ulm university universität
uulm

Institut für Organische Chemie I

Quantenchemische Untersuchungen von Guanidinium-basierten Ionischen Flüssigkeiten

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades Dr. rer. nat.
der Fakultät für Naturwissenschaften
der Universität Ulm

vorgelegt von

Dipl.-Chem. Elena Kessler

aus Kotlas (Russland)

Ulm 2013

Universität Ulm
Institut für Organische Chemie I

Quantenchemische Untersuchungen von Guanidinium-basierten Ionischen Flüssigkeiten

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades Dr. rer. nat.
der Fakultät für Naturwissenschaften
der Universität Ulm

vorgelegt von

Dipl.-Chem. Elena Kessler

aus Kotlas (Russland)

Ulm 2013

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von Februar 2009 bis September 2013 im Institut für Organische Chemie I der Universität Ulm.

Mein besonderer Dank gilt

Herrn Prof. Dr. H.-U. Siehl

für die Überlassung dieses interessanten und herausfordernden Themas, für die hervorragende Betreuung und für die sehr guten Arbeitsbedingungen.

Amtierender Dekan: Prof. Dr. Joachim Ankerhold

1. Gutachter: Prof. Dr. H.-U. Siehl

2. Gutachter: Prof. Dr. G. Taubmann

Tag der Promotion: 12.12.2013

Meinem Mann

und meinen Kindern

Abkürzungsverzeichnis

AO	Atomorbitale
BD	2-center bond
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DNMR	dynamische NMR
DSC	Differential Scanning Calorimetry
Et	Ethyl
GIAO	gauge including atomic orbital’s
GTO	Gauss-Type Orbital
h	Stunden
HF	Hartree-Fock
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
IGLO	individual gauge for localized orbital’s
IL	Ionische Flüssigkeiten (ionic liquids)
k	Geschwindigkeitskonstante
kcal	Kilokalorien
kJ	Kilojoule
LMO	lokalisierte Molekülorbitale
LP	lone pair
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital

Me	Methyl
MO	Molekülorbitale
MP2	Møller-Plesset-Störungstheorie 2. Ordnung
NBO	natural bond orbital
NImag	number of imaginary frequencies
NLMO	natural localized molecular orbitals
NMR	nuclear magnetic resonance
PCM	Modell des polarisierbaren Kontinuums
PES	potential energy surface
POM	Polarisationsmikroskopie
ppm	parts per million
Pr	Propyl
R	Gaskonstante (8,31 J/K)
RSG	Resonanzgrenzstruktur
SmA	smektische A-Phasen
STO	Slater-Type Orbital
T_C	absolute Koaleszenztemperatur
TMS	Tetramethylsilan
TS	Transition State
TZVP	Triple Zeta Valence Polarization
ÜZ	Übergangszustand
WBI	Wiberg-Bindungsindex
δ	chemische Verschiebung [ppm]
$\Delta G_C^{\ddagger}$	Freie Aktivierungsenthalpie [kJ/mol]
$\Delta G^{\ddagger}$	quantenchemisch berechnete Freie Aktivierungsenthalpie [kJ/mol]
$\delta\nu$	Signalaufspaltung im Bereich des langsamen Austauschs [Hz]
σ	absolute Abschirmung

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung 1

2 Aufgabenstellung 9

3 Quantenchemische Ergebnisse 11

3.1 Modellsysteme mit Guanidinium-Einheit für quantenchemische Berechnungen 11

3.1.1 Modellsysteme der Guanidinium-Kationen 11

3.1.2 Vergleich der Methoden für die Geometrieoptimierung der Modellsysteme 21

3.1.3 Vergleich von Modellsystemen der Guanidium-Salze und -Kationen mit den aus der Kristallstrukturanalyse erhaltenen Guanidinium-Salzen 23

3.2 Analyse der elektronischen Struktur 29

3.2.1 Analyse der natürlichen Bindungsorbitale (NBO) von Modellsystemen der Guanidinium-Salze, -Kationen und Guanidine 29

3.2.2 Analyse der natürlichen lokalisierten Molekülorbitale (NLMO) von Modellsystemen der Guanidinium-Salze, -Kationen und Guanidine 35

3.2.3 MO-Diagramme und Visualisierung von HOMO/LUMO von Modellsystemen der Guanidinium-Kationen 38

3.3 ^{1}H-NMR-Berechnungen und Untersuchungen von Rotationsbarrieren um C^{1}–N-Bindungen 45

3.3.1 Experimentelle ^{1}H-DNMR-Untersuchungen und Bestimmung von Rotationsbarrieren in Guanidinium-Salzen 45

3.3.2 Berechnung der ^{1}H-NMR-chemischen Verschiebungen von Guanidinium-Salzen und Modellsystemen der Guanidinium-Salze und -Kationen 51

3.3.3 Berechnung von Rotationsbarrieren um C^{1}–N-Bindungen in Modellsystemen der Guanidinium-Kationen 64

3.3.4 Berechnung von Rotationsbarrieren um C^{1}–N^{3}-Bindung in Modellsystemen der Imidazolidinium-Kationen 73

4 Zusammenfassung / Summary 77

4.1 Zusammenfassung 77

4.2 Summary 81

5 Quantenchemische Experimente 85

5.1 Vergleich der Gleichgewichtsgeometrien von Guanidinium-Salzen und Modellsystemen mit experimentellen Daten aus der Röntgenstrukturanalyse 85

5.1.1 Geometrieoptimierung. Einführung 85

5.1.2 Detaillierter Methodenvergleich für ausgewählte Modellsysteme 88

5.1.3 Detaillierter Vergleich von Modellsystemen der Guanidinium-Salze und -Kationen mit den aus der Kristallstrukturanalyse erhaltenen Guanidinium-Salzen 99

5.2 Detaillierte Analyse der elektronischen Struktur 107

5.2.1 Detaillierte Analyse der natürlichen Bindungsorbitale (NBO) von Modellsystemen der Guanidinium-Salze, -Kationen und Guanidine 107

5.2.2 Detaillierte Analyse der natürlichen lokalisierten Molekülorbitale (NLMO) von Modellsystemen der Guanidinium-Salze, -Kationen und Guanidine 115

5.2.3 Beispiel einer Molekülorbital-Analyse und Visualisierung von HOMO/LUMO von Benzol und Benzylkation 130

5.3 ^{1}H-NMR-chemische Verschiebungen 139

5.3.1 Detaillierter Methodenvergleich am Modellsystem 5.1 139

5.3.2 ^{1}H-NMR-Berechnungen von den mit verschiedenen Methoden geometrieoptimierten Modellsystemen 143

6 Strukturenregister 149

7 Anhang 155

Anhang A: Geometrieoptimierung 155

Anhang B: NBO- und NLMO-Analyse 167

Anhang C: NMR und Rotationsbarrieren 199

8 Literaturverzeichnis 207

1 Einleitung

Ionische Flüssigkeiten (Ionic Liquids, IL) sind Salze, deren Schmelzpunkt unter 100 °C liegt. Es sind Reinsubstanzen, die ausschließlich aus Ionen bestehen.[1–3]

Der Begriff ionische Flüssigkeiten wurde von dem Heidelberger Chemiker *Sundermeyer* ursprünglich zur Beschreibung von anorganischen Salzschmelzen eingeführt.[4,5] Während Salzschmelzen hochschmelzende, hochviskose und sehr korrosive Medien sind, sind ionische Flüssigkeiten bereits bei niedrigen Temperaturen flüssig und relativ niederviskos.[1,6]

Ionische Flüssigkeiten sind bereits seit Ende des 19. Jahrhundert bekannt, erweckten aber damals keine besondere Interesse, da lange vermutet wurde, dass diese Salze nur wegen unreiner Form flüssig sind.[7,8] Im Jahre 1876 beschrieb *Ramsay* das Allylpicoliniumiodid, das bei Raumtemperatur flüssig war.[9] Weitere Allylpicolinium-Halogenide wurden 1899 von *Murrill* synthetisiert.[10] Eine weitere ionische Flüssigkeit wurde 1877 bei einer *Friedel-Crafts*-Reaktion als „red oil“ beschrieben.[11] Anfang des 20. Jahrhunderts wurden die unter 100°C schmelzenden quartären Ammonium-Salze von *Jones*,[12,13] *Wedekind*,[14,15] *Harvey*,[16] und *Everatt*[17] erhalten.

Im Jahre 1914 suchte *Walden* gezielt nach wasserfreien Salzen, die unter 100 ° C schmelzen und stellte das Ethylammoniumnitrat her.[18] Die ersten ionischen Flüssigkeiten mit Chloraluminat-Ionen wurden 1948 von *Hurley* und *Wier* synthetisiert und als Badflüssigkeit zum Elektroplatinieren von Aluminium eingesetzt.[19] Im Jahre 1967 erschien eine Arbeit von *Swain*, in der Tetra-*n*-hexylammoniumbenzoat Hemihydrat als Lösungsmittel für elektrochemische und kinetische Untersuchungen verwendet wurde.[20] Anfang der achtziger Jahre begannen *Seddon* und *Hussey* ionische Flüssigkeiten als Ersatz für organische Lösungsmittel einzusetzen.[21] Bereits 1986 sind *Friedel-Crafts*-Reaktion mit ionischen

Flüssigkeiten als Lösungsmittel und Katalysatoren durchgeführt worden.[22] Im Jahre 1990 wurde Verwendung ionischer Flüssigkeiten als Lösungsmittel für Übergangsmetallkatalysatoren von *Chauvin* beschrieben. Der Einsatz von ionischen Flüssigkeiten ermöglicht eine homogene Reaktionsführung.[23] Durch die Gruppe um *Wilkes* wurde 1992 eine Synthese von hydrolysestabileren ionischen Flüssigkeiten und deren Einsatz bei übergangsmetallkatalysierten Reaktionen beschrieben.[24]

Alle diese und weitere Arbeiten haben gezeigt, dass ionische Flüssigkeiten vielfältige Kation/Anion-Kombinationen bilden können, wodurch sich ihre chemischen und physikalischen Eigenschaften variieren lassen.[1,2] So stellte *Davis* im Jahre 1999 „Task Specific Ionic Liquids“ vor.[25] Durch die funktionellen Gruppen der Kationen können die Eigenschaften der Ionischen Flüssigkeiten für jede beliebige Anwendung angepasst werden.

Ionische Flüssigkeiten sind typischerweise Salze organischer Kationen und organischer oder anorganischer Anionen (*Abbildung 1.1*).[26,27]

