors. Increasing the complexity of the model system to include a second Dionate ligand on the catalyst and recalculating the activation barriers and reaction energies of the acryl and vinyl reactions, leads to good agreement with the experimental results; the vinyl acceptor is correctly predicted to be reactive when compared with the acryl acceptor being unreactive.

The effect of the catalyst composition is further examined by altering the chlorine content of the system (one chloride anion and one dionate anion vs two chloride anions and one dionate anion vs one chloride anions and two dionate anions). It is found that these alterations lead to general increases in reaction barriers and increase the proton affinity of the system, which will inhibit the initial formation of the reactive intermediates and result in a general inhibition of the catalytic process. Based on these theoretical observations, it was predicted that the addition of the non-coordinating perchlorate ligands would result in increases in the reaction rate of the system. Experiments were then undertaken on this basis and were found to confirm the hypothesis.

The effects of different Michael acceptors on the activation barrier of the system were examined in detail. Using a variety of electron donating and electron withdrawing substituents (R=-$OCOCF_3$, R=-OCF_3, -CF_3, -CH_3, -SCH_3, -OCH_3, -$N(CH_3)_2$) on the acceptor, it was observed that there is a strong linear relationship between activation barriers and the LUMO energy of the reactive complex. The correlation coefficients of this relation is high enough (0.95 or greater) that this effect can be used as a predictive tool for determing the relative reactions rates of various Michael acceptors.

In order to aid experimental investigations of the origins and nature of the reactivity in these systems, the ring opening barriers for a variety of potential radical clocks were examined theoretically. These results were compared with ring opening barriers for radical clocks coordinated to the dionate anion coordinated to Li^{1+}, Na^{1+}, Al^{3+} and Fe^{3+}. Barriers for cyclopropane ring opening in the Fe^{3+} system were substantially lower than for the other ions, supporting the hypothesis that iron acts as an electron transfer agent (to the dionate ring) during the Michael reaction.

A comparison is made between the results calculated using the RI-BP86 and

B3LYP methods/density functionals. Strong linear relationships are found between the data for reaction barriers and energies, indicating that the substantially more computationally expensive B3LYP method need not be used to examine these system. Geometries for ground and transition states are essentially identical ($\triangle$r=$\pm$0.02 $\AA$), further indicating that single point calculations with the B3LYP method using the optimised RI-BP86 geometries would suffice as a check on the reliability and accuracy of the RI-BP86 method.

Inhaltsverzeichnis

1 Experimenteller Hintergrund und Motivation **1**

2 Theoretische Grundlagen **5**
2.1 Geometrieoptimierung 5
2.1.1 Die Methode des steilsten Abstieges [18] 5
2.1.2 Das Newton-Raphson-Verfahren (NR) [18] 6
2.2 Suche und Charakterisierung des Übergangszustandes 8
2.2.1 Die „Quadratic Synchronous Transit“ Methode (QST) [18] 8
2.2.2 Das Newton-Raphson-Verfahren [18] 8
2.2.3 „Eigenvector Following“ [24] 9
2.2.4 Schwingungsanalyse 9
2.3 Dichtefunktionaltheorie [19], [20] 10
2.4 Die Lokale-Dichte-Näherung (Local Density Approximation LDA) 10
2.5 Gradientenkorrektur (Generalised Gradient Approximation GGA) 11
2.5.1 „The Resolution of The Identity“ oder Density Fitting [34],[35] 11
2.6 Methoden und Basissätze 12

3 Die eisenkatalysierte Michael-Reaktion **15**
3.1 Modellsystem 15
3.2 Spinzustand des Eisenzentrums 17
3.3 Neutrale Coliganden 18
3.3.1 Experimentelle Konsequenzen 21
3.3.2 Qualität des Modellsystems 21
3.4 Alternativer Mechanismus 23
3.4.1 Die kupferkatalysierte Michael-Reaktion 23
3.4.2 Alternativer Mechanismus der eisenkatalysierten Michael-Reaktion 25
3.5 Anionische Coliganden 26
3.6 Einfluß von Chlorliganden 32
3.6.1 Monochlorkomplexe 34

3.6.2 Dichlorkomplexe 34
3.6.3 Weitere mögliche neutrale Verbindungen 36
3.7 Protonenaffinitäten 37
3.8 Experimentelle Konsequenzen aufgrund der bisherigen Ergebnisse 38
3.9 Untersuchung des Systems durch die Electro Spray Ionisation (ESI) Methode 40

4 Einfluß unterschiedlicher Michaelakzeptoren auf die Reaktionsbarriere 43
4.1 Auswahl der Michaelakzeptoren 43
4.2 Barrierenhöhen 44
4.3 Änderung der Geometrie durch Koordination verschiedener Michaelakzeptoren 52
4.4 C-C-Bindungslänge des Übergangszustandes 53

5 Findet ein Elektronentransfer statt ? 55
5.1 Übergangsbarrieren unterschiedlicher Cyclopropanderivate 55
5.1.1 Cyclopropan gebunden am Dionat 61

6 Basissatzvergleich 65
6.1 Einfluß diffuser Funktionen auf die Reaktionsbarriere 65

7 BP86 vs B3LYP 69
7.1 Geometrieoptimierungen und Barrierenhöhen 69

A Farbcodierung 85

B Gesamtenergien der berechneten Strukturen 87

C Übersicht der dargestellten Verbindungen und verwendeten Abkürzungen 97

D Publikationsliste 111

E Curriculum Vitae 113

Abbildungsverzeichnis

1.1 Schematische Darstellung der Michael-Reaktion 1
1.2 Die basenkatalysierte Michael-Reaktion 2
1.3 Vorgeschlagener Mechanismus der Eisen(III)-Katalyse 3
1.4 Reaktionsordnung der Eisen(III)-Katalyse 4

3.1 Postulierter Katalysezyklus 15
3.2 Allgemeiner Übergangszustand der Michaelreaktion 16
3.3 Optimierte Startstruktur **4**. Die Wasserstoffatome sind nicht gezeigt. Die Sauerstoffatome sind in hellgrau, die Kohlenstoffatome in dunkelgrau und das Eisenzentrum ist in dunkelblau dargestellt. . 18
3.4 Optimierte Übergangsstrukturen **7a** und **7b**. Farbcodierung siehe Anhang A. 19
3.5 B3LYP-Ergebnisse der Strukturen **4a**-**6a** und **4b**-**6b**. Die gezeigten Energien sind dabei nicht schwingungskorrigiert. 20
3.6 Modellsystem und experimentell eingesetzter β-Ketoester 21
3.7 Optimierte Struktur des experimentell eingesetzten Systems entsprechend $\mathbf{5a}_{ex}$. Farbcodierung siehe Anhang A. 22
3.8 Optimierte Struktur des kristallinen Komplexes. Farbcodierung siehe Anhang A. 23
3.9 Postulierter Kupferkomplex 24
3.10 Optimierte Struktur des Kupferkomplexes. Farbcodierung siehe Anhang A. 24
3.11 Struktur eines möglichen Außenangriffs. Farbcodierung siehe Anhang A. 25
3.12 Optimierte Struktur des Außenangriffes. Farbcodierung siehe Anhang A. 26
3.13 Meridionale und faciale Koordination 27
3.14 Optimierte faciale und meridionale Strukturen. Farbcodierung siehe Anhang A. 29
3.15 Bindungslängen der verschiedenen Komplexe 30
3.16 Energieprofile der meridionalen und facialen Verbindungen 31

3.17 Mögliche Strukturen der Eisenkomplexe mit einem bzw. zwei Chloridionen 33
3.18 Energiediagramm der Monochlorkomplexe 34
3.19 Energieschema der unterschiedlichen Chlorverbindungen 36
3.20 Modelle der meridionalen und facialen chlorierten Strukturen . . . 36
3.21 Inhibierungseffekt von Chlor 39
3.22 Spektrum des Reaktionsgemisches mit $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ als Katalysatorsalz 41
3.23 Spektrum des Reaktionsgemisches mit $Fe(ClO_4)_3 \cdot 9H_2O$ als Katalysatorsalz 41

4.1 Elektronenschiebende und elektronenziehende Michaelakzeptoren 44
4.2 Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen in der Übergangsstruktur **f-5f**. Farbcodierung siehe Anhang A. 45
4.3 Optimierte Übergangszustandsstruktur mit dem experimentell eingesetzten Dionat **f-7g**$_{ex}$. Farbcodierung siehe Anhang A. 46
4.4 Abhängigkeit der LUMO-Energien ermittelt mit dem BP86-Funktional und der Barrierenhöhe der meridionalen Komplexe. Die LUMO-Energien sind positiv, da das BP86-Funktional nicht selbstwirkungsfrei ist. 48
4.5 Abhängigkeit der LUMO-Energien ermittelt mit dem B3LYP-Funktional und der Barrierenhöhe der meridionalen Komplexe. 48
4.6 Abhängigkeit der LUMO-Energien ermittelt mit dem BP86-Funktional und der Barrierenhöhe der facialen Komplexe. 49
4.7 Abhängigkeit der LUMO-Energien ermittelt mit dem B3LYP-Funktional und der Barrierenhöhe der facialen Komplexe. 49
4.8 Abhängigkeit der LUMO-Energien ermittelt mit dem BP86-Funktional und der Barrierenhöhe der facialen Komplexe ohne die Werte der Verbindung **f-4a**. 50
4.9 Abhängigkeit der HOMO-LUMO-Energiedifferenz ermittelt mit dem B3LYP-Funktional und der Barrierenhöhe der meridionalen Komplexe ohne den Wert von **m-4a**. 50
4.10 Abhängigkeit der HOMO-LUMO-Energiedifferenz ermittelt mit dem B3LYP-Funktional und der Barrierenhöhe der facialen Komplexe ohne den Wert von **m-4a**. 51
4.11 Abhängigkeit der HOMO-LUMO-Energiedifferenz ermittelt mit dem B3LYP-Funktional und der Barrierenhöhe der facialen und meridionalen Komplexe ohne die Werte von **m-4a** und **f-4a**. . . . 51
4.12 Abhängigkeit der Fe-O-Bindungslänge vom eingesetzten Michaelakzeptor 52

5.1 Optimierte Strukturen der Ringöffnung des Methylcyclopropanradikals. Gezeigt sind die Ergebnisse der B3LYP-Berechnungen; die Werte in Klammern entsprechen den BP86-Ergebnissen. Farbcodierung siehe Anhang A. 56
5.2 Untersuchte Radikale 57
5.3 C-C-Bindungslängen der Übergangszustände einiger Cyclopropanderivate. Farbcodierung siehe Anhang A. 58
5.4 Energieprofil des C-C-Bindungsscans der Verbindung **G** 59
5.5 Energieprofil des C-C-Bindungsscans der Verbindung **X**. Der Sprung in der Kurve ist durch die Bildung einer Doppelbindung nach einer Wasserstoffverschiebung zu erklären. 60
5.6 Betrachtete Strukturen, die einen Cyclopropylrest tragen 61
5.7 Vergleichsstrukturen mit Lithium- **Li-A** bzw. Natriumzentrum **Na-A**. Farbcodierung siehe Anhang A. 62
5.8 In 0.05 Angströmschritten gescannte Ringöffung der Strukturen **Li-A**, **Na-A**, **Al-4**, **Fe-A** und **4-A** 62
5.9 Struktur **Fe-A** bei 2,30 und 3,00 $\AA$ C-C-Abstand. Farbcodierung siehe Anhang A. 63

6.1 Definition der Bindungslängen. Farbcodierung siehe Anhang A. . 66

7.1 Definition der Bindungslängen. Farbcodierung siehe Anhang A. . 70
7.2 Relative Energiebarrieren des BP86-Funktionals aufgetragen gegen die entsprechenden Werte des B3LYP-Funktionals aller Strukturen. 71
7.3 Relative Energiebarrieren des BP86-Funktionals aufgetragen gegen die entsprechenden Werte des B3LYP-Funktionals der chloridfreien Bisdionatkomplexe. 71
7.4 Relative Energiebarrieren des BP86-Funktionals aufgetragen gegen die entsprechenden Werte des B3LYP-Funktionals der chloridhaltigen Strukturen. 72
7.5 Anzahl der Elektronen der unterschiedlichen Komplexe vs. der Energiedifferenz von BP86 und B3LYP angegeben in atomaren Einheiten. 72
7.6 Schematische Darstellung des Katalysezyklus 79
7.7 Untersuchte Michaelakzeptoren 81
7.8 Aktivierungsenergien in kJ mol^{-1} gegen die Energien der einzelnen LUMOs der Edukte in atomaren Einheiten aufgetragen. Gezeigt sind die B3LYP-Werte der meridional koordinierten Verbindungen **m-5a-g**. 82

7.9 Relative Energiebarrieren des BP86-Funktionals aufgetragen gegen die entsprechenden Werte des B3LYP-Funktionals der chloridfreien Komplexe. 82

Tabellenverzeichnis

2.1 Verwendete Basisfunktionen 12

3.1 Energieunterschiede der verschiedenen Spinzustände in $Fe(H_2O)_6{}^{3+}$ angegeben in kJ mol^{-1} für das BP86- und das B3LYP-Funktional. Die Energie des Sextetts diente als Referenz und wurde gleich Null gesetzt. 17
3.2 Vergleich der Barrierenhöhe der Modellsysteme und der experimentell eingesetzten. Angegeben sind die Ergebnisse, die sich aus den Scans der B3LYP-Berechnungen ergeben, in kJ mol^{-1} 22
3.3 Vergleich der Bindungslängen der Strukturen **m-5a/b** und **f-5a/b** . 30
3.4 Energiebarrieren der meridionalen und facialen Übergangsstrukturen angegeben in kJ mol^{-1}. Gezeigt sind die Ergebnisse der B3LYP-Rechnungen. In Klammern sind die Ergebnisse der BP86-Rechnungen angegeben. 31
3.5 Gesamtenergien der einzelnen Mono- und Dichlorkomplexe angegeben in atomaren Einheiten, die die BP86-Berechnungen ergeben haben. 33
3.6 Energiekorrigierte Protonenaffinitäten angegeben in kJ mol^{-1} . . . 38

4.1 Barrierenhöhen unterschiedlicher elektronenziehender und -schiebender Michaelakzeptoren angegeben in [kJ mol^{-1}]. Gezeigt sind die Ergebnisse der B3LYP-Rechnungen, die BP86-Ergebnisse stehen in Klammern. 45
4.2 Fe-O-Bindungslängen angegeben in $\AA$, geordnet vom elektronenziehensten zum elektronenschiebensten Akzeptor. 52
4.3 C-C-Bindungslängen im Übergangszustand der unterschiedlichen Michaelakzeptoren in $\AA$. 53

5.1 Barrierenhöhen des Methylcyclopropanradikals ohne Nullpunktsenergiekorrektur, zudem wurde der experimentelle Wert auf 0 K korrigiert und der Beitrag der Nullpunktsenergiekorrektur subtrahiert. Daten aus [51]. 56

5.2 Barrierenhöhen der Cyclopropanderivate angegeben in kJ mol^{-1} . 59

6.1 Energiedifferenzen 66
6.2 Vergleich der berechneten Bindungslängen unter Verwendung des B3LYP-Funktionals und des TZVP bzw. des TZVP+f-Basissatzes. 67

7.1 Optimierte Bindungslängen des Komplexes **m-4a** angegeben in $\AA$ 70
7.2 Vergleich der berechneten Barrierenhöhen der verschiedenen Monoketoester. 73
7.3 Barrierenhöhen unterschiedlicher elektronenziehender und -schiebender Michaelakzeptoren angegeben in [kJ mol^{-1}]. Gezeigt sind die Ergebnisse der B3LYP-Rechnungen, die BP86-Ergebnisse stehen in den Klammern. 81

B.1 Gesamtenergien einzelnen Reaktanden angegeben in atomaren Einheiten. 87
B.2 Gesamtenergien der Monodionate angegeben in atomaren Einheiten. 88
B.3 Gesamtenergien der meridionalen Bisdionate angegeben in atomaren Einheiten. 89
B.4 Gesamtenergien der facialen Bisdionate angegeben in atomaren Einheiten. 90
B.5 Gesamtenergien der einfach chlorierten Verbindungen angegeben in atomaren Einheiten. 90
B.6 Gesamtenergien der zweifach chlorierten Verbindungen angegeben in atomaren Einheiten. 91
B.7 Gesamtenergien der chlorierten Bisdionatverbindungen angegeben in atomaren Einheiten. 91
B.8 Gesamtenergien der protonierten Strukturen angegeben in atomaren Einheiten. 91
B.9 Gesamtenergien der gescannten C-C-Bindungsabstände der Strukturen Li-A, Na-A, Fe-A, 4-A und Al-A angegeben in atomaren Einheiten. 92
B.10 Gesamtenergien der Cyclopropanderivate angegeben in atomaren Einheiten. 93
B.11 Gesamtenergien der Übergangszustände der Cyclopropanderivate und deren imaginäre Frequenzen angegeben in atomaren Einheiten bzw. cm^{-1} 94
B.12 Gesamtenergien des Basissatzvergleiches angegeben in atomaren Einheiten. 95

Kapitel 1

Experimenteller Hintergrund und Motivation

Die Michael-Reaktion [1],[2],[3],[4] zählt zu den wichtigsten Reaktionen zur Knüpfung von C-C-Bindungen und zur Darstellung von 1,5-Dicarbonylverbindungen. Sie beschreibt die Addition von Enolationen an eine α, β-ungesättigte Carbonylverbindung und wurde erstmals von Komnenos und Claisen [5] beschrieben und von Arthur Michael zu einer systematischen Methode entwickelt [7],[8],[9]. Besonders gut geeignete Vorläufer zum Erhalt des intermediär gebildeten Enolats sind dabei β-Dicarbonylverbindungen.

Abbildung 1.1: Schematische Darstellung der Michael-Reaktion

Klassisch werden Michael-Reaktionen in protischen Lösungsmitteln durchgeführt, unter Verwendung von Alkoxiden als Basen, um das Enolat zu erhalten. Das Problem dieser Reaktionsführung ist jedoch die hohe Zahl an unerwünschten Nebenreaktionen, wie die 1,2-Addition an die C-O-Doppelbindung (Aldolreaktion) oder Polymerisation der α,β-ungesättigten Carbonylverbindungen.

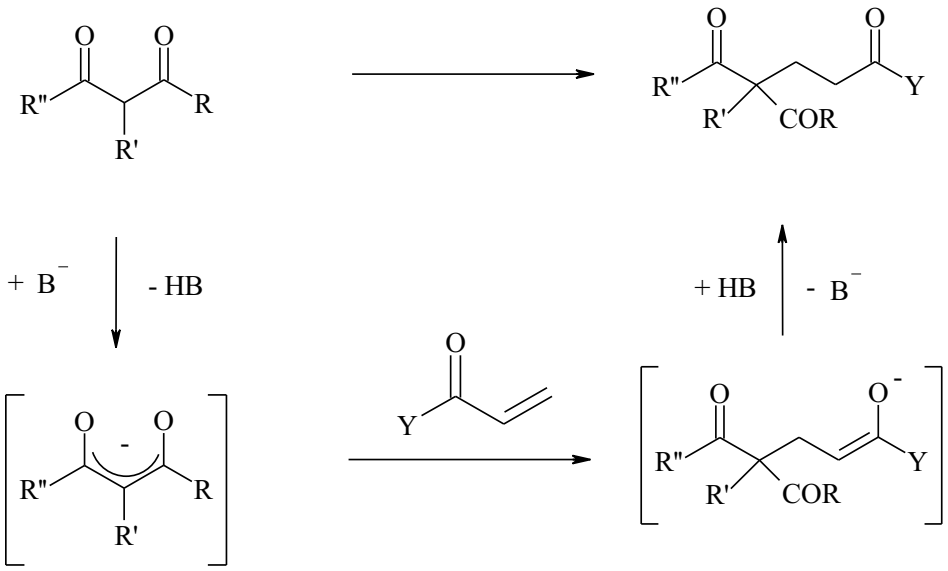


Abbildung 1.2: Die basenkatalysierte Michael-Reaktion

Im Jahre 1972 berichteten Saegusa et al. erstmals über eine metallkatalysierte Michael-Reaktion mittels $Cu(acac)_2$ und Cu_2O [10]. Weitere Untersuchungen mit $Co(OAc)_2$, $Ni(OAc)_2$ und $Ni(acac)_2$ folgten in den achtziger Jahren von Watanabe und Nelson [11],[12],[13]. Allerdings führten die Reaktionen nur bei hohen Temperaturen und unter inerten Bedingungen zu guten Ausbeuten. Feringa et al. gelang es erstmals mit $Yb(OTf)_3$ bei Zimmertemperatur quantitative Umsätze zu erzielen [14]. 1997 führte Jens Christoffers $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ als neuen Katalysator ein [15], [16], [17]. Dieser Katalysator zeichnet sich dadurch aus, daß die Katalysereaktion weder unter basischen noch inerten Bedingungen stattfinden muß. Zudem weist die Reaktion eine gute Chemoselektivität auf und, sofern Michaeldonor und -akzeptor flüssig vorliegen, ist der Einsatz von Lösungsmitteln unnötig. Schon mit ein bis fünf Molprozent Katalysator können bei Zimmertemperatur quantitative Ausbeuten erreicht werden.

Die Fähigkeit des Metalls mit dem Michaeldonor einen 1,3-Dionatokomplex zu bilden ist dabei die wichtigste Voraussetzung der Katalyse. Solche Eisenkomplexe bilden sich spontan unter neutralen oder schwach sauren Bedingungen und sind durch ihre charakteristische tiefdunkle Färbung gut zu identifizieren. 1,3-Dionato-Eisen(III)-Komplexe sind aufgrund der delokalisierten π-Elektronen thermodynamisch stabil und wegen ihrer 17 Valenzelektronen kinetisch labil. Koordiniert nun ein Michaelakzeptor an das Eisen, so wird er durch die Lewissäureeigenschaften des Eisens aktiviert und befindet sich zudem in direkter Nähe zum Dionat (siehe Struktur **5**). Die hohe Nuclephilie des Dionates bewirkt einen An-

griff auf die Doppelbindung des, als Michaelakzeptor eingesetzten, Vinylketons **2**. Ist die C-C-Bindung geknüpft, liegt kein delokalisiertes π-Elektronensystem mehr vor, so daß das gebildete Produkt durch Ligandenaustausch mit einem weiteren β-Ketoester freigesetzt wird. Nach Bildung eines neuen 1,3-Dionatokomplexes ist der Katalysezyklus geschlossen. Da dieser mögliche Reaktionsmechanismus, der koordinierten Edukte, in der Koordinationssphäre des Metalls stattfindet, bezeichnet man diese Katalyse auch als Einzentrentemplatreaktion. Dies wird durch kinetische Untersuchungen unterstützt, die eine lineare Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit (Abbildung 1.4) von der Fe(III) Konzentration zeigen.

Der postulierte Mechanismus zeigt, daß eine s-cis-Konfiguration des Akzeptors Voraussetzung für die Bildung des Produktes ist. Dies ist in Übereinstimmung mit experimentellen Beobachtungen, wonach zyklische und Z-substituierte Enone nicht reagieren. Experimentell wurden Methylvinylketon **2a** und Acrylsäuremethylester **2b** als Michaelakzeptoren eingesetzt. Während bei der Reaktion mit **2a** das entsprechende Produkt gebildet wird, kommt es beim Einsatz von **2b** zu keiner nennenswerten Reaktion.

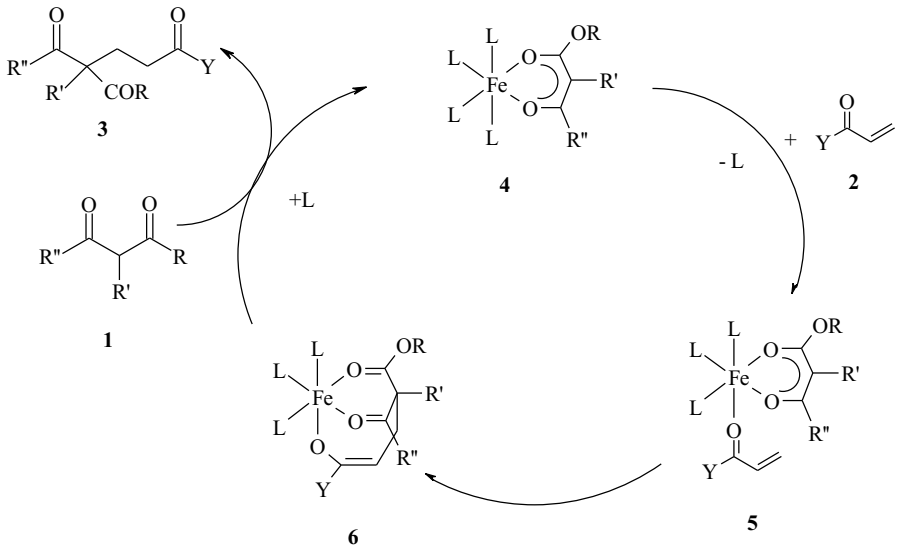


Abbildung 1.3: Vorgeschlagener Mechanismus der Eisen(III)-Katalyse

Die folgende Arbeit konzentriert sich deshalb auf die quantenchemische Betrachtung der eisenkatalysierten Michael-Reaktion, denn zum einen gibt es keine experimentelle Evidenz für den vorgeschlagenen Mechanismus, und zum anderen sind die unterschiedlichen Reaktivitäten des Acrylsäuremethylesters **2b** und des Methylvinylketons **2a** nicht einsichtig. Zudem ist es von großem experimentellen Interesse, die Reaktion des Dionates mit dem Acrylsäuremethylester zu realisieren.

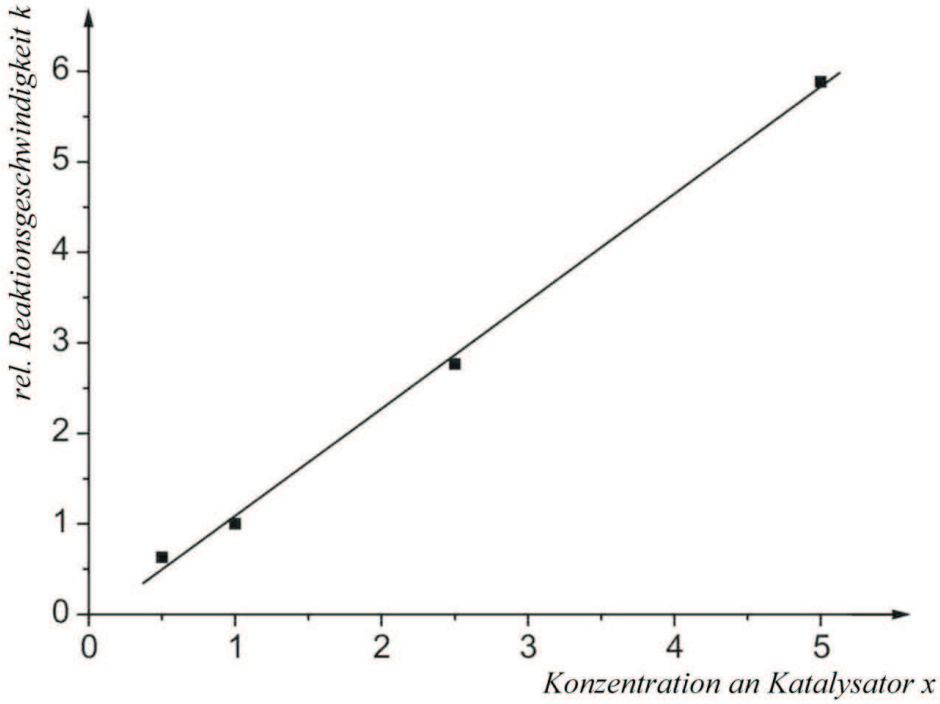


Abbildung 1.4: Reaktionsordnung der Eisen(III)-Katalyse

Kapitel 2

Theoretische Grundlagen

2.1 Geometrieoptimierung

Eine Potentialfläche beschreibt die parametrische Abhängigkeit der Energieeigenwerte der elektronischen Schrödingergleichung von den Kernkoordinaten. Grundlage dafür ist die Born-Oppenheimer-Näherung, die die Schrödingergleichung in zwei Teile aufspaltet. Einen, der mit der elektronischen Wellenfunktion bei einer fixierten Kerngeometrie verknüpft ist und einen, der mit der Wellenfunktion der Kerne zusammenhängt. Für letzteren stellt die Energie der elektronischen Wellenfunktion die potentielle Energie für die Bewegung der Kerne dar. Minima einer Potentialfläche repräsentieren die Grundzustandsstrukturen und Sattelpunkte erster Ordnung die Übergangsstrukturen eines Moleküls. Alle weitere Sattelpunkte der Potentialfläche haben chemisch keine Bedeutung. Zur Lokalisierung bzw. Identifizierung von Minima und Sattelpunkten erster Ordnung gibt es verschiedene Methoden, die in den folgenden Abschnitten vorgestellt und näher erläutert werden.

2.1.1 Die Methode des steilsten Abstieges [18]

Bei diesem Verfahren definiert man eine Suchrichtung, die in negativer Richtung des Gradienten der Energie E verläuft.

$$gradE = -\mathbf{g} \tag{2.1}$$

mit

$$\mathbf{g} = (\frac{\partial E}{\partial q_1}, ..., \frac{\partial E}{\partial q_n}) \tag{2.2}$$

Es wird nach einem Punkt minimaler Energie entlang der Suchrichtung gesucht (line search). Ist dieser Punkt erreicht, wird ein neuer Gradient bestimmt, um entlang einer neuen Suchrichtung einen Punkt minimaler Energie aufzuspüren. Vorteilhaft an dieser Methode ist die hohe Wahrscheinlichkeit auf ein Minimum zu stoßen, sowie der simple Algorithmus der Methode. Nachteilig ist jedoch, daß die „line search“ sehr viele Berechnungen von E(q_1, ...,q_n) entlang der Suchrichtung benötigt. Zudem laufen viele Schritte parallel zueinander; sobald der Gradient ansteigt wird ein neuer Gradient senkrecht zur alten Suchrichtung bestimmt, so daß sehr viele Schritte notwendig sind, um das Minimum zu finden. Diesen Nachteil versucht die Methode der konjugierten Gradienten zu beheben. Dabei führt die „line search“ nicht entlang des gegenwärtigen Gradienten, sondern entlang einem, der „konjugiert“ zu den vorherigen Suchrichtungen verläuft. Die Methode der konjugierten Gradienten ist schneller als die des steilsten Abstieges. Beide Methode sind jedoch nur in der Lage Minima zu finden.

2.1.2 Das Newton-Raphson-Verfahren (NR) [18]

Diese Methoden sind auch unter dem Namen „Second Order Model“ (SO-Model) bekannt, da es sich um die Taylor-Entwicklung zweiter Ordnung einer Funktion f($\mathbf{x}$) um einen Punkt $\mathbf{x}_0$ handelt.

$$f(\mathbf{x}) \simeq f(\mathbf{x}_0) + \mathbf{g}^t(\mathbf{x}-\mathbf{x}_0) + \frac{1}{2}(\mathbf{x}-\mathbf{x}_0)^t\mathbf{H}(\mathbf{x}-\mathbf{x}_0) \tag{2.3}$$

Die NR-Methoden sind rechnerisch sehr aufwendig, da sowohl der Gradient als auch die Hessematrix $\mathbf{H}$ bestimmt werden muß.

$$\mathbf{H}_{ij} = \frac{\partial^2 E}{\partial x_i \partial x_j} \tag{2.4}$$

Im Gegenzug erhält man dafür vollständige Informationen über Gefälle und Krümmung der Funktion f($\mathbf{x}$) am Punkt $\mathbf{x}_0$. Um stationäre Punkte bestimmen zu können, differenziert man die Modellfunktion, setzt die Ergebnisse gleich Null und erhält die eindeutige Lösung

$$(\mathbf{x}-\mathbf{x}_0) = -\mathbf{H}^{-1}\mathbf{g} \tag{2.5}$$

Hierbei handelt es sich um ein Minimum, falls $\mathbf{H}$ positiv definiert ist. Man spricht von einem Newton Schritt, wenn $\mathbf{H}$ die exakte Hessematrix ist und von einem quasi-Newton Schritt, wenn man eine angenäherte Hessematrix verwendet.

Die NR-Methode ist nur in einem Gebiet in der Umgebung von $\mathbf{x}_0$ eine gute Näherung von f($\mathbf{x}$). Dieses Gebiet bezeichnet man als „trust region“. Da es nicht

möglich ist dieses Gebiet im Detail zu bestimmen, gibt man ihm der Einfachheit halber die Form einer Hyperlinie mit $|\mathbf{x}\text{-}\mathbf{x}_0|$ kleiner h, mit h =„trust Radius“.