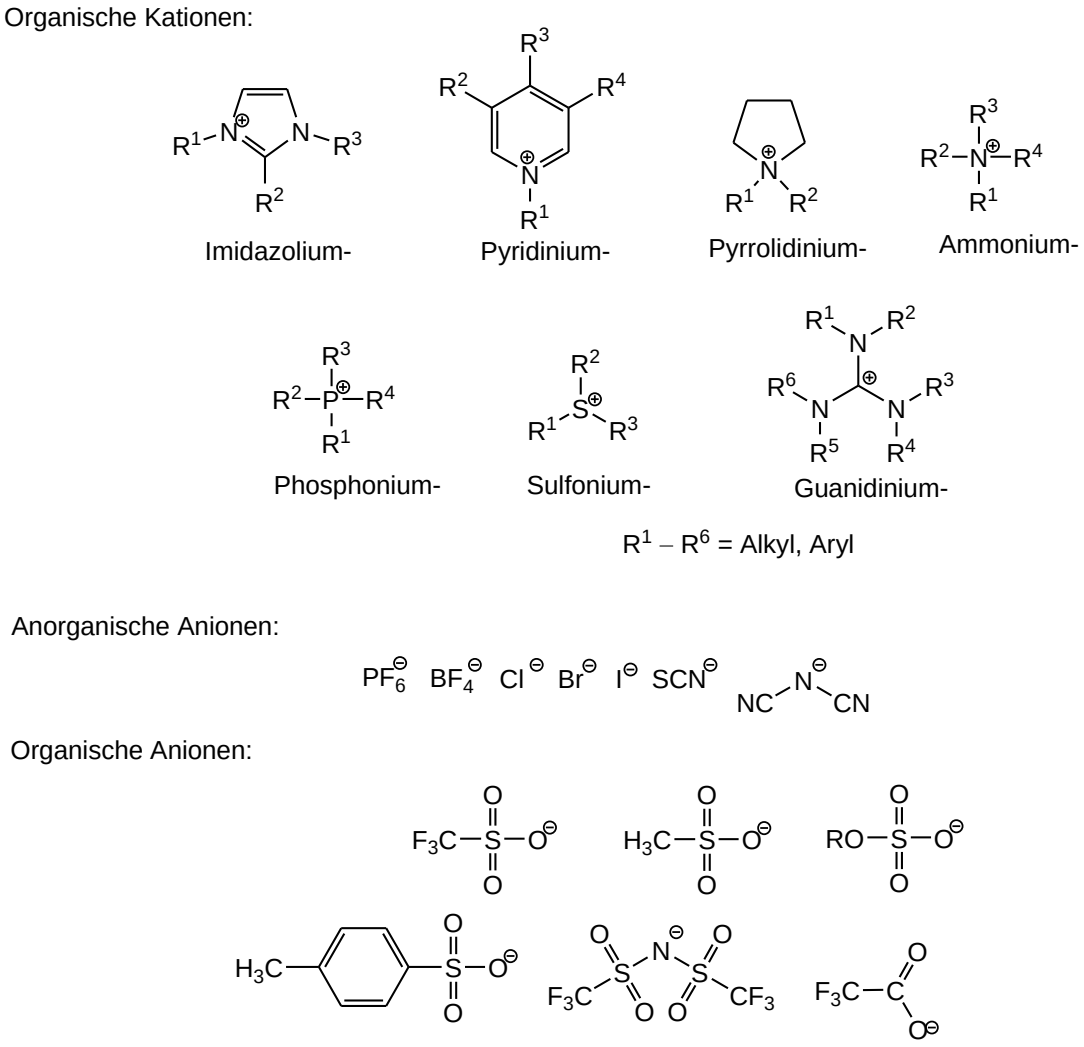


Abbildung 1.1: Typische Kationen und Anionen für ionische Flüssigkeiten.

Ionische Flüssigkeiten vereinen sehr viele unterschiedliche anwendungsrelevante Eigenschaften. Solche Eigenschaften sind z.B. thermische, chemische und elektrochemische Stabilität, geringer Dampfdruck, gute Lösungseigenschaften und die ionischen Flüssigkeiten sind nicht entzündlich.[3,27]

Ionischen Flüssigkeiten werden vielseitig verwendet. Durch ihre interessanten elektrochemischen Eigenschaften finden sie Anwendung in elektronischen Bauteilen und Prozessen.[28,29] So können aus ionischen Flüssigkeiten unedle Metalle wie z.B. Aluminium oder Magnesium abgeschieden werden[30–32] und sie spielen bei der Entwicklung von Farbstoffsolarzellen[33] und bei der Elektropolymerisation eine wichtige Rolle.[26,34] Da ionische Flüssigkeiten eine hohe Wärmekapazität besitzen, können sie als Wärmeträger verwendet werden.[1,35] In der chemischen Technik werden ionische Flüssigkeiten als

Hilfsmittel bei Stofftrennung von azeotropen Gemischen untersucht. Es gibt ionische Flüssigkeiten, die nur eine Komponente des Gemisches lösen. Die gelöste Komponente kann nach der Trennung problemlos abdestilliert werden, da die ionischen Flüssigkeiten praktisch keinen Dampfdruck besitzen.[1,34] Die elektrische Leitfähigkeit von ionischen Flüssigkeiten ändert sich mit dem Wassergehalt. Dies wird bei Feuchtsensoren ausgenutzt.[1,26] Es gibt ionische Flüssigkeiten die sich weder in Wasser noch in organischen Lösungsmitteln lösen, so dass dreiphasige Systeme zur Stofftrennung hergestellt werden können.[1] Ionische Flüssigkeiten haben ihre Anwendung auch in der Synthesechemie gefunden. So lösen geeignete ionische Flüssigkeiten metallorganische Verbindungen und sind daher als inerte Lösungsmittel oder als Cokatalysatoren verwendbar.[1,26,34] Ionische Flüssigkeiten werden bei Biotransformationen und in der Organokatalyse eingesetzt.[36]

Ionischen Flüssigkeiten wurden auch theoretisch untersucht. So wurde z.B. eine einfache und quantitative Erklärung für die relativ niedrigen Schmelztemperaturen von ionischen Flüssigkeiten entwickelt.[37] Die Untersuchungen zu spektroskopischen Eigenschaften, wie z.B. NMR-chemischen Verschiebungen wurden gemacht, um die Vorhersage des NMR-Spektrums großer Moleküle zu ermöglichen und die Zuordnung der Signale zu erleichtern.[38–41] Verschiedene physikalische Eigenschaften, wie Viskosität, Dichte, Oberflächenspannung und Wärmekapazität wurden vorausberechnet.[42] Die Ladungsdelokalisierung in Anionen und Kationen der ionischen Flüssigkeiten wurde untersucht.[43,44] Quantenchemische Berechnungen zur Strukturaufklärung von ionischen Flüssigkeiten[45–49] und weitere theoretische Untersuchungen[50] wurden durchgeführt.

In dieser Arbeit werden Guanidinium-Salze untersucht. Dies sind neuartige ionische Flüssigkeiten mit besonderen Eigenschaften, die durch sechs mögliche Substituenten variiert werden können. Das Kation sorgt wegen der guten Ladungsdelokalisierung und einer sterischen Abschirmung des zentralen Kohlenstoff-Atoms für die chemische und thermische Stabilität dieser Salze. Dazu kommt hohe ionische Leitfähigkeit und Resistenz gegenüber oxidativem Abbau.[51,52]

Hier werden Guanidinium-Salze untersucht, die an einem N-Atom *n*-Alkoxybiphenyl-substituiert sind. Diese Verbindungen gehören zu „Task Specific Ionic Liquids“. Die langkettigen Substituenten verleihen diesen Guanidinium-Salzen eine sehr interessante Eigenschaft, flüssigkristallines Verhalten. Der Begriff Flüssigkristall beschreibt einen Zustand zwischen fest und flüssig und wurde 1888 von *Reinitzer* und *Lehmann* eingeführt.[53]

Flüssigkristalline Phasen werden auch Mesophasen genannt und als vierter Aggregatzustand der Materie bezeichnet, um die Besonderheit dieser Phasen hervorzuheben. Sie besitzen einerseits einen Grad von Fluidität (sie nehmen die Form des Gefäßes an), was typisch für die Flüssigkeiten ist und andererseits richtungsabhängige physikalische Eigenschaften (wie z.B. optische Anisotropie), was typisch für die Kristalle ist.[54,55]

Die üblichen Flüssigkristalle bestehen überwiegend aus ungeladenen, organischen Molekülen. Ionische Flüssigkristalle sind hingegen aus Anionen und Kationen aufgebaut. Flüssigkristalline Guanidinium-Salze sind ionische Flüssigkristalle, bei denen das Guanidinium-Kation eine mesogene Einheit besitzt.[56,57]

Die *n*-Alkoxybiphenyl-substituierten Guanidinium-Salze sind thermotrope Flüssigkristalle, das heißt die Mesophase bleibt über einen gewissen Temperaturbereich erhalten. Flüssigkristalle der Guanidinium-Salze bilden smektische A-Phasen (SmA), die eine Schichtstruktur darstellen.[44,58,59]

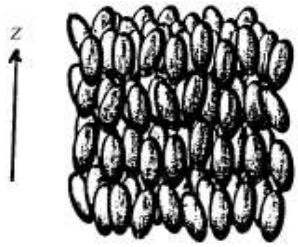
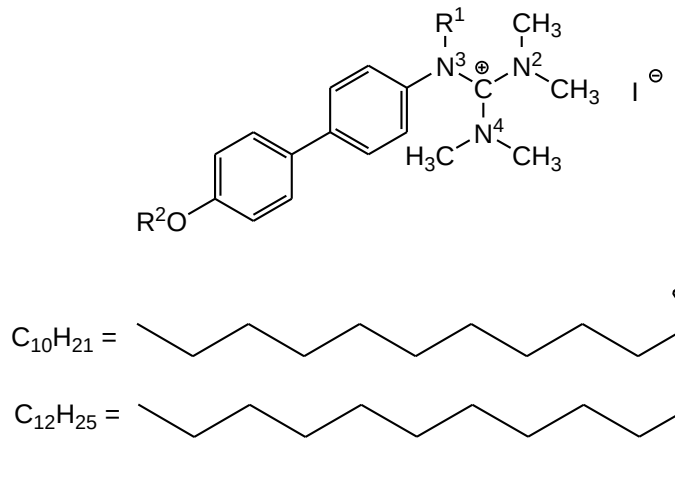


Abbildung 1.2: Struktur einer smektischen A-Mesophase.[60]

Die Untersuchung der Flüssigkristalle erfolgt mit der dynamischen Differenzkalorimetrie (Differential Scanning Calorimetry – DSC). Mit dieser Methode erfolgt die Untersuchung von Phasenübergängen in einem Temperatur-Zeit-Programm.[61] Zusätzlich werden die DSC-Untersuchungen durch die Polarisationsmikroskopie (POM) ergänzt, um die Existenz der Mesophase zu belegen.[62]

Ausgangspunkt für die in dieser Arbeit dargestellten Untersuchungen war der experimentelle Befund von *Butschies* von der Arbeitsgruppe um *Laschat* (Universität Stuttgart), dass die N-Alkylierung am Guanidinium-Ion einen bedeutsamen Einfluss auf die flüssigkristallinen Eigenschaften der Guanidinium-Salze hat.[44,58]

Die Guanidinium-Iodide **1a-I (exp.)** (*N*-Decyloxybiphenyl-*N´,N´,N´´,N´´*-tetramethylguanidinium-Iodid) und **1b-I (exp.)** (*N*-Dodecyloxybiphenyl-*N´,N´,N´´,N´´*-tetramethylguanidinium-Iodid), die eine N^3H-Gruppe enthalten, wurden durch DSC- und POM-Untersuchungen auf ihr flüssigkristallines Verhalten untersucht und zeigten bei Unterkühlung breite SmA-Phasen. Die N^3-methylierten **2a,b-I (exp.)**, N^3-ethylierten **3a,b-I (exp.)** und N^3-propylierten **4a,b-I (exp.)** Guanidinium-Iodide zeigten im Vergleich zu den N^3-H-substituierten Analoga **1a,b-I (exp.)** deutlich kleinere SmA-Mesophasenbereiche ohne Tendenz zur Unterkühlung, obwohl sie die gleiche Kettenlänge R^2 und das gleiche Gegenion (Iodid) besetzten. Länger werdende R^1-Alkylketten am Stickstoff führten zu einer Destabilisierung der Mesophase. Die experimentell untersuchten Guanidinium-Iodide sind in *Abbildung 1.3* gezeigt.



	R^1	R^2
1a-I	H	$C_{10}H_{21}$
1b-I	H	$C_{12}H_{25}$
2a-I	Me	$C_{10}H_{21}$
2b-I	Me	$C_{12}H_{25}$
3a-I	Et	$C_{10}H_{21}$
3b-I	Et	$C_{12}H_{25}$
4a-I	*n*-Pr	$C_{10}H_{21}$
4b-I	*n*-Pr	$C_{12}H_{25}$

Abbildung 1.3: Experimentell untersuchte Guanidinium-Iodide **1a,b (exp.)** – **4a,b-I (exp.)**.

Die experimentellen Untersuchungen zeigten, dass die N-Alkylierung am N^3-Atom die flüssigkristallinen Eigenschaften der Guanidinium-Salze beeinflusst. Die Kristallstruktur des Guanidinium-Salzes **1b-Cl (exp.)** wurde von der Arbeitsgruppe um *Laschat* (Universität Stuttgart) untersucht. Eine lokalisierte Wasserstoffbrücke wurde zwischen der N^3–H-Bindung des Guanidinium-Kations und dem Chlorid-Anion festgestellt.[57] Dadurch war das Anion im Kristall am N^3-Atom lokalisiert. Durch die N^3-Alkylierung sind keine

Wasserstoffbrückenbindungen möglich und die Lage des Anions wird anders (*Abbildung 1.4*). Dies kann eine der Ursachen für die Veränderung der flüssigkristallinen Eigenschaften sein.

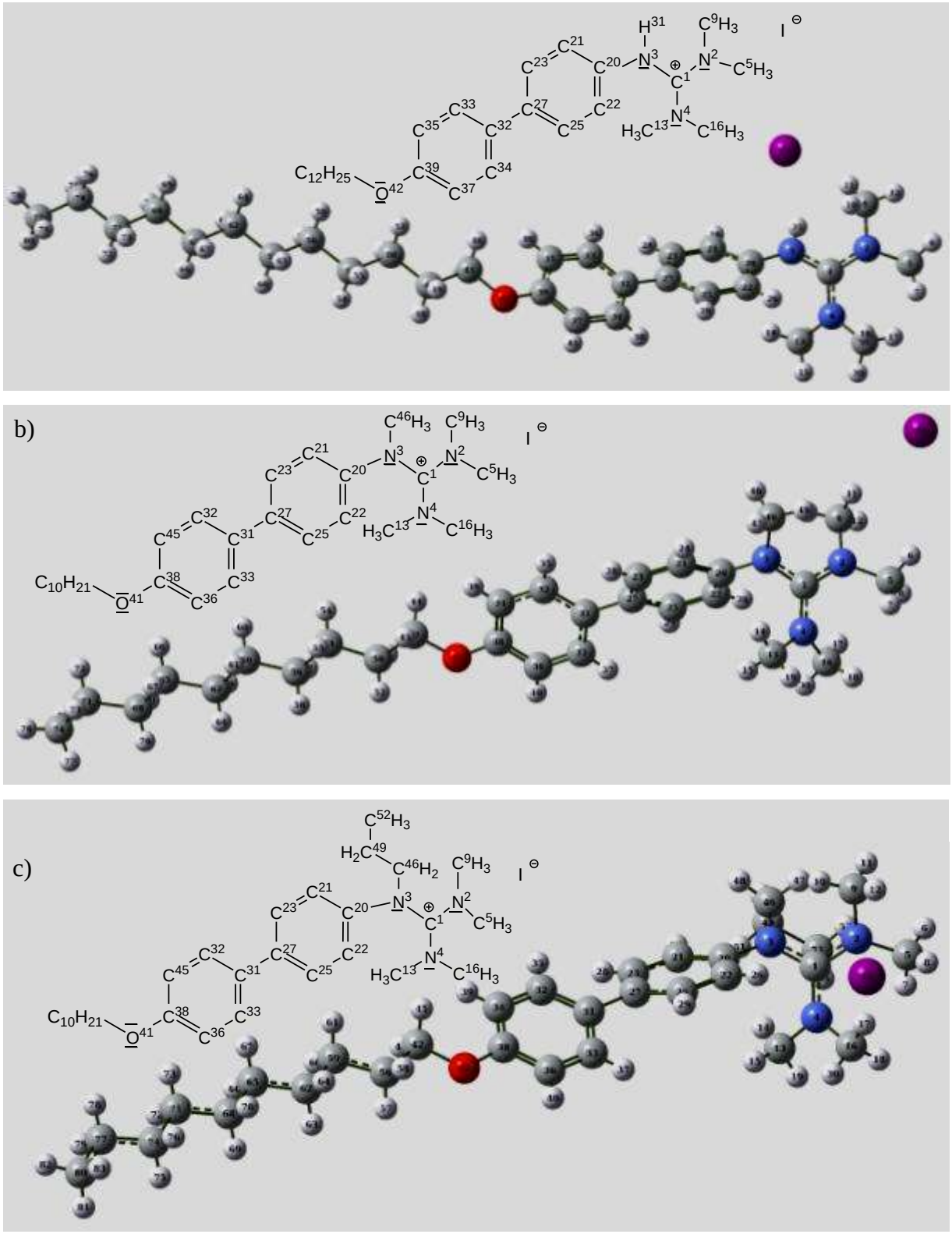


Abbildung 1.4: Molekülstrukturen der Guanidinium-Iodide erhalten aus Kristallstrukturanalyse: a)**1b-I (exp.)**, b)**2a-I (exp.)** und c)**4a-I (exp.)**.

Abbildung 1.4 zeigt die Kristallstrukturanalyse der Dodecyloxy-bzw. Decyloxy-substituierten Guanidinium-Iodide **1b-I (exp.)**, **2a-I (exp.)** und **4a-I (exp.)**. Aus *Abbildung 1.4 a)* wird deutlich, dass sich das Iodid-Anion im Kristall des N^3-H-substituierten Guanidinium-Salzes lokalisiert am N^3-Atom befindet. Im Kristall des N^3-methylierten Salzes liegt das Iodid-Anion in der Nähe der $N^2(CH_3)_2$-Gruppe (*Abbildung 1.4 b)*). Das Iodid-Anion im Kristall der N^3-*n*-Propyl-substituierten Verbindung ist oberhalb der zentralen Guanidinium-Einheit platziert, leicht verschoben zu der $N^2(CH_3)_2$-Gruppe (*Abbildung 1.4 c)*).

Eine weitere Ursache für die Veränderung der flüssigkristallinen Eigenschaften kann die unterschiedliche Ladungsdichte am Guanidinium-Ion in den N^3-H-, N^3-Methyl-, N^3-Ethyl- und N^3-*n*-Propyl-substutuierten Guanidinium-Salze sein. Die N^3-Alkylierung kann die Delokalisierung der positiven Ladung beeinflussen.

Des Weiteren konnte die veränderte Stereochemie der N^3-alkylierten-Verbindungen im Vergleich zu den N^3-H-Verbindungen eine Rolle spielen.

Quantenchemische Rechnungen sollten einen detaillierten Einblick in die Struktur, Ladungsverteilung, Konjugation und intramolekulare Dynamik gewähren.

2 Aufgabenstellung

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist die detaillierte quantenchemische Untersuchung der Geometrie, der elektronischen Struktur, der Ladungsverteilung, der Konjugation, der intramolekularen Dynamik und der magnetischen Eigenschaften von langkettigen Guanidinium-basierten ionischen Flüssigkeiten mit flüssigkristallinen Eigenschafen.

Um diese quantenchemische Untersuchungen bei geringerem Rechenaufwand zu ermöglichen, werden Modellsysteme vorgestellt, die aus der Röntgenstrukturanalyse erhaltene Molekülstrukturen der Guanidinium-Salze so vereinfachen, dass die Grundstruktur der Guanidinium-Einheit erhalten bleibt.

Als Modellsysteme werden isolierte Guanidinium-Kationen verwendet, in denen die lange *n*-Alkoxy-Kette durch eine Methoxy-Gruppe ersetzt ist. Neben den Methoxybiphenyl-Derivaten werden auch Methoxyphenyl- und Methyl-Derivate untersucht. Die Überprüfung der Qualität dieser Modellsysteme erfolgt durch den Vergleich der Bindungslängen, Bindungswinkel, Torsionswinkel und Interplanarwinkel mit den Daten der Kristallstrukturanalyse. Die Strukturen der Guanidinium-Salze und der Konformationsisomere mit der unterschiedlichen relativen Drehung der Propeller-Blätter werden untersucht.

Die Analyse der elektronischen Struktur beschreibt die Ladungsverteilung und die Konjugation in den untersuchten Guanidinium-Salzen und Modellsystemen. Molekülorbital-Analyse ermöglicht die Visualisierung von HOMO und LUMO und gibt Auskunft über die Delokalisierung der positiven Ladung in Guanidinium-Kationen.

Die experimentellen temperaturabhängigen ^{1}H-NMR-Spektren wurden in Stuttgart gemessen. Sie beschreiben die intramolekulare Dynamik in Guanidinium-Salzen und ermöglichen die Bestimmung der Rotationsbarrieren um die C^{1}–N-Bindungen. Die GIAO ^{1}H-NMR-

Berechnungen der chemischen Verschiebungen ermöglichen genaue Zuordnung der einzelnen Signale und eine Überprüfung der experimentellen Zuordnung. Die Berechnungen der Rotationsbarrieren an Modellsystemen ermöglichen einen detaillierten Einblick in die intramolekulare Dynamik und Beschreibung der Übergangszustände, die bei der Rotation um die C^1–N-Bindung auftreten.

Bei den Berechnungen der Geometrie und ^{1}H-NMR-chemischen Verschiebungen werden verschiedene Methoden zur Beschreibung des n-Elektronenraumes und ein-Elektronenraumes getestet, um eine optimale Methode für diese Berechnungen zu finden.

3 Quantenchemische Ergebnisse

3.1 Modellsysteme mit Guanidinium-Einheit für quantenchemische Berechnungen

In diesem Teil der Arbeit werden Modellsysteme vorgestellt, die entwickelt wurden, um aus der Röntgenstrukturanalyse erhaltene Molekülstrukturen der Guanidinium-Salze zu vereinfachen. Diese Modellsysteme ermöglichen eine detaillierte quantenchemische Untersuchung der Guanidinium-Salze bei geringerem Rechenaufwand.

3.1.1 Modellsysteme der Guanidinium-Kationen

Die von der Arbeitsgruppe um *Laschat* (Universität Stuttgart) experimentell untersuchten Guanidinium-Iodide **1b-I (exp.)**, **2a-I (exp.)** und **4a-I (exp.)** wurden im *Kapitel 1* vorgestellt.[44,58] Als Modellsysteme für die quantenchemischen Untersuchungen der experimentell untersuchten Guanidinium-Salze werden isolierte Guanidinium-Kationen verwendet, in denen der lange *n*-Alkoxy-Rest durch eine Methoxy-Gruppe ersetzt ist. Des Weiteren wurden neben den Methoxybiphenyl-Derivaten Methoxyphenyl- und Methyl-Derivate in den Betracht gezogen. Dabei bleibt die Grundstruktur der Guanidinium-Einheit in diesen Modellsystemen erhalten. In *Abbildung 3.1* sind die untersuchten Guanidinium-Modellsysteme zusammengefasst.

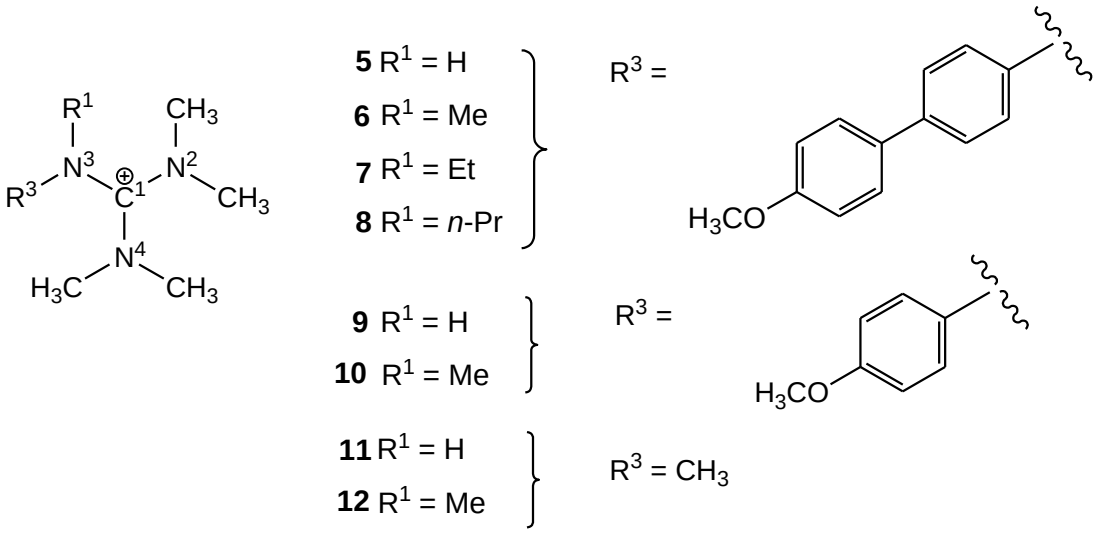


Abbildung 3.1: Modellsysteme **5** – **12** für quantenchemische Untersuchungen.