Der Vorteil der NR-Methode ist dessen quadratische Konvergenz, so daß nahe eines Minimums die Berechnung sehr schnell konvergiert. Nachteilig ist jedoch die Berechnung und Speicherung der Hessematrix in jedem Schritt, die rechnerisch sehr aufwendig ist. In manchen Fällen ist die Anzahl der Variablen so hoch, daß es unmöglich ist die Hessematrix zu konstruieren.

Die Schnelligkeit der quasi NR-Methode hängt von vier Faktoren ab: der Qualität der Hessematrix, der Schrittweitenkontrolle (step control), den gewählten Koordinaten und dem „trust Radius“. Bei der Schrittweitenkontrolle ist die Schrittlänge und die Schrittrichtung entscheidend. Die Schrittlänge sollte nicht zu groß gewählt sein, so daß man außerhalb der „trust region“ gelangt. Je nachdem ob man ein Minimum oder ein Maximum sucht, sollten die Eigenwerte von **H** entweder positiv sein, um in Richtung des Minimums zu gehen oder ein oder mehrere negative Eigenwerte besitzen, um Sattelpunkte erster Ordnung bzw. Maxima zu finden. Dazu wird ein sogenannter Verschiebungsparameter („shift parameter“) eingeführt. Methoden, die einen solchen Parameter einsetzen bezeichnet man als „augmented Hessian“, „level-shifted Newton-Raphson“, „norm-extended Hessian“ oder auch „Eigenvector Following“ (siehe Abschnitt 2.2.3), je nach Wahl des Parameters. Die Wahl der Koordinaten sollte ebenfalls gut durchdacht sein. Zur Berechnung der Energie und deren Ableitungen verwenden einige Programme kartesische Koordinaten. Dabei ist **H** eine 3N x 3N Matrix, wobei nur 3N-6 Koordinaten benötigt werden, um das System ausreichend zu beschreiben. Die überschüssigen Koordinaten können zu Problemen führen, so daß es von Vorteil ist die sechs Freiheitsgrade für die Translation und Rotation, durch eine geeignete Projektion zu entfernen. Eine weitere Möglichkeit die Translations- und Rotationsfreiheitsgrade zu vernachlässigen ist der Einsatz von internen Koordinaten. Da es bei internen und redundanten Koordinaten von vornherein nur 3N-6 Koordinaten gibt und dadurch die Translation und Rotation nicht vorhanden sind, kann der Newton-Raphson Schritt direkt gebildet werden. Bei der Transformation kartesischer Koordinaten in interne Koordinaten handelt es sich um eine sogenannte nicht-lineare Transformation. Eine solche nicht-lineare Transformation hat Einfluß auf das Konvergenzverhalten. Je harmonischer die Funktion der Energie ist, desto schneller konvergiert die Optimierung. Je nachdem wie gut die internen Koordinaten sind, wird die Optimierung entweder beschleunigt oder stark verlangsamt. Pulay et al. schlagen den Gebrauch von natürlichen internen Koordinaten vor [21]. Die Atome werden dabei in drei Klassen, „terminal“, „ring“ und „internal“ unterteilt und alle Bindungslängen werden als Variablen betrachtet. Den „ring“ und „internal“ Koordinaten ordnet man eine lokale Symmetrie zu, und führt die Linearkombinationen der Torsions - und Beugungswinkel so durch, daß die Kopplung dieser Koordinaten exakt Null ist, solange die lokale Symme-

trie die exakte ist. Natürliche interne Koordinaten sind sehr gut geeignet für die Optimierung von Minima, da sie möglichst kleine Außerdiagonalelemente von **H** bewirken sollen, damit **H** gut genähert werden kann.

2.2 Suche und Charakterisierung des Übergangszustandes

Das Auffinden von Übergangsstrukturen ist weitaus schwieriger als das der Minima. Es gibt viele verschiedene Methoden, die sich zur Optimierung von Übergangsstrukturen eignen, doch bei keiner ist der Erfolg garantiert. Im Folgenden werden die Methoden vorgestellt, die in dieser Arbeit auch Anwendung fanden.

2.2.1 Die „Quadratic Synchronous Transit“ Methode (QST) [18]

Die *Quadratic Synchronous Transit* Methode basiert auf der *Linear Synchronous Transit* Methode (LST) [22]. Diese versucht die energetisch höchste Struktur entlang eines eindimensionalen Schnittes, der durch Interpolation geeigneter Koordinaten definiert wird, zu lokalisieren, indem sie den geometrischen Differenzvektor zwischen Edukt und Produkt bestimmt. Allerdings eignet sich diese Methode nur für sehr einfache Systeme. Nachdem die LST-Methode ein Maximum ermittelt hat, wird durch Energieminimierung in Richtungen senkrecht zum LST-Pfad der QST gebildet und nach einem Maximum durchsucht. Zur Annäherung an den Reaktionsweg wird hierbei eine Parabel anstelle einer Geraden verwendet. Variationen der QST-Methode minimieren die Energie in Richtungen konjugiert zum LST [23]. Die *Synchronous Transit Guided Quasi Newton*-Methode (STQN) nähert mit einem Kreis den Reaktionsweg an, um dann mit einer Tangente zum Kreis die Suchrichtung vorzugeben. Hat man einen Übergangszustand gefunden, wird dieser mit einer Quasi-Newton-Raphson Rechnung optimiert. Wie bei dem Auffinden von Minima, ist auch hier die Wahl der Koordinaten von großer Wichtigkeit.

2.2.2 Das Newton-Raphson-Verfahren [18]

Beim Standard Newton-Raphson-Verfahren gelingt die Identifizierung des Übergangszustandes meist nur, befindet man sich nahe genug am Übergangszustand, so daß die Hessematrix genau einen Eigenvektor negativen Vorzeichens hat, der entlang der Reaktionskoordinate führt und der Newton Raphson Schritt im „trust Radius“ bleibt. Erweiterte Newton-Raphson-Verfahren haben den Vorteil eines

größeren Konvergenzradius, so daß das Auffinden eines Übergangszustandes auch mit schlechten Startstrukturen möglich ist, so lange der niedrigste Eigenwert in die korrekte Richtung zeigt. Trotzdem ist es schwierig vom Minimum aus den Übergangszustand zu finden, zeigt auch der niedrigste Eigenwert in die korrekte Richtung. Dies gelänge nur so lange die Werte der höheren Ordnungen klein sind und der niedrigste Eigenwert nur schwach mit den restlichen Eigenwerten der Hessematrix koppelt.

2.2.3 „Eigenvector Following“ [24]

Poppinger [25] lieferte einen der ersten Algorithmen zur Übergangszustandssuche, der in der Lage sein sollte, das System in die korrekte Richtung zu lenken, befindet es sich an der falschen Stelle der Energiepotentialfläche. Hat **H** ausschließlich positive Eigenwerte, wird dem niedrigsten Eigenvektor „bergauf“ gefolgt. Besitzt **H** zwei oder mehrere negative Eigenwerte, wird dem wenigsten negativen Eigenvektor „bergab“ gefolgt. Diese Schritte führen das System in jedem Fall wieder in die richtige Region, jedoch minimiert bzw. maximiert das System lediglich entlang einer Mode. Zudem können diese Schritte schnell linear abhängig werden, so daß viele übliche Methoden zur Erneuerung von **H** nicht mehr durchführbar sind. Eine bessere Methode ist die von Cerjan und Miller [26], durch die Einführung eines shift-Parameters, wie in Abschnitt 2.1.2 angesprochen.

2.2.4 Schwingungsanalyse

Die Hessematrix wird ebenfalls für die Charakterisierung von (harmonischen) Schwingungsfrequenzen verwendet. Dazu muß man die Schrödingergleichung für die Kernbewegung lösen. Man erhält den Hamiltonoperator

$$\hat{H}_{Nuc} = V_0 + \sum_{j=1}^{3K} \left(\frac{\partial^2}{\partial q_j^2} + \frac{K_j}{2} q_j^2\right) \tag{2.6}$$

Der Ausdruck in den Klammern ist der harmonische Oszillator mit der Energie $\varepsilon_j = (V_j + \frac{1}{2})\hbar\sqrt{k_j}$. Es ergibt sich für den Ausdruck der Gesamtenergie

$$E = V_0 + \sum_{j=1}^{3K} \hbar(V_j + \frac{1}{2})\sqrt{k_j} \tag{2.7}$$

Befindet man sich an einem Übergangszustand ist genau ein Eigenwert von **H** negativ. Für diesen Wert erhält man keine stationäre Lösung und man spricht von einer imaginären Frequenz, da die Wurzel einer negativen Zahl eine Imaginärzahl ist.

2.3 Dichtefunktionaltheorie [19], [20]

Die Grundlage der Dichtefunktionaltheorie ist der Ansatz, daß die elektronische Grundzustandsenergie E durch die Elektronendichte ρ bestimmt werden kann [27].

$$\rho(\mathbf{r}) = N \int ... \int \mid \Psi^2 \mid ds_1 dx_2 ... dx_N \tag{2.8}$$

mit N als der Anzahl der Elektronen und der Wellenfunktion $\Psi(x_1,x_2,...,x_N)$.

An den Positionen der Kerne hat $\rho(\mathbf{r})$ Spitzen (Cusps) und $|\bigtriangledown\rho(\mathbf{r})|$ ergibt die Kernladungen.

$$\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N \tag{2.9}$$

liefert die Elektronenzahl. Sobald die Position der Kerne, deren Ladung und die Elektronenzahl bekannt sind, kann man die molekulare Schrödingergleichung aufstellen. Die Möglichkeit die Energie als Funktional der Dichte E[ρ] darzustellen, ist jedoch keine große Hilfe, da das Lösen dieses Funktionals sehr kompliziert ist. Ziel der Dichtefunktionaltheorie ist es, eine geeignete Näherung für das Funktional zu finden. Da das Variationsprinzip gilt, versucht man eine Elektronendichte zu finden, die E[ρ] minimiert.

Kohn und Sham [28] führten ein implizites Funktional zur Darstellung der kinetischen Energie, die nicht aus der Elektronendichte ablesbar ist, ein. Folgender Ausdruck ergibt sich nun für die Energie:

$$E[\rho] = T_S[\rho] + E_{ne}[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] \tag{2.10}$$

$T_S[\rho]$ ist dabei das Funktional der kinetischen Energie, ermittelt aus einer Slaterdeterminanten, $E_{ne}[\rho]$ das Funktional der Anziehung zwischen Kern und Elektron, J[ρ] ist das Coulombfunktional und $E_{xc}[\rho]$ beschreibt den Austausch-Korrelationsterm. Es ist nun entscheidend, Näherungen für den Austausch-Korrelationsterm zu finden.

2.4 Die Lokale-Dichte-Näherung (Local Density Approximation LDA)

Bei dieser Näherung wird E_{xc} unter der Annahme konstruiert, daß E_{xc} in einem inhomogenen Elektronengas pro Elektron an einem Punkt **r** gleich der Austausch-Korrelationsenergie E_{xc} in einem homogenen Elektronengas ist, das dieselbe Elektronendichte an diesem Punkt besitzt. Aufgrund von Quanten-Monte-Carlo Rechnungen von Ceperly und Alder [29] ist die Energiedichte eines homogenen Elek-

tronengases gut bekannt. Ein Nachteil der LDA ist jedoch die Überschätzung von Bindungsenergien und die Unterschätzung der Austauschenergie.

2.5 Gradientenkorrektur (Generalised Gradient Approximation GGA)

Gegenüber der LDA stellen diese Funktionale eine Verbesserung dar, da sie als zusätzliche Information neben der Elektronendichte auch deren räumliche Ableitungen im Austauschterm beschreiben. Es existieren zahlreiche Korrekturen. Die in dieser Arbeit verwendeten Dichtefunktionale basieren auf der Korrektur von Becke [30], die das korrekte asymptotische Verhalten der Elektronendichte beinhaltet. Zusammen mit dem Korrekturterm für die Korrelation von Perdew [31] ergibt sich das in dieser Arbeit verwendete BP86-Funktional. Eine andere Korrektur zur Korrelation liefert das sogenannte LYP-Funktional von Lee, Yang und Parr [32], dessen Parameter durch Anpassen an Daten des Heliumatoms bestimmt wurden. Gemeinsam mit dem Becke-3-Parameter-Funktional [33], einem Hybridfunktional, ergibt sich das B3LYP-Funktional, das sich folgendermaßen darstellt:

$$E_{xc}^{B3} = (1-a)E_x^{LDA} + aE_x^{exact} + bE_x + E_c^{LDA} + cE_c^{LYP} \tag{2.11}$$

Dabei ist $E_x{}^{LDA}$ das Austauschfunktional in LDA, $E_x{}^{exact}$ der orbitalabhängige exakte Austausch, E_x die Gradientenkorrektur zum Austauschfunktional, $E_c{}^{LDA}$ das Korrelationsfunktional in LDA und $E_c{}^{LYP}$ stellt die Gradientenkorrektur zum Korrelationsfunktional dar.

Bei den Hybridfunktionalen werden neben den Spindichten auch die Kohn-Sham-Orbitale zur Berechnung der Austausch-Korrelationsenergie verwendet.

2.5.1 „The Resolution of The Identity“ oder Density Fitting [34],[35]

Zur Betrachtung der Coulombabstoßung innerhalb des MO-LCAO-Ansatzes ist die Berechnung eines Zweielektronenintegrals $(\nu\mu|\kappa\lambda)$ notwendig. μ,ν,κ, λ stellen dabei die Basisfunktionen dar. Wird nun eine Hilfsbasis α so eingeführt, daß jedes beliebige Produkt der Basisfunktionen $\nu(\mathbf{r})\mu(\mathbf{r})$ als eine Linearkombination von α(r) dargestellt werden kann, können die Zweielektronenintegrale allgemein als

$$(\nu\mu \mid \kappa\lambda) \approx \sum_{\alpha\beta} (\nu\mu \mid \alpha)(\alpha \mid \beta)^{-1}(\beta \mid \kappa\lambda) \tag{2.12}$$

angenähert werden. Ist die Hilfsbasis komplett, wird diese Näherung die exakte Identität. Diese Näherung wird daher auch „resolution of the identity“ genannt.

Dieser Ansatz reduziert die Zweielektronenintegrale mit vier Indizes zu Integralen mit drei Indizes $(\nu\mu|\alpha)$ und einem Term mit zwei Indizes $(\alpha|\beta)^{-1}$. Dadurch verringert sich die Zahl der Integrale so weit, daß ein Großteil von ihnen gespeichert werden kann, zudem vereinfacht diese Näherung die Berechnung der interelektronischen Wechselwirkungen.

2.6 Methoden und Basissätze

Die folgenden Geometrieoptimierungen wurden alle mit der im TURBOMOLE V5-5-Programmpaket implementierten TZVP-Basis von Schäfer et al. [36] berechnet. Bei dieser Basis wurden für die Atomorbitale (AO) der inneren Schale einzelne kontrahierte Gaussian Type Orbitale (CGTO) verwendet und je drei CGTOs für die Valenzschale. Im einzelnen stellen sich die Basen wie folgt dar:

Element	Basisfunktionen	Polarisationsfunktion
Fe[37]	842111/631/411	1 p 0,13
C	62111/411	1 d 0,80
O	62111/411	1 d 1,20
Cl	73211/611	1 d 0,65
F	62111/411	1 d 1,40
N	62111/411	1 d 1,00
S	73211/6111	1 d 0,55
Al	73211/6111	1 d 0,30
Li	732111/51	2 p 0,45
		0,10
Na	73211/51	1 p 0,52

Tabelle 2.1: Verwendete Basisfunktionen

Der Einfluß weiterer diffuser und Polarisationsfunktionen auf die Energetik und Geometrie des Systems wird in Abschnitt 6.1 wieder aufgegriffen und eingehender diskutiert.

Unter Verwendung der „density fitting“ Option (bzw. Resolution of the identity (RI)) des TURBOMOLE V5-5-Programmpaketes [38], [39], [40] beim BP86-Funktional wurden alle Strukturen geometrieoptimiert. Aufgrund der Unterschätzung der Barrierenhöhe, die bei Berechnungen mit dem BP86-Funktional bekannt ist, wurden die optimierten Strukturen mit dem B3LYP-Funktional „verfeinert“, um die Energetik der Katalysereaktion exakter bestimmen zu können. Da es sich bei den Systemen um große Komplexe mit bis zu 64 Atomen han-

delt, stellt die RI-Option in TURBOMOLE V-5.5, die bei Verwendung des BP86-Funktionals eingesetzt werden kann, einen enormen Zeitgewinn dar. Da TURBOMOLE V-5.5 nicht in der Lage ist Übergangsstrukturen für offenschalige Systeme zu identifizieren, wurde versucht diese mit Hilfe von QST2 und QST3-Rechnungen, die im GAUSSIAN98-Programmpaket [41] implementiert sind, zu finden. Leider gelang dies nur in wenigen Fällen. Daher wurden weitere Übergangsstrukturen durch „Scans“ entlang der C-C-Bindungsachse zwischen dem Michaelakzeptor und -donor bestimmt. Dabei wurden zwischen einem C-C-Bindungsabstand von 1,75 *Å* bis zu einem C-C-Abstand von 2,30 *Å* alle 0,05 *Å* eine vollständige Geometrieoptimierung durchgeführt. Diese Geometrieoptimierungen wurden mit TURBOMOLE V5-5 durchgeführt. Da dieses Programm nicht über eine „Scanoption” verfügt, handelte es sich demnach um zwölf einzelne Geometrieoptimierungen. Mit Hilfe dieser Optimierungen wurden dann die Übergangsstrukturen und -energien abgeschätzt. Mit GAUSSIAN98 wurde dann mit der Struktur höchster Energie eine Übergangszustandssuche und eine Schwingungsanalyse angefertigt. Diese Rechnungen sind sehr umfangreich und benötigen viel Speicherplatz. Da sich ein Erfolg nur bei der Option OPT=CALCALL einstellt, konnten nicht alle Strukturen durch eine Schwingungsanalyse identifiziert werden. Zudem ist zu bemerken, daß bei der Berechnung dieser Verbindungen das B3LYP-Funktional verwendet wurde, welches in TURBOMOLE V5-5 implementiert ist.

Kapitel 3

Die eisenkatalysierte Michael-Reaktion

3.1 Modellsystem

Für die eisenkatalysierte Michael-Reaktion wurde das Eisenatom als oktaedrisch umgebenes Zentrum gewählt. Als Liganden dienten Wasser, der β-Ketoester **1** und verschiedene Vinylketone **2**. Der von Christoffers vorgeschlagene Katalysezyklus diente als Vorlage (Abbildung 3.1).

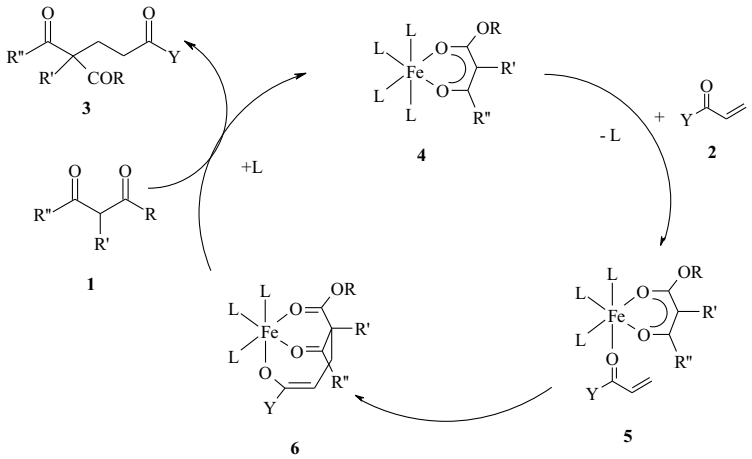
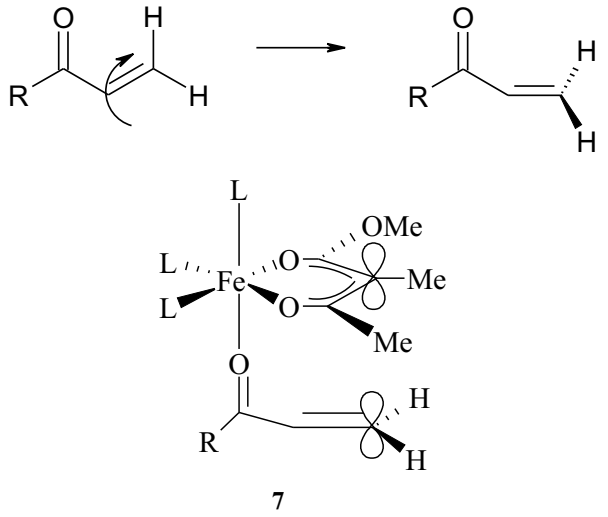


Abbildung 3.1: Postulierter Katalysezyklus

Der entscheidende Schritt bei dieser Katalyse ist der Schritt von **5** nach **6**, also die C-C-Bindungsknüpfung. Die Übergangsstruktur muß bestimmte geometrische Anforderungen erfüllen. Damit es zur Bindungsbildung kommen kann, müßte sich

die Doppelbindung des Michaelakzeptors so zum β-Ketoester orientieren, daß ein p-Orbital des terminalen Kohlenstoffes des Vinylketons mit dem des β-Ketoesters überlappen kann. Da das p-Orbital senkrecht zur Doppelbindung steht, müßte sich diese also um 90° drehen bzw. der gesamte Akzeptor müßte sich parallel unter das Dionat legen, damit es zur Überlappung kommen kann.



7

Abbildung 3.2: Allgemeiner Übergangszustand der Michaelreaktion

Der Übergangszustand **7** stellt die entscheidende Barriere dar, die den unterschiedlichen Verlauf der einzelnen Reaktionen begründen kann. Weitere Schritte der Reaktion, wie die Koordination an das Eisenzentrum, scheinen ohne nennenswerte Barriere abzulaufen. Dies kann auf die sofortige tiefdunkle Färbung der Lösung beim Zusammenfügen der Reaktanden zurückgeführt werden. Zudem liegen die Vinylketone und die β-Ketoester in sehr großem Überschuß vor und damit ist ein Ligandenaustausch von Wasser sehr wahrscheinlich. Im Folgenden werden hauptsächlich die Schritte **4** bis **6** betrachtet und diskutiert (Abbildung 3.1).

Verschiedene Anordnungen der Liganden sind dabei möglich und in den folgenden Abschnitten sollen einige davon genauer betrachtet werden. Diese postulierten Reaktionsschritte können jedoch nur ablaufen, wenn zuvor der Ester an der sauren C-H-Gruppe deprotoniert wurde. Bei der klassischen Michael-Reaktion wird durch Zusatz einer Base das Proton abstrahiert. Da bei dieser Katalyse jedoch keine Base eingesetzt wird, muß die Deprotonierung durch einen anderen Effekt hervorgerufen werden. Vergleiche der Protonenaffinitäten des unkoordinierten Esters mit der, an das Eisen gebundenen Spezies, zeigen eine Verringerung der Protonenaffinität um 500 Prozent. Die Deprotonierung des Esters ist demnach

leichter sobald dieser an das Eisen koordiniert ist. In Abschnitt 3.7 wird dieser Punkt abermals aufgegriffen und näher erläutert.

3.2 Spinzustand des Eisenzentrums

Das Eisenion des eingesetzten Salzes ist dreifach positiv geladen. Da Eisen im Grundzustand ein $4s^2 3d^6$ System ist, handelt es sich bei Fe^{3+} demnach um ein $3d^5$-System, und es gibt drei verschiedene Möglichkeiten, ausgehend von einem oktaedrischen Ligandenfeld, die fünf 3d-Orbitale des Eisens zu besetzen. Zunächst wäre ein Dublett als Spinzustand denkbar, bei dem alle fünf 3d-Elektronen die energetisch niedrigeren t_{2g}-Orbitale besetzen. Demnach läge ein low-spin Komplex vor. Eine andere Möglichkeit wäre ein Quartett, bei dem vier Elektronen die t_{2g}-Orbitale besetzten und das fünfte Elektron eines der e_g-Orbitale. Bei der dritten Variante trüge jedes der fünf 3d-Orbitale ein Elektron, so daß ein high spin Komplex vorläge. Für diese Betrachtungen wurde $Fe(H_2O)_6{}^{3+}$ eingesetzt und alle drei möglichen Spinzustände mit dem BP86- und dem B3LYP-Funktional berechnet. Table 3.1 zeigt die Ergebnisse.

Spinzustand	B3LYP	BP86
Dublett	119	-12
Quartett	142	0
Sextett	0	0

Tabelle 3.1: Energieunterschiede der verschiedenen Spinzustände in $Fe(H_2O)_6{}^{3+}$ angegeben in kJ mol^{-1} für das BP86- und das B3LYP-Funktional. Die Energie des Sextetts diente als Referenz und wurde gleich Null gesetzt.

Während das B3LYP-Funktional eindeutig den Sextettzustand favorisiert, wie auch Berechnungen von Kallies et al. zeigen [42], sind bei den Rechnungen mit dem BP86-Funktional die Zustände nahezu gleichwertig. Hier ist der Quartettzustand lediglich 12 kJ mol^{-1} stabiler als der Dublett- oder der Sextettzustand. Diese große Diskrepanz zwischen den zwei Funktionalen ist recht überraschend, doch ähnliche Resultate wurden bereits von Yanagisawa, Tsuneda und Hirao [43] entdeckt. Sie begründeten die unterschiedlichen Ergebnisse zwischen dem reinen Dichtefunktional BP86 und dem Hybridfunktional B3LYP dadurch, daß das jeweilige Funktional unterschiedliche Spinzustände favorisiert. So tendieren reine Dichtefunktionale dazu Elektronenkonfigurationen zu bevorzugen, die Orbitale in einer Schale hohen Drehmomentes besitzen, die nicht vollständig gefüllt sind und somit eine unsymmetrische Oberfläche haben. Hybridfunktionale bevorzugen da-

gegen aufgrund des Hartree-Fock Anteils symmetrische Oberflächen, also eine Schale, in der die Orbitale gleichmäßig besetzt sind. Zudem stellten sie fest, daß B3LYP eine fehlerhaft große Energiedifferenz zwischen verschiedenen Spinmultiplizitäten ermittelt, auch wenn B3LYP im allgemeinen genauere Atomisierungsenergien liefert, auch bei Orbitalen höheren Drehimpulses. Sie begründeten dies durch das Ungleichgewicht von Austausch- und Korrelationsfunktionalen.

3.3 Neutrale Coliganden

Zunächst wird das denkbar einfachste System gewählt: an das Eisenzentrum sind ein β-Ketoesteranion als Michaeldonor, eine α,β-ungesättigte Carbonylverbindung als Michaelakzeptor und vier Wassermoleküle koordiniert. Als β-Ketoesteranion wird 2-Methyl-3-oxobutyrat **1**, als Vinylketonverbindung einerseits Methylvinylketon **2a**, andererseits Methylacrylat **2b** verwendet. Laborexperimente zeigten keine Reaktion beim Einsatz von **2b** als Michaelakzeptor. Es ist daher von großem Interesse, ob die quantenchemischen Betrachtungen eine mögliche Erklärung dieser Tatsache erbringen können. Die Startstruktur **4** ist dargestellt durch ein Eisenzentrum an das zunächst nur **1** und vier H_2O koordiniert sind (Abbildung 3.1). Wie erwartet ist das okatedrisch umgebene Eisen ein Minimum und der β-Ketoester planar, aufgrund der delokalisierten π-Elektronen des Systems (Abbildung 3.3).

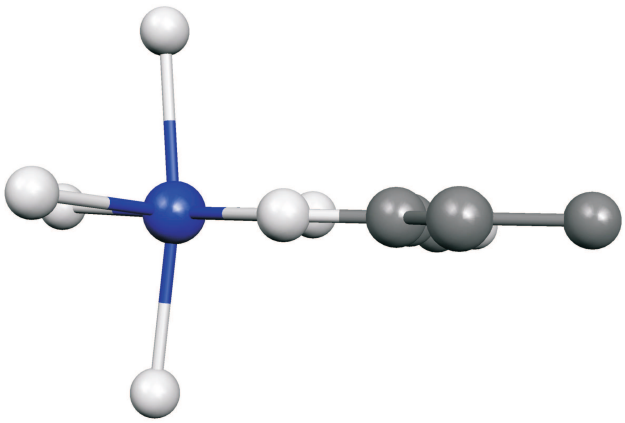


Abbildung 3.3: Optimierte Startstruktur **4**. Die Wasserstoffatome sind nicht gezeigt. Die Sauerstoffatome sind in hellgrau, die Kohlenstoffatome in dunkelgrau und das Eisenzentrum ist in dunkelblau dargestellt.

Es folgt der Austausch eines Wassermoleküls durch **2a** bzw. **2b** (**5a/5b**). Auf die Berechnung eines Übergangszustandes wurde hier verzichtet, da, wie schon erwähnt, der Ligandenaustausch ohne große Barrieren geschehen sollte. Als nächstes bildet sich die C-C-Bindung zwischen dem 2-Methyl-3-oxobutyrat und dem Vinylketon (**7a/7b** und **3a/3b**). Die Charakterisierung des Übergangszustandes gelang mit Hilfe der QST2-Methode und ist in Abbildung 3.4 gezeigt. Ist die C-C Bindungsknüpfung erfolgt, ist die Planarität des β-Ketoesters aufgehoben. Das gebildete Produkt ist stabil und nicht besonders gespannt, wie zunächst vermutet worden war [44].

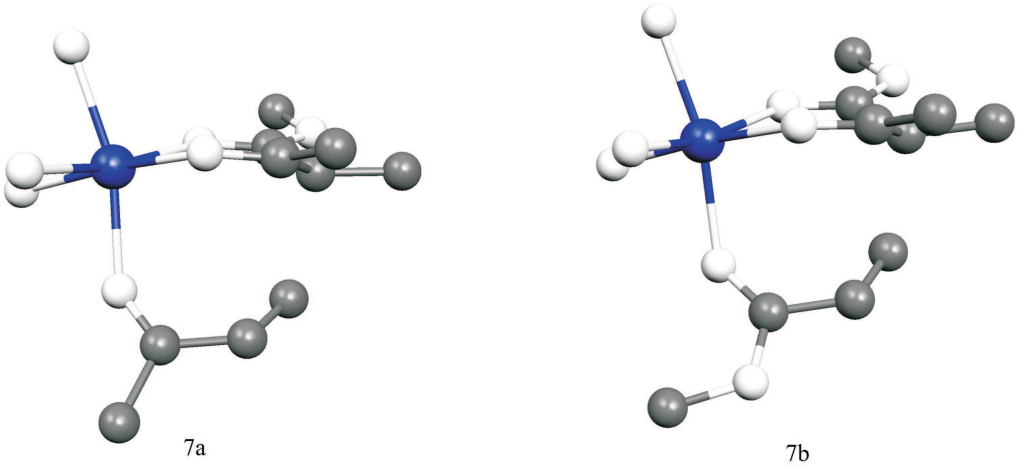


Abbildung 3.4: Optimierte Übergangsstrukturen **7a** und **7b**. Farbcodierung siehe Anhang A.

Bemerkenswert ist dabei die nahezu coplanare Position der α,β-ungesättigten Seite des Vinylketons bzw. des Acrylsäuremethylesters in den Übergangsstrukturen **7a** und **7b**. Das in Abbildung 3.5 gezeigte Energieprofil der Schritte **4** bis **6** zeigt für den Fall des Methylvinylketons **2a** zunächst einen Energiegewinn von -48 kJ mol^{-1} (BP86-Ergebnisse:-*57* kJ mol^{-1}; **4a** → **5a**). Die Barriere des Übergangszustandes **7a** liegt bei 78 kJ mol^{-1} (*63* kJ mol^{-1}) und die anschließende Knüpfung der C-C-Bindung (**7**→ **6**) erbringt einen Energiegewinn von -45 kJ mol^{-1}. Insgesamt handelt es sich bei den Schritten von **5** bis **6** um eine leicht endotherme Reaktion, wobei natürlich nicht vergessen werden sollte, daß es sich bei den durchgeführten Rechnungen um Gasphasenrechnungen handelt und Lösungsmitteleffekte nicht berücksichtigt werden. Im Gegensatz zu **2a** weist der Acrylsäuremethylester **2b** beim Austausch mit Wasser nur einen Energiege-

winn von -31 kJ mol^{-1} (*-36 kJ* mol^{-1}) auf, die Übergangsbarriere liegt bei 72 kJ mol^{-1} (*73 kJ* mol^{-1}) und die Produktbildung liefert einen Energiegewinn von -27 kJ mol^{-1} (*-27 kJ* mol^{-1}). Auch hier ist die gesamte Reaktion (**5**→**6**) leicht endotherm.