Für Modellsysteme **5** – **8** wurden zwei verschiedene Startgeometrien verwendet. Als Startgeometrie für die Modellsysteme **5.1**, **6.1** und **8.1** wurden die Molekülstrukturen der jeweiligen Salze verwendet, die der Röntgenstrukturanalyse entnommen wurden. Die Modellsysteme **5.2**, **6.2** und **8.2** sind die jeweiligen Konformationsisomere, die später ausführlicher charakterisiert werden. Die *Abbildungen 3.2 – 3.4* zeigen die räumliche Anordnung der Modellsysteme, deren Startstruktur aus der Kristallstruktur extrahiert wurde.

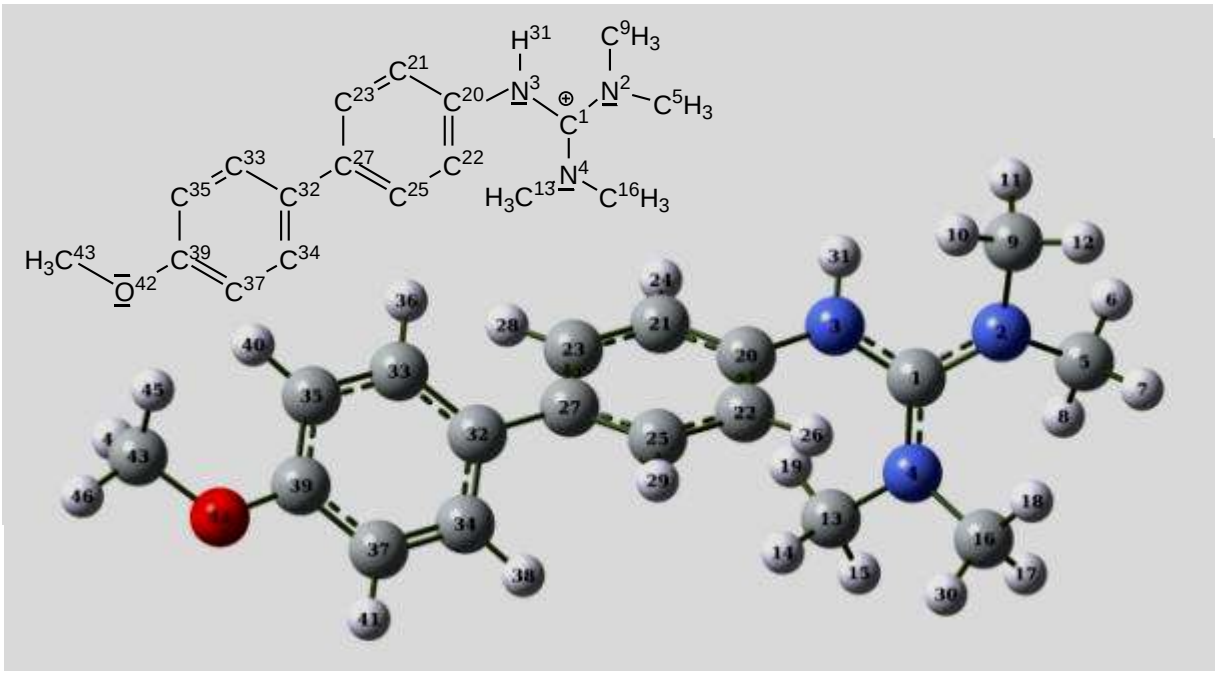


Abbildung 3.2: *N*-Methoxybiphenyl-*N´*,*N´*,*N´´*,*N´´*-tetramethylguanidinium-Kation **5.1**.

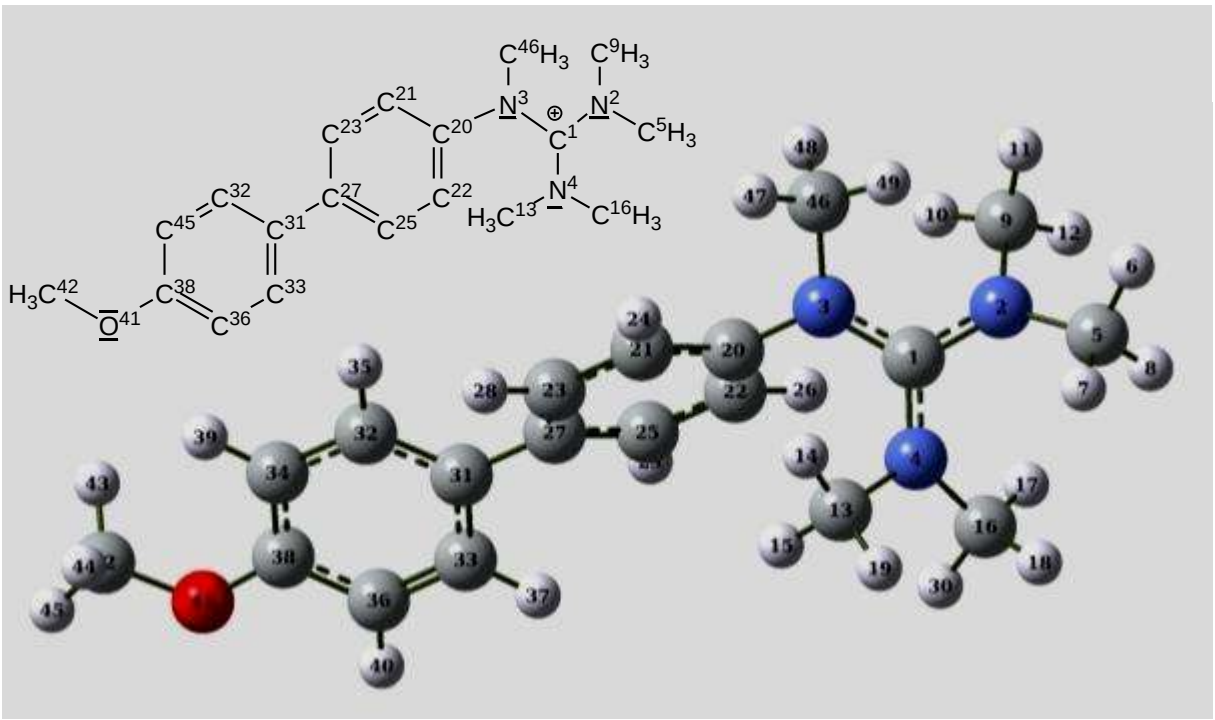


Abbildung 3.3: *N*-Methoxybiphenyl-*N*,*N´*,*N´*,*N´´*,*N´´*-pentamethylguanidinium-Kation **6.1**.

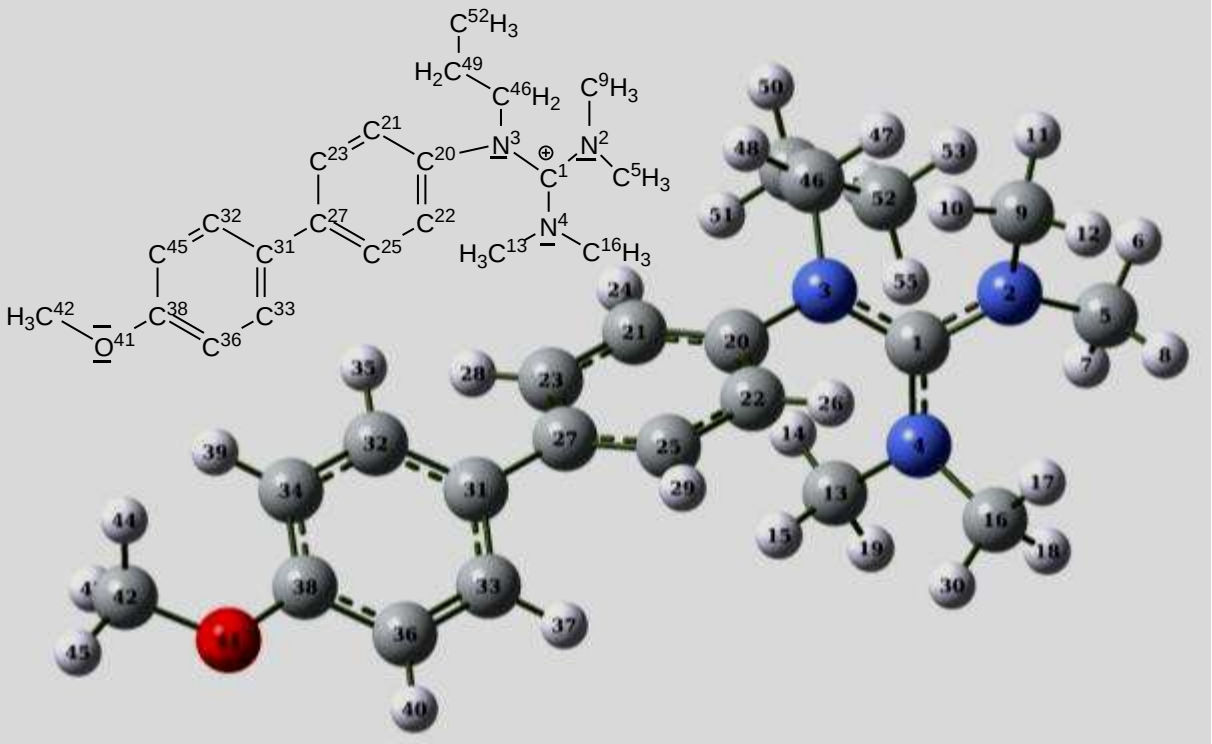


Abbildung 3.4: *N*-Methoxybiphenyl-*N*-propyl-*N´*,*N´*,*N´´*,*N´´*-tetramethylguanidinium-Kation **8.1**.

Für die entsprechenden Modellsysteme **5.2**, **6.2** und **8.2** wurde eine andere Startgeometrie verwendet, die weiter unten genauer beschrieben wird.

Die *n*-Propyl-substituierten Modellsysteme **8.1** und **8.2** unterscheiden sich durch die verschiedenen Konformationen der *n*-Propyl-Kette. Beim Modellsystem **8.1** liegt die *n*-Propyl-Kette in der *gauche*-Konformation und beim Modellsystem **8.2** in der *anti*-Konformation vor. *Abbildung 3.5* zeigt die räumliche Darstellung und Newman Projektion der *n*-Propyl-Kette.

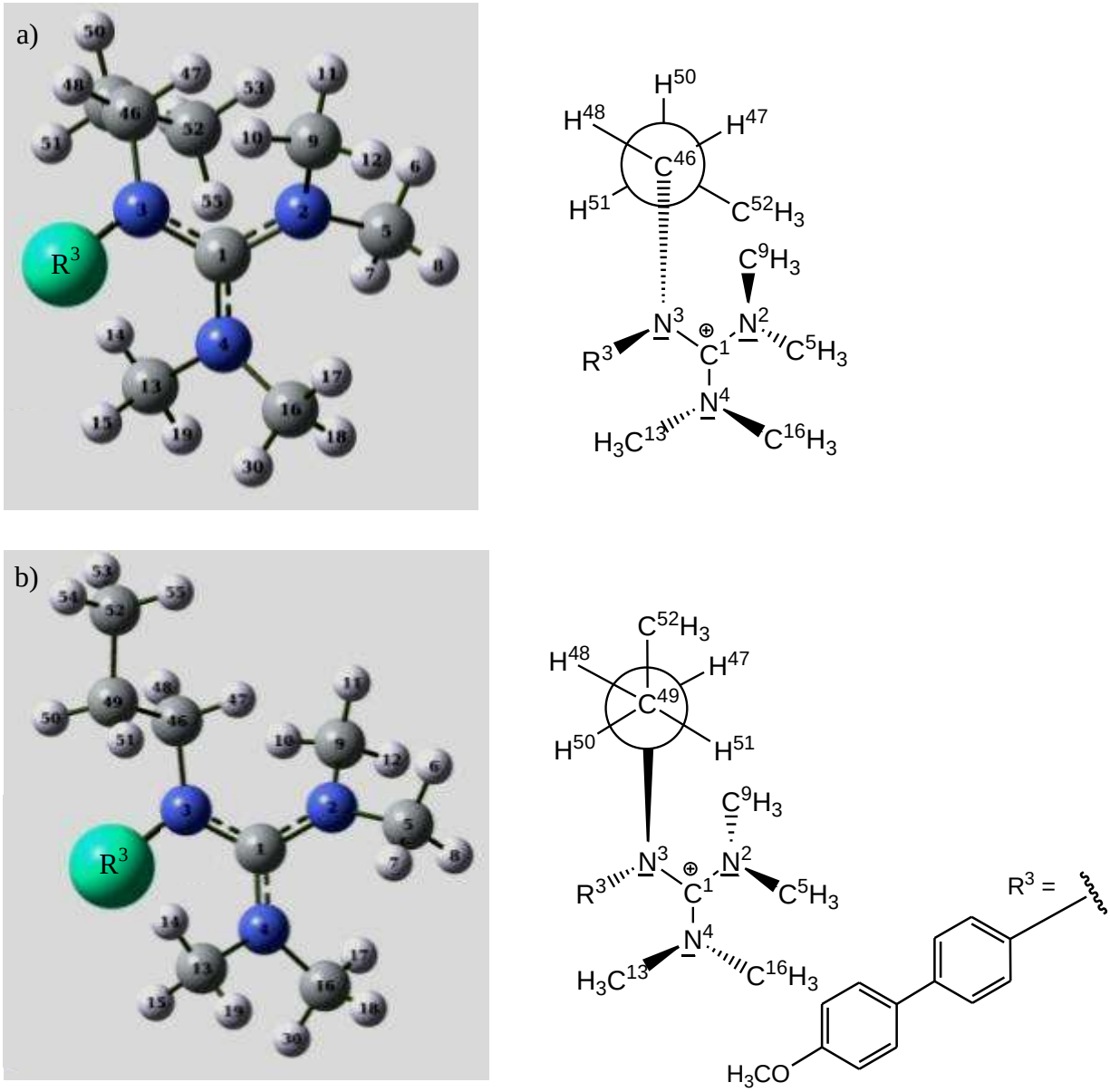
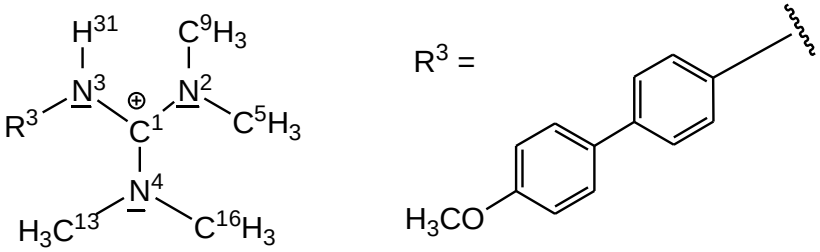
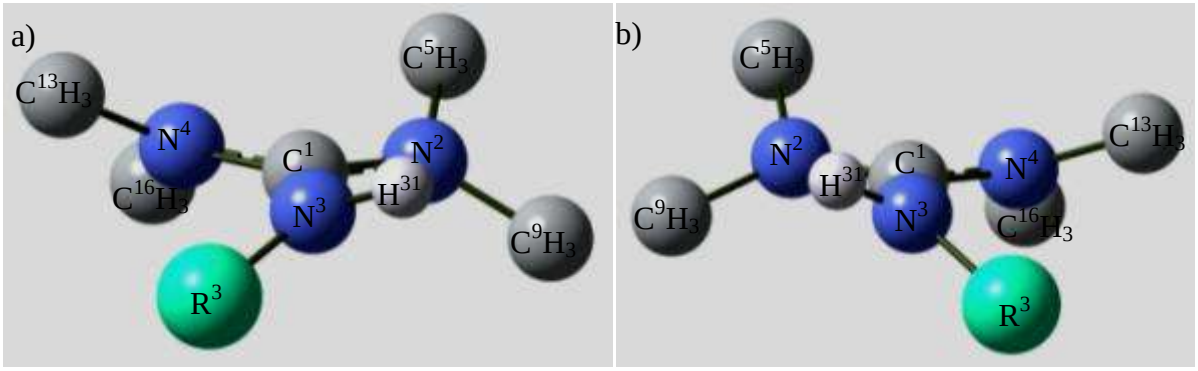


Abbildung 3.5: a) *gauche*-Konformation der *n*-Propyl-Kette im Modellsystem **8.1**
b) *anti*-Konformation (antiperiplanar) der *n*-Propyl-Kette im Modellsystem **8.2**.

Guanidinium-Salze haben axiale Chiralität eines dreiblättrigen Propellers. Diese Chiralität wird in *Abbildung 3.6* am Beispiel von N^3-H-substituierten Methoxybiphenyl-Modellsystemen **5.1** (Startstruktur extrahiert aus der Kristallstruktur) und **5.2** (von der Kristallstruktur abweichende Startgeometrie) gezeigt.





Drehung A (Rechtsdrehung) Drehung B (Linksdrehung)



Abbildung 3.6: Relative Orientierung der Propellerblätter: *N*-Methoxybiphenyl-*N*,*N´*,*N´´*,*N´´´*-tetramethylguanidinium-Kation Modellsysteme **5.1** (a) und **5.2** (b). [*]

Die Rechtsdrehung der Propellerblätter wird als Drehung A, die Linksdrehung der Propellerblätter als Drehung B bezeichnet. Somit liegt bei dem Modellsystem **5.1** Drehung A und bei dem Modellsystem **5.2** Drehung B vor.

Die Lage des R^2-Restes des Biphenylsubstitutenten relativ zum R^1-Substituent wird mit Hilfe von *Abbildung 3.7* definiert. Wenn der *n*-Alkoxy-Rest *syn* zum R^1-Rest steht, wird dies als Lage X bezeichnet. Wenn der *n*-Alkoxy-Rest *anti* zum R^1-Rest steht, ist dies die Lage Y. Diese Bezeichnung wird am Beispiel von N^3-H-substituierten Methoxybiphenyl-Modellsystemen **5.1** und **5.2** demonstriert.

[*] Image courtesy of P. Csiszar (10.12.2013) http://www.postmixing.com/mixing%20forum/impellers/impellers.htm

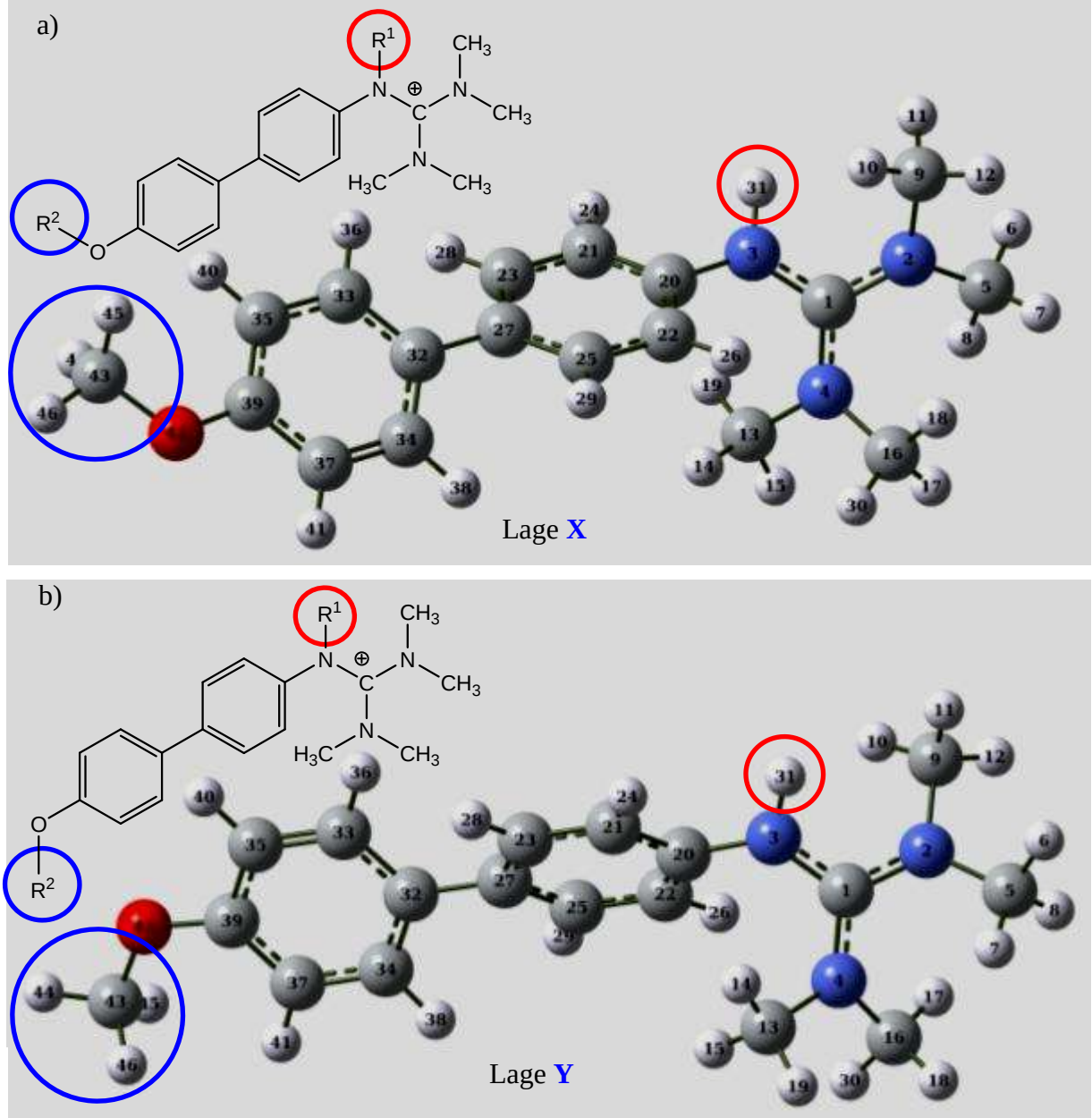


Abbildung 3.7: X- und Y-Lage des *n*-Alkoxy-Restes: *N*-Methoxybiphenyl-*N*,*N*´,*N*´,*N*´´,*N*´´-tetramethylguanidinium-Kation Modellsysteme **5.1** (a) und **5.2** (b).

Der R^1-Rest entspricht in diesem Beispiel dem Wasserstoffatom H^{31}. Der Methoxy-Rest R^2 zeigt beim Modellsystem **5.1** *syn* zum R^1-Rest, was als Lage X, und beim Modellsystem **5.2** *anti* zum R^1-Rest, was als Lage Y bezeichnet wird.

Allgemein unterscheiden sich die verwendeten Modellsysteme **5.1**, **5.2**, **6.1**, **6.2**, **8.1** und **8.2** in folgenden Parametern: Zum einen in der relativen Orientierung der Propeller-Blätter, welche die NR_2-Reste darstellen, und zum anderen in der Lage des Alkoxy-Restes R^2 im

Substituent R^3. Beim *n*-Propyl-substituierten Kation kommt noch die Konformation der *n*-Propyl-Kette hinzu. Den untersuchten Modellsystemen wurden die Bezeichnungen der relativen Orientierung der Propeller-Blätter und der Lage des *n*-Alkoxy-Restes zugeordnet (*Tabelle 3.1*).

Tabelle 3.1: Relative Orientierung der Propeller-Blätter und die Lage des *n*-Alkoxy-Restes in Modellsystemen **5.1**, **5.2**, **6.1**, **6.2**, **8.1** und **8.2**.

	Molekülstrukturen aus der Kristallstuktur	Startgeometrie extrahiert aus der Kristallstruktur	Konformere mit anderer Startgeometrie
N^3-H	**1b-I** AX	**5.1** AX	**5.2** BY
N^3-Me	**2a-I** BX	**6.1** BX	**6.2** BY
N^3-*n*-Pr	**4a-I** AX (R^1=*gauche*-*n*-Pr)	**8.1** AX (R^1=*gauche*-*n*-Pr)	**8.2** BY (R^1=*anti*-*n*-Pr)

Die quantenchemischen Strukturoptimierungen ausgehend von zwei abweichenden Startgeometrien führt zu zwei Konformationsisomeren mit gleicher Energie, die sich durch relative Orientierung der Propeller-Blätter und die Lage des Methoxy-Restes unterscheiden. Unter der Bedingung, dass die Lage des Methoxy-Restes gleich ist, sind die Guanidinium-Kationen mit unterschiedlicher relativer Orientierung der Propeller-Blätter Enantiomere.