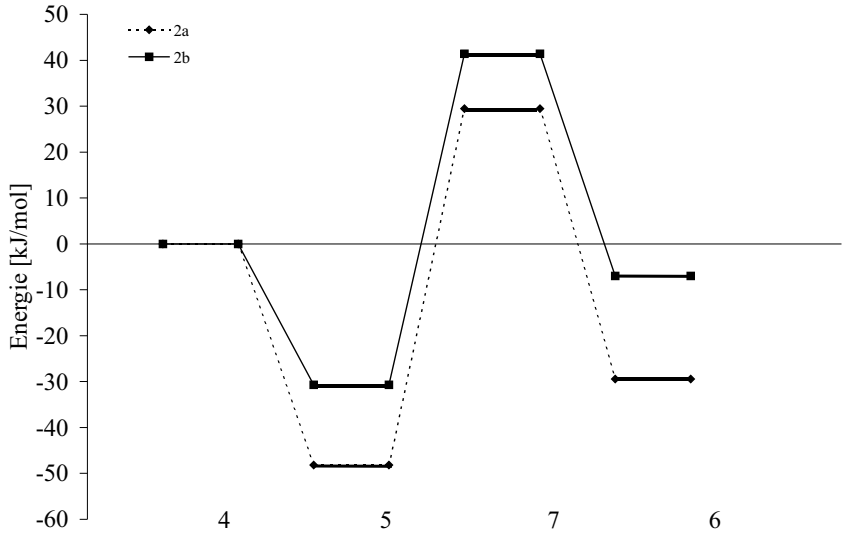


Abbildung 3.5: B3LYP-Ergebnisse der Strukturen **4a**-**6a** und **4b**-**6b**. Die gezeigten Energien sind dabei nicht schwingungskorrigiert.

Vergleicht man diese beiden Reaktionswege, so stellt man zunächst fest, daß der vorgeschlagene Mechanismus einen möglichen Reaktionsweg darstellt. Die Strukturen **4a/4b**, **5a/5b** und **6a/6b** konnten als Minima charakterisiert und die Übergangsstrukturen **7a/7b** durch Schwingungsanalysen als Sattelpunkte erster Ordnung identifiziert werden. Die sich aus den Übergangszustandsberechnungen neu ergebenen Barrieren sind 76 kJ mol^{-1} (ν= i453 cm^{-1}) für **7a** und 70 kJ mol^{-1} (ν= i474 cm^{-1}) für **7b**. Sie unterscheiden sich damit kaum von den Barrieren, die mit Hilfe der Scans ermittelt wurden. Damit stellen die Scans eine gute Näherung an die tatsächlichen Barrieren dar und werden daher auch in den folgenden Betrachtungen weiterhin eingesetzt, da sie eine enormen Zeitersparnis bedeuten.

Leider zeigen diese Ergebnisse keinen nennenswerten Unterschied zwischen den Reaktionswegen der Komplexe **4a** und **4b**, so daß die Vermutung nahe liegt, nicht die richtigen Modellsysteme gewählt zu haben bzw. die gewählten Modellsysteme zu „simpel“ sind.

3.3.1 Experimentelle Konsequenzen

Die bisherigen Ergebnisse geben keine Erklärung für die verschwindend geringe Reaktivität des Acrylsäuremethylesters. Vielleicht wäre es möglich durch bestimmte Veränderungen der Experimente einen besseren Umsatz zu erzielen. In den Rechnungen sind an das Eisenzentrum drei Wassermoleküle koordiniert. Betrachtet man aber das Experiment, so ist die einzige Quelle, die Wassermoleküle liefert das Eisensalz mit den sechs Kristallwassermolekülen. Diese geringe Menge an Wasser macht es jedoch eher unwahrscheinlich, daß das Eisen drei Wassermoleküle trägt, deshalb stellt eine Möglichkeit die Umsetzung mit Acrylsäuremethylester zu verbessern die Zugabe von Wasser dar. Auch die Variation der Michaelakzeptor- und -donormengen, sowie eine Erhöhung der Systemtemperatur zur Erhöhung der Reaktivität sollten in Betracht gezogen werden. Alle im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente führten zu keiner nennenswerten Umsatzerhöhung und unterstützen die Annahme, daß die Modellsysteme nicht geeignet sind.

3.3.2 Qualität des Modellsystems

Zur Überprüfung der gewählten Modellsysteme werden die Reaktionsschritte **4a/b**-**6a/b** mit dem tatsächlich eingesetzten Dionat erneut berechnet. Anstelle des 2-Methyl-3-oxobutylsäuremethylester **1** wird 2-Oxocyclopentylcarboxylsäureethylester $\mathbf{1}_{ex}$ als β-Ketoester eingesetzt.

1 $\mathbf{1_{ex}}$

Abbildung 3.6: Modellsystem und experimentell eingesetzter β-Ketoester

Die Tabelle 3.2 und Abbildung 3.7 zeigen den Unterschied zwischen den Modellsystemen und dem experimentellen System der Spezies **5a/b** bis **6a/b** und den entsprechenden experimentellen Systemen $\mathbf{5a}_{ex}/\mathbf{b}_{ex}$ etc..

	7a	**7a**$_{ex}$	**7b**	**7b**$_{ex}$
Barriere	78	69	72	65

Tabelle 3.2: Vergleich der Barrierenhöhe der Modellsysteme und der experimentell eingesetzten. Angegeben sind die Ergebnisse, die sich aus den Scans der B3LYP-Berechnungen ergeben, in kJ mol^{-1}

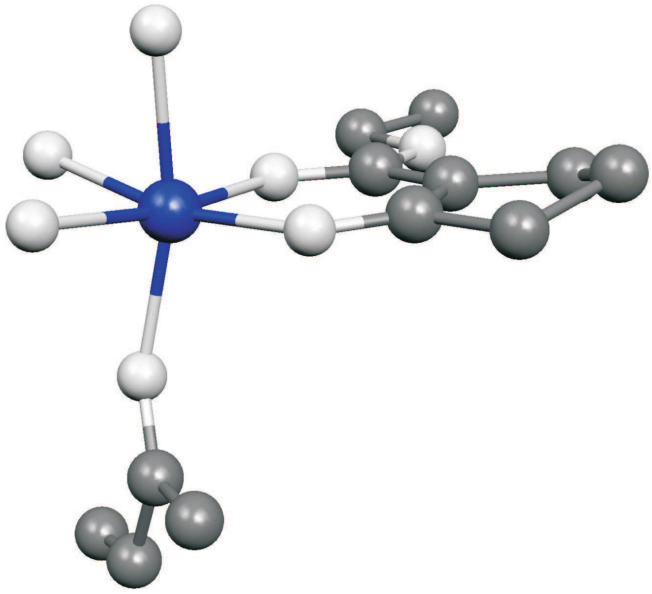


Abbildung 3.7: Optimierte Struktur des experimentell eingesetzten Systems entsprechend **5a**$_{ex}$. Farbcodierung siehe Anhang A.

Wie die Werte der Tabelle 3.2 zeigen, unterscheiden sich die Barrieren der Modellsysteme und der im Labor eingesetzten Spezies nur wenig voneinander. Da sie zudem dieselbe Tendenz widerspiegeln, kann davon ausgegangen werden, daß die Reaktion durch die gewählten Modelle qualtitativ richtig beschrieben wird.

Zudem war es möglich eine Röntgenstrukturanalyse eines ähnlichen Komplexes zu erhalten, so daß die berechnete Strukture mit der der Röntgenstrukturanalyse verglichen werden kann.

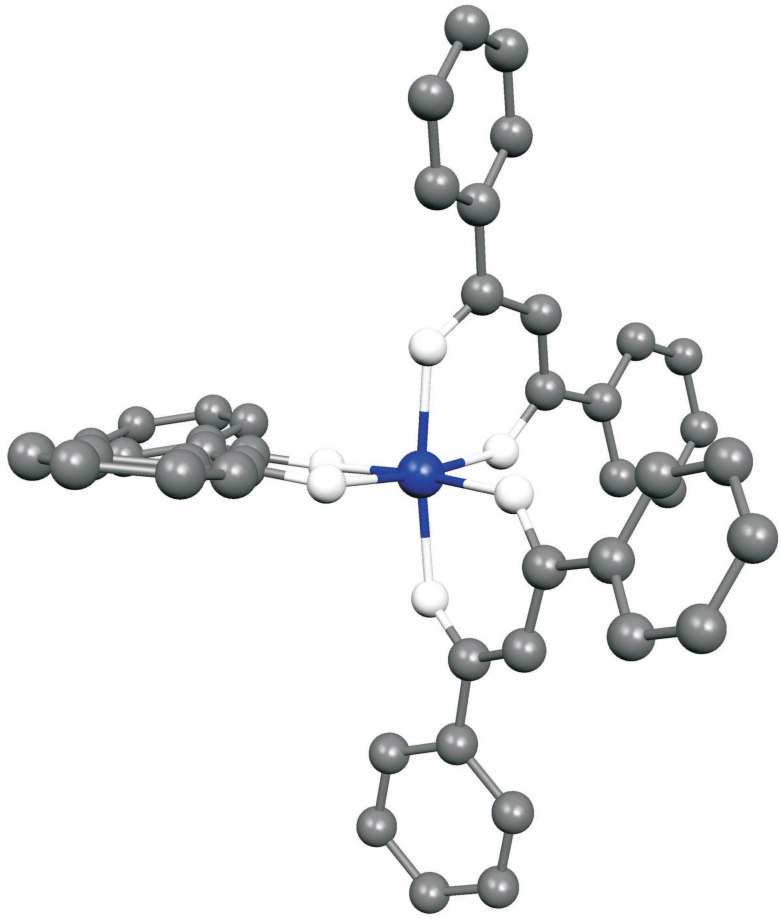


Abbildung 3.8: Optimierte Struktur des kristallinen Komplexes. Farbcodierung siehe Anhang A.

Der Vergleich der berechneten Struktur mit der vermessenen, ergibt eine sehr gute Übereinstimmung der Bindungslängen und -winkel. Im Durchschnitt unterscheiden sich die beiden Strukturen um ca. 0,02 *Å*. Dies zeigt, daß sowohl die Rechenmethoden als auch der Basissatz sinnvoll gewählt wurden.

3.4 Alternativer Mechanismus

3.4.1 Die kupferkatalysierte Michael-Reaktion

Als weiterer günstiger Katalysator, speziell bei der auxiliarvermittelten Michael-Reaktion, stellte sich $Cu(OAc)_2$ heraus. Christoffers und Mann [45], [46] legten

dabei ihr Augenmerk besonders auf die Enamin-Michael-Reaktion und postulierten folgende Komplexstruktur:

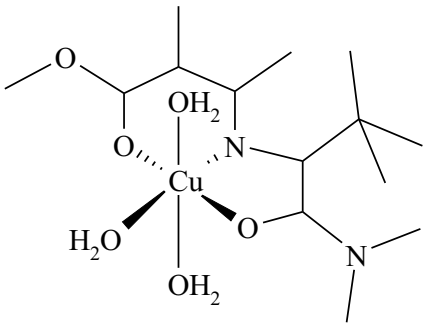


Abbildung 3.9: Postulierter Kupferkomplex

Quantenmechanische Betrachtungen zu diesem System ergaben jedoch, daß das Kupfer der oktaedrischen eine quadratisch-planare Umgebung vorzieht, wie Abbildung 3.10 zeigt.

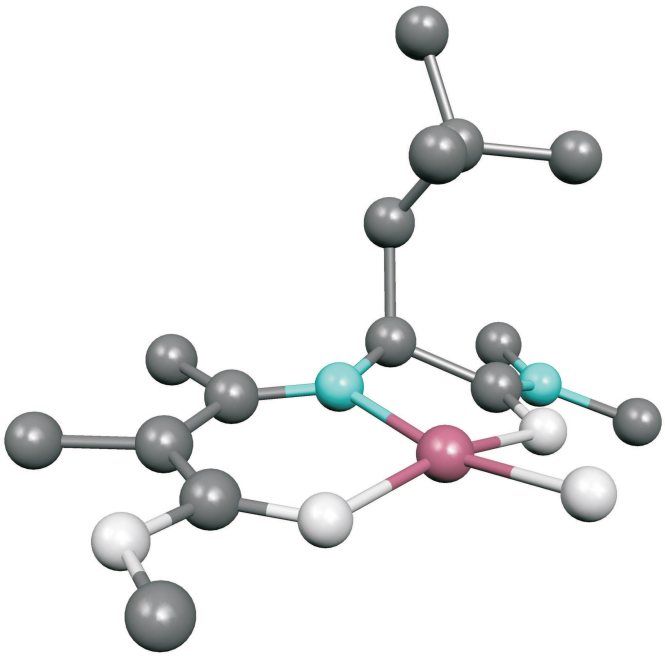


Abbildung 3.10: Optimierte Struktur des Kupferkomplexes. Farbcodierung siehe Anhang A.

Diese optimierte Struktur wirft nun die Frage auf, inwiefern der nucleophile Angriff an die Doppelbindung des Vinylketons zu bewerkstelligen ist, denn aufgrund der quadratisch planaren Struktur lägen Michaelakzeptor und Michaeldonor in einer Ebene und eine C-C-Bindungsknüpfung wäre geometrisch nicht möglich. Die einzige Möglichkeit die Bindungsknüpfung zu erreichen ist ein Angriff auf den Michaelakzeptor außerhalb der inneren Koordinationssphäre. Dieser Befund legt die Vermutung nahe, daß ein solcher „Außenangriff“ auch bei den Eisenkomplexen möglich ist.

3.4.2 Alternativer Mechanismus der eisenkatalysierten Michael-Reaktion

Betrachtet man die Komplexe der eisenkatalysierten Michael-Reaktion, so stellt sich die Frage, ob das Vinylketon zur Produktbildung an das Eisen koordinieren muß oder ob es nicht auch möglich sei, daß das Vinylketon von außen das Dionat angreift. Greift der Michaelakzeptor von außen an, ist die oktaedrische Umgebung nicht mehr notwendig und auch eine tetraedrische Struktur sollte in Betracht gezogen werden.

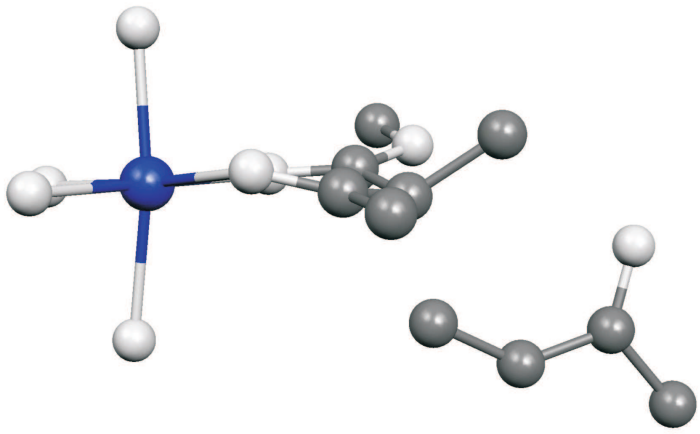


Abbildung 3.11: Struktur eines möglichen Außenangriffs. Farbcodierung siehe Anhang A.

Diese Reaktion verläuft barrierefrei sowohl auf B3LYP als auch auf BP86-Niveau. Je näher der C-C-Bindungsabstand, desto mehr Energie wird gewonnen. Diese Tatsache erklärt jedoch nicht, warum die Reaktion weder mit dem Acrylsäuremethylester noch mit einem Cyclohexenon stattfindet. Die niedrige Barriere scheint unrealistisch und muß auf Lösungmitteleffekte zurückgeführt

werden, die in diesen Rechnungen nicht berücksichtig wurden. Der beschriebene Energiegewinn ist auf die Elektrostatik der Reaktion zurückzuführen, da ein dreifach positiver Eisenkern und ein starker Dipol durch den Michaelakzeptor vorliegt.

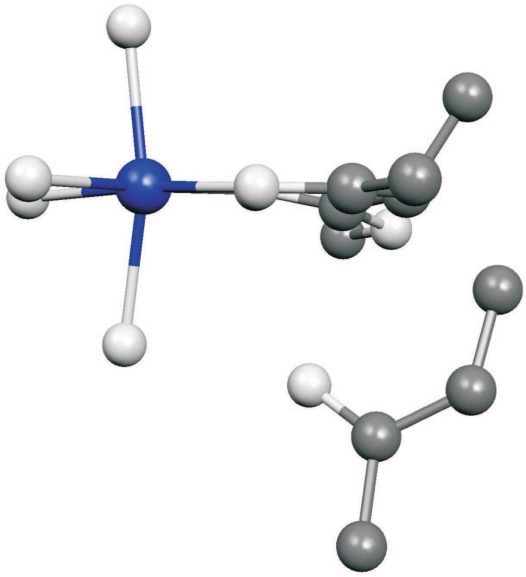


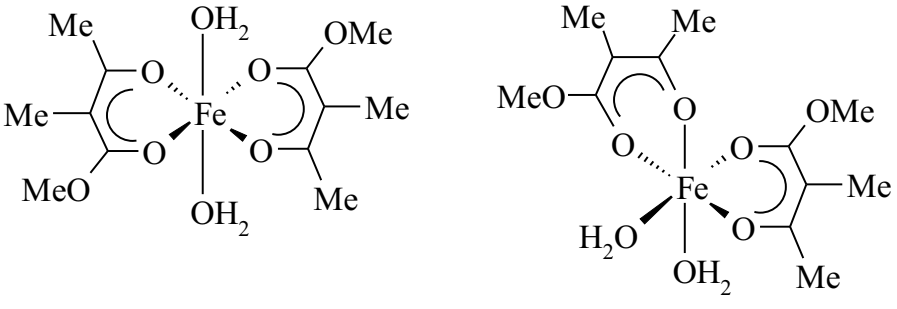
Abbildung 3.12: Optimierte Struktur des Außenangriffes. Farbcodierung siehe Anhang A.

Betrachtet man die in Abbildung 3.12 dargestellte optimierte Struktur, erkennt man wie stark der Sauerstoff des Michaelakzeptors vom Eisen „angezogen“ wird. Dies deutet auf die Rolle des Eisens als Lewissäure hin, die bei der Bildung des Übergangszustandes den Sauerstoff des Akzeptors fixiert und dadurch das System stabilisiert. Alle diese Ergebnisse deuten ebenfalls auf ein oktaedrisch umgebenes Eisenzentrum hin, welches beide Reaktanden trägt und in dessen Koordinationssphäre die C-C-Bindungsknüpfung stattfindet. Lediglich das bisher gewählte Modellsystem kann als reaktive Spezies nicht in Frage kommen.

3.5 Anionische Coliganden

Wie in Abschnitt 3.3 gezeigt, scheint das Modell mit vier neutralen Wassermolekülen nicht geeignet für die Beschreibung der Reaktion zu sein. Da ein dreifach positives Eisenzentrum vorliegt, ist es wahrscheinlich, daß ein zweiter Dionatligand an das Eisen koordiniert. Dieses weitere Dionat übernähme nur die passi-

ve Rolle eines Zuschauerliganden beim entscheidenden C-C-Bindungsknüpfungsschritt. Es müssen dabei zwei verschiedene Anordungsmöglichkeiten der Dionate zueinander berücksichtigt werden. Einerseits ist eine meridionale Verknüpfung **m-4** möglich, bei der die Dionatliganden sich in der äquatorialen Ebene gegenüberstehen, andererseits ist eine faciale Verknüpfung **f-4** denkbar, bei der die vier Sauerstoffatome die Ecken zweier benachbarter Ebenen des Oktaeders besetzen, wie Abbildung 3.13 zeigt.

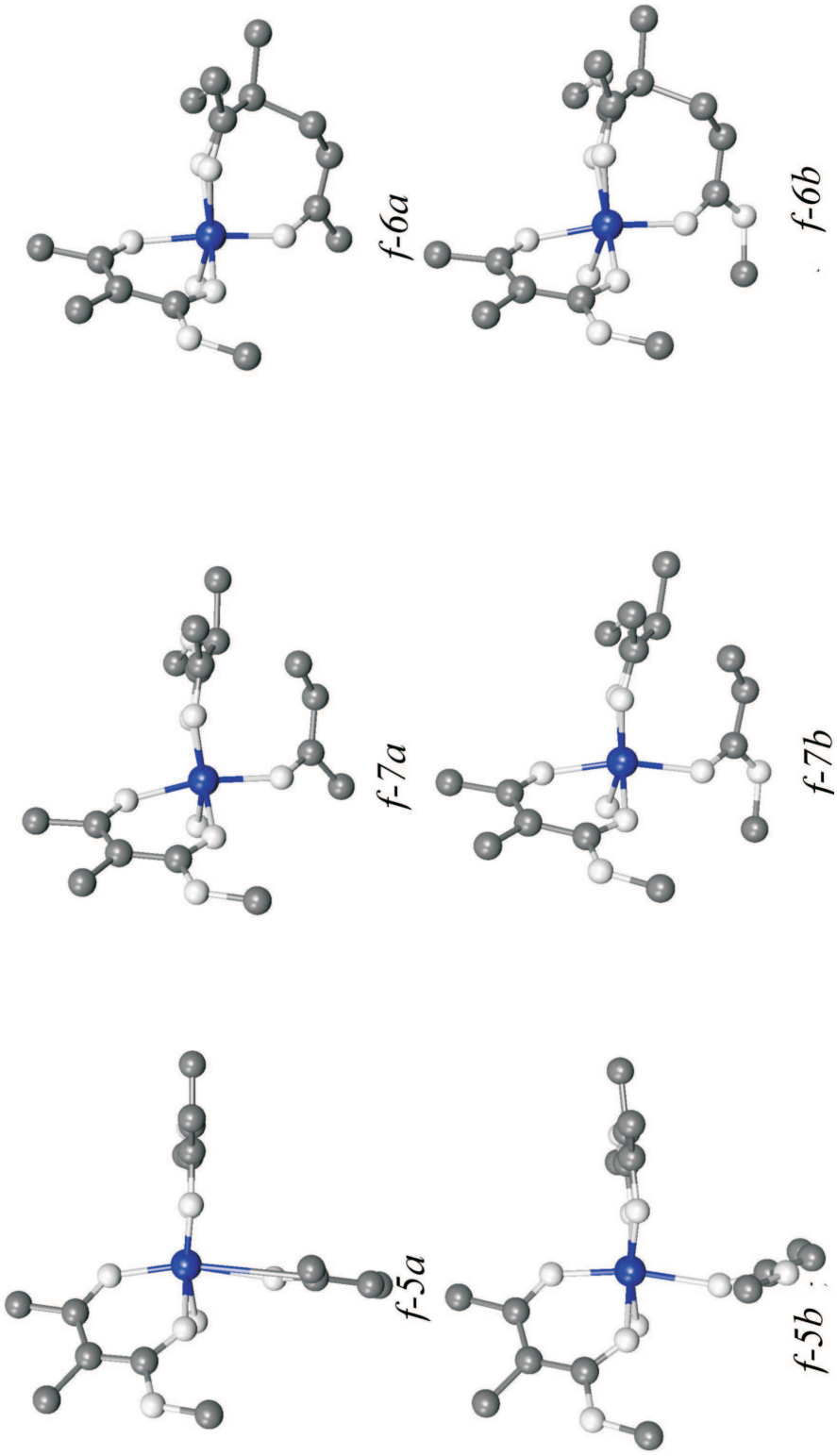


m-4 **f-4**

Abbildung 3.13: Meridionale und faciale Koordination

Mit diesen Strukturen wurde die gleiche Reaktionsfolge berechnet wie im vorangegangen Abschnitt. Zunächst erfolgt der Austausch von Wasser durch **2a** oder **2b** zur Bildung der Strukturen **m-5a/b** bzw. **f-5a/b**, um über die Übergangszustände **m-7a/b** und **f-7a/b**, die Produkte **m-6a/b** und **f-6a/b** zu bilden. Die in Abbildung 3.14 gezeigten geometrieoptmierten Strukturen der Reaktionschritte **5-6** verdeutlichen, daß es keine nenneswerten sichtbaren Unterschiede der einzelnen Komplexe untereinander gibt. Auch unterscheiden sich die Übergangsstrukturen bezüglich der Lage der Doppelbindung nicht von denen des Abschnittes 3.3.

Ein genauerer Blick auf die Strukturen zeigt kaum einen Unterschied der Bindungslängen der einzelnen Strukturen. Nur Bindung r_2, also die Bindung zwischen dem Eisenzentrum und der Ketogruppe des Michaelakzeptors, unterscheidet sich deutlich. Dieses Phänomen wird in Abschnitt 4.3 noch eingehender diskutiert.


f-6a
f-6b
f-7a
f-7b
f-5a
f-5b

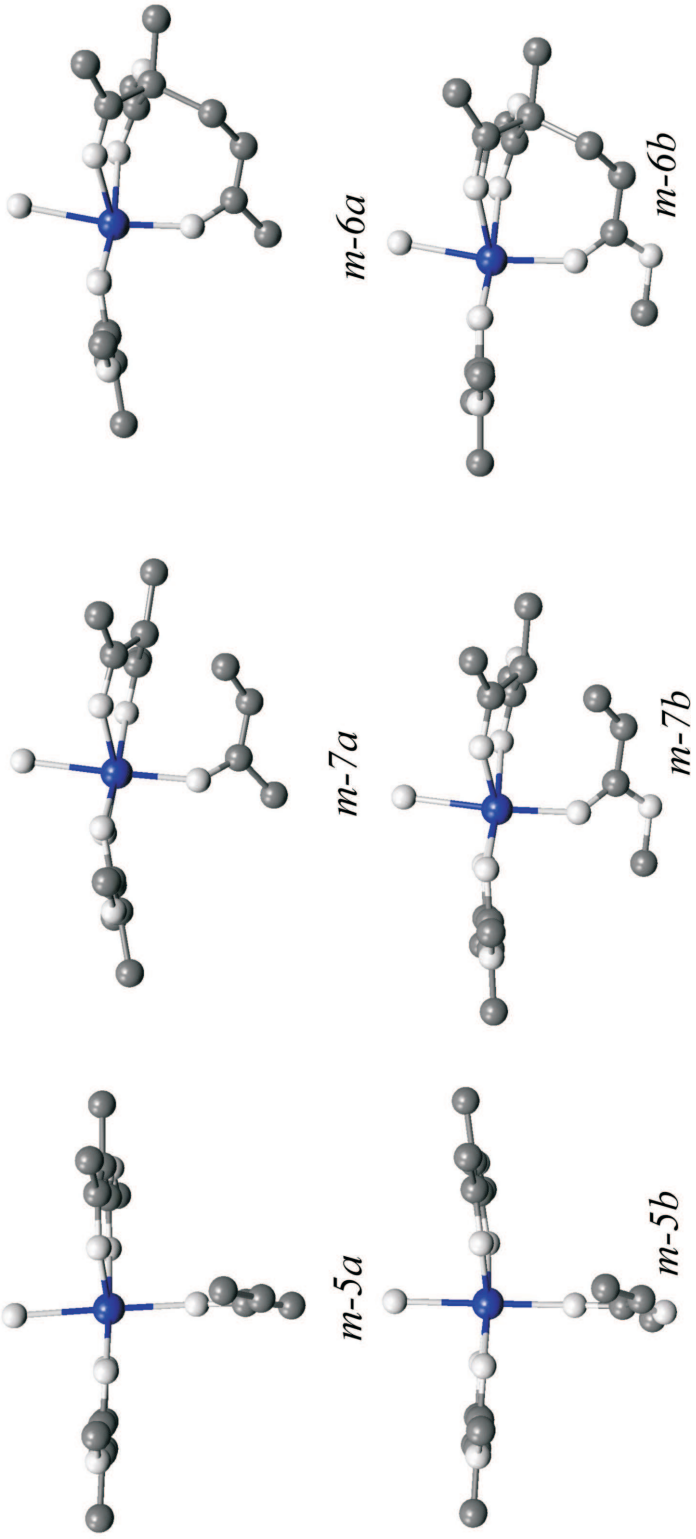


Abbildung 3.14: Optimierte faciale und meridionale Strukturen. Farbcodierung siehe Anhang A.

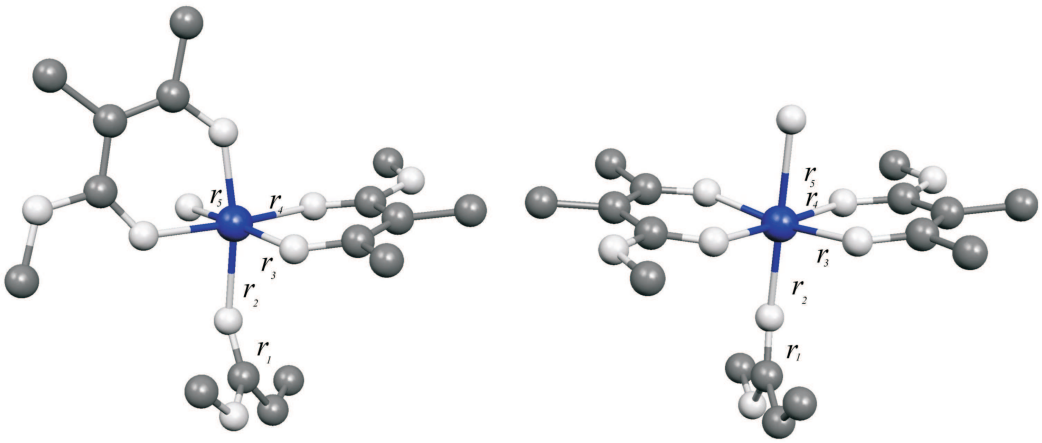


Abbildung 3.15: Bindungslängen der verschiedenen Komplexe

	f-5b	**f-5a**	**m-5a**	**m-5b**
r_1	1,235	1,238	1,233	1,235
r_2	2,173	2,190	2,097	2,096
r_3	1,917	1,919	1,940	1,936
r_4	2,047	2,035	2,031	2,016
r_5	2,221	2,213	2,239	2,248

Tabelle 3.3: Vergleich der Bindungslängen der Strukturen **m-5a/b** und **f-5a/b**

Betrachtet man nun die Energetiken der einzelnen Reaktionswege erhält man die in Abbildung 3.16 dargestellten Energieprofile. Es zeigt sich, daß die faciale Anordnung **f-4** um 11 kJ mol^{-1} (*17 kJ* mol^{-1}) stabiler ist als die meridionale **m-4**. Auch nach Austausch des Wassers ändert sich diese höhere Stabilität des Komplexes **f-5a** gegenüber **m-5a** nicht (ΔE(**f-5a**-**m-5a**)$_{B3LYP}$=13 kJ mol^{-1}, ΔE(**f-5a**-**m-5a**)$_{BP86}$=*16 kJ* mol^{-1}). Doch für die Strukturen des Acrylates verkleinert sich der Unterschied signifikant. Die B3LYP-Rechnungen weisen einen Energieunterschied von 1 kJ mol^{-1}, die des BP86-Funktionals einen Unterschied von 7 kJ mol^{-1} auf. Auch die Barrierenhöhen unterscheiden sich nun stärker voneinander. So liegt die Barriere von **m-7a** bei 63 kJ mol^{-1} (*38 kJ* mol^{-1}), die von **f-7a** bei 82 kJ mol^{-1} (*56 kJ* mol^{-1}) und der Komplexe **m-7b** und **f-7b** bei 97 kJ mol^{-1} (*65 kJ* mol^{-1}) bzw. 99 kJ mol^{-1} (*71 kJ* mol^{-1}). Die meridionale Anordnung, welche ein Methylvinylketon trägt, tritt also als aktive Spezies hervor. Auch wenn die

faciale Anordnung stabiler ist, ist diese Tatsache dem Curtin-Hammett-Prinzip folgend kein Widerspruch, denn dieses besagt, daß das Verhältnis der Produkte aus Konformationsisomeren unabhängig von deren Gleichgewichtsverhältnis ist, d.h. die Lage des Gleichgewichtes zwischen den Konformeren reguliert nicht die Produktzusammensetzung. Die Reaktion kann auch von einem, in geringerer Konzentration vorhandenen Konformer ausgehen, falls dieses zu dem Übergangszustand niedrigster Energie führt [50]. Diese Übergangsbarriere von 63 kJ mol^{-1} (*38 kJ* mol^{-1}), ist bei weitem die niedrigste, auch im Vergleich zu den betrachteten Komplexen des Abschnittes 3.3 (78 (*63*) und 72 (*73*) kJ mol^{-1}). Die Schwingunganalyse der Verbindung **m-7a** bestätigt die Barriere von 63 kJ mol^{-1} bei einer C-C-Bindungslänge von 2,19 $\AA$ und einer Frequenz von ν= i362 cm^{-1}. Ein weiterer Beweis für die Tauglichkeit der Scans.