Abbildung 3.1 zeigt noch weitere Modellsysteme, die für die quantenchemischen Untersuchungen verwendet wurden. Bei diesen Strukturen, wurde der Methoxybiphenyl-Rest durch einen Methoxyphenyl- (**9**, **10**) bzw. Methyl-Rest (**11**, **12**) ersetzt. *Abbildungen 3.8* und *3.9* stellen die räumliche Anordnung dieser Verbindungen dar.

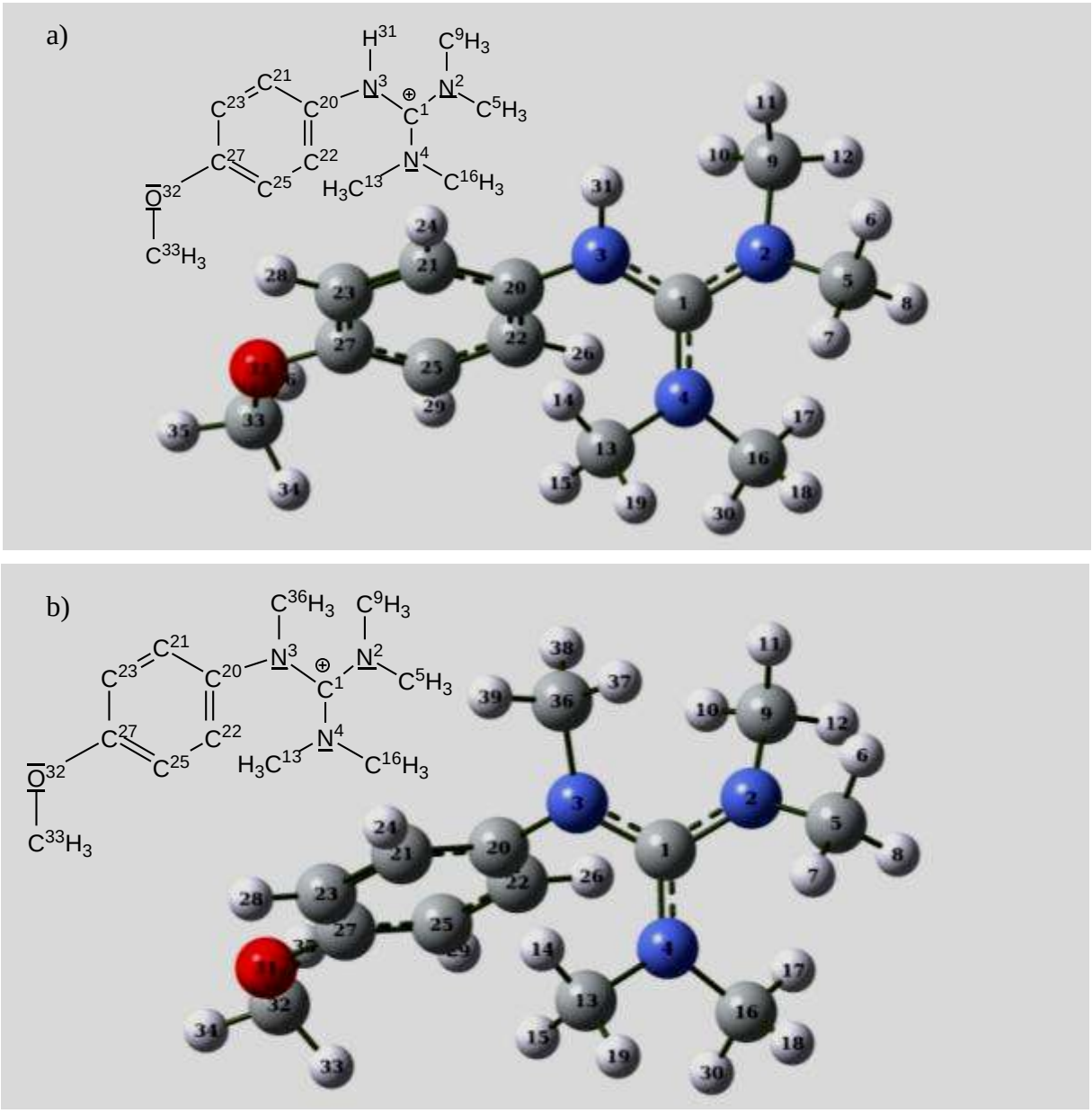


Abbildung 3.8: a) *N*-Methoxyphenyl-*N´,N´,N´´,N´´*-tetramethylguanidinium-Kation (**9**),
b) *N*-Methoxyphenyl-*N,N´,N´,N´´,N´´*-pentamethylguanidinium-Kation (**10**).

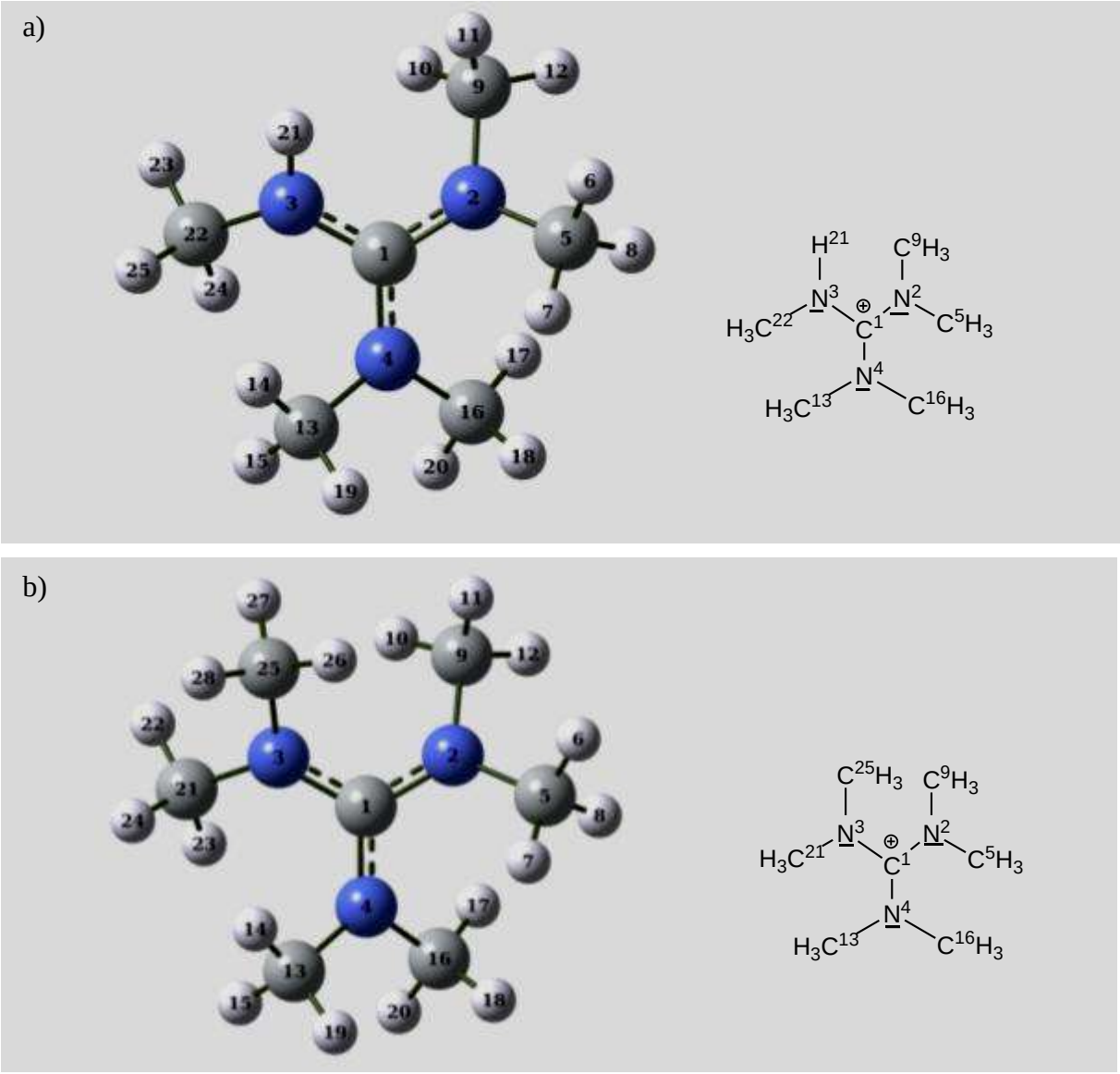


Abbildung 3.9: a) *N*,*N´*,*N´´*,*N´´*-Pentamethylguanidinium-Kation (**11**),
b) *N*,*N*,*N´*,*N´*,*N´´*,*N´´*-Hexamethylguanidinium-Kation (**12**).

Die Überprüfung der Qualität der Geometrie dieser Modellsysteme erfolgt durch den Vergleich der geometrischen Parameter mit den Daten der Röntgenstrukturanalyse.

3.1.2 Vergleich der Methoden für die Geometrieoptimierung der Modellsysteme

Zur Bestimmung einer geeigneten Geometrieoptimierungsmethode wurde untersucht, welches quantenchemische Modell zur Beschreibung des n-Elektronenraumes bei möglichst geringem Aufwand an Zeit und Ressourcen gute Übereinstimmung mit den Daten der Kristallstrukturanalyse erreichen kann und für weitere Berechnungen verwendet wird. Beim Vergleich ist zu beachten, dass die Struktur der Salze im Festkörper unterschiedlich zur Struktur der berechneten isolierten Kationen bzw. Salze sein kann.

Für die Geometrieoptimierungs- und Frequenzrechnungen werden fünf Modelle zur Beschreibung des n-Elektronenraumes eingesetzt. Die Dichtefunktionaltheorie (DFT) basiert auf der Verteilung der Elektronendichte. Die Grundidee der Dichtefunktionaltheorie ist die Berechnung der elektronischen Energie und anderer Eigenschaften von Molekülen als Funktional der Elektronendichte.[63–67] Die DFT-Methode unter Verwendung des Hybrid-Dichtefunktionals B3LYP,[68–71] des Funktionals von *Xu* und *Goddard* X3LYP,[72] des Funktionals von *Grimme* unter Berücksichtigung von Dispersion B97D[73] sowie der Doppelhybrid-Dichtefunktionals B2PLYP[74] von *Grimme*, welches durch Reparametrisierung des Hybridfunktionals B3LYP und die Beimischung der Møller-Plesset-Korrelation zweiter Ordnung (MP2) konstruiert wurde, werden verwendet. Als weitere Methode wird die Wellenfunktionsmethode mit Elektronenkorrelation die Møller-Plesset-Störungstheorie 2. Ordnung (MP2-Methode)[75–79] benutzt. Für alle Berechnungen wurde der 6-31G(d,p)[80–89]-Basissatz verwendet. Dieser Basissatz ist für Iod nicht anwendbar. Aus diesem Grund wurde für das Iodid-Anion der MidiX[90]-Basissatz eingesetzt. Für alle Berechnungen wurde das Programmpaket *Gaussian 09*[91,92] verwendet

Die Gleichgewichtsgeometrien der Modellsysteme des N^3-H-substituierten Methoxybiphenyl-Guanidinium-Kations **5.1**, des N^3-Methyl-substituierten Methoxybiphenyl-Guanidinium-Kations **6.1** und des N^3-*n*-Propyl-substituierten Methoxybiphenyl-Guanidinium-Kations **8.1** (*Abbildung 3.1*), wurden mit verschiedenen Methoden berechnet.

Beim Vergleich der geometrischen Parameter wurde die Differenz zwischen den quantenchemisch berechneten und aus der Röntgenstrukturanalyse erhaltenen C-C- und C-N-Bindungslängen und dazugehörigen Bindungswinkeln und Torsionswinkeln ermittelt.

Außerdem wurden die Interplanarwinkel verglichen. Die genaue Beschreibung der durchgeführten Untersuchung ist im *Kapitel 5.1.2* vorgestellt.

Ein Vergleich der Methoden zeigte, dass für die Berechnung der Modellsysteme **5.1**, **6.1** und **8.1** mit DFT-Methoden unter Verwendung des B3LYP- und B97D-Funktionale die besten Übereinstimmungen mit dem Experiment erzielt werden konnten. Außerdem nehmen diese Methoden im Vergleich zu den anderen vorgestellten Methoden geringere Rechenzeit und Ressourcen (Arbeitsspeicher und Plattenplatz) in Anspruch. Aus diesem Grund wurden für weitere Untersuchungen der verschiedenen Guanidinium-Strukturen die Dichtefunktionaltheorie (DFT-Methode) unter Verwendung des B3LYP- bzw. B97D-Dichtefunktionals ausgewählt.

3.1.3 Vergleich von Modellsystemen der Guanidium-Salze und -Kationen mit den aus der Kristallstrukturanalyse erhaltenen Guanidinium-Salzen

Quantenchemisch optimiert wurden die Strukturen der Guanidinium-Salze (*N*-Dodecyloxybiphenyl-*N´,N´,N´´,N´´*-tetramethylguanidinium-Iodid **1b-I (opt.)**, *N*-Decyloxybiphenyl-*N,N´,N´,N´´,N´´*-pentamethylguanidinium-Iodid **2a-I (opt.)** und *N*-Decyloxybiphenyl-*N*-*n*-propyl-*N´,N´,N´´,N´´*-tetramethylguanidinium-Iodid **4a-I(opt.)**), der jeweiligen isolierten Kationen (**1b**, **2a** und **4a**), der Modellsysteme der Konformationsisomere mit unterschiedlicher relativen Orientierung der Propellerblätter und der Lage des Methoxy-Restes (N^3-H-substituiertes Methoxybiphenyl-Guanidinium-Kation **5.1**, **5.2**, N^3-Methyl-substituiertes Methoxybiphenyl-Guanidinium-Kation **6.1**, **6.2** und N^3-*n*-Propyl-substituiertes Methoxybiphenyl-Guanidinium-Kation **8.1**, **8.2**) und der einfachen Methoxyphenyl- (**9**, **10**) bzw. Methyl-Modellsysteme (**11**, **12**) (*Abbildung 3.1*, *Tabelle 3.1*).

Der Vergleich der geometrischen Parameter dieser Moleküle mit den experimentellen Werten wird zeigen, ob das Iodid-Anion oder der lange *n*-Alkoxy-Rest bei den Berechnungen vernachlässigt werden können. Die genaue Beschreibung der durchgeführten Untersuchung ist im *Kapitel 5.1.3* vorgestellt.

Eine weitere Charakterisierung der Modellsysteme erfolgte durch den Interplanarwinkel φ. Die Ebenen der substituierten Stickstoff-Atome ($N^2(CH_3)_2$-, $N^4(CH_3)_2$- und $N^3R^1R^3$-Ebenen) sind unsymmetrisch orientiert im Bezug auf die zentrale $C^1N^2N^3N^4$-Ebene. Die Verdrillung dieser Ebenen aus der Ebene der zentralen Guanidinium-Einheit kann mit dem Interplanarwinkel φ beschrieben werden, der dem Winkel zwischen der Ebene der zentralen Guanidinium-Einheit ($C^1N^2N^3N^4$) und der Ebene der jeweiligen Aminogruppe ($N^{2,4}(CH_3)_2$ oder $N^3R^1R^3$) entspricht. Auch wichtig für die Beschreibung ist der Interplanarwinkel θ zwischen der $N^3R^1R^3$-Ebene und der Ebene $C^{6'}C^{1'}C^{2'}$ des ersten Phenylringes (*Abbildung 3.10*).

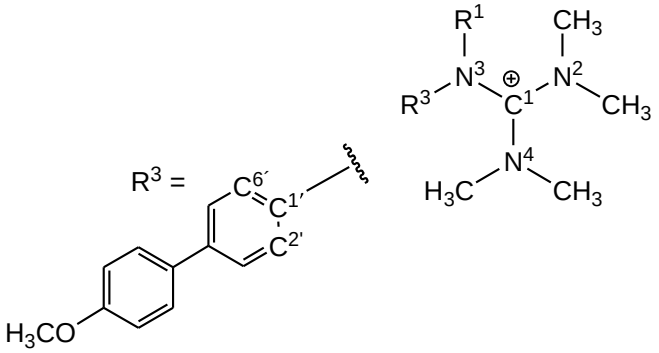


Abbildung 3.10: Allgemeine Formel des Guanidinium-Kations zur Verdeutlichung der Bezeichnung der Interplanarwinkel φ und θ.

Die Interplanarwinkel φ und θ wurden mit dem Programm *Mercury*[93] gemessen. In *Abbildung 3.11* ist am Beispiel vom N^3-H-substituierten Methoxybiphenyl-Guanidinium-Kation **5.1** (R^1 = H, R^3 = Methoxybiphenyl) der Interplanarwinkel φ gezeigt, der durch die zentrale Guanidinium-Einheit $C^1N^2N^3N^4$- (rot) und $N^3R^1R^3$-Ebene (grün) gelegt wurde.

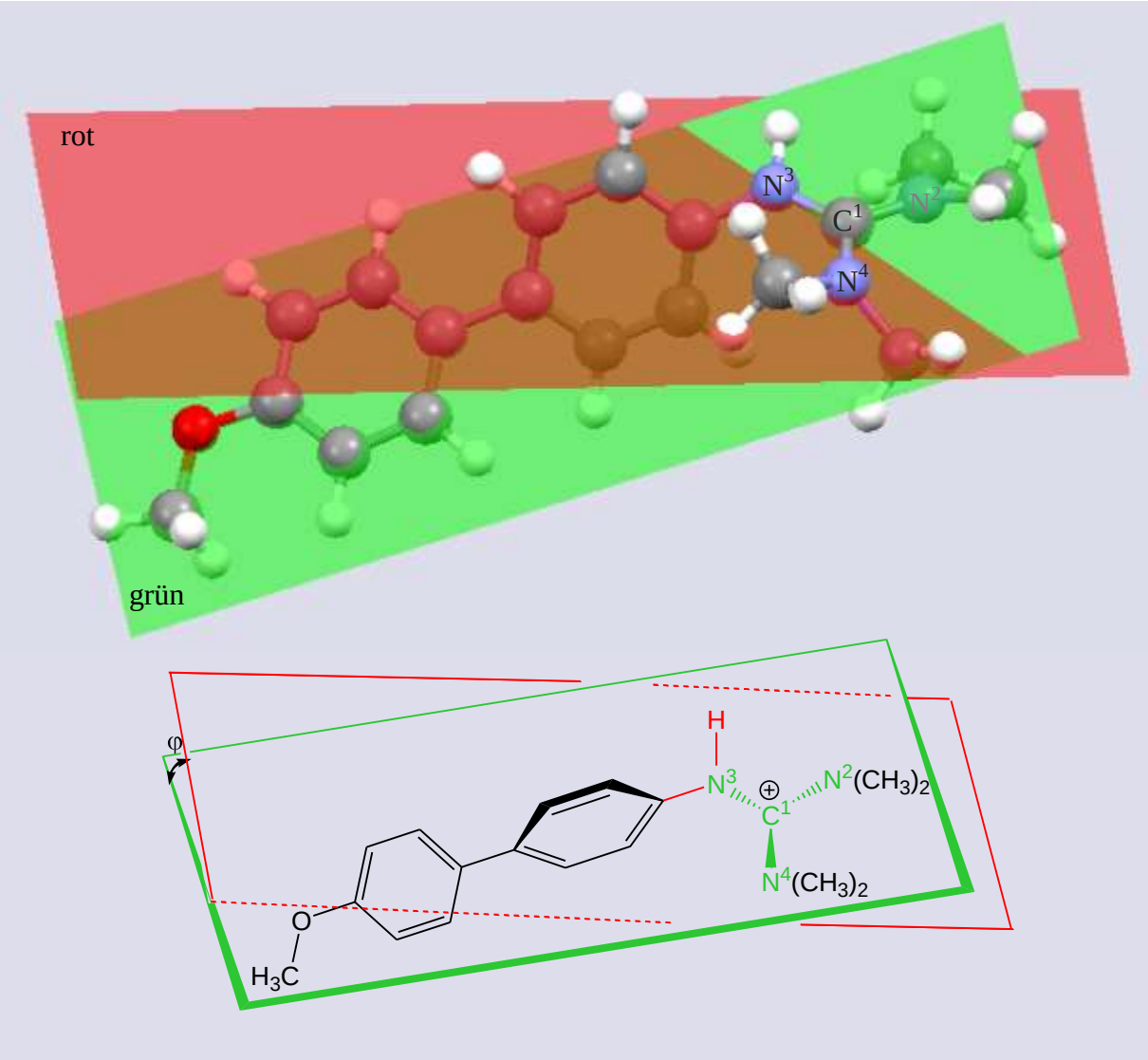


Abbildung 3.11: Interplanarwinkel φ zwischen der zentralen Guanidinium-Einheit ($C^1N^2N^3N^4$) und $N^3R^1R^3$-Ebene.

Der Interplanarwinkel θ zwischen der $N^3R^1R^3$-Ebene (grün) und der Ebene $C^{6'}C^{1'}C^{2'}$ des ersten Phenylringes (blau) wird ebenfalls am Beispiel vom N^3-H-substituierten Methoxybiphenyl-Guanidinium-Kation **5.1** in *Abbildung 3.12* veranschaulicht.

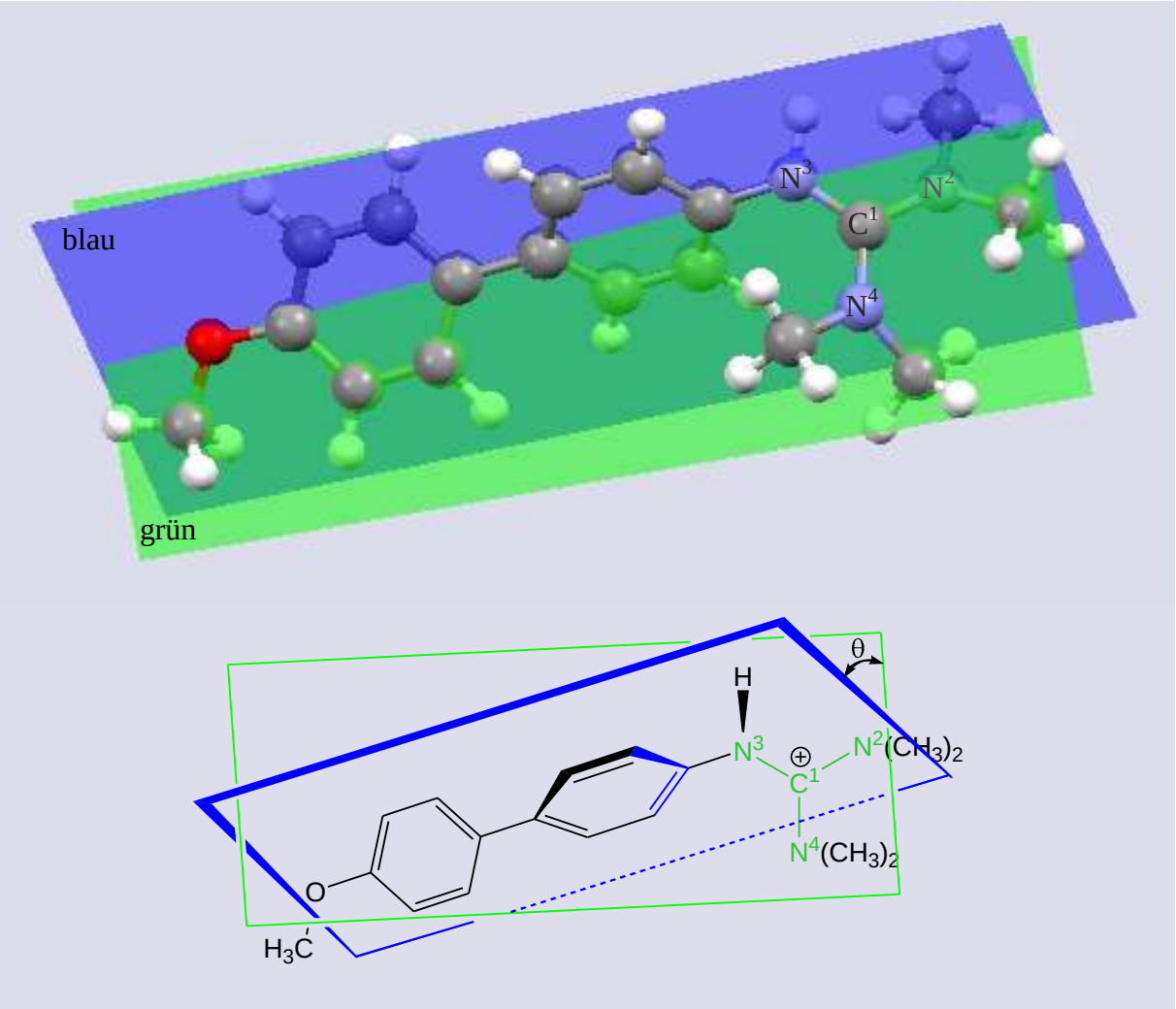


Abbildung 3.12: Interplanarwinkel θ der $N^3R^1R^3$-Ebene und der $C^{6'}C^{1'}C^{2'}$-Ebene des ersten Phenylringes.