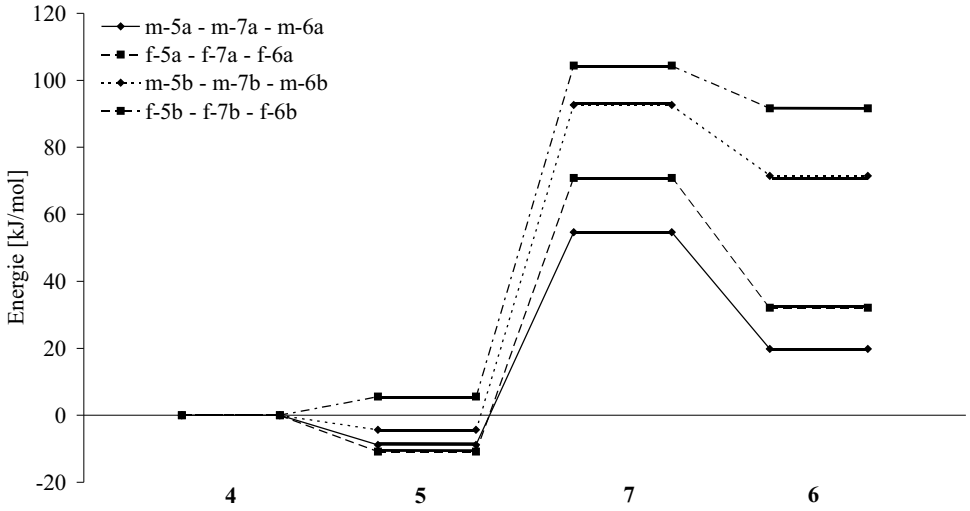


Abbildung 3.16: Energieprofile der meridionalen und facialen Verbindungen

Verbindung	ΔE[kJ mol^{-1}]
m-7a	63 (*38*)
f-7a	82 (*56*)
m-7b	97 (*65*)
f-7b	99 (*71*)

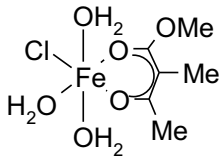
Tabelle 3.4: Energiebarrieren der meridionalen und facialen Übergangsstrukturen angegeben in kJ mol^{-1}. Gezeigt sind die Ergebnisse der B3LYP-Rechnungen. In Klammern sind die Ergebnisse der BP86-Rechnungen angegeben.

Die niedrige Übergangsbarriere der Struktur **m-7a** wirft die Frage auf, warum das System **f-7a** nicht ebenso reaktiv ist. Es mag darin begründet sein, daß **m-7a** ein durchkonjugiertes π-Elektronensystem besitzt, das die sich gegenüberliegenden Dionate erzeugen. Struktur **f-7a** besitzt nicht solch ein durchkonjugiertes System und könnte daher weniger stabil sein. Doch dann gäbe es ebenso einen Unterschied zwischen **m-7b** und **f-7b**, welcher nicht vorhanden ist. Zudem macht es dann keinen Sinn, daß die facialen Strukturen energetisch günstiger sind als die meridionalen, wie bereits diskutiert wurde. Die Bildung der Übergangsstruktur zerstöre das konjugierte System der meridionalen Strukturen und müßte demnach auch ungünstiger sein, als die faciale Koordination. Strukturelle Gründe liefern also keine Erklärung für die Favorisierung der Struktur **m-5a** als aktive Spezies.

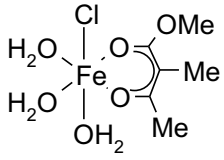
Wie die Ergebnisse jedoch zeigen, hat ein weiterer negativer Ligand des Eisens einen großen Effekt bezüglich des Reaktionsprofils bzw. der Energetik der Reaktion. Ausgehend von der Tatsache, daß es sich bei dem eingesetzten Katalysatorsalz um $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ handelt, sollte die Rolle des Chlors genauer untersucht werden, da dieses Salz in wäßriger Lösung als $[FeCl_2(H_2O)_4]^+$ vorliegt. Zudem trifft auf die Chloridionen dieselbe Argumentation zu, die bei der Koordination eines zweiten Dionates angeführt wurde, nämlich, daß ein dreifach positives Eisenzentrum durchaus in der Lage ist mehr als ein Anion anzuziehen und zu binden. Der Effekt von Chloridliganden soll im folgenden Abschnitt eingehender betrachtet werden.

3.6 Einfluß von Chlorliganden

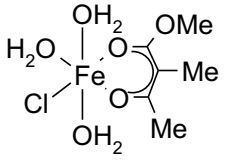
Aus der Literatur [47] ist bekannt, daß das $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ Salz in wäßriger Lösung als $Fe[Cl_2(H_2O)_4]^+$ vorliegt. Als Ausgangspunkt für die Berechnungen werden wieder die Strukturen **4**-**6** verwendet, mit dem Unterschied, daß ein bzw. zwei Wassermoleküle durch ein bzw. zwei Chloridionen ersetzt werden, **cl-4** bzw. **cl_2-4**. Auch wenn die nach außen neutrale Struktur **cl_2-4** einen Ligandenaustausch eher unwahrscheinlich erscheinen läßt, sollte man den enormen Überschuß an Vinylketon **2** und β-Ketoester **1** nicht vergessen. Erstellt man nun Modellsysteme, so stellt man fest, daß zahlreiche unterschiedliche Koordinationsmöglichkeiten des Chloridions existieren, wie Abbildung 3.17 zeigt.



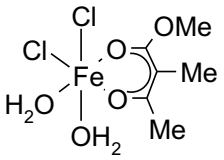
cl - 4$_1$



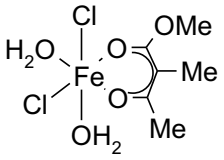
cl - 4$_2$



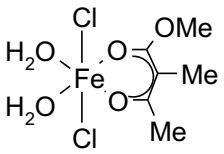
cl -4$_3$



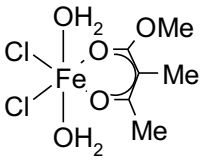
cl$_2$ - 4$_1$



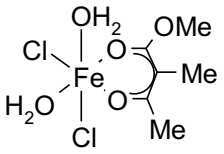
cl$_2$ - 4$_2$



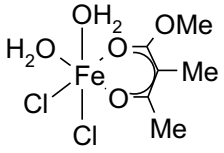
cl$_2$ - 4$_3$



cl$_2$ - 4$_4$



cl$_2$ - 4$_5$



cl$_2$ - 4$_6$

Abbildung 3.17: Mögliche Strukturen der Eisenkomplexe mit einem bzw. zwei Chloridionen

cl-4$_1$	**cl-4**$_2$	**cl-4**$_3$			
-2413,45121	-2413,66430	-2413,45148			
cl$_2$-4$_1$	**cl$_2$-4**$_2$	**cl$_2$-4**$_3$	**cl$_2$-4**$_4$	**cl$_2$-4**$_5$	**cl$_2$-4**$_6$
dissoziiert	-2797,49395	-2797,49106	-2797,49079	-2797,49265	-2797,49385

Tabelle 3.5: Gesamtenergien der einzelnen Mono- und Dichlorkomplexe angegeben in atomaren Einheiten, die die BP86-Berechnungen ergeben haben.

3.6.1 Monochlorkomplexe

Wie Abbildung 3.17 zeigt, ergeben sich drei mögliche Anordnungen des Chloridions. Geometrieoptimierungen ergaben keinen nennenswerten energetischen Unterschied dieser Verbindungen, wie Tabelle 3.5 zeigt. Erst durch die Koordination der Vinylketone zeigten sich kleine Unterschiede, so daß die Komplexe **cl-5**$_3$**a** und **cl-5**$_3$**b** als die stabilsten der **cl-5**-Strukturen hervorgehen. Die Geometrieoptimierungen der einzelnen Strukturen, welche die Reaktion beschreiben, zeigten, daß alle Verbindungen Minima sind und auch die Übergangszustände konnten identifiziert werden. Aus Abbildung 3.18 geht für **cl-5**$_3$**a** bis **cl-6**$_3$**a** eine Barriere von 86 kJ mol^{-1} (*64 kJ mol*$^{-1}$) und für **cl-5**$_3$**b** bis **cl-6**$_3$**b** 108 kJ mol^{-1} (*79 kJ mol*$^{-1}$) hervor. Auch für diese Verbindungen konnten Übergangszustände mit einer Barrierenhöhe von 82 kJ mol^{-1} (ν= i368 cm^{-1}) bzw. 105 kJ mol^{-1} (ν= i512 cm^{-1}) identifiziert werden. Dies ist ein weiterer Beweis für die gute Qualität der Scans. Die Barrierenhöhe ist vergleichbar mit denen der facialen Verbindungen **f-7a/b** und damit zu hoch, um aktiv an der Reaktion beteiligt zu sein.

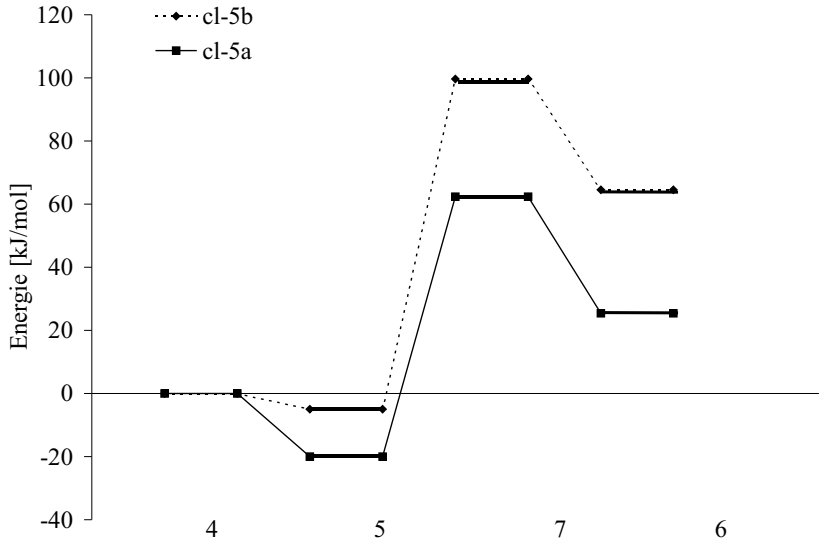


Abbildung 3.18: Energiediagramm der Monochlorkomplexe

3.6.2 Dichlorkomplexe

Betrachtet man Abbildung 3.17, kann man bereits die Struktur **cl**$_2$**-4**$_3$ als möglichen Reaktanden ausschließen, denn dort besetzen die Chloridionen die Positionen, die als Koordinationsstelle für die Vinylketone zur Produktbildung entscheidend sind. Wie Tabelle 3.5 zeigt, liegen auch hier die einzelnen Strukturen ener-

getisch sehr dicht beieinander, lediglich **cl$_2$-4$_2$** und **cl$_2$-4$_5$** sind etwas stabiler. Im Laufe der Geometrieoptimierung dissoziiert aus der Verbindung **cl$_2$-4$_1$** ein Chloridion ab. Dies weist auf eine schwache Bindung des zweiten Chloridions an das Eisenzentrum hin. Auch bei den Dichlor-Strukturen verändert sich die Energetik leicht, koordinieren Vinylketone an das Eisenzentrum, wobei die Verbindung **cl$_2$-4$_4$** als stabilste hervorgeht. Aus der Verbindung **cl$_2$-4$_6$** dissoziiert das jeweilige Vinylketon ab, so daß eine verzerrte pyramidale Struktur entsteht. Dies ist ebenfalls ein Hinweis auf die Bindungsverhältnisse bzw. die Stärke der Bindungen, die in diesen Komplexen vorliegen. Die Bindungen der neutralen Liganden an das Eisenzentrum scheinen deutlich schwächer zu sein, als in den Strukturen **m-5a/b** und **f-5a/b**. Untersuchungen zeigen, daß die Koordination eines Acrylsäuremethylesters an den koordinativ ungesättigten, quadratisch pyramidalen Komplex im Falle der Abwesenheit von Chlorid einen Energiegewinn von 90 kJ mol^{-1} erbringt, bei Anwesenheit von Chlorid der Energiegewinn jedoch nur 7 kJ mol^{-1} beträgt. Die Lewisazidität des Eisens wird also deutlich durch die Chloride abgesenkt. Ein erster Hinweis ist damit gefunden, der gegen die chlorierten Komplexe als aktive Spezies spricht. Nichtsdestotrotz sollen die Energetiken des postulierten Reaktionsweges überprüft werden, um eventuell weitere Hinweise zu finden, sie als Reaktanden auszuschließen. Mit den identifizierten stabilsten Konformeren wird der Reaktionsweg **4**-**6** berechnet. Alle Strukturen konnten als Minima charakterisiert werden und es zeigt sich dasselbe Verhalten bezüglich der Reaktionsbarrieren, wie bei den Bisdionaten (**m-5a/b**, **f-5a/b**). Die niedrigste Barriere von 69 kJ mol^{-1} (*48 kJ mol*$^{-1}$; 69 kJ mol^{-1}, ν= i334 cm^{-1}) hat Konformer **cl$_2$-5$_4$a**, also der Komplex, der neben einem Wassermolekül zwei Chloridionen, ein Dionat und ein Methylvinylketon trägt. Die Verbindung **cl$_2$-5b** kann dagegen gänzlich als mögliche reaktive Spezies ausgeschlossen werden, da hier die Barrierenhöhe 96 kJ mol^{-1} (*73 kJ mol*$^{-1}$) beträgt.

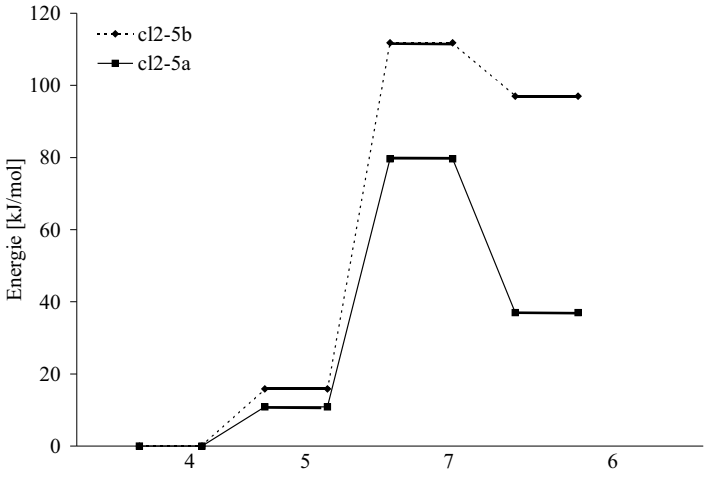


Abbildung 3.19: Energieschema der unterschiedlichen Chlorverbindungen

Wie jedoch Abbildung 3.19 zu entnehmen ist, ist der Austausch eines Wassermoleküls durch ein Vinylketon **2a** oder **2b** in beiden Fällen eine endotherme Reaktion, im Gegensatz zu den Verbindungen **m-5a/b** und **f-5a/b**.

Es ergibt sich noch eine weitere Reihe von Konformeren, bei denen der Komplex nach außen neutral ist, nämlich wenn zwei Dionate und ein Chloridion an das Eisenzentrum gebunden sind, die im Anschluß untersucht werden.

3.6.3 Weitere mögliche neutrale Verbindungen

Betrachtet man die Komplexe, die sich aus zwei Dionaten und einem Chlorid bilden können, muß auch hier zwischen meridionaler **m-cl-4** und facialer **f-cl-4** Koordination unterschieden werden.

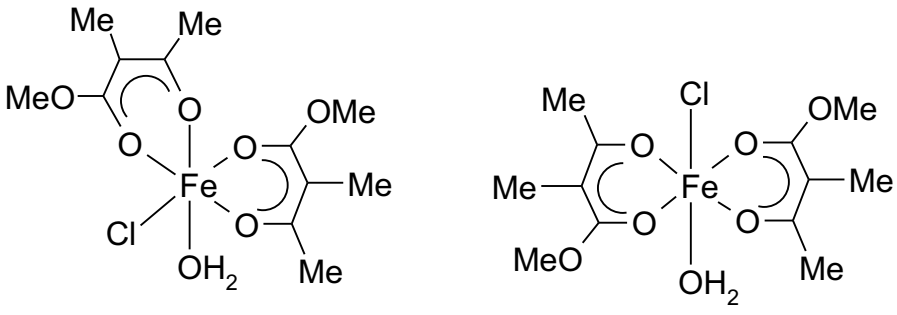


Abbildung 3.20: Modelle der meridionalen und facialen chlorierten Strukturen

Im Laufe der Geometrieoptimierungen der meridionalen Strukturen dissoziiert in beiden Fällen der Michaelakzeptor vom Eisenzentrum ab und es bildet sich eine verzerrt pyramidale Koordination. Wie auch schon bei den beschriebenen Verbindungen in Abschnitt 3.6.2, ist bei Anwesenheit von Chlorid die oktaedrische Koordination energetisch ungünstig und eine Reaktion dieser Strukturen kann ausgeschlossen werden. Die facialen Verbindungen hingegen sind Minima, auch wenn der Energiegewinn der Anbindung des Michaelakzeptors **2b** nur 14 kJ mol^{-1} beträgt, verglichen mit 90 kJ mol^{-1} für die chloridfreien facialen Strukturen. Berechnet man die Reaktionsschritte **4**-**6**, liegen die Barrieren bei 73 kJ mol^{-1} (*56 kJ* mol^{-1}) für **f-cl-7a** und bei 101 kJ mol^{-1} (*79 kJ* mol^{-1}) für die Struktur **f-cl-7b**. Damit sind auch diese Barrierenhöhen wesentlich höher als die der Verbindung **m-7a** und scheiden als möglicher aktiver Komplex aus.

Die einzige Chlorverbindung, die ebenfalls eine aktive Spezies sein könnte ist Verbindung $\mathbf{cl_2}$**-5a**. Doch auch hier sprechen die lockere Bindung des Akzeptors, sowie die etwas höhere Barriere von 69 kJ mol^{-1} eher gegen diese Verbindung.

3.7 Protonenaffinitäten

Bis jetzt gibt es einige Hinweise auf die tatsächliche reaktive Spezies des Systems. Die Komplexe mit einem Dionat bzw. mit einem Dionat und einem Chlorid haben im Gegensatz zu den Bisdionaten und den Verbindungen mit zwei Chloridionen zu hohe Reaktionsbarrieren, so daß sie als reaktive Spezies ausgeschlossen werden können. Auch die Bisdionate mit einem Cloridliganden kommen nicht in Frage. Der einzige Komplex, der eventuell neben **m-5a** als aktiver Komplex in Frage käme, ist $\mathbf{cl_2}$**-5a**. Bei dieser ungeladenen Verbindung ist es aber fraglich, ob nach Koordination des β-Ketoesters genügend Triebkraft für eine Deprotonierung vorhanden ist, denn im Vergleich zu **5a** ist das Eisen nur noch einfach positiv geladen. Ohne die vorherige Deprotonierung findet natürlich auch keine Reaktion statt und deshalb ist es notwendig die unterschiedlichen Protonenaffinitäten genauer zu untersuchen. Tabelle 3.6 zeigt die berechneten Protonenaffinitäten. Das (negativ geladene) Dionat weist mit 1455 kJ mol^{-1} die höchste Protonenaffinität auf. Die (zweifach positive geladene) Verbindung **4a** hat die geringste Protonenaffinität mit nur 193 kJ mol^{-1}. Ein zusätzlicher Dionatligand verschiebt diesen Wert nach oben, so daß ein zweifach positiv geladener Komplex, der einen neutralen und einen deprotonierten β-Ketoester trägt, eine Protonenaffinität von 304 kJ mol^{-1} besitzt. Je mehr anionische Liganden das Eisenzentrum trägt, um so größer ist die Protonenaffinität des Dionates. Der Komplex $\mathbf{cl_2}$**-4**$_4$ hat im Vergleich zu den anderen gezeigten Komplexen mit 934 kJ mol^{-1} eine so hohe Protonenaffinität, daß eine freiwillige Deprotonierung des β-Ketoesters **1** unwahrscheinlich ist. Damit scheidet diese Verbindung ebenfalls als aktive Spezies aus.

Verbindung	Protonenaffinität
1	1455
1a	883
2a	807
2b	813
4	193
f-4 (1.Protonierung)	669
f-4 (2.Protonierung)	304
cl-4$_3$	590
cl$_2$**-4**$_4$	934

Tabelle 3.6: Energiekorrigierte Protonenaffinitäten angegeben in kJ mol^{-1}

Die bisherigen Betrachtungen möglicher Chloridverbindungen zeigt, daß sich die Anwesenheit von Chlorid ungünstig auf die Höhe der Übergangszustandsbarriere und die Acidität auswirkt. Nahezu alle Komplexe konnten als Minima identifiziert werden, so daß ihre Existenz im Reaktionsgemisch wahrscheinlich ist, sie aber nicht reaktiv sein werden. Chlorid hat also einen negativen Einfluß die Katalyse. Da sich Verbindungen im Reaktionsgemisch befinden, die nicht reaktiv sind, wird die Katalyse verlangsamt. Daher sollte man experimentell testen, ob die Abwesenheit von Chlorid tatsächlich eine Verbesserung der Reaktionsgeschwindigkeit bedeutet.

3.8 Experimentelle Konsequenzen aufgrund der bisherigen Ergebnisse

Die bisherigen Berechnungen zeigen einen Einfluß des Chlorids auf die Reaktion, denn ausgehend von der Annahme, daß gelöstes $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ als $[FeCl_2(H_2O)_4]^+$ vorliegt, aber die reaktive Spezies offensichtlich kein chlorid trägt, muß vor Beginn der Reaktion ein Chloridaustausch stattfinden, damit die Katalyse ablaufen kann. Zudem ergaben die Berechnungen einen Energiegewinn von 818 kJ mol^{-1}, tauscht man ein Wassermolekül mit einem Chloridion aus. Natürlich entspricht dieser Wert nicht dem wahren Energiewert, denn es handelt sich hier um Gasphasenrechnungen, bei denen keine Solvenseffekte berücksichtigt wurden. Trotzdem zeigt es einen gewissen Trend, der aus elektrostatischer Sicht nicht verwunderlich ist, da schließlich ein neutraler Ligand mit einem anionischen ausgetauscht wurde. Es wurden daher im Rahmen dieser Arbeit Experimente mit einem chloridfreien Eisensalz durchgeführt. Als Eisensalz wurde Eisen(III)-perchloratnonahydrat

$Fe(ClO_4)_3 \cdot 9H_2O$ gewählt. Die Experimente zeigten eine weitaus bessere Reaktivität verglichen mit der des Eisentrichloridhexahydrats. Mit einem Sechstel der bisherigen Katalysatormenge erzielt man bereits eine quantitative Umsetzung. Es zeigt sich zudem eine lineare Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration der Chloridionen, wie Abbildung 3.21 zeigt.

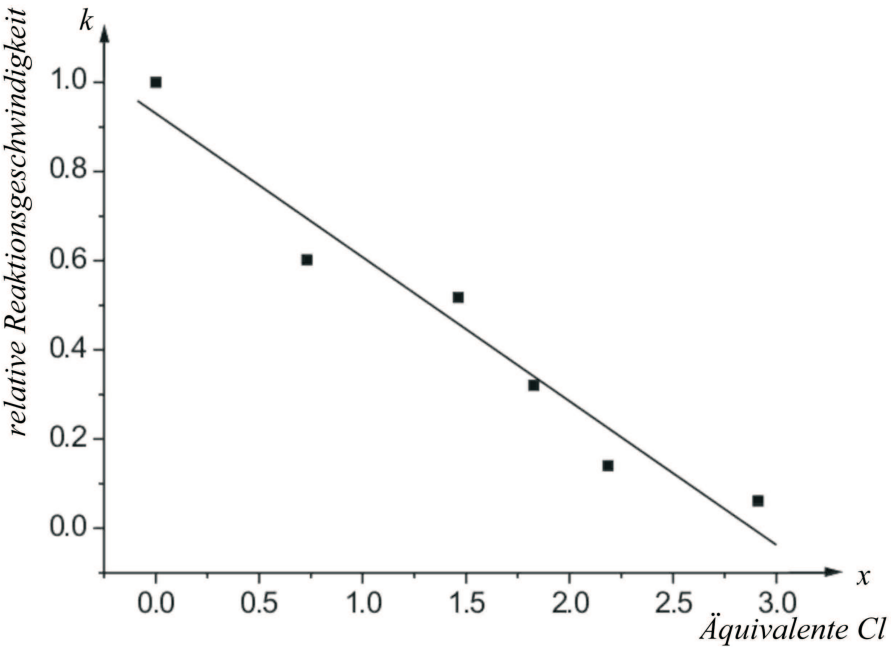


Abbildung 3.21: Inhibierungseffekt von Chlor

Auch andere experimentell arbeitende Gruppen beobachteten ähnliche Inhibierungen von Michael-Reaktionen durch die Anwesenheit von Chloridanionen [48], [49]. Gallo et al. stellten zudem die Entstehung einer Übergangsmetalltetrachloro-Verbindung fest, die der Grund für die schlechte Perfomance der chloridversetzten Reaktion darstellt. Die Bildung dieser Tetrachloroverbindung könnte auch im eisenkatalysierten Fall der Grund für die langsamere Reaktion darstellen, denn beim Einsatz des Eisentriperchlorates ist die Entstehung einer solchen Verbindung ausgeschlossen, da die tetraedrischen Perchlorate keine guten Liganden darstellen. Im folgenden Abschnitt wird untersucht, ob eine solche Verbindung tatsächlich entstehen kann.

3.9 Untersuchung des Systems durch die Electro Spray Ionisation (ESI) Methode

Mit Hilfe eines Electro-Spray-Ionisation-Massenspektrometers (ESI-MS) wurden die unterschiedlichen Reaktionsgemische untersucht. Der β-Ketoester wurde zum einen mit $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, zum anderen mit $Fe(ClO_4)_3 \cdot 9H_2O$ versetzt. Aus den Messungen ergaben sich die in Abbildung 3.22 und Abbildung 3.23 gezeigten Spektren.

Die auftretenden Massepeaks um 198 m/z und auch das Isotopenmuster zeigen, daß sich beim Einsatz von $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ Tetrachloroferrat gebildet hat. Wie man in den Anionenspektren sieht, ist der Hauptteil des Eisens durch diesen Komplex unbrauchbar für die Katalyse, so daß nur 25 Prozent des eingesetzten Eisenkatalysators zur Verfügung stehen. Folgt man rein theoretisch der Stöchiometrie, so tragen diese Eisenatome dann jedoch keinerlei Chlorliganden mehr.

$$4\ FeCl_3 \longrightarrow 3[FeCl_4]^- + Fe^{3+}$$

Dagegen zeigt das Anionenspektrum des $Fe(ClO_4)_3 \cdot 9H_2O$ keinen vergleichbaren Komplex, so daß hier ausreichend katalysatoraktives Eisen vorhanden ist.

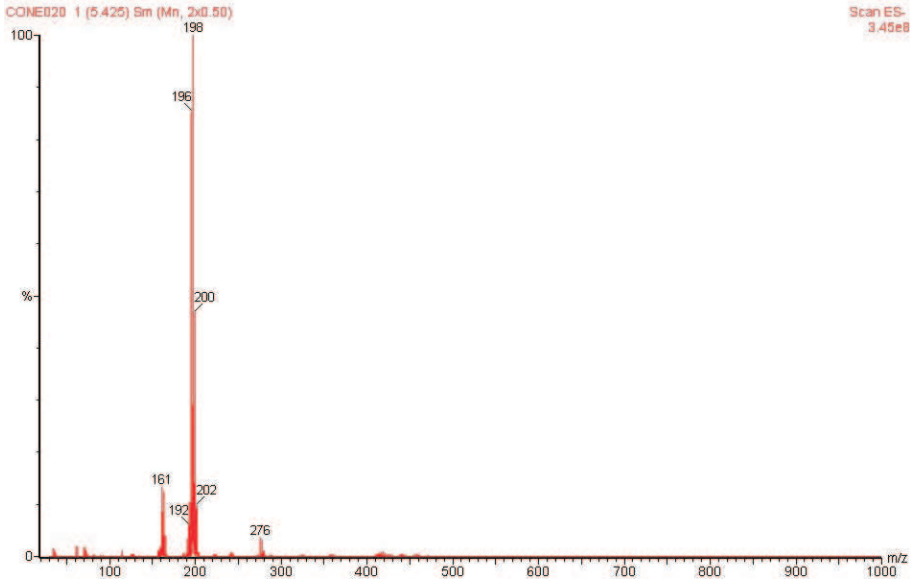


Abbildung 3.22: Spektrum des Reaktionsgemisches mit $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ als Katalysatorsalz

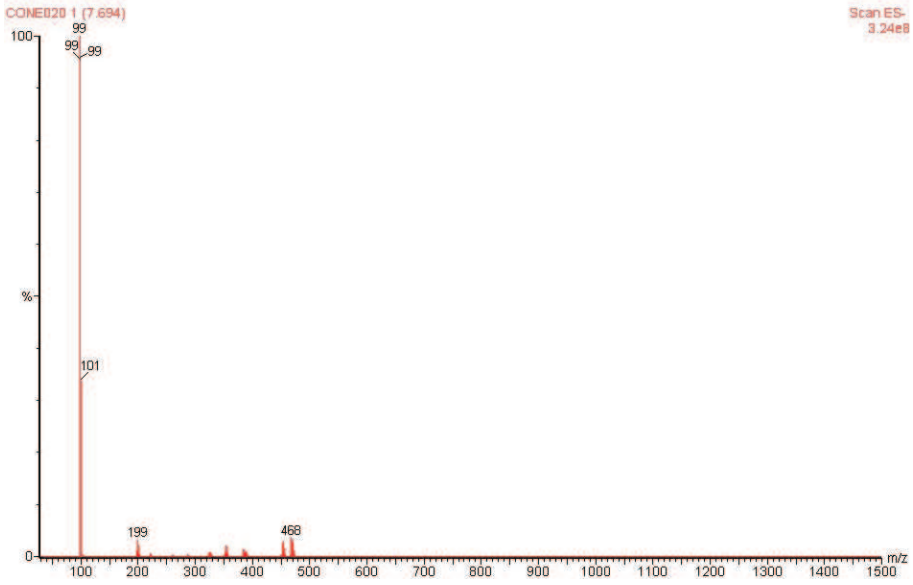


Abbildung 3.23: Spektrum des Reaktionsgemisches mit $Fe(ClO_4)_3 \cdot 9H_2O$ als Katalysatorsalz

Kapitel 4

Einfluß unterschiedlicher Michaelakzeptoren auf die Reaktionsbarriere

4.1 Auswahl der Michaelakzeptoren

Wie aus experimentellen Befunden ersichtlich wurde, erfolgt beim Einsatz von Acrylsäuremethylester **2b** als Michaelakzeptor kein Umsatz. Zudem zeigt sich eine Inhibierung der Katalyse, legt man in einer 1:1 Mischung Acrylsäuremethylester **2b** und Methylvinylketon **2a** als Michaelakzeptoren vor. Die bisher diskutierten Ergebnisse können diese Beobachtungen jedoch nicht befriedigend erklären. In diesem Abschnitt soll daher versucht werden eine Erklärung für diese experimentellen Ergebnisse zu finden. Acrylsäuremethylester **2b** und Methylvinylketon **2a** unterscheiden sich lediglich in einem Sauerstoffatom. Die Anwesenheit dieses Sauerstoffes scheint jedoch eine entscheidende Änderung für das System hervorzurufen, die eine Produktbildung verhindert bzw. stark beeinträchtigt. Im einfachen Modell gesehen, fungiert der Sauerstoff der Methoxygruppe als Elektronendonor und diese Eigenschaft scheint dem System nicht zugute zu kommen, denn durch die Erhöhung der Elektronendichte an der Carbonylfunktion wird die Doppelbindung des Michaelakzeptors zu elektronegativ für einen Angriff des Dionates. Desweiteren soll untersucht werden, inwiefern die Substitution der Methoxygruppe durch einen elektronenziehenden Rest die Elektronendichte entscheidend verringert, und dadurch die Reaktionsbarriere herabgesetzt wird. Zudem müßte zur Unterstützung dieser These untersucht werden, ob andere Elektronendonoren die Barriere ebenfalls erhöhen, oder anders reagieren. Um dieser Frage nachzugehen, wurden fünf verschiedene Vinylketone mit elektronenziehenden und elektronenschiebenden Eigenschaften als Michaelakzeptoren gewählt. Bei

den Elektronendonor-Liganden handelt es sich um N,N-Dimethylacrylamid **2c** und Thioacrylsäure-S-methylester **2d**. Die elektronenziehenden Akzeptoren werden durch 1,1,1-Trifluor-but-3-en-2-on **2e**, Acrylsäuretrifluormethylester **2f** sowie Vinyltrifluoressigsäureanhydrid **2g** repräsentiert. Das Vinyltrifluoressigsäureanhydrid wurde gewählt, da es der Literatur folgend [50] leicht unter Abspaltung von Trifluoressigsäure reagiert und sich somit eventuell eine Möglichkeit ergibt, über diesen kleinen Umweg dasselbe Produkt zu erzielen, das bei der Reaktion mit einem Acrylsäuremethylester entstünde. Zudem ist es im Gegensatz zu den anderen beiden Trifluoriden das einzige leicht zugängliche Produkt.

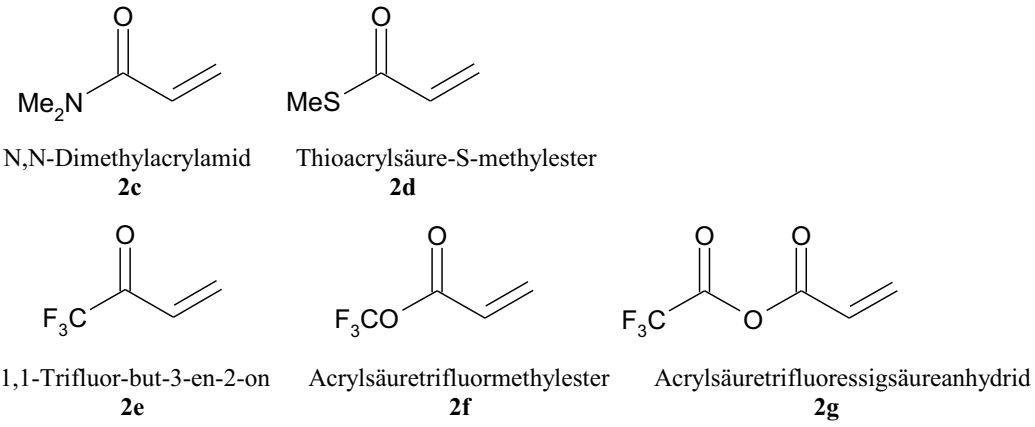


Abbildung 4.1: Elektronenschiebende und elektronenziehende Michaelakzeptoren

4.2 Barrierenhöhen

Für alle Michaelakzeptoren wurden die Reaktionsschritte sowohl für die Mono-β-ketoesterkomplexe als auch die Bis-β-ketoesterverbindungen betrachtet. Die in Tabelle 4.1 gezeigten Barrierenhöhen der einzelnen Verbindungen unterstützen die Annahme, daß Elektronendonoren das System so beeinflussen, daß ein Angriff auf die Doppelbindung energetisch ungünstiger wird. Die Zahlen zeigen außerdem die übergangsenergieerniedrigende Wirkung elektronenziehender Gruppen in Vinylposition.

Akzeptor	$\Delta E^{\ddagger}$ Monodionat	$\Delta E^{\ddagger}$ Meridional	$\Delta E^{\ddagger}$ Facial
2c	72(*75*)	104(*71*)	105(*75*)
2d	63(*63*)	86(*58*)	80(*59*)
2e	84(*57*)	47(*23*)	46(*29*)
2f	79(*67*)	78(*51*)	65(*44*)
2g	—	68(*47*)	60(*35*)

Tabelle 4.1: Barrierenhöhen unterschiedlicher elektronenziehender und -schiebender Michaelakzeptoren angegeben in [kJ mol^{-1}]. Gezeigt sind die Ergebnisse der B3LYP-Rechnungen, die BP86-Ergebnisse stehen in Klammern.

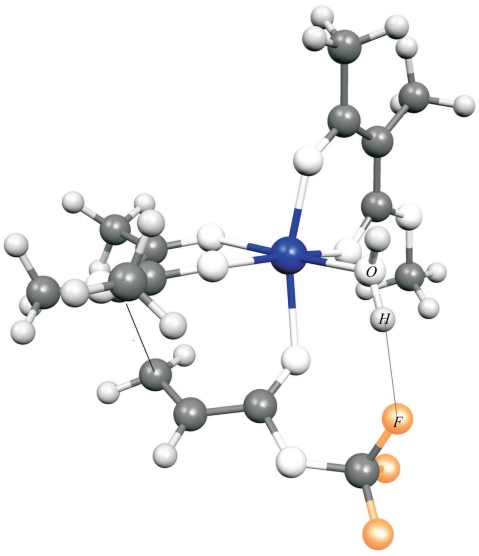


Abbildung 4.2: Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen in der Übergangsstruktur **f-5f**. Farbcodierung siehe Anhang A.

Bemerkenswert ist die, im Vergleich zu den meridionalen und facialen Anordnungen von **m/f-5e**, hohe Barriere der Monodionatverbindung. Zudem haben außer den Verbindungen **m-5f** und **f-5f**, die meridionalen und facialen Anordnungen der jeweiligen Verbindungen ähnliche Barrierenhöhen. Im Falle von **m/f-5f** besteht jedoch ein größerer Unterschied, genauso wie bei **m/f-5a**. Eine Erklärung, die sich bei **m/f-5a** nicht ergibt, ist die Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen, wie Abbildung 4.2 zeigt. Zudem ist es erstaunlich, daß die Mono-β-ketoesterverbindungen mit elektronenziehenden Akzeptoren **5e-f** tendenziell eine

höhere Reaktionsbarriere haben, als die der elektronenschiebenden **5b-d**. Dies widerspricht den vorherigen Überlegungen. Ein elektronenziehender Substituent am Akzeptor entzöge der Doppelbindung Elektronen, so daß der nukleophile Angriff des Dionates energetisch günstiger wäre. Bei den Bisdionaten stimmen die Ergebnisse dagegen mit den anfänglichen Überlegungen gut überein.

Diese Wasserstoffbrückenbindung, die nur im Übergangszustand entsteht, scheint diesen zu stabilisieren, so daß es zu einer größeren Differenz der Barrierenhöhe zwischen **m-5f** und **f-5f** kommt. Das gleiche Argument gilt natürlich auch für die Verbindung **f-5e**. Hier kommt es ebenfalls zur Ausbildung von Wasserstoffbrücken in der Übergangsstruktur. Die Stabilisierung wirkt sich jedoch so aus, daß die Barrierenhöhen zwischen meridionaler und facialer Anordnung gleich groß sind.

Betrachtet man die Struktur **f-5g**, so könnte eine chelatartige Koordination des Akzeptors möglich sein. Vergleicht man jedoch ihre Gesamtenergien, so ist die nichtchelatisierte Verbindung um 19 kJ mol^{-1} günstiger. Zu dieser Verbindung wurden auch Berechnungen mit dem tatsächlich eingesetzten Diketoester $\mathbf{1}_{ex}$ durchgeführt (Abbildung 4.3), allerdings lediglich mit Komplexen bei denen der β-Ketoester facial koordiniert ist. Die Barrierenhöhen sind mit einem Wert von 67 kJ mol^{-1} (*44* kJ mol^{-1}) vergleichbar mit denen von **m-4a**.

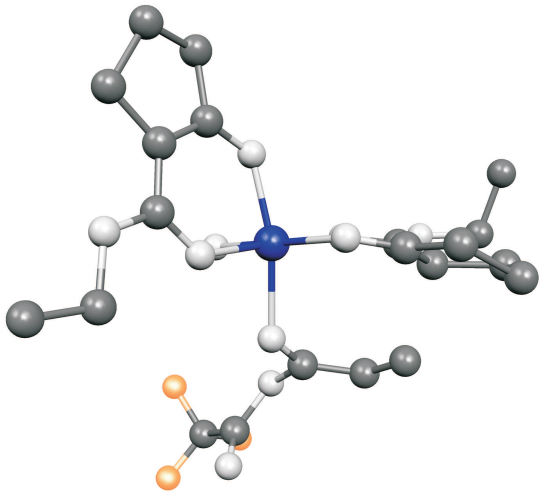


Abbildung 4.3: Optimierte Übergangszustandsstruktur mit dem experimentell eingesetzten Dionat $\mathbf{f\text{-}7g}_{ex}$. Farbcodierung siehe Anhang A.

Um das Argument der Barriereerniedrigung durch elektronenziehende Akzeptoren zu untermauern, trägt man, wie in Abbildungen 4.4 bis 4.11 gezeigt, die Barrierenhöhe gegen die LUMO-Energien, bzw. gegen die Energiedifferenz des HOMOs des Michaeldonors und des LUMOs des Michaelakzeptors der Strukturen **m/f-5a-g** auf. Sowohl die Ergebnisse der BP86-Rechnungen, Abbildungen 4.4, 4.6, 4.8, als auch die der B3LYP-Rechnungen, Abbildungen 4.5, 4.7, 4.9, 4.10, 4.11, zeigen eine gute lineare Abhängigkeit der Energie des LUMOs und der Barrierenhöhe. Die Elektronegativität der Akzeptorgruppe und die Barrierenhöhe stehen in einem Zusammenhang, wie auch eingangs postuliert wurde. Dieser Zusammenhang spiegelt sich sich auch in den Höhen der LUMO-Energien der Komplexe wider. Lediglich die BP86- und B3LYP-LUMO-Energien der Komplexe **f-5a** und **m-5g** sind gemessen an der Barrierenhöhe zu klein, bzw. gemessen an den LUMO-Energien der Komplexe ist die Barriere zu hoch. Warum dies der Fall ist, ist bisweilen unklar.

Betrachtet man die LUMO-Energien der isolierten Akzeptoren **2a-2g**, läßt sich keine lineare Beziehung zu den Barrierenhöhen der Reaktion feststellen. Dies zeigt, wie groß der Einfluß des Eisenkerns als Lewissäure auf die Akzeptoren ist, und wie unterschiedlich stark das Eisen die Akzeptoren für den nukleophilen Angriff aktivieren kann. Es sollte daher möglich sein anhand der vorhandenen Daten die LUMO-Energien weiterer Michaelakzeptoren zu berechnen und daraufhin die Barrierenhöhen der neuen Komplexe abzuschätzen.

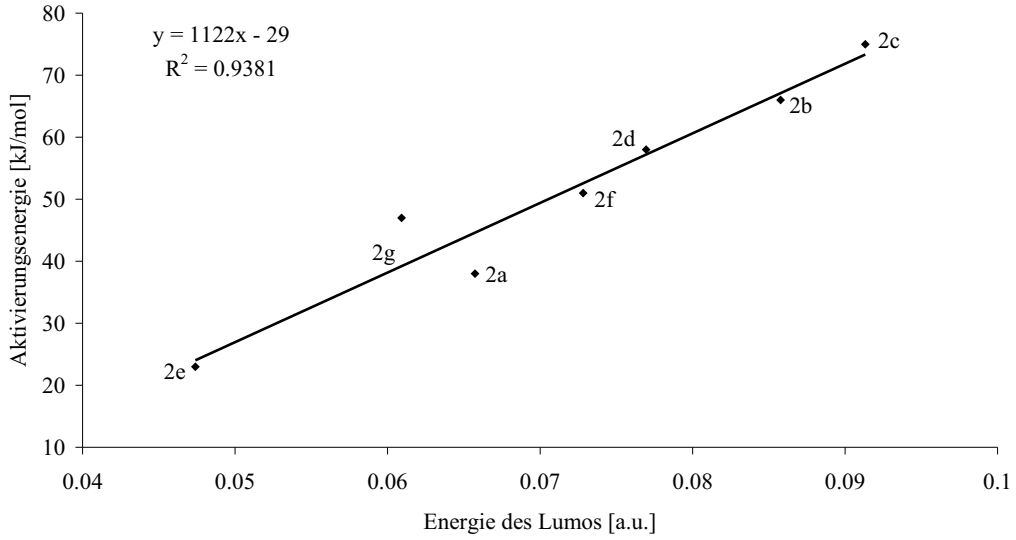


Abbildung 4.4: Abhängigkeit der LUMO-Energien ermittelt mit dem BP86-Funktional und der Barrierenhöhe der meridionalen Komplexe. Die LUMO-Energien sind positiv, da das BP86-Funktional nicht selbstwirkungsfrei ist.

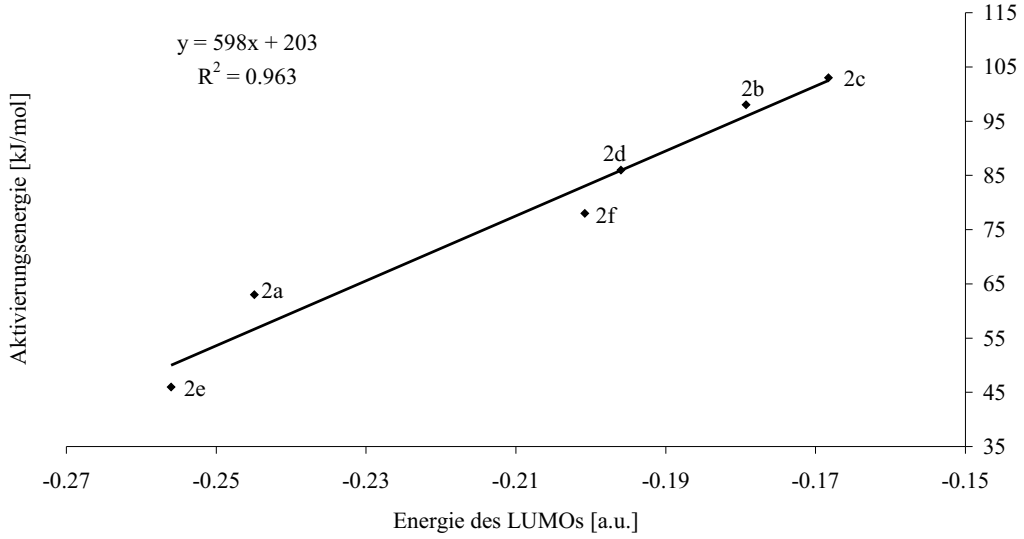


Abbildung 4.5: Abhängigkeit der LUMO-Energien ermittelt mit dem B3LYP-Funktional und der Barrierenhöhe der meridionalen Komplexe.

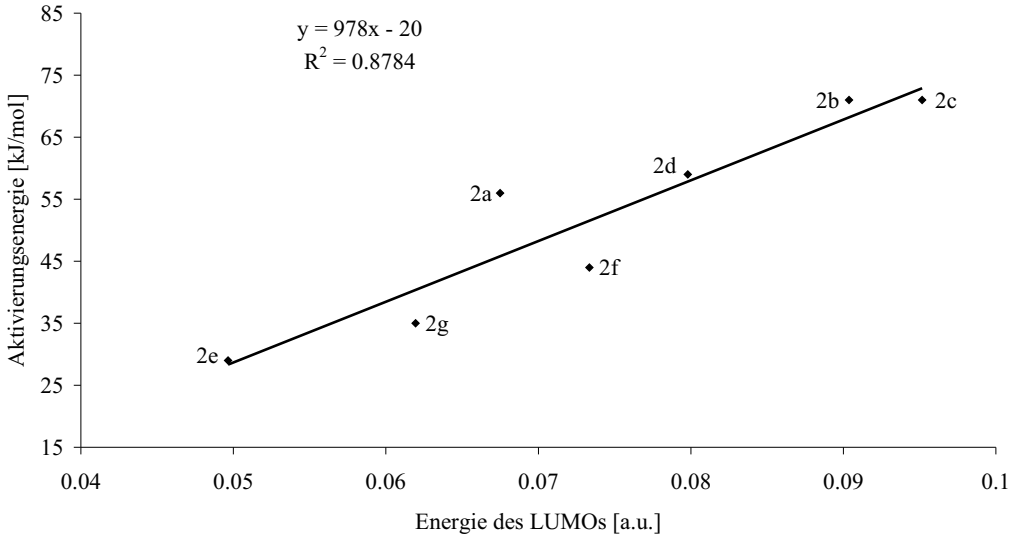


Abbildung 4.6: Abhängigkeit der LUMO-Energien ermittelt mit dem BP86-Funktional und der Barrierenhöhe der facialen Komplexe.

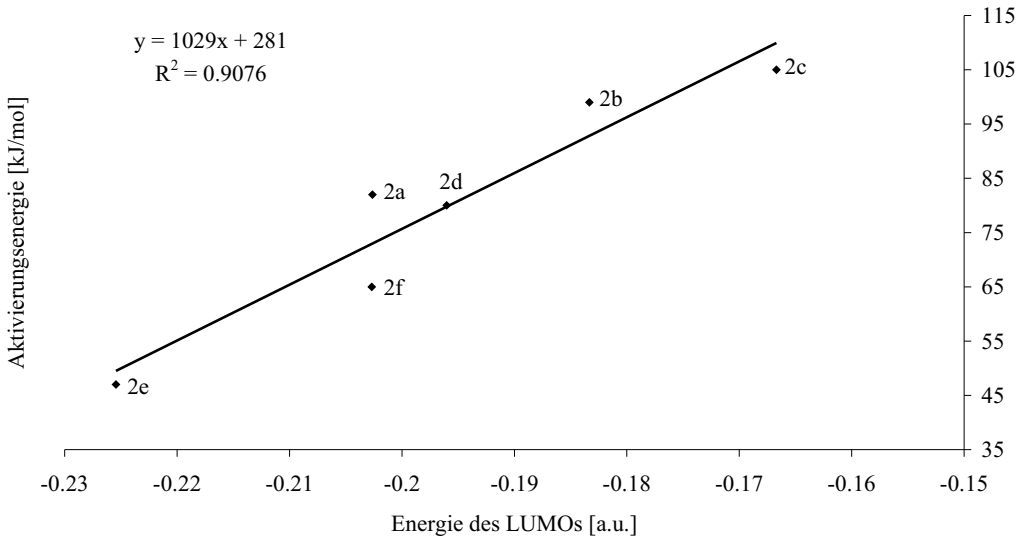


Abbildung 4.7: Abhängigkeit der LUMO-Energien ermittelt mit dem B3LYP-Funktional und der Barrierenhöhe der facialen Komplexe.

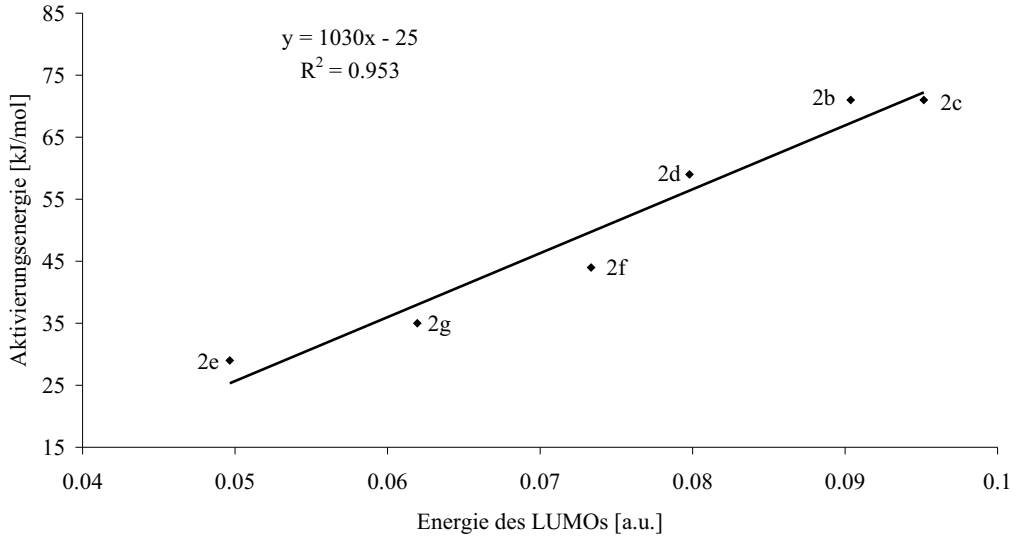


Abbildung 4.8: Abhängigkeit der LUMO-Energien ermittelt mit dem BP86-Funktional und der Barrierenhöhe der facialen Komplexe ohne die Werte der Verbindung **f-4a**.

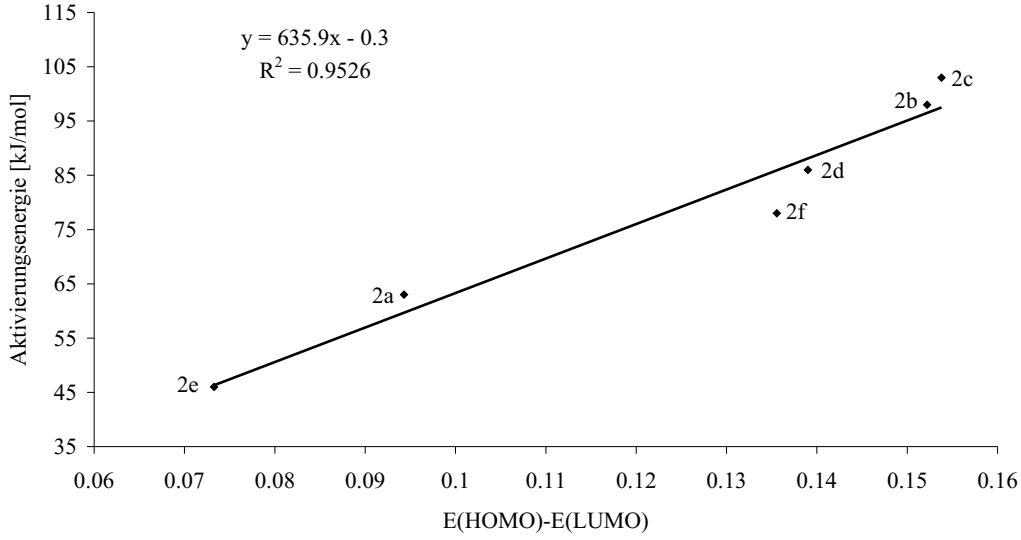


Abbildung 4.9: Abhängigkeit der HOMO-LUMO-Energiedifferenz ermittelt mit dem B3LYP-Funktional und der Barrierenhöhe der meridionalen Komplexe ohne den Wert von **m-4a**.

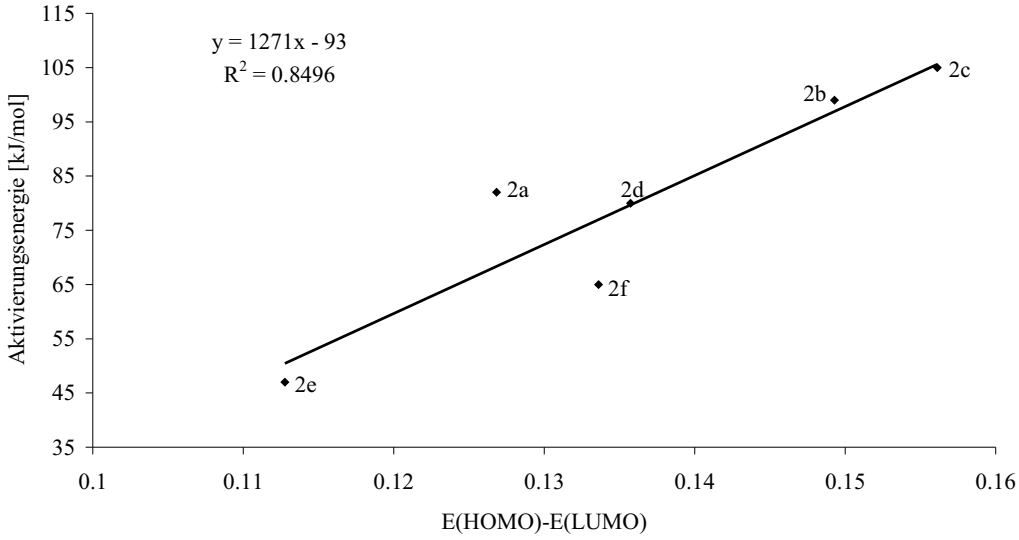


Abbildung 4.10: Abhängigkeit der HOMO-LUMO-Energiedifferenz ermittelt mit dem B3LYP-Funktional und der Barrierenhöhe der facialen Komplexe ohne den Wert von **m-4a**.

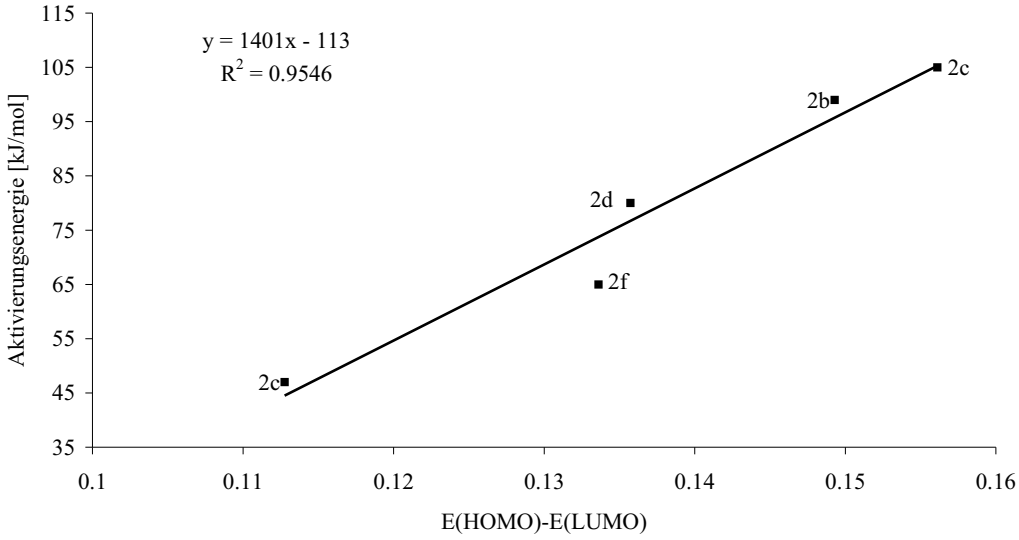


Abbildung 4.11: Abhängigkeit der HOMO-LUMO-Energiedifferenz ermittelt mit dem B3LYP-Funktional und der Barrierenhöhe der facialen und meridionalen Komplexe ohne die Werte von **m-4a** und **f-4a**.

4.3 Änderung der Geometrie durch Koordination verschiedener Michaelakzeptoren

Wie bereits in Abschnitt 3.5 gezeigt wurde, unterscheiden sich die geometrischen Parameter der Verbindungen **m-5a/b** und **f-5a/b** kaum voneinander. Bezieht man die Strukturen der Akzeptorkomplexe **5c**-**f**, sowie die meridionalen und facialen Pendants mit ein, zeigen sich keine nennenswerten Veränderungen der Bindungslängen des Systems, außer bei dem Abstand zwischen dem Eisenatom und dem Carbonylsauerstoff des Michaelakzeptors. Die in Abbildung 4.12 gezeigten Bindungslängen weisen den Trend auf: je elektronenziehender der Substituent in γ-Position ist, desto länger ist die Fe-O-Bindung, wie die Tabelle 4.2 zeigt.

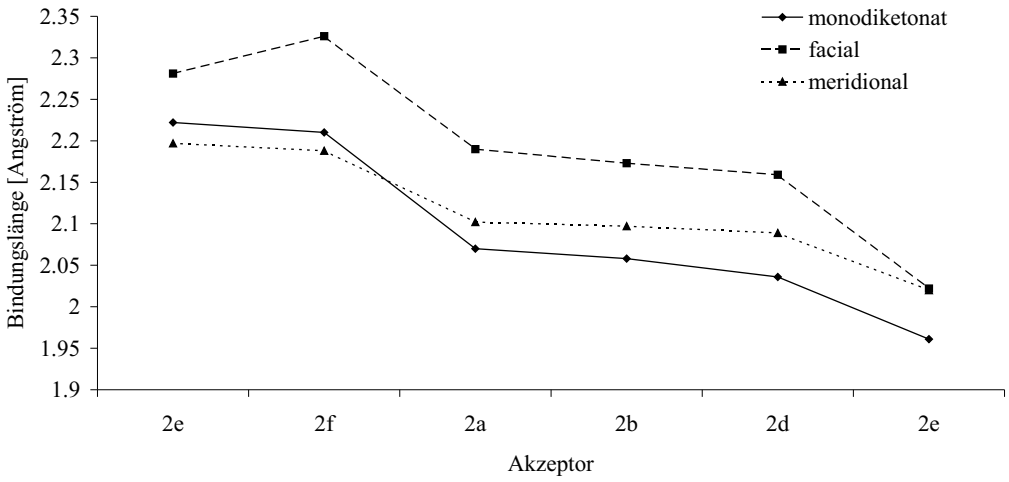


Abbildung 4.12: Abhängigkeit der Fe-O-Bindungslänge vom eingesetzten Michaelakzeptor

Konstitution	**2e**	**2f**	**2a**	**2b**	**2d**	**2c**
Monodionat	2,165	2,078	2,037	2,017	1,996	1,961
Meridional	2,172	2,189	2,086	2,102	2,083	2,029
Facial	2,278	2,326	2,217	2,200	2,176	2,025

Tabelle 4.2: Fe-O-Bindungslängen angegeben in *Å*, geordnet vom elektronenziehensten zum elektronenschiebensten Akzeptor.

Es ist ein eindeutiger Trend zu erkennen. Je elektronenziehender der Substituent des Akzeptors, desto länger ist die Fe-O-Bindung. Dies ist dadurch zu erkären, daß die Lewisbasizität der C-O-Doppelbindung bei den elektronenziehenden Spezies schwächer ist und somit die Koordination zum Eisenzentrum geschwächt wird.

4.4 C-C-Bindungslänge des Übergangszustandes

Die verschiedenen Michaelakzeptoren beeinflussen auf unterschiedliche Weise die Fe-O-Akzeptorbindungslänge und die Barrierenhöhe. Daher soll im Folgenden betrachtet werden, ob die unterschiedlichen Michaelakzeptoren auch unterschiedliche C-C-Bindungslängen im Übergangszustand haben. Zunächst werden die, durch Scans in 0,05 Angströmschritten, ermittelten C-C-Bindungslängen verglichen, da nur für ausgewählte Strukturen Schwingungsanalysen durchgeführt werden konnten.

Konstitution	**2e**	**2a**	**2f**	**2d**	**2b**	**2c**
Monodionat	2,25	2,25	2,15	2,20	2,10	2,10
Meridional	2,25	2,15	2,05	2,00	1,95	1,90
Facial	2,25	2,10	2,05	2,10	1,95	1,90

Tabelle 4.3: C-C-Bindungslängen im Übergangszustand der unterschiedlichen Michaelakzeptoren in $\AA$.

Es läßt sich aus den, in Tabelle 4.3, gezeigten Werten der meridionalen und facialen Strukturen ein guter Trend erkennen. Die Strukturen mit niedrigen Barrieren, wie **2a** und **2e**, haben längere C-C-Bindungsäbstände, als die Komplexe mit hohen Barrieren. So sind dem Hammond-Postulat [50] folgend die Übergangszustände von **2a** und **2e** eduktähnlich, die der anderen Strukturen produktähnlich.

Kapitel 5

Findet ein Elektronentransfer statt ?

In vielen Bereichen, wie der Biochemie oder der Anorganik, ist Eisen(III) als ein gutes Elektronentransferreagenz bekannt. Daher liegt die Frage nahe, ob auch bei der eisenkatalysierten Michael-Reaktion ein Elektronentransfer vom Eisen zum C-Atom des Dionates stattfindet, welches Teil der späteren neuen C-C-Bindung ist. Eine Möglickeit, dies experimentell zu prüfen, ist der Einsatz eines Cyclopropylsubstituenten am Donorkohlenstoffatom. Befindet sich ein Radikal an dem C-Atom an dem das Cyclopropan gebunden ist, so öffnet sich der Ring. Bislang konnte dieses Experiment noch nicht durchgeführt werden, da die Darstellung eines geeigneten Dionatliganden, der einen solchen Cyclopropylrest trägt, sich als äußerst schwierig erweist. Auch von theoretischer Seite brachten Betrachtungen, wie Populationsanalysen, wenig Erkenntnisse, ob ein Radikalzentrum am C-Atom vorliegt oder nicht. Deshalb bietet sich an, Berechnungen an einem System, das eine Radikaluhr trägt, durchzuführen, um herauszufinden, wie groß die Barriere der Ringöffnung ist, um somit Rückschlüsse auf einen eventuellen Elektronentransfer ziehen zu können.

5.1 Übergangsbarrieren unterschiedlicher Cyclopropanderivate

Die Ringöffnung des Methylcyclopropanradikals **A** (siehe Abbildung 5.1) zur Bildung des But-3-enylradikals **B** ist eine sehr schnelle Reaktion und wurde besonders von Radom et al. [51] mit zahlreichen quantenchemischen Methoden und Basissätzen berechnet. Diese Arbeiten zeigen eine qualitativ gute Leistung des B3LYP-Funktionals verglichen mit den experimentellen Ergebnissen bezüglich Barrierenhöhen und Geometrien der Verbindungen. Daher werden die folgenden Verbindungen, wie die Moleküle der vorangegangenen Abschnitte, mit diesem Hybridfunktional berechnet. Einige von Radom et al. berechneten, sowie die ex-

perimentell ermittelten Barrieren sind in Tabelle 5.1 dargestellt, um die folgenden Rechnungen besser einordnen zu können.

Methode und Basis	Barrierenhöhe [kJ mol^{-1}]
CBS-RAD	32,9
CBS-Q	32,1
B3LYP/6-31G(d)	35,0
B3LYP/6-311+G(d,p)	30,3
B3LYP/6-311+G(3df,2p)	30,7
Experiment	31,2

Tabelle 5.1: Barrierenhöhen des Methylcyclopropanradikals ohne Nullpunktsenergiekorrektur, zudem wurde der experimentelle Wert auf 0 K korrigiert und der Beitrag der Nullpunktsenergiekorrektur subtrahiert. Daten aus [51].

Außerdem wurden die Barrieren, der in Abbildung 5.2 gezeigten, Ringöffnungen berechnet, um somit die Barrierenhöhe eines, an das Eisensystem gebundene, Cyclopropans besser interpretieren zu können. Es wurden sowohl die Barrieren der Ringöffnung berechnet, befindet sich ein Radikal in der Nähe des Ringes, als auch die Ringöffnung des geschlossenschaligen Systems, zur Bildung eines Biradikals, um möglichst viele Vergleichsdaten zu erhalten.

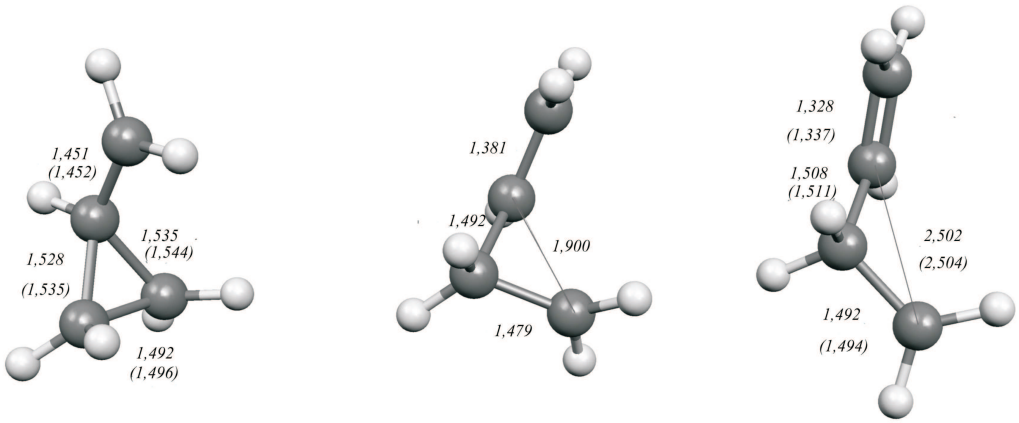


Abbildung 5.1: Optimierte Strukturen der Ringöffnung des Methylcyclopropanradikals. Gezeigt sind die Ergebnisse der B3LYP-Berechnungen; die Werte in Klammern entsprechen den BP86-Ergebnissen. Farbcodierung siehe Anhang A.

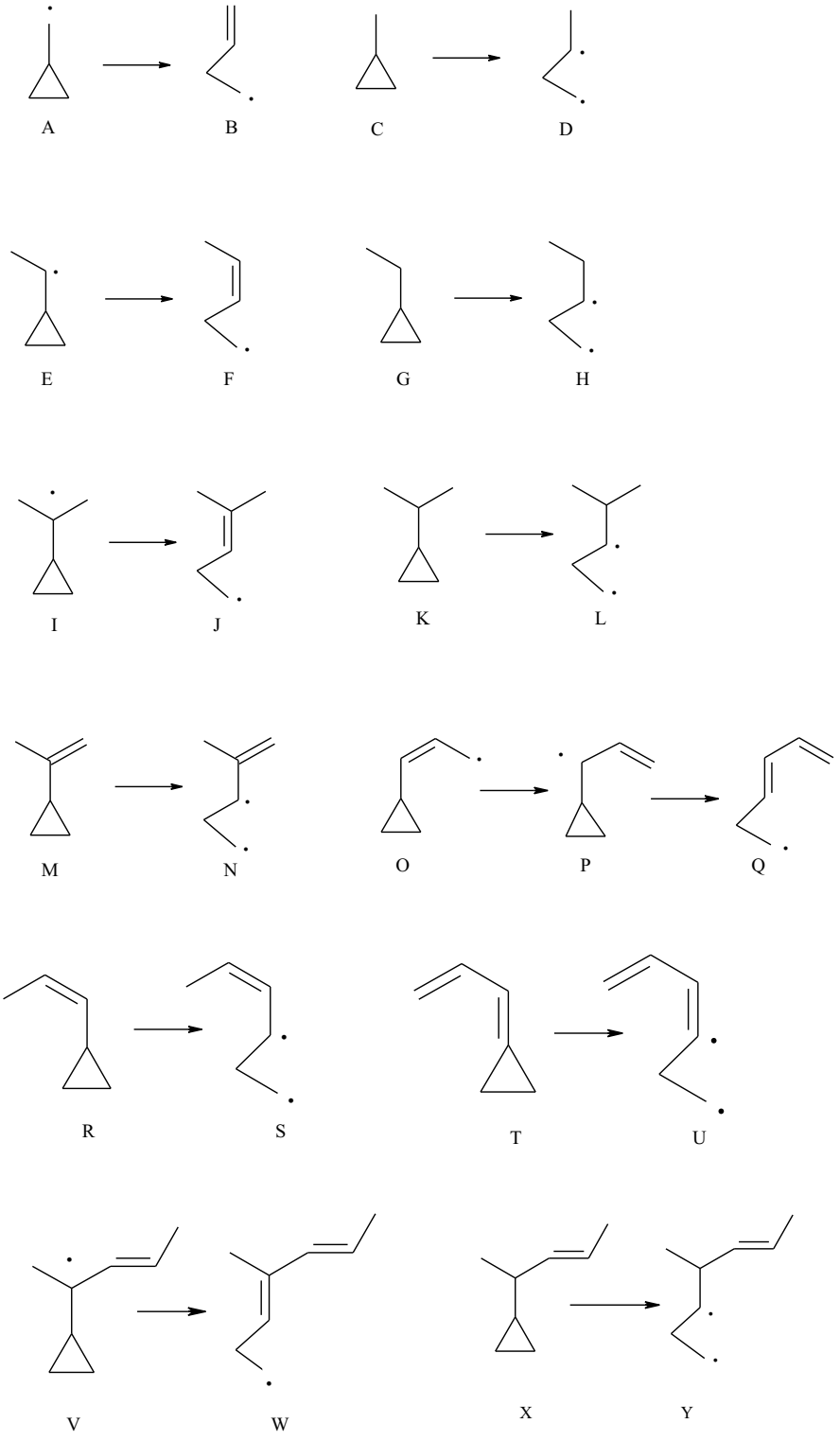


Abbildung 5.2: Untersuchte Radikale

Die berechneten Strukturen, sowie die Barrierenhöhe sind in guter Übereinstimmung mit den von Radom et al. [51] ermittelten Werten. Es ergibt sich ein Wert von 30,30 kJ mol^{-1} für die Ringöffnung von Struktur **A**, welcher im Vergleich zu den in Tabelle 5.1 dargestellten Zahlen exakt dem Wert entspricht, den die B3LYP Berechnung mit dem 6-311+g** Basissatz ergab und 0,9 kJ mol^{-1} vom experimentellen Wert entfernt liegt. Die ermittelten Bindungslängen, die in Abbildung 5.1 zu sehen sind, stimmen in etwa mit denen in [51] gezeigten überein, obwohl hier kein Trend zu sehen ist, da einige Bindungslängen sich entsprechen und andere teilweise um 0,15 *Å* zu lang oder zu kurz sind.

Im Vergleich zu diesen Werten erhöhen sich die Ringöffnungsbarrieren, sind Alkyl- bzw. Alkenylgruppen an das Methylcyclopropanradikal gebunden. Auch die C-C-Bindungslänge in der Übergangsstruktur verändert sich, wie in Abbildung 5.3 dargestellt ist. Im Vergleich zu dem Methylcyclopropylradikal ist sie in beiden Fällen um 0,099 bzw. 0,092 *Å* länger. Die C-C-Bindungslänge bei der Verbindung **E** bzw. **I** liegt mit 1,900 bzw. 1,905 *Å* sehr dicht an der der Struktur **A**. Die Anwesenheit von Alkyl- und Alkenylresten wirkt sich demnach auch auf den C-C-Abstand des Übergangszustandes aus. Zudem wächst die Barrierenhöhe je mehr Alkyl- und Alkenylreste sich am Cyclopropyl befinden.

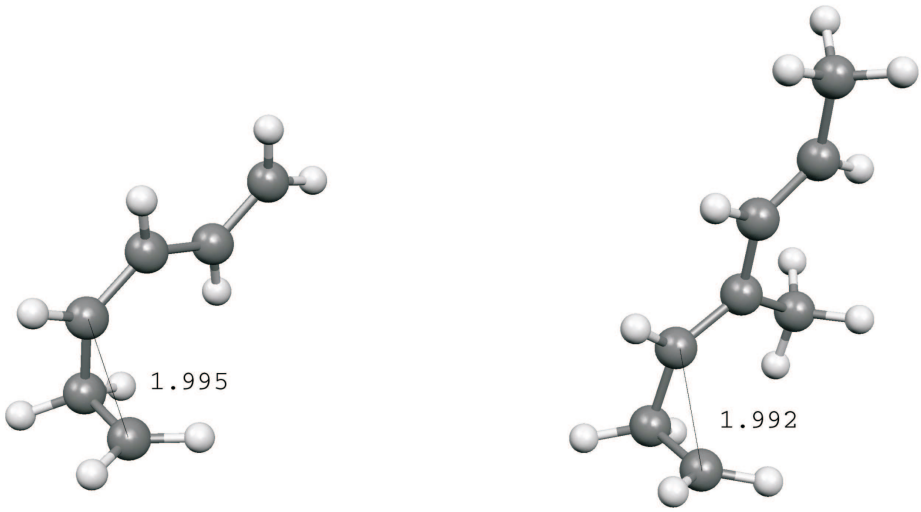


Abbildung 5.3: C-C-Bindungslängen der Übergangszustände einiger Cyclopropanderivate. Farbcodierung siehe Anhang A.

Bei den Biradikalen konnten keine Übergangszustände lokalisiert werden, da es sich um Bindungsdissoziationen (Abbildung 5.4) handelt. Daher wurde mit Hilfe relaxierter Scans die C-C-Bindungslänge in etwa 25 Schritten um 0,1 *Å*

auseinander gezogen, um so die Barrierenhöhe abschätzen zu können. In Tabelle 5.2 sind sämtliche Barrierenhöhen der Moleküle zusammengefaßt.

Verbindung	Barrierenhöhe
A→B	30,30
C→D	378,23
E→F	31,49
G→H	376,34
I→J	32,94
K→L	348,15
M→N	286,10
P→Q	52,94
R→S	226,58
T→U	284,40
V→W	56,64
X→Y	358,15

Tabelle 5.2: Barrierenhöhen der Cyclopropanderivate angegeben in kJ mol^{-1}

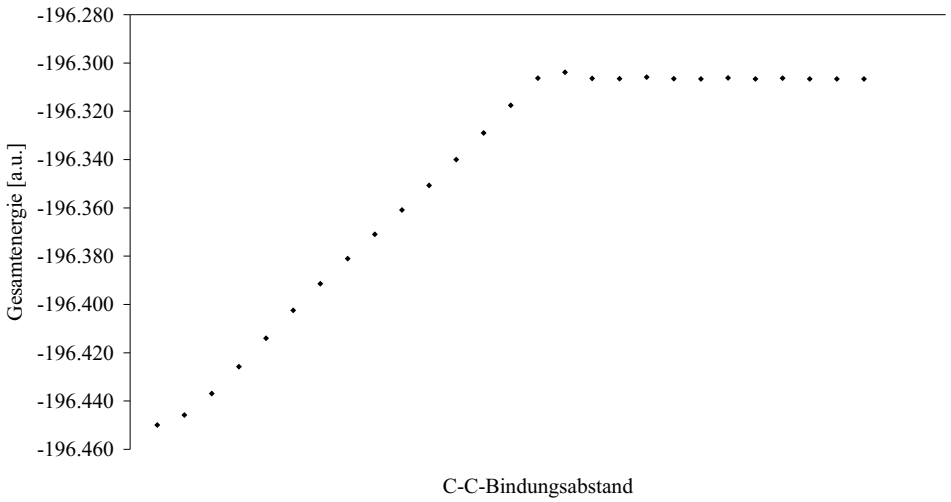


Abbildung 5.4: Energieprofil des C-C-Bindungsscans der Verbindung **G**

Während die Barrieren der Monoradikale recht klein sind (zwischen 30 und 57 kJ mol^{-1}), sind die der Biradikale dagegen fünf bis sechsmal so groß (zwischen 284 und 378 kJ mol^{-1}). Zudem erkennt man auch, je größer der sterische

Anspruch am Cyclopropylring der Monoradikale ist, desto höher ist die Barriere, während man den umgekehrten Trend bei den Biradikalen beobachtet. Je größer und doppelbindungsreicher die Alkylreste sind, desto tiefer liegt die Barriere. Betrachtet man die Strukturen der Monoradikale, so erscheint die Erhöhung der Barriere von **A**→**B** über **E**→**F**, **P**→**Q** bis **V**→**W** verständlich. Bei **A**→**B** entsteht aus einem primären Radikal erneut ein primäres Radikal, **E**→**F** verändert sich dagegen vom stabileren sekundären Radikal in ein weniger stabiles primäres Radikal, wie auch bei **P**→**Q**. Die höchste Barriere findet man bei den Struktruen **I**→**J** und **V**→**W**, denn hier lagert sich ein tertiäres Radikal zu einem deutlich ungünstigeren primären Radikal um. Die hohen Barrieren der Biradikale ergeben sich durch die Aufgabe der geschlossenschaligen Struktur zur Bildung eines Tripletts. Die Verkleinerung der Barriere innerhalb der unterschiedlichen Biradikalstrukturen wird durch den konjugierenden Effekt der benachbarten Doppelbindungen und durch Hyperkonjugation α-ständiger C-H-Bindung hervorgerufen. Wie erwartet zeigt sich, daß eine Doppelbindung in Allylstellung besonders stabilisierend wirkt. Bei einigen Beispielen (Struktur **M** und **X**) bricht die Barrierenhöhe förmlich ein, wie Abbildung 5.5 zeigt. Es findet eine Wasserstoffverschiebung statt, so daß sich eine Doppelbindung bildet.

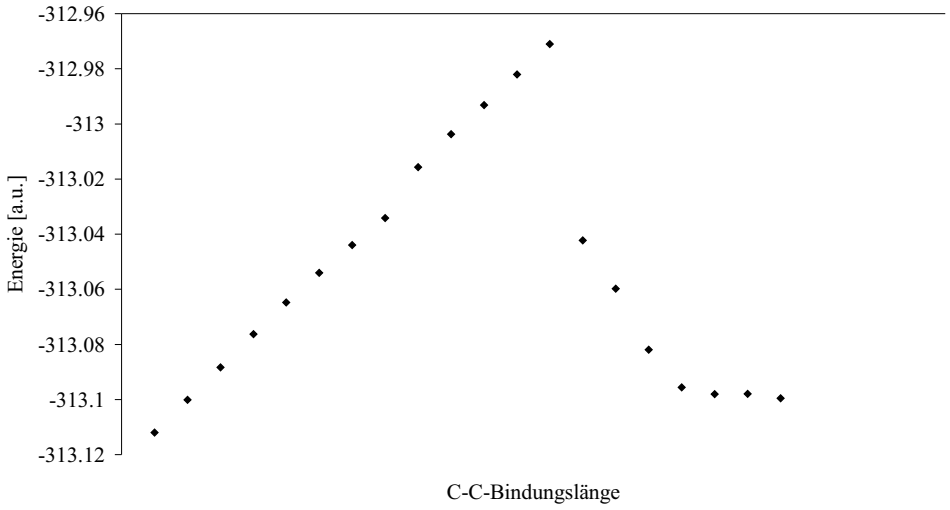


Abbildung 5.5: Energieprofil des C-C-Bindungsscans der Verbindung **X**. Der Sprung in der Kurve ist durch die Bildung einer Doppelbindung nach einer Wasserstoffverschiebung zu erklären.

5.1.1 Cyclopropan gebunden am Dionat

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der Berechnungen gezeigt, die die Bindung des Cyclopropans an das Dionat und des eisengebundenen Dionates beinhalten. Abbildung 5.6 zeigt die betrachteten Systeme.

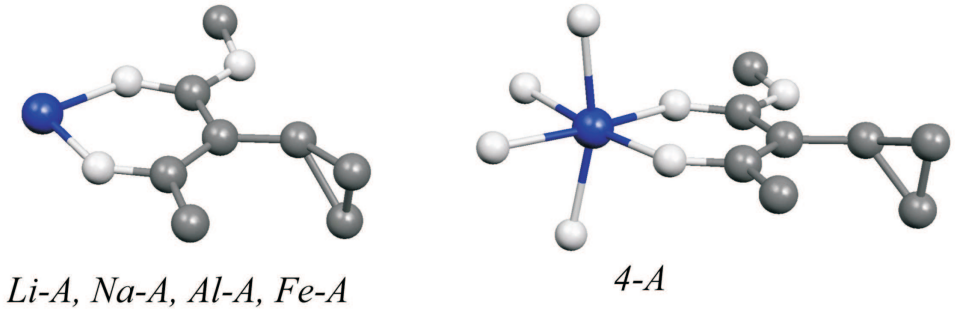


Abbildung 5.6: Betrachtete Strukturen, die einen Cyclopropylrest tragen

Bei dem System **4-A** liegt die Dissoziationsenergie bei 25 kJ mol^{-1} (*30 kJ* mol^{-1}) und ist vergleichbar mit der Ringöffnungsbarriere des isolierten Methylcyclopropylradikals. Ein Elektronentransfer vom Eisen auf den β-Ketoester scheint wahrscheinlich. Leider war es nicht möglich einen Übergangszustand zu bestimmen, sondern nur die Energie der Bindungsdissoziation. In diesem Falle wurde die C-C-Bindungslänge durch einzelne Optimierungen, bei denen die C-C-Bindungslänge um jeweils 0,05 *Å* verlängert wurde, mit Hilfe von TURBOMOLE V5-5 bestimmt. Es wurde damit ein Bereich von 1,75 bis 2,80 (3,00) *Å* gescannt. Um sicherzugehen, daß es sich tatsächlich um einen Elektronentransfer handelt, werden die Ringöffnungen von Systemen berechnet, die ein Natrium-, ein Lithium bzw. Aluminiumzentrum anstelle des Eisens tragen, wie Abbildung 5.7 veranschaulicht, da diese Elemente nicht in der Lage sind einen Elektronentransfer zu vollziehen. Aluminium wurde zudem gewählt, da es eine starke Lewissäure ist, und dadurch überprüft werden kann, ob anstatt eines Eletronentransfers die Lewissäureeigenschaften des Eisens wichtig sind.

Die Barrieren der Lithium- bzw. Natriumstrukturen und auch der Aluminiumverbindung sind mit ungefähr 245 kJ mol^{-1} tatsächlich wesentlich höher als die der eisenkoordinierten Komplexe. Anzumerken ist der sprunghafte Anstieg der Barriere ab einer C-C-Bindungslänge von 2,60 *Å*. Bei dieser Bindungslänge ist es unwahrscheinlich, daß es sich um die Übergangszustandsbindungslänge handelt.

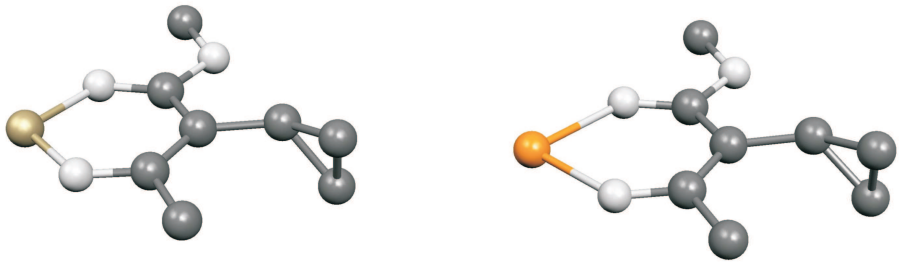


Abbildung 5.7: Vergleichsstrukturen mit Lithium- **Li-A** bzw. Natriumzentrum **Na-A**. Farbcodierung siehe Anhang A.

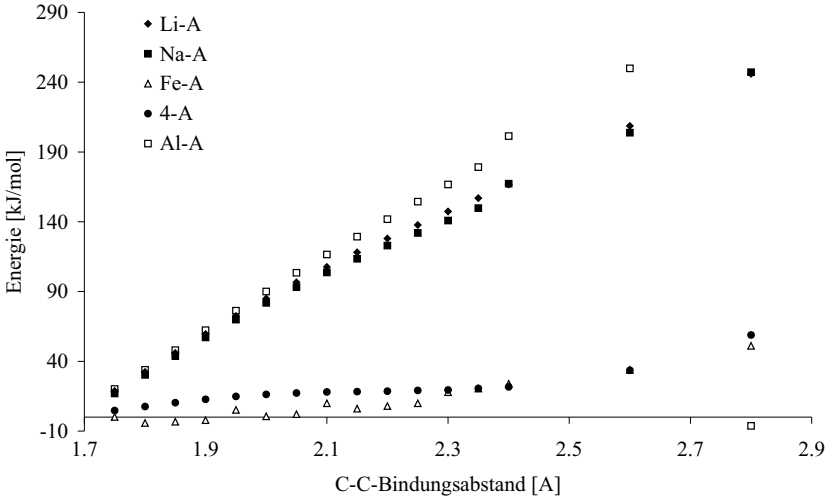


Abbildung 5.8: In 0.05 Angströmschritten gescannte Ringöffung der Strukturen **Li-A**, **Na-A**, **Al-4**, **Fe-A** und **4-A**

Grund für diese hohe Barriere ist eher die ungünstige Orientierung der Alkylkette, da durch den Scan die Bindungslänge fixiert ist und somit auch deren „Bewegungsfreiheit“. Wie man schon bei den Scans der Biradikale feststellte, verdreht sich der Alkylrest ab einem bestimmten C-C-Abstand und die Barriere wird extrem klein. Abbildung 5.9 zeigt die Verdrehung der Alkylkette.

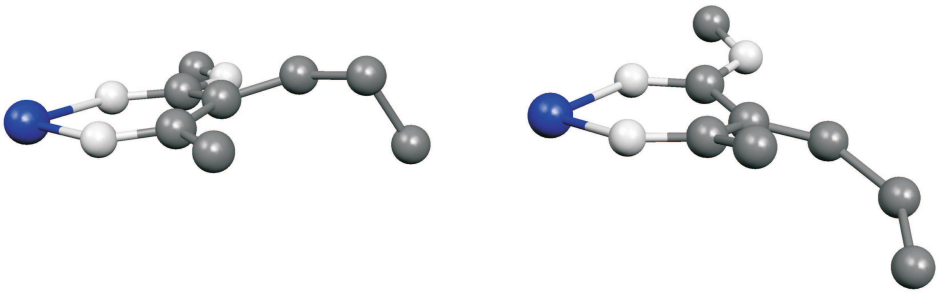


Abbildung 5.9: Struktur **Fe-A** bei 2,30 und 3,00 *Å* C-C-Abstand. Farbcodierung siehe Anhang A.

Ob es sich nun tatsächlich um einen Elektronentransfer handelt kann die Betrachtung der Spindichte geben, doch es zeigte sich, daß die dazu erstellten Bilder wenig aussagekräftig sind.

Kapitel 6

Basissatzvergleich

6.1 Einfluß diffuser Funktionen auf die Reaktionsbarriere

Zwei unterschiedliche Ansätze im Hinblich auf den Einsatz von Polarisationsfunktionen bei Übergangsmetallen existieren. Ein Ansatz postuliert den Einsatz von zusätzlichen p-Funktionen, da die Valenzschale eines Übergangsmetalls die 4s-Schale ist. Die zweite Theorie geht davon aus, daß die äußerste Schale eines Übergangsmetalls die 3d-Schale ist, und daher eine f-Funktion als Polarisationsfunktion benötigt wird.

Diese zusätzliche f-Funktion ist vor allen Dingen dann sinnvoll, benutzt man Methoden wie MP2, bei denen Korrelationsenergien eine Rolle spielen und sich bei verschiedenen Bindungssituationen unterschiedliche Korrelationsenergien ergeben.

Daher wurden mit den Strukturen **m/f-5a/b** bis **m/f-6a/b** Singlepointberechnungen mit unterschiedlichen Basissätzen durchgeführt, um den Effekt von f-Funktionen auf das System zu überprüfen. Ausgehend von Ahlrichs TZVP-Basis wurde der Wert der f-Funktion (1,0500) hinzugefügt, den das Gaussian 98 Programmpaket bei der TZVP-Basis verwendet. Im nächsten Basissatz wurde diese f-Funktion in zwei f-Funktionen aufgeteilt, indem sie mit dem Wert von $\sqrt{3}$ sowohl dividiert als auch multipliziert wurde. Es ergaben sich die Werte 1,8186533 und 0,6062177. Als weitere Variante wurde dem TZVP-Basissatz eine zusätzliche f-Funktion (1,0500) und eine diffuse d-Funktion (0,0909315) der Eisenbasis hinzugefügt. Der vierte Basissatz enthielt die extra f-Funktion und eine diffuse d-Funktion am Eisen, sowie eine zusätzliche p-Funktion (0,0577112) am Sauerstoff.

Verbindung	f-Fkt.(Fe)	2 f-Fkt.(Fe)	p-Fkt.(O)	p-(O),d-,f-Fkt.(Fe)
m-5a→m-7a	63,33	62,98	63,09	63,48
m-7a→m-6a	-34,80	-34,31	-34,84	-34,75
f-5a→f-7a	81,77	81,59	81,83	82,19
f-7a→f-6a	-38,73	-38,44	38,38	-38,31
m-5b→m-7b	97,43	97,61	96,98	97,40
m-7b→m-6b	-19,76	-18,38	-19,99	-20,00
f-5b→f-7b	99,21	99,23	98,75	98,87
f-7b→f-6b	-11,88	- 6,89	- 7,60	-11,79

Tabelle 6.1: Energiedifferenzen

Wie Tabelle 6.1 zeigt, verändert das Hinzufügen diffuser Funktionen die relativen Energien in sehr geringem Maße. Es kann demnach gesagt werden, daß der gewählte Basissatz ausreichend ist. Für einige ausgesuchte Strukturen wurden mit den vergrößerten Basissätzen auch Geometrieoptimierungen durchgeführt. Diese optimierten Strukturen unterschieden sich jedoch nicht von denen mit der TZVP-Basis optimierten Strukturen. Für das betrachtete System spielen f-Funktionen am Eisen demnach keine Rolle. Das sollte aber nicht den Eindruck erwecken, daß f-Funktionen an Übergangsmetallen unwichtig sind und keinen Einfluß haben. Da in dieser Arbeit die Reaktion jedoch nicht am Eisenzenrum erfolgt, sondern in der Peripherie, scheinen die f-Funktionen keinen nennenswerten Einfluß auf die Barrierenhöhen der Reaktion zu haben.

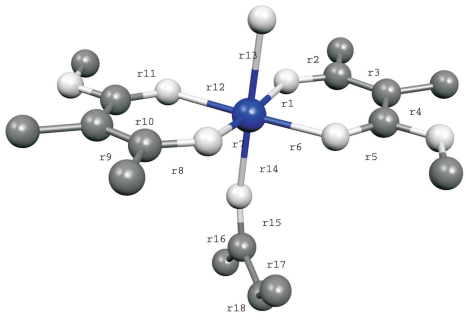


Abbildung 6.1: Definition der Bindungslängen. Farbcodierung siehe Anhang A.

Mit Struktur **m-4a** wurde zudem eine Geometrieoptimierung durchgeführt unter Verwendung des TZVP-Basissatzes mit der zusätzlichen f-Funktion. Tabelle 6.2 zeigt die ermittelten Bindungslängen im Vergleich zu denen, die mit dem TZVP-Basissatzes erhalten wurden.

Wie die Tabelle verdeutlicht, ergeben sich nahezu keine Unterschiede zwischen den Strukturen, so daß der TZVP-Basissatz eine ausreichende Basis darstellt.

Bindung	TZVP	TZVP+f
r_1	1,957	1,952
r_2	1,300	1,300
r_3	1,391	1,391
r_4	1,431	1,431
r_5	1,263	1,263
r_6	2,013	2,011
r_7	1,932	1,930
r_8	1,298	1,298
r_9	1,391	1,391
r_{10}	1,432	1,431
r_{11}	1,263	1,263
r_{12}	2,023	2,017
r_{13}	2,244	2,237
r_{14}	2,098	2,088
r_{15}	1,235	1,236
r_{16}	1,500	1,499
r_{17}	1,473	1,472
r_{18}	1,335	1,335

Tabelle 6.2: Vergleich der berechneten Bindungslängen unter Verwendung des B3LYP-Funktionals und des TZVP bzw. des TZVP+f-Basissatzes.

Kapitel 7

BP86 vs B3LYP

7.1 Geometrieoptimierungen und Barrierenhöhen

Vergleicht man die Ergebnisse des BP86- und des B3LYP-Funktionals miteinander, stellt man in Hinblick auf die optimierten Geometrien fest, daß beide Funktionale gut miteinander übereinstimmen und sehr ähnliche Molekülstrukturen ergeben.

Wie man Tabelle 7.1 entnehmen kann, unterscheiden sich die optimierten Strukturen im Picometerbereich. Dabei ist anzumerken, daß die Eisen-Sauerstoffbindungen stärker voneinander abweichen als die C-C- und C-O-Bindungen. Im Wesentlichen ist die Übereinstimmung der beiden Geometrien jedoch sehr gut.

Größere Unterschiede ergeben sich bei den Barrierenhöhen, wie eingangs in Abschnitt 2.6 bereits erwähnt. Trägt man die relativen Energiebarrieren der beiden Funktionale gegeneinander auf, wie in den Abbildungen 7.2, 7.3 und 7.4 zu sehen ist, ergibt sich eine sehr gute lineare Abhängigkeit der Barrierenhöhen. Ist der BP86-Wert bereits bekannt, läßt sich demnach gut die B3LYP-Barriere abschätzen.

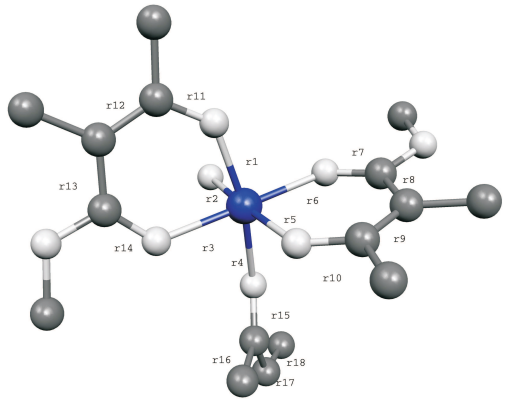


Abbildung 7.1: Definition der Bindungslängen. Farbcodierung siehe Anhang A.

Bindungslänge	BP86	B3LYP
r_1	1,946	1,924
r_2	2,230	2,213
r_3	2,043	2,019
r_4	2,156	2,190
r_5	1,953	1,919
r_6	2,027	2,034
r_7	1,272	1,264
r_8	1,435	1,430
r_9	1,408	1,388
r_{10}	1,305	1,301
r_{11}	1,303	1,300
r_{12}	1,402	1,389
r_{13}	1,438	1,429
r_{14}	1,273	1,265
r_{15}	1,250	1,238
r_{16}	1,499	1,497
r_{17}	1,478	1,475
r_{18}	1,342	1,333

Tabelle 7.1: Optimierte Bindungslängen des Komplexes **m-4a** angegeben in *Å*

.

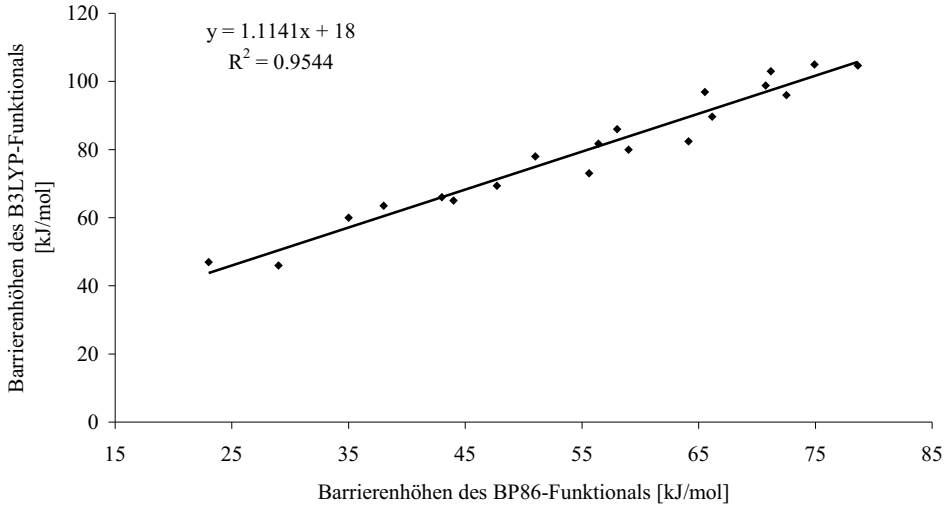


Abbildung 7.2: Relative Energiebarrieren des BP86-Funktionals aufgetragen gegen die entsprechenden Werte des B3LYP-Funktionals aller Strukturen.

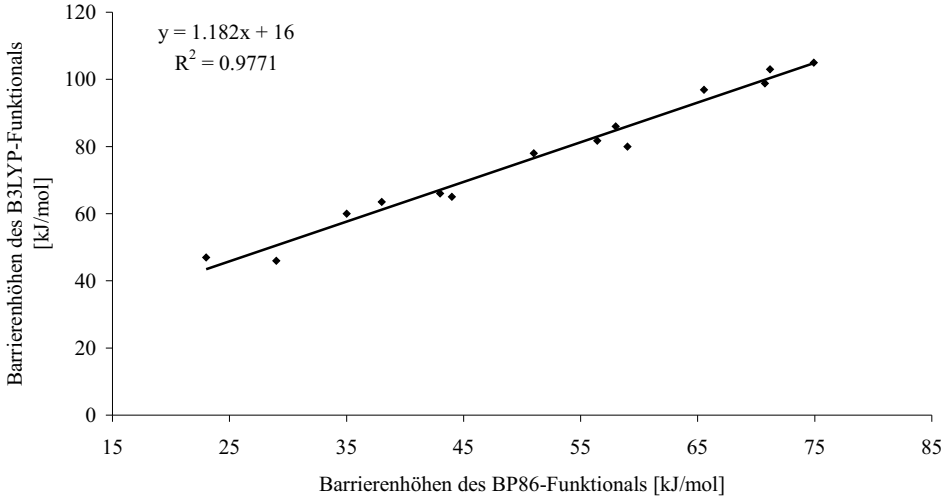


Abbildung 7.3: Relative Energiebarrieren des BP86-Funktionals aufgetragen gegen die entsprechenden Werte des B3LYP-Funktionals der chloridfreien Bisdionatkomplexe.

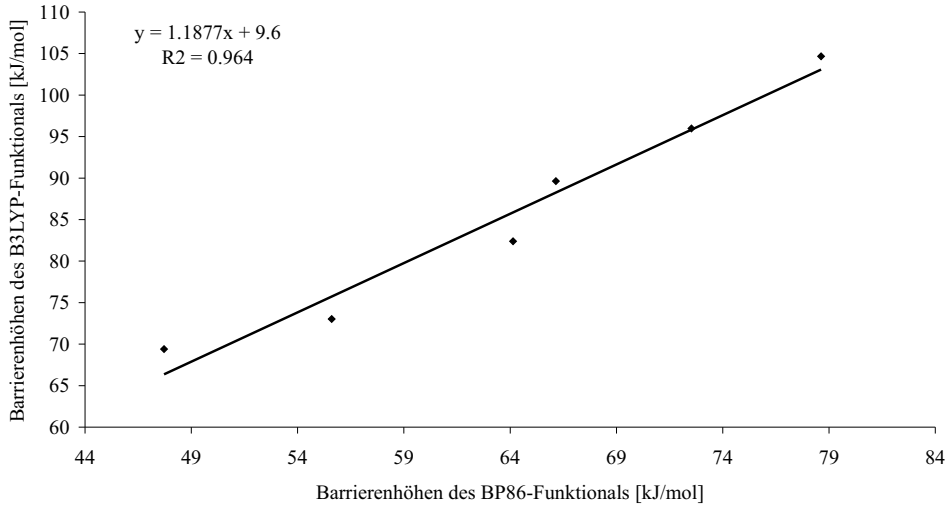


Abbildung 7.4: Relative Energiebarrieren des BP86-Funktionals aufgetragen gegen die entsprechenden Werte des B3LYP-Funktionals der chloridhaltigen Strukturen.

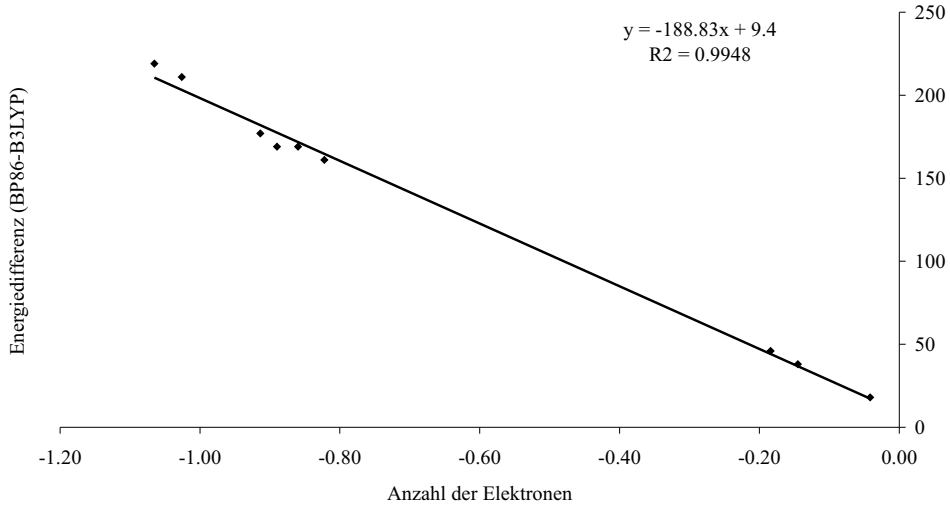


Abbildung 7.5: Anzahl der Elektronen der unterschiedlichen Komplexe vs. der Energiedifferenz von BP86 und B3LYP angegeben in atomaren Einheiten.

Wie die Abbildungen 7.2, 7.3 und 7.4 zeigen, ist die Linearität besser, behandelt man ähnliche Strukturen. So weisen die chloridhaltigen Komplexe und die chloridfreien Komplexe für sich genommen, eine nahezu perfekte Linearität auf, im Gegensatz zu allen Komplexen zusammengenommen. Dies ermöglicht eine Abschätzung der ungefähren Barriere bereits nach dem Erhalt des BP86-Ergebnisses. Je größer die Anzahl der Elektronen, desto größer ist auch der Unterschied in der Barrierenhöhe. Wie erwartet ergibt sich auch eine lineare Abhängigkeit zwischen der Anzahl der Elektronen und der Differenz der Gesamtenergien von BP86- und B3LYP-Funktional, wie die Abbildung 7.5 zeigt.

Betrachtet man die Barrierenhöhen im Detail, liegen, bis auf wenige Ausnahmen, die Werte der BP86-Berechnungen unter denen der B3LYP-Rechnungen. Nur bei den kleineren Systemen, wie **f-4a**, ändert sich die Barrierenhöhe kaum bzw. stärker als bei den meridionalen und facialen Komplexen (Tabelle 7.2). Der einzige Trend, der hier zu erkennen ist, ist die Vergrößerung des Barrierenhöhenunterschiedes geht man von elektronenschiebenden zu elektronenziehenden Michaelakzeptoren über.

	5a	**5b**	**5a**$_{ex}$	**5b**$_{ex}$	**5c**	**5d**	**5e**	**5f**
BP86	63	73	57	67	75	63	57	24
B3LYP	78	72	69	65	72	63	84	79

Tabelle 7.2: Vergleich der berechneten Barrierenhöhen der verschiedenen Monoketoester.

Bemerkenswert ist die Tatsache, daß sich aus unerklärlichen Gründen im Falle der Betrachtung der Übergangsbarriere der Strukturen **Fe-A** und **4-A** die ermittelte Barriere der Rechnung mit dem BP86-Funktional über der des B3LYP-Funktionals liegt. Trotzdem kann man abschließend sagen, daß die beiden unterschiedlichen Funktionale ähnliche Geometrien ermitteln und beide die selben Trends bezüglich Energetiken ergeben.

Literaturverzeichnis

[1] E. D. Bergmann, D. Ginsbury und R. Pappo, *Org. React.*, 10, 179-555, 1959

[2] D. A. Oare und C. H. Healthcock, *Topics in Stereochemistry*, 19, 227-407, 1989

[3] P. Perlmutter, *Tetrahedron Organic Chemistry Series*, 9, 1992

[4] R. D. Little, M. R. Masjedizadeh, O. Wallquist und J. I. McLoughlin, *Org. React.*, 47, 315-552, 1995

[5] T. Komnenos, *Liebigs Ann. Chem.*, 218, 145-169, 1883

[6] L. Claisen, *J. Prak. Chem.*, 35, 349-415, 1887

[7] A. Michael, *J. Prak. Chem*, 35, 349-356, 1887

[8] A. Michael, *J. Prak. Chem.*, 36, 113-114, 1887

[9] A. Michael und O. Schultness, *J. Prak. Chem.*, 45, 55-63, 1892

[10] T. Saegusa, Y. Ito, S. Tomita und H. Kinoshita, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 45, 496-499, 1972

[11] K. Irie, K. Miyazu und K. Watanabe, *Chem. Lett.*, 353-354, 1980

[12] K. Watanabe, K. Irie und K. Miyazu, *Bull.Chem. Soc. Jpn.*, 55, 3212-3215, 1982

[13] J. H. Nelson, P. N. Howells, G. C. Delullo, G. L. Landen und R. A. Henry, *J. Org. Chem.*, 45, 1246-1249, 1980

[14] E. Keller und B. L. Feringa, *Tetrahedron Lett.*, 37, 1879-1992, 1996

[15] J. Christoffers, *J. Chem. Soc., Perkin. Trans. 1*, 3141-3149, 1997

[16] J. Christoffers, *Chem. Commun.*, 943-944, 1997

[17] J. Christoffers, *Synlett*, 6, 723-732, 2001

[18] F. Jensen, Introduction to Computational Chemistry, Wiley, 1999

[19] B. O. Roos und P.-O. Widmark , Lehrbuch zur European Summer School for Quantum Chemistry, 2003

[20] W. Koch und M. Holthausen, A Chemist‘s Guide to Density Functional Theory, Wiley, 2000

[21] G. Fogarasi, X. Zhou, P. W. Taylor and P. Pulay, *J. Am. Chem. Soc.*, 114, 8191, 1992

[22] T. A. Halgren und W. N. Lipscomb, *Chem. Phys. Lett.*, 49, 225, 1977

[23] S. Bell und J. S. Crighton, *J. Chem. Phys.*, 80, 2464-2475, 1984

[24] J. Baker *J. Comp. Chem.*, 7, 385-395, 1986

[25] D. Poppinger, *Chem. Phys. Lett.*, 35, 550-554, (1975)

[26] C. J. Cerjan und W. H. Miller, *J. Chem. Phys.*, 80, 2464 (1981)

[27] P. Hohenberg und W. Kohn, *Phys. Rev. B*, 136, 864 (1964)

[28] W. Kohn und L.J. Sham, *Phys. Rev. A*, 140, 1133 (1965)

[29] D. M. Ceperly und B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.*, 45, 566 (1980)

[30] A. D. Becke, *Phys. Rev. B*, 38, 3098 (1988)

[31] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B*, 33, 8822 (1986), 34, 7406 (1986)

[32] C. Lee, W. Yang und R. G. Parr, *Phys. Rev. B*, 37, 785 (1988)

[33] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 98, 5648 (1993)

[34] Encyclopedia of Quantum Chemistry, 3123-3129

[35] K. Eichkorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser und R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.*, 242, 652-660, 1995

[36] A. Schäfer. C. Huber und R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.*, 100, 8, 5829-5835, 1994

[37] A. J. H. Wachters, *J. Chem. Phys.*, 52, 3, 1033-1036, 1970

[38] R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, *Chem. Phys. Lett.*, 162, 165-169, 1989

[39] O. Treulter, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.*, 102, 346-354, 1995

[40] A. Schäfer, C. Huber, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.*, 100, 5829-5835, 1994

[41] Gaussian 98 (Revision A.1x), M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, P. Salvador, J. J. Dannenberg, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh, USA, 2001.

[42] B. Kallies, R. Meier, *Inorg. Chem.*, 3101-3112, 40 (2001)

[43] S. Yanagisawa, T. Tsuneda und K. Hirao, *J. Chem. Phys.*, 112, 2, 545-553, 2000

[44] Private Korrespondenz mit J. Christoffers

[45] A. Mann und J. Christoffers, *Angew. Chem.*, 112, 15, 2871-2873, 2000

[46] A. Mann und J. Christoffers, *Chem. Eur. J.*, 7, 2-15, 2001

[47] Hollemann und Wiberg, Anorganische Chemie, de Gruyter, 2000

[48] V. Gallo, P. Mastrorilli, C. F. Nobile, G. Romanazzi und G. P. Suranna, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 4339-4342, 2002

[49] S. Kobayashi, K. Kakumoto und M. Sugiura, *Org. Lett.*, 4, 8, 1319-1322, 2002

[50] F. A. Carey und R. J. Sundberg, Organische Chemie *VCH*, 1995

[51] D. M. Smith, A. Nicolaides, B. T. Golding und L. Radom, *J. Am. Chem. Soc.*, 120, 10223-10233, 1998

Zusammenfassung

Die vorliegende quantenchemische Arbeit versucht anhand von Dichtefunktionalrechnungen den bisher unbekannten Mechanismus und die Strukturen der Komplexe der eisenkatalysierten Michael-Reaktion zu beschreiben. Dabei werden β-Ketoester als Michaeldonoren und Methylvinylketon sowie Acrylsäuremethylester als Michaelakzeptoren eingesetzt. Experimente zeigen, daß im Gegensatz zum Methylvinylketon, keine Reaktion beim Einsatz des Acrylsäuremethylesters erfolgt. Da diese Reaktion jedoch von großem synthetischen Interesse ist, soll im Rahmen dieser Arbeit zudem eine Lösung dieses Problems gefunden werden. Folgender Katalysezyklus (Abbildung 7.6) wurde als Vorlage verwendet, und es stellte sich heraus, daß er einen möglichen Reaktionsweg darstellt.

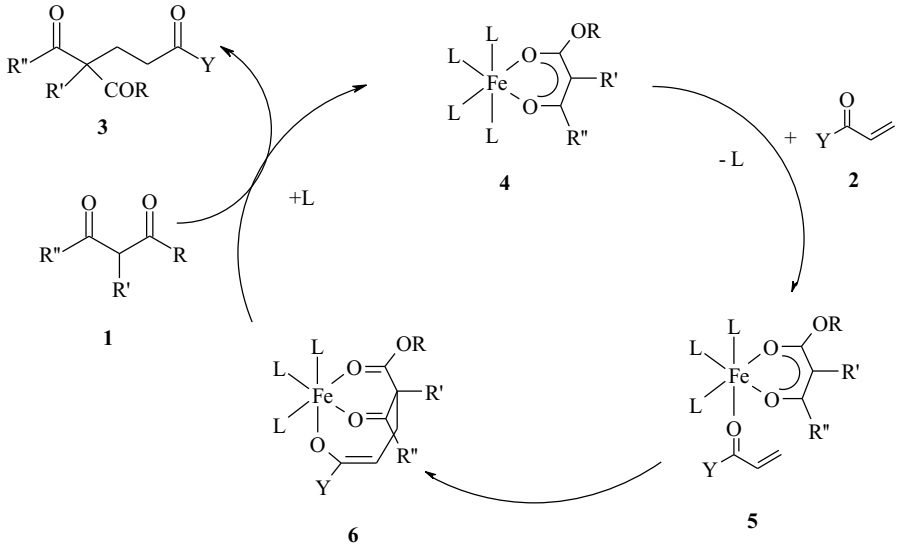
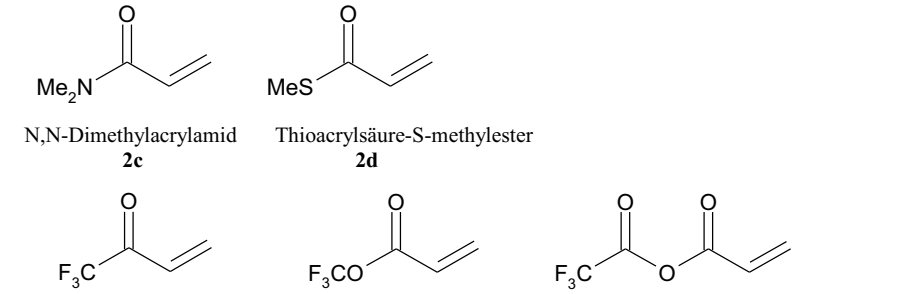


Abbildung 7.6: Schematische Darstellung des Katalysezyklus

Verschiedene Komplexstrukturen wurden als reaktive Spezies in Betracht gezogen. Dabei zeigte sich, daß Komplexe, die ein Dionat **1** tragen, nicht als reaktive Spezies in Frage kommen, da sie den Unterschied zwischen den Reaktivitäten der

Komplexe, die ein Methylvinylketon **2a** tragen und denen die ein Acrylsäuremethylester **2b** tragen, nicht erklären können. Erst wenn zwei Dionate an das Eisen komplexiert sind, zeigt sich ein Unterschied und die meridionale Verbindung **m-5a** tritt als aktiver Komplex hervor. Bei diesem Mechanismus wird davon ausgegangen, daß beide Reaktionspartner am Eisen komplexiert sind. Betrachtungen bezüglich einer Reaktion, bei der der Michaelakzeptor außerhalb der Koordinationssphäre an das Dionat gebunden wird, verlaufen den Berechnungen nach barrierefrei. Da bei diesem möglichen Reaktionsweg die Elektrostatik eine große Rolle spielt und Lösungsmitteleffekte nicht betrachtet wurden, ist es jedoch unmöglich vorherzusagen wie die tatsächliche Energetik dieser Reaktion ist. Zudem kann nicht erklärt werden, daß Akzeptoren, die keine s-cis-Konformation aufweisen, wie Cyclohexenone, nicht reagieren, wie experimentelle Ergebnisse zeigen. Da $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ experimentell als Katalysator eingesetzt wird und das Eisen dreifach positiv geladen ist, stellt sich zudem die Frage, ob bzw. wieviele Chloride an das Eisen koordiniert sind und welche Auswirkungen dies auf die Übergangszustandsbarrierenhöhe hat. Außer der Struktur **cl$_2$-5a**, mit einer Barrierenhöhe von 65 kJ mol^{-1}, kommen alle weiteren möglichen chloridkoordinierten Komplexe nicht in Frage, da sie entweder sehr instabil sind oder gegenüber der Struktur **m-5a**, eine zu hohe Barriere haben. Es stellt sich heraus, daß auch die Verbindung **cl$_2$-5a** als aktive Spezies ausscheidet, da der Dionatligand dieser Verbindung eine sehr hohe Protonenaffinität hat. Je höher jedoch die Protonenaffinität, desto schwieriger ist die Deprotonierung des β-Ketoesters. Da die Enolisierung allerdings die Grundlage der gesamten Reaktion ist, kann auch diese Verbindung als aktiver Komplex ausgeschlossen werden. Aufgrund dieser quantenmechanischen Betrachtungen wurde ein chloridfreier Katalysator, $Fe(ClO_4)_3 \cdot 9H_2O$, experimentell eingesetzt. Es zeigte sich bei Einsatz der gleichen Katalysatormenge eine Beschleunigung der Reaktion um das Dreifache. Diesen Unterschied in der Reaktivität erklären Spektren des Electro-Spray-Ionisation Massenspektrometers. Sie zeigen, daß sich bei der Verwendung des Eisentrichloridhexahydrates Tetrachloroferrat bildet, und somit 75 Prozent des Eisens nicht mehr für die Reaktion zur Verfügung stehen. Beim Eisenperchloratnonahydrat ist dies nicht der Fall. Eine Erklärung der unterschiedlichen Reaktivität des Methylvinylketons **2a** und des Acrylsäuremethylesters **2b** liefert der Vergleich der Reaktionsbarrieren von Michaelakzeptoren unterschiedlicher elektronischer Eigenschaften.



N,N-Dimethylacrylamid **2c** | Thioacrylsäure-S-methylester **2d**

1,1,1-Trifluor-but-3-en-2-on **2e** | Acrylsäuretrifluormethylester **2f** | Acrylsäuretrifluoressigsäureanhydrid **2g**

Abbildung 7.7: Untersuchte Michaelakzeptoren

Es zeigt sich, je mehr Elektronen in das konjugierte System der Doppelbindung und der Carbonylfunktion geschoben werden, umso höher ist die Aktivierungsenergie. Dementsprechend senkt sich die Barriere je mehr Elektronen aus diesem System heraugezogen werden, wie die Barrierenhöhen der Akzeptoren **2e** und **2g** zeigen.

Akzeptor	ΔE MonoDionat	ΔE Meridional	ΔE Facial
2c	72(*75*)	104(*71*)	105(*75*)
2d	63(*63*)	86(*58*)	80(*59*)
2e	84(*57*)	47(*23*)	46(*29*)
2f	79(*67*)	78(*51*)	65(*44*)
2g	—	68(*47*)	60(*35*)

Tabelle 7.3: Barrierenhöhen unterschiedlicher elektronenziehender und -schiebender Michaelakzeptoren angegeben in [kJ mol^{-1}]. Gezeigt sind die Ergebnisse der B3LYP-Rechnungen, die BP86-Ergebnisse stehen in den Klammern.

Vergleicht man die Aktivierungsenergien im Zusammenhang mit den Energien der LUMOs der einzelnen Eduktverbindungen **m/f-5a-g**, ergibt sich ein deutlicher Trend.

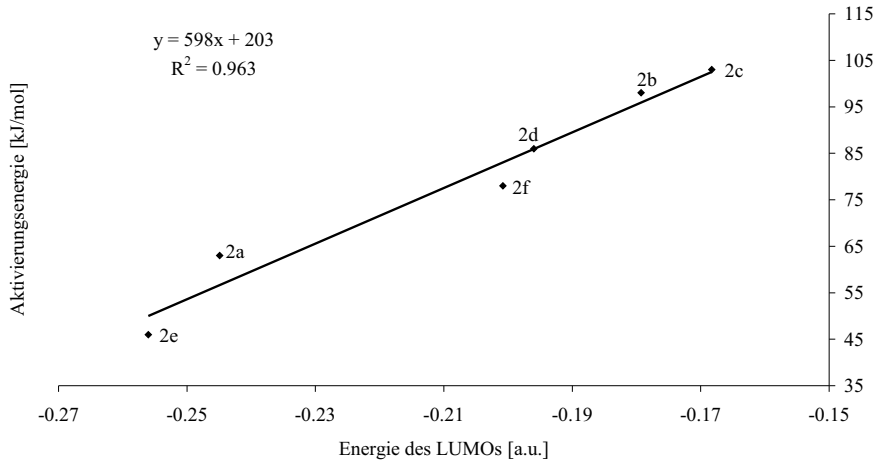


Abbildung 7.8: Aktivierungsenergien in kJ mol^{-1} gegen die Energien der einzelnen LUMOs der Edukte in atomaren Einheiten aufgetragen. Gezeigt sind die B3LYP-Werte der meridional koordinierten Verbindungen **m-5a-g**.

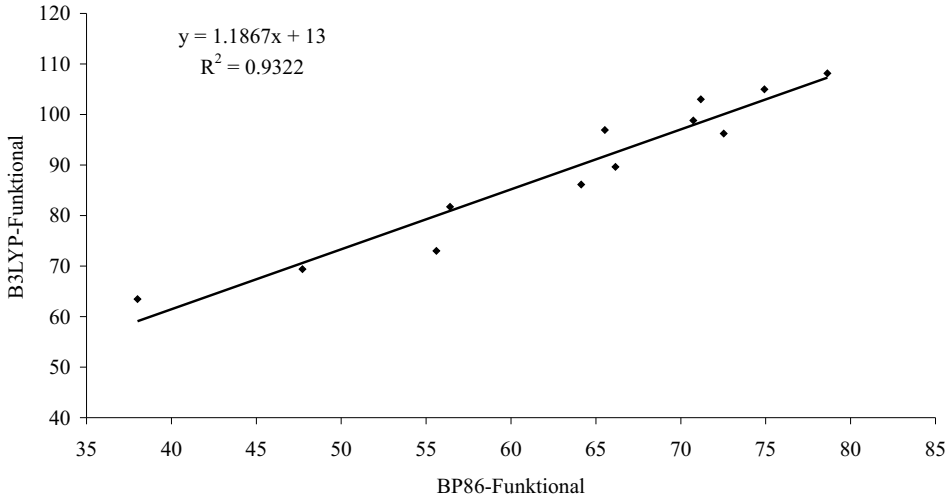


Abbildung 7.9: Relative Energiebarrieren des BP86-Funktionals aufgetragen gegen die entsprechenden Werte des B3LYP-Funktionals der chloridfreien Komplexe.

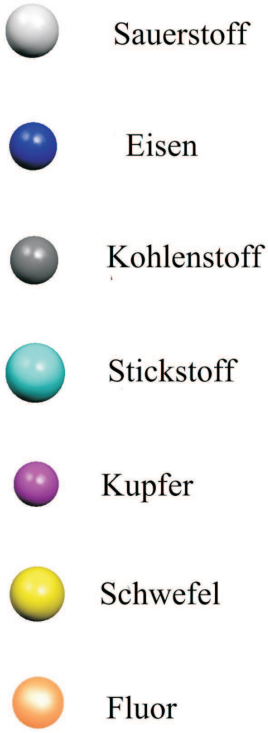
Mit diesen Werten ist es nun möglich nur anhand der LUMO-Energien neuer Eduktverbindungen **5** die Barrierenhöhe abzuschätzen, um zu sehen, ob der Akzeptor für die Reaktion geeignet ist oder nicht. Da ebenfalls die Unterschiede in

den Barrierenhöhen des BP86-Funktionals gegenüber dem B3LYP-Funktional gut abzuschätzen sind, ist es demnach möglich, aufgrund einer RI-BP86-Rechnung die Barrierenhöhe abschätzen zu können. Dies bedeutet eine enorme Zeitersparnis.

Da Eisen ein gutes Elektronentransferreagenz ist, stellt sich auch hier die Frage, ob in den betrachteten Komplexen ein Elektronentransfer stattfindet. Aufgrund der zweifelhaften Aussagekraft von Populationsanalysen, bietet es sich an Rechnungen mit Komplexen durchzuführen, die einen Cyclopropylrest, eine gute Radikaluhr, tragen. Ist die Ringöffung energetisch günstig, ist die Anwesenheit eines Radikalzentrums wahrscheinlich und somit scheint ein Elektronentransfer vorzuliegen. Zur besseren Einschätzung der Barrierenhöhe wurden Vergleichsrechnungen an Komplexen mit Lithium-, Natrium- und Aluminiumkernen durchgeführt, wobei das Lithium und Natrium jeweils einfach positiv, das Aluminium, in Analogie zum Eisenkern, dreifach positiv geladen ist. Es zeigt sich, daß die Barrieren der Lithium-, Natrium- und Aluminiumverbindungen mit über 200 kJ mol^{-1} sehr viel höher, als die der Eisenverbindungen (ca. 20 kJ mol^{-1}) sind. Da diese Barrierenhöhe niedriger ist als die des Methylcylopropanradikals, scheint ein Elektronentransfer im Komplex sehr wahrscheinlich. Vergleicht man die Geometrien, die von den verwendeten Funktionalen berechnet wurden miteinander, so stimmen die ermittelten Strukturen gut überein. Auch liegt eine lineare Abhängigkeit zwischen den Barrierenhöhen der Funktionale vor, so daß es möglich ist, aufgrund der BP86-Rechnung die Barriere der B3LYP-Rechnung abzuschätzen. Dies führt eine enorme Rechenzeitersparnis mit sich.

Anhang A

Farbcodierung



Anhang B

Gesamtenergien der berechneten Strukturen

Struktur	BP86	B3LYP
1	-459.9688571895	-459.6813468759
1a	-460.5307918757	-460.2503124244
1ex	-537.4283750263	-537.0862969702
2a	-231.3278769022	-231.1828765844
2b	-306.5977124546	-306.4136734337
2c	-326.0362765244	-325.8259905043
2d	-629.5869585932	-629.3418745548
2e	-529.1876341749	-528.9277528716
2f	-604.4704742951	-604.1720791693
2g	-717.8410697115	-717.4779573862
Wasser	-76.4651681377	-76.4235414021
Chlorid	-460.3233871019	-460.2192438529

Tabelle B.1: Gesamtenergien einzelnen Reaktanden angegeben in atomaren Einheiten.

Struktur	BP86	B3LYP
4	-2029.2805914250	-2028.5648261820
5a	-2184.1649289790	-2183.3428060210
7a	-2184.1408336510	-2183.3132236760
6a	-2184.1578261960	-2183.3356585620
5a-ex	-2261.6215927680	-2260.7441465840
7a-ex	-2261.5996785440	-2260.7176686060
6a-ex	-2261.6178323240	-2260.7402645540
5b	-2259.4266485530	-2258.5669326090
7b	-2259.3988928450	-2258.5394687240
6b	-2259.4091720250	-2258.5579132100
5b-ex	-2336.8829763030	-2335.9683448120
7b-ex	-2336.8574985500	-2335.9432084870
6b-ex	-2336.8688373950	-2335.9621701790
5c	-2278.8922725850	-2278.0040580780
7c	-2278.8637245500	-2277.9765394390
6c	-2278.8702130260	-2277.9931940350
5d	-2582.4174308500	-2581.4951264810
7d	-2582.3935870830	-2581.4710664730
6d	-2582.4042043780	-2581.4903088880
5e	-2482.0061208520	-2481.0720334550
7e	-2481.9843281670	-2481.0398627750
6e	-2482.0055952170	-2481.0688010560
5f	-2557.2871488730	-2556.3142454260
7f	-2557.2615267000	-2556.2843334420
6f	-2557.2760731710	-2556.3060176540

Tabelle B.2: Gesamtenergien der Monodionate angegeben in atomaren Einheiten.

Struktur	BP86	B3LYP
m-4	-2336.6359517640	-2335.7147094360
m-5a	-2491.5019966450	-2490.4774017040
m-7a	-2491.4875238070	-2490.4532238420
m-6a	-2491.4996217750	-2490.4664970160
m-5b	-2566.7690372750	-2565.7064828750
m-7b	-2566.7441766760	-2565.6695667150
m-6b	-2566.7492606380	-2565.6776221260
m-5c	-2586.2222112960	-2585.1334710780
m-7c	-2586.1950994200	-2585.0941991840
m-6c	-2586.1979171040	-2585.1009482020
m-5d	-2889.7574637750	-2888.6334504310
m-7d	-2889.7368195730	-2888.6008706040
m-6d	-2889.7427324370	-2888.6101257740
m-5e	-2789.3504858400	-2788.2104859510
m-7e	-2789.3416656330	-2788.1930485770
m-6e	-2789.3594565990	-2788.2132285930
m-5f	-2864.6329387780	-2863.4556255260
m-7f	-2864.6136512140	-2863.4260335770
m-6f	-2864.6221497090	-2863.4360146290
m-5g	-2978.0028741650	-2976.7610474950
m-7g	-2977.9849694270	-2976,7351091970
m-6g	-2977.9992296640	-2976.7494113120

Tabelle B.3: Gesamtenergien der meridionalen Bisdionate angegeben in atomaren Einheiten.

Struktur	BP86	B3LYP
m-4	-2336.6422917250	-2335.7188164390
f-5a	-2491.5082223550	-2490.4822755250
f-7a	-2491.4867420790	-2490.4511511910
f-6a	-2491.4978782340	-2490.4659265310
f-5b	-2566.7716921730	-2565.7068098600
f-7b	-2566.7447514820	-2565.6691585710
f-6b	-2566.7474325730	-2565.6740538120
f-5c	-2586.2241401890	-2585.1339352410
f-7c	-2586.1956035880	-2585.0939521840
f-6c	-2586.1973875620	-2585.1006374720
f-5d	-2889.7595973880	-2888.6332331050
f-7d	-2889.7371981040	-2888.6028591270
f-6d	-2889.7467997300	-2888.5922201730
f-5e	-2789.3570842510	-2788.2156646330
f-7e	-2789.3460560780	-2788.1975605060
f-6e	-2789.3630880110	-2788.2177194090
f-5f	-2864.6342072150	-2863.4551007290
f-7f	-2864.6175168110	-2863.4302960910
f-6f	-2864.6254405760	-2863.4398265470
f-5g	-2978.0038305190	-2976.7619046770
f-7g	-2977.9889171500	-2976.7391609180
f-6g	-2977.9984777760	-2976.7496176420

Tabelle B.4: Gesamtenergien der facialen Bisdionate angegeben in atomaren Einheiten.

Struktur	BP86	B3LYP
cl-5a	-2568.3216705010	-2567.4310043970
cl-7a	-2568.2972428340	-2567.3996230000
cl-6a	-2568.3102905658	-2567.4137072570
cl-5b	-2643.5818889630	-2642.6560888825
cl-7b	-2643.5519402480	-2642.6162238500
cl-6b	-2643.5602178730	-2642.6296074070

Tabelle B.5: Gesamtenergien der einfach chlorierten Verbindungen angegeben in atomaren Einheiten.

Struktur	BP86	B3LYP
cl_2-5a	-2952.3485656230	-2951.392044760
cl_2-7a	-2952.3303076560	-2951.365848700
cl_2-6a	-2952.3445804380	-2951.382107562
cl_2-5b	-3027.6154458630	-3026.620957605
cl_2-7b	-3027.5878216440	-3026.584404410
cl_2-6b	-3027.5926993810	-3026.590047470

Tabelle B.6: Gesamtenergien der zweifach chlorierten Verbindungen angegeben in atomaren Einheiten.

Struktur	BP86	B3LYP
cl-f/cl-m	-2644.1996335380	-2643.2625580830
cl-f-4	-2720.6718253360	-2719.6831271400
cl-m-4	-2720.6689051880	-2719.6805913780
cl-f-5a	-2875.5263112850	-2874.4334944930
cl-f-7a	-2875.5051335300	-2874.4056819160
cl-f-5b	-2950.7920741720	-2949.6627491170
cl-f-7b	-2950.7619948960	-2949.6240458900

Tabelle B.7: Gesamtenergien der chlorierten Bisdionatverbindungen angegeben in atomaren Einheiten.

Struktur	BP86	B3LYP
4-H	-2029.3659613410	-2028.6519179120
f-4-H-H	-2337.0246607320	-2336.0920947290
f-4-H	-2336.9028120070	-2335.9618070870
Cl-H	-2413.6804628660	-2412.8997422730
cl2-H	-2797.8546448860	-2797.0056104100

Tabelle B.8: Gesamtenergien der protonierten Strukturen angegeben in atomaren Einheiten.

	Li-A	Na-A	Fe-A	4-A	Al-A
Edukt	-544.594934	-699.317721	-1800.015089	-2105.927712	-1084.758684
C-C-Bindungslänge [$\AA$]					
1.75	-544.587795	-699.311261	-1800.015059	-2105.925894	-1084.751007
1.80	-544.582617	-699.306168	-1800.016692	-2105.924826	-1084.745760
1.85	-544.577395	-699.301017	-1800.016355	-2105.923768	-1084.740384
1.90	-544.572253	-699.295967	-1800.015913	-2105.922825	-1084.734959
1.95	-544.567292	-699.291116	-1800.013126	-2105.922056	-1084.729623
2.00	-544.562567	-699.286539	-1800.014883	-2105.921494	-1084.724371
2.05	-544.558121	-699.282254	-1800.014306	-2105.92112	-1084.719274
2.10	-544.553935	-699.278231	-1800.011325	-2105.920852	-1084.714291
2.15	-544.549963	-699.274482	-1800.012795	-2105.920736	-1084.709419
2.20	-544.546167	-699.270912	-1800.012064	-2105.920636	-1084.704630
2.25	-544.542474	-699.267451	-1800.011294	-2105.920433	-1084.699884
2.30	-544.538813	-699.264068	-1800.008289	-2105.920305	-1084.695162
2.35	-544.535139	-699.260660	-1800.007279	-2105.919856	-1084.690425
2.40	-544.531438	-699.253986	-1800.005978	-2105.919438	-1084.681964
2.60	-544.515445	-699.240095	-1800.002219	-2105.914919	-1084.663475
2.80	-544.501238	-699.223568	-1799.995651	-2105.905294	-1084.761077

Tabelle B.9: Gesamtenergien der gescannten C-C-Bindungsabstände der Strukturen Li-A, Na-A, Fe-A, 4-A und Al-A angegeben in atomaren Einheiten.

Struktur	BP86	B3LYP
A	-156.60156800730	-156.48907380220
B	-156.60395058170	-156.49566531670
C	-157.26661788150	-157.15212599270
D	-157.17412956230	-157.06245011060
E	-195.93293807990	-195.79148971110
F	-195.93555638260	-195.79832388720
G	-196.59284607710	-196.45000713020
H	-196.49983043650	-196.35989938790
I	-235.26320860330	-235.09266108410
J	-235.24734626130	-235.09779304610
K	-235.91702915120	-235.74541805040
L	-235.82599062290	-235.65672860240
M	-234.69028469380	-234.52368391930
N	-234.61572909060	-234.45355831320
O	-234.04693591960	-233.88217385230
P	-234.04694348020	-233.88217842620
Q	-234.03000403670	-233.86929999180
R	-234.69039140340	-234.52366969240
S	-234.61721576700	-234.51706853800
T	-233.44629477190	-233.28364330940
U	-233.35561080880	-233.19600243520
V	-312.70954992030	-312.48646151140
W	-312.68882899160	-312.47007579190
X	-313.33856428560	-313.11476024150
Y	-313.33880643040	-313.01287976290

Tabelle B.10: Gesamtenergien der Cyclopropanderivate angegeben in atomaren Einheiten.

Verbindung	B3LYP	imaginäre Frequenz
A→B	-156.4742409770	i586
E→F	-195.7794859860	i600
I→J	-235.0801158580	i598
P→Q	-234.0264289840	i550
V→W	-312.4648882180	i558

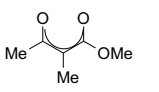
Tabelle B.11: Gesamtenergien der Übergangszustände der Cyclopropanderivate und deren imaginäre Frequenzen angegeben in atomaren Einheiten bzw. cm^{-1}

Struktur	F-Funktion	2 f-Funktionen (Fe)	p-Funktion (O)	p-Fkt. (O), d,f-Fkt. (Fe)
f-5a	-2490.4854209210	-2490.4881101310	-2490.4865784500	-2490.4888337210
f-7a	-2490.4542767600	-2490.4570359780	-2490.4554120260	-2490.4575306849
f-6a	-2490.4690297640	-2490.4716777970	-2490.4700295602	-2490.4721218100
m-5a	-2490.4805795710	-2490.4832758870	-2490.4815300140	-2490.4838324730
m-7a	-2490.4564582770	-2490.4592869730	-2490.4574992760	-2490.4596558560
m-6a	-2490.4697139130	-2490.4723542730	-2490.4707704350	-2490.4728912960
f-5b	-2565.7099331500	-2565.7126211540	-2565.7109760170	-2565.7133710630
f-7b	-2565.6721470050	-2565.6748277390	-2565.6733627910	-2565.6757149250
f-6b	-2565.6766700310	-2565.6774501352	-2565.6762582065	-2565.6802071860
m-5b	-2565.7096700630	-2565.7123939920	-2565.7105974240	-2565.7131329690
m-7b	-2565.6725595430	-2565.6752163780	-2565.6736591020	-2565.6760362420
m-6b	-2565.6800857960	-2565.6822168940	-2565.6812732000	-2565.6836543120

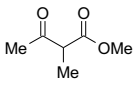
Tabelle B.12: Gesamtenergien des Basissatzvergleiches angegeben in atomaren Einheiten.

Anhang C

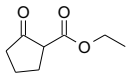
Übersicht der dargestellten Verbindungen und verwendeten Abkürzungen



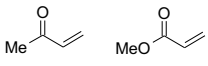
1



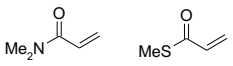
1a



1_{ex}

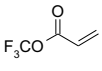


2a **2b**

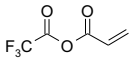


2c **2d**

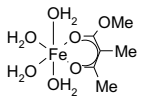
2e



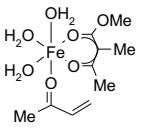
2f



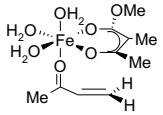
2g



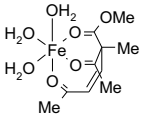
4



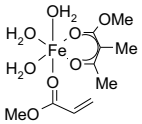
5a



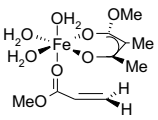
7a



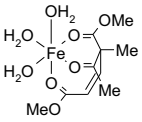
6a



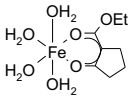
5b



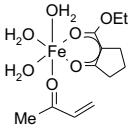
7b



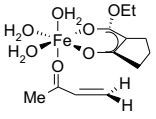
6b



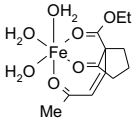
4_{ex}



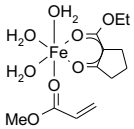
$5a_{ex}$



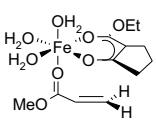
$7a_{ex}$



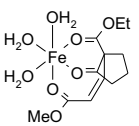
$6a_{ex}$



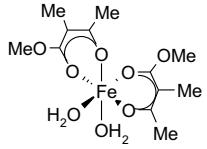
$5b_{ex}$



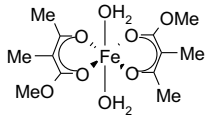
$7b_{ex}$



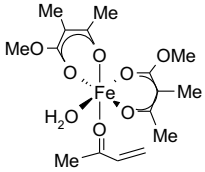
$6b_{ex}$



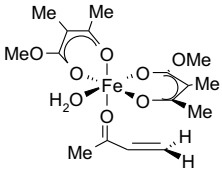
f-4



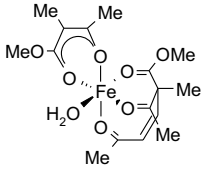
m-4



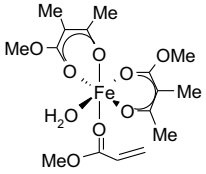
f-5a



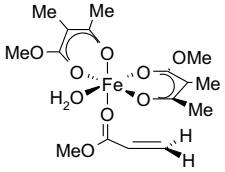
f-7a



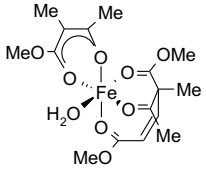
f-6a



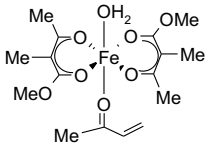
f-5b



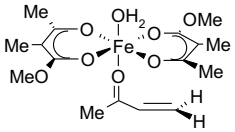
f-7b



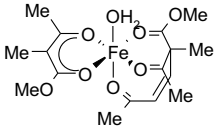
f-6b



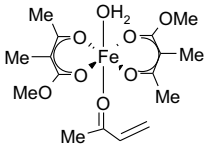
m-5a



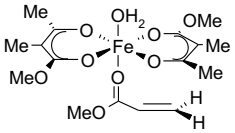
m-7a



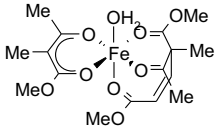
m-6a



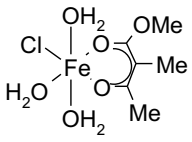
m-5b



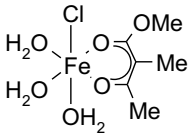
m-7b



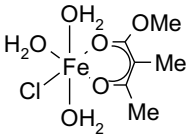
m-6b



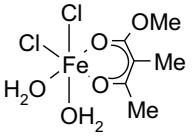
cl - 4_1



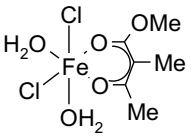
cl - 4_2



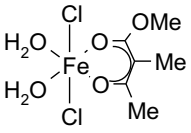
cl -4_3



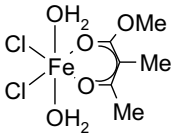
cl_2 - 4_1



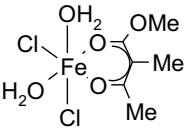
cl_2 - 4_2



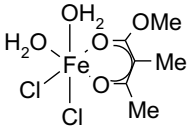
cl_2 - 4_3



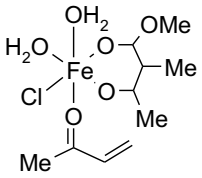
cl_2 - 4_4



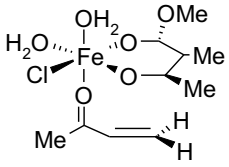
cl_2 - 4_5



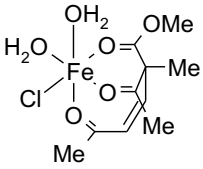
cl_2 - 4_6



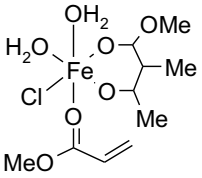
cl-5a



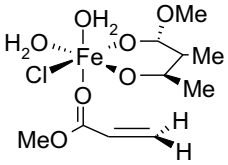
cl-7a



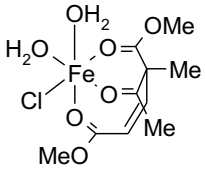
cl-6a



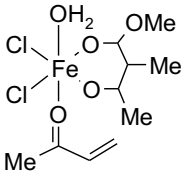
cl-5b



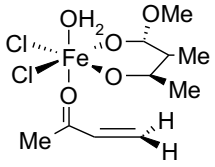
cl-7b



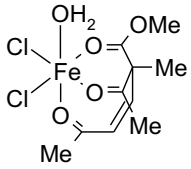
cl-6b



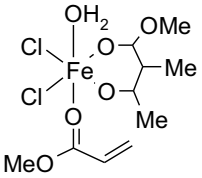
cl_2-5a



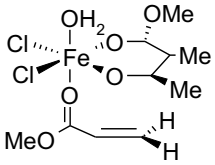
cl_2-7a



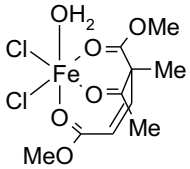
cl_2-6a



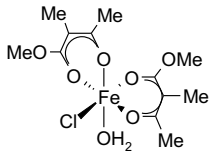
cl_2-5b



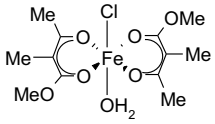
cl_2-7b



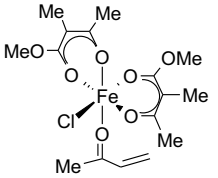
cl_2-6b



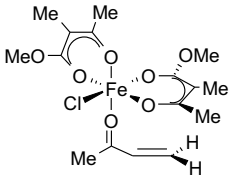
cl-f-4



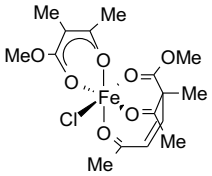
cl-m-4



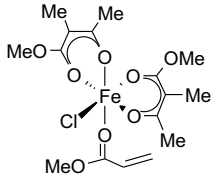
cl-f-5a



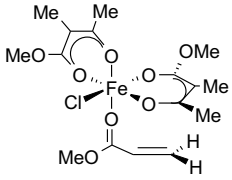
cl-f-7a



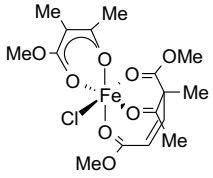
cl-f-6a



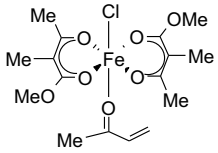
cl-f-5b



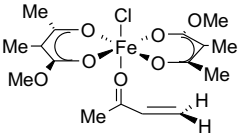
cl-f-7b



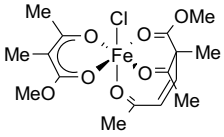
cl-f-6b



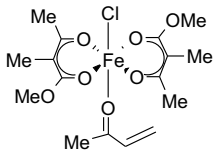
cl-m-5a



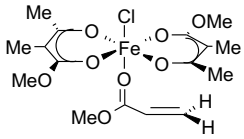
cl-m-7a



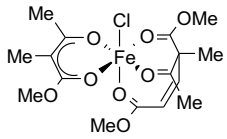
cl-m-6a



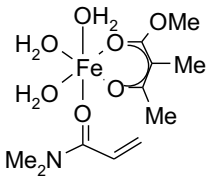
cl-m-5b



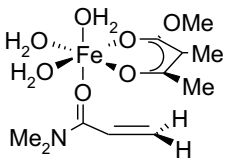
cl-m-7b



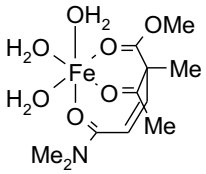
cl-m-6b



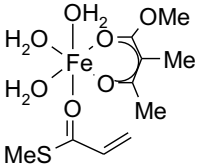
5c



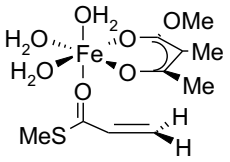
7c



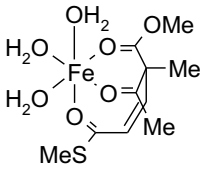
6c



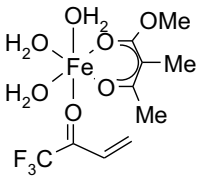
5d



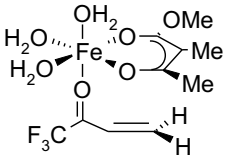
7d



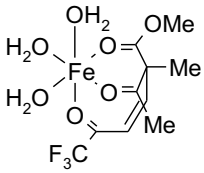
6d



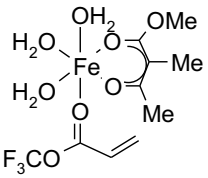
5e



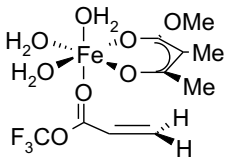
7e



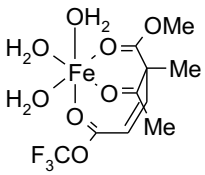
6e



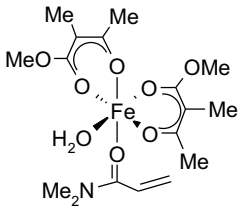
5f



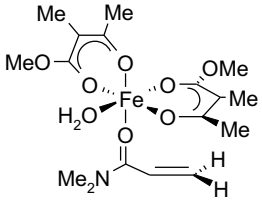
7f



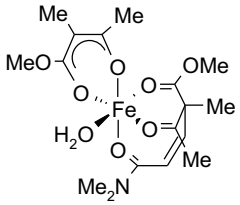
6f



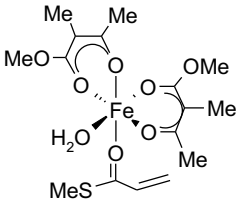
f-5c



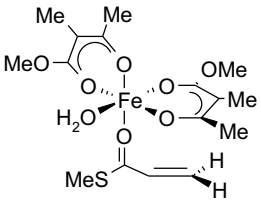
f-7c



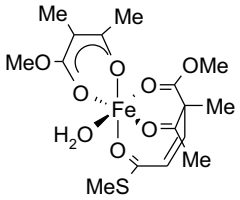
f-6c



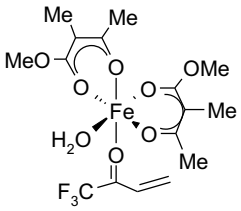
f-5d



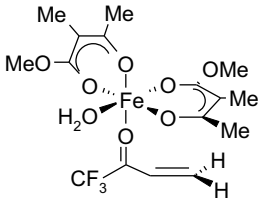
f-7d



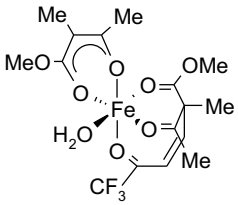
f-6d



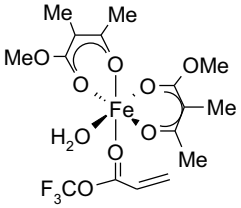
f-5e



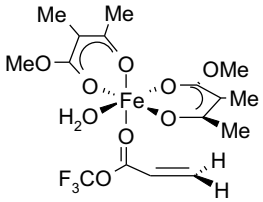
f-7e



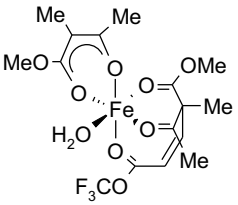
f-6e



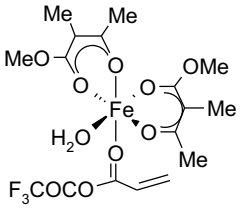
f-5f



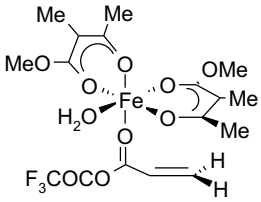
f-7f



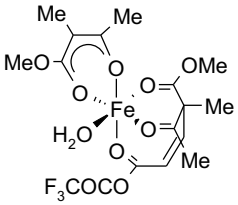
f-6f



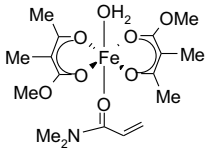
f-5g



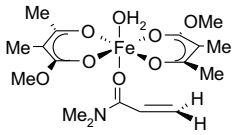
f-7g



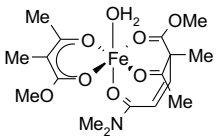
f-6g



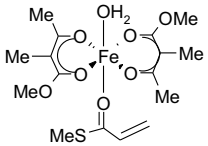
m-5c



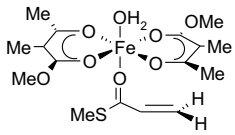
m-7c



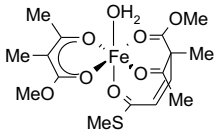
m-6c



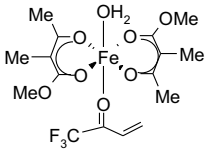
m-5d



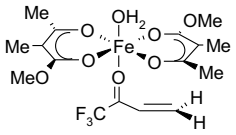
m-7d



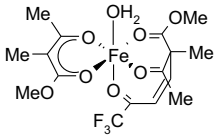
m-6d



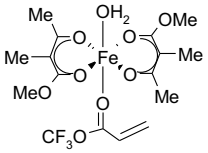
m-5e



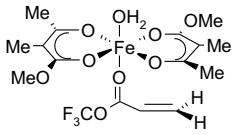
m-7e



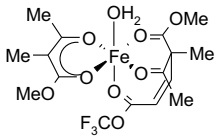
m-6e



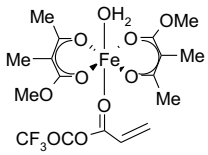
m-5f



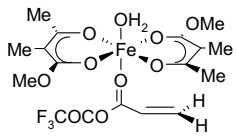
m-7f



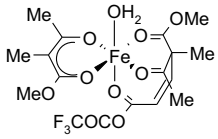
m-6f



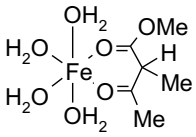
m-5g



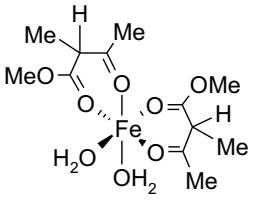
m-7g



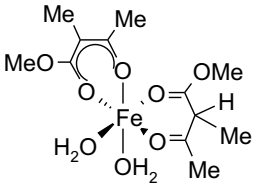
m-6g



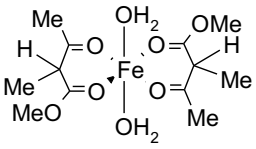
4-H



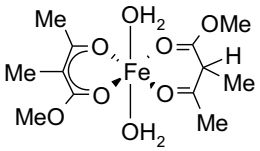
f-4-H-H



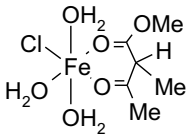
f-4-H



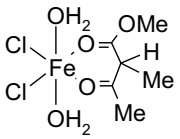
m-4-H-H



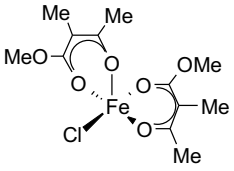
m-4-H



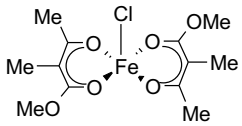
cl-H



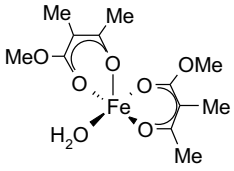
cl_2-H



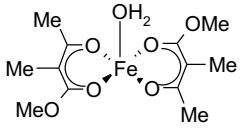
cl-f



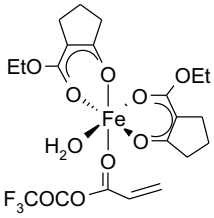
cl-m



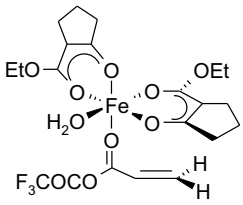
f



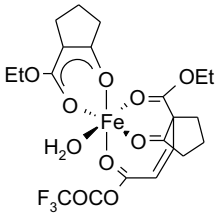
m



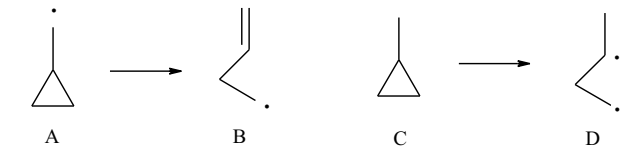
f-5g$_{ex}$

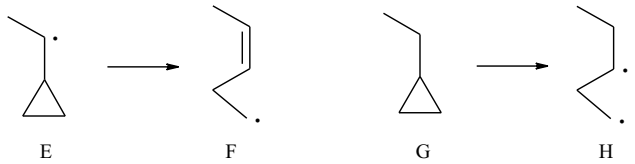


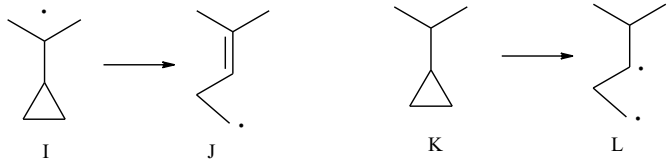
f-7g$_{ex}$

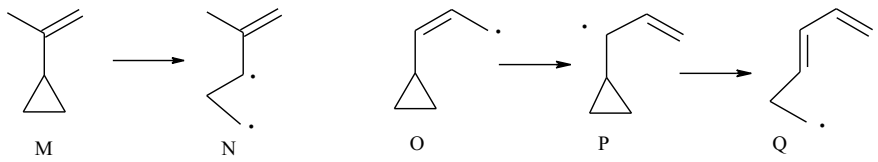


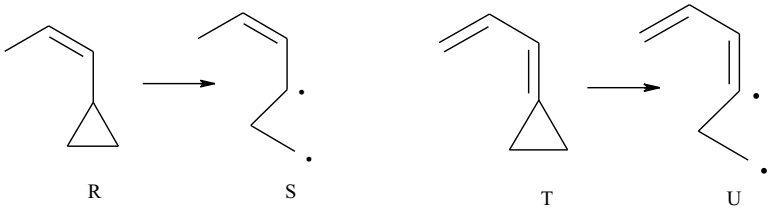
f-6g$_{ex}$

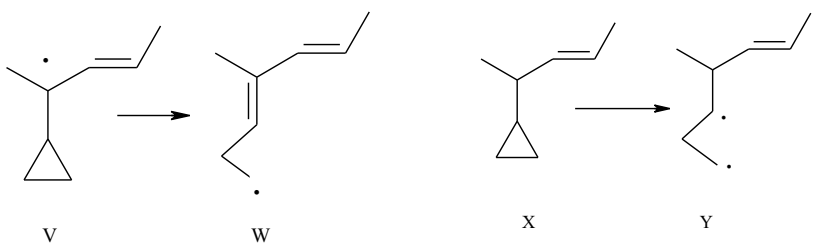

A B C D

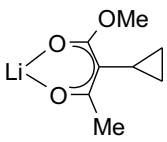

E F G H


I J K L

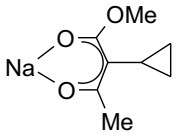

M N O P Q


R S T U

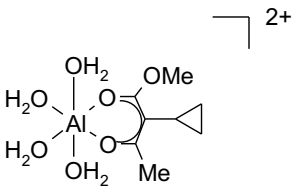

V W X Y



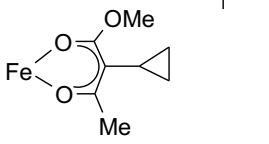
Li-A



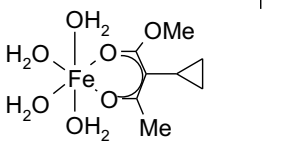
Na-A



Al-A



Fe-A



4-A

Anhang D

Publikationsliste

1. Silke Pelzer, Karin Wichmann, Ralf Wesendrup and Peter Schwerdtfeger
Trends in inversion barriers IV: The group 15 analogous of pyrrole
J. Chem. Phys. A, 106 (26), 6387-6394, 2002

2. Silke Pelzer and Christoph van Wüllen
The Iron(III) Catalysed Michael Reaction
High Performance Computing in Science and Engineering ‘02, Springer, Heidelberg 2003

3. Silke Pelzer, Thomas Kauf, Christoph van Wüllen and Jens Christoffers
Catalysis of the Michael reaction by iron(III): calculations, mechanistic insights and experimental consequences
J. Organomet. Chem., 684, 308-314, 2003

Anhang E

Curriculum Vitae

Persönliche Angaben

Familienstand	ledig
Staatsangehörigkeit	deutsch
Geburtsdatum	06. März 1974 in Minden

Ausbildung

Juni 1986 - Mail 1993	Besuch des Gymnasiums Ganderkesee
April 1994 - Mai 2000	Studium der Chemie an der Technischen Universität Berlin
Juli 1996 - Oktober 1996	Wissenschaftliche Hilfskraft am Max-Planck-Institut für Polymerforschung in Mainz
Februar 1999 - Oktober 1999	Diplomarbeit zum Thema „Theoretische Untersuchungen der Inversionsbarrieren von Verbindungen der 15. Gruppe der Form H-M($R)_2$" unter Anleitung von Prof. Dr. Peter A. Schwerdtfeger an der University of Auckland, Neuseeland
März 2000 - August 2000	Wissenschaftliche Hilfskraft im Arbeitskreis von Prof. Dr. Drs. h.c. Helmut Schwarz im Gebiet der Vanadium-Oxid-Cluster
Oktober 2000 - Dezember 2000	Forschungsarbeit bei Prof. Dr. Peter A. Schwerdtfeger
Januar 2001 - Februar 2004	Wissenschaftliche Mitarbeiterin im Arbeitskreis von Prof. Dr. Christoph van Wüllen an der Technischen Universität Berlin und Promotion zum Thema „Wie es geht - Eine quantenchemische Betrachtung der eisenkatalysierten Michael-Reaktion"