Die Interplanarwinkel φ und θ wurden für Molekülstrukturen aus der Kristallstrukturanalyse und für die berechneten Strukturen gemessen und miteinander verglichen. Ergebnisse dieser Untersuchung sind ebenfalls im *Kapitel 5.1.3* dargestellt.

Der Vergleich der geometrischen Parameter wie Bindungslängen, Bindungswinkel, Torsionswinkel und Interplanarwinkel φ und θ zeigt eine gute Übereinstimmung der berechneten Strukturen mit den experimentell bestimmten Strukturen aus der Röntgenstrukturanalyse. Die Kationen **1b**, **2a** und **4a**, deren Startgeometrien den Kristallstrukturen entnommen wurden und die Modellsysteme **5.1**, **6.1** und **8.1** zeigen eine bessere Übereinstimmung als die Modellsysteme der Konformationsisomere **5.2**, **6.2** und **8.2**

mit Linksdrehung der Propellerblätter und *anti*-Orientierung des Methoxy-Restes zum R^1-Rest (*Kapitel 3.1.3*).

Ein Ersatz des Methoxybiphenyl-Restes durch Methoxyphenyl- bzw. Methyl-Rest (Modellsysteme **9** – **12**) hat keinen großen Einfluss auf die Interplanarwinkel φ und θ und auf die gesamte Geometrie des Grundgerüsts.

Das Iodid-Anion hat einen Einfluss auf die Strukturen. Deshalb wurden für weitere Untersuchungen zusätzlich Guanidinium-Iodide mit dem kurzen Methoxybiphenyl-Rest **5.1-I**, **6.1-I** und **8.1-I** eingesetzt.

3.2 Analyse der elektronischen Struktur

In diesem Kapitel werden die elektronischen Eigenschaften von Modellsystemen der Guanidinium-Kationen und Guanidinium-Iodide sowie die elektronischen Eigenschaften von Modellsystemen der neutralen Guanidine mit Hilfe der NBO- und NLMO-Analyse untersucht.

3.2.1 Analyse der natürlichen Bindungsorbitale (NBO) von Modellsystemen der Guanidinium-Salze, -Kationen und Guanidine

Im *Kapitel 3.1* wurde gezeigt, dass die experimentell untersuchten Guanidinium-Salze mit langen *n*-Alkoxy-Ketten für quantenchemische Berechnungen durch vereinfachte Modellsysteme ersetzt werden können, da die Länge der *n*-Alkoxy-Kette keinen Einfluss auf die Struktur der Guanidinium-Einheit hat. Das Iodid-Anion hingegen hat einen Einfluss auf die Struktur. Die Modellsysteme **5.1**, **6.1** und **8.1** (*gauche*-*n*-Propyl-Kette), die jeweiligen Salze **5.1-I**, **6.1-I** und **8.1-I** und Modellsysteme der Konformationsisomere **5.2**, **6.2** und **8.2** (*anti*-*n*-Propyl-Kette) wurden mittels der NBO-Analyse untersucht (*Abbildung 3.1*).

Um den Einfluss der Methoxybiphenyl-Einheit auf die Ladungsverteilung besser abschätzen zu können und eine weiterreichende Delokalisierung der positiven Ladung im Molekül zu untersuchen, werden zum Vergleich auch die Methoxyphenyl-Derivate **9** und **10** und die Methyl-Derivate **11** und **12** untersucht. Für diese Verbindungen werden nur die isolierten Kationen der N^3-H- bzw. N^3-Methyl-substituierten Verbindungen betrachtet.

Die Ladungsverteilung in den Guanidinium-Kationen **5** – **12** wurde mit Hilfe der NBO-Methode[94] berechnet. Für alle NBO-Rechnungen wurde die DFT-Methode unter

Verwendung des B3LYP-Hybrid-Funktionals und 6-31G(d,p) Basissatzes eingesetzt. Für die Berechnungen wurde das Programmpaket *Gaussian 09* mit der „Natural Bond Orbitals"-Erweiterung (*NBO 5.9*[95]) verwendet.

Für jedes Atom wurden mit der NBO-Methode die Ladungen (natural charge) berechnet, die zu Gruppenladungen addiert wurden. Detaillierte Ergebnisse der NBO-Untersuchungen der Modellsysteme sind im *Kapitel 5.2.1* zu finden.

Der Vergleich der Modellsysteme der Konformationsisomere mit unterschiedlicher relativer Orientierung der Propellerblätter und unterschiedlicher Lage des Methoxy-Restes (**5.1** und **5.2** bzw. **6.1** und **6.2**) zeigt, dass diese identische Gruppenladungen haben. Beim Vergleich der Modellsysteme mit den unterschiedlichen Substituenten am N^3-Atom wurde eine Differenz zwischen den Ladungen am N^3-Atom festgestellt. Die negative Ladung am N^3-Atom in N^3-H-substituierten Modellsystemen **5.1** und **5.2** ist größer als in N^3-Methyl-substituierten Modellsystemen **6.1** und **6.2**. Weitere Vergrößerung des R^1-Substituenten (Me → Et → *n*-Pr) führt zu keiner Veränderung in der Ladungsverteilung.

Die Untersuchung der N^3-H- bzw. N^3-Methyl-substituierten Methoxybiphenyl-Derivate **5.1** und **6.1**, Methoxyphenyl-Derivate **9** und **10** und Methyl-Derivate **11** und **12** zeigt, dass der R^3-Substituent (R^3 = Methoxyphenyl, Methoxyphenyl oder Methyl) keine Auswirkung auf die Ladungsverteilung hat. Daraus folgt, dass aufgrund der nicht koplanaren Anordnung des R^3-Substituenten und der zentralen Guanidinium-Einheit keine zusätzliche Delokalisierung der positiven Ladung über die Phenylringe stattfindet (*Kapitel 5.2.1*).

In *Abbildung 3.13* ist die Orientierung der Ebene des Aryl-Substituenten relativ zur Ebene der Guanidinium-Einheit in beiden Guanidinium-Kationen **5.1** und **9** dargestellt.

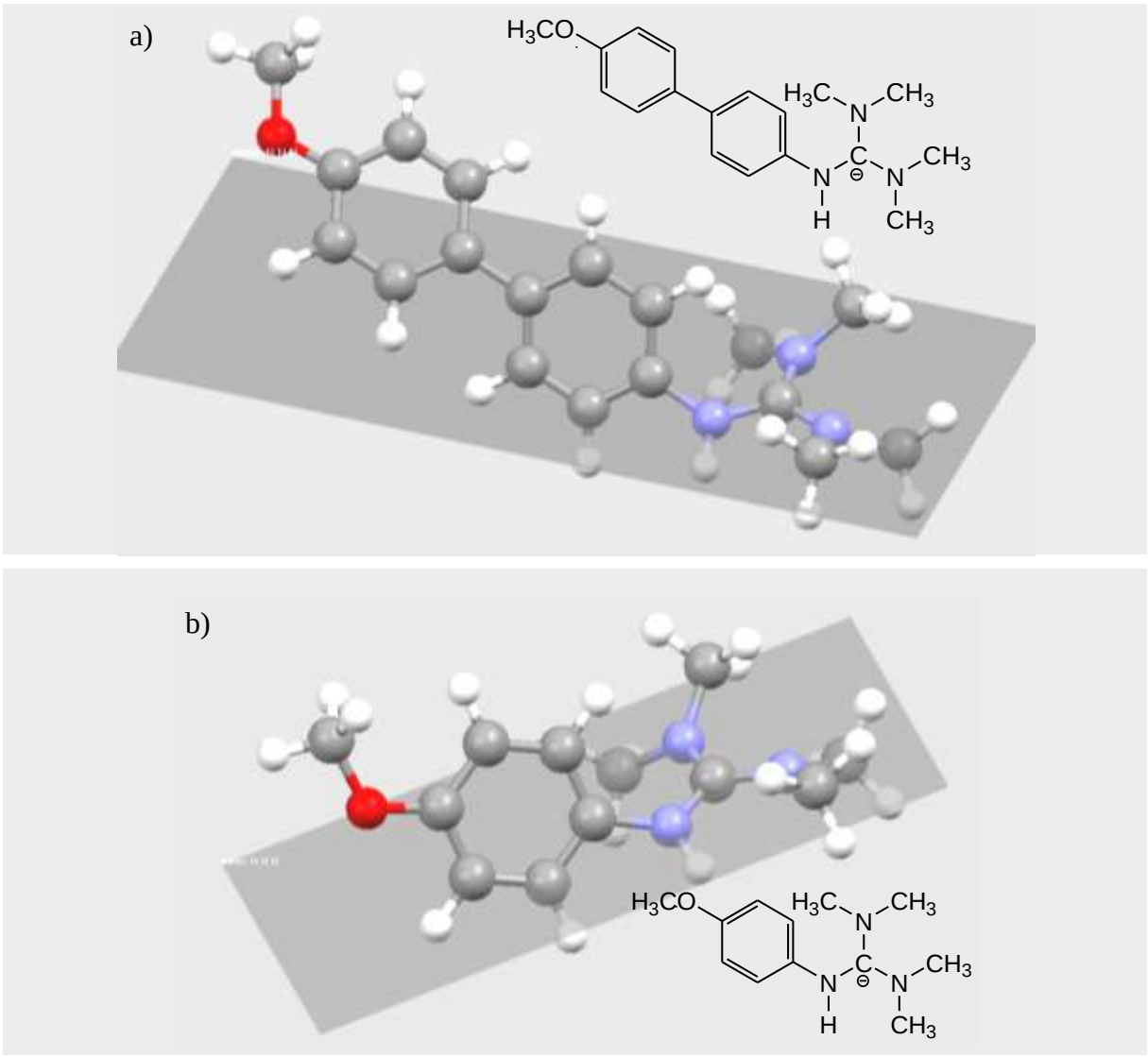


Abbildung 3.13: a) *N*-Methoxybiphenyl-*N´*,*N´*,*N´´*,*N´´*-tetramethylguanidinium-Kation (**5.1**)
b) *N*-Methoxyphenyl-*N´*,*N´*,*N´´*,*N´´*-tetramethylguanidinium-Kation (**9**).

Abbildung 3.13 verdeutlicht die propellerartige Struktur dieser Verbindungen. Aufgrund sterischer Hinderung liegt der Methoxybiphenyl- bzw. Methoxyphenyl-Rest nicht in der $C^1N^2N^3N^4$-Ebene der zentralen Guanidinium-Einheit. Dies wurde im *Kapitel 3.1.3* mit Hilfe der Interplanarwinkel φ und θ beschrieben.

Die NBO-Analyse von neutralen Guanidinen zeigt die unterschiedliche Ladungsverteilung im Vergleich zu Guanidinium-Kationen. Eine detaillierte Untersuchung ist im *Kapitel 5.2.1* zu finden. Die neutralen Guanidine **13**, **14** und **15** sind in *Abbildung 3.14* dargestellt.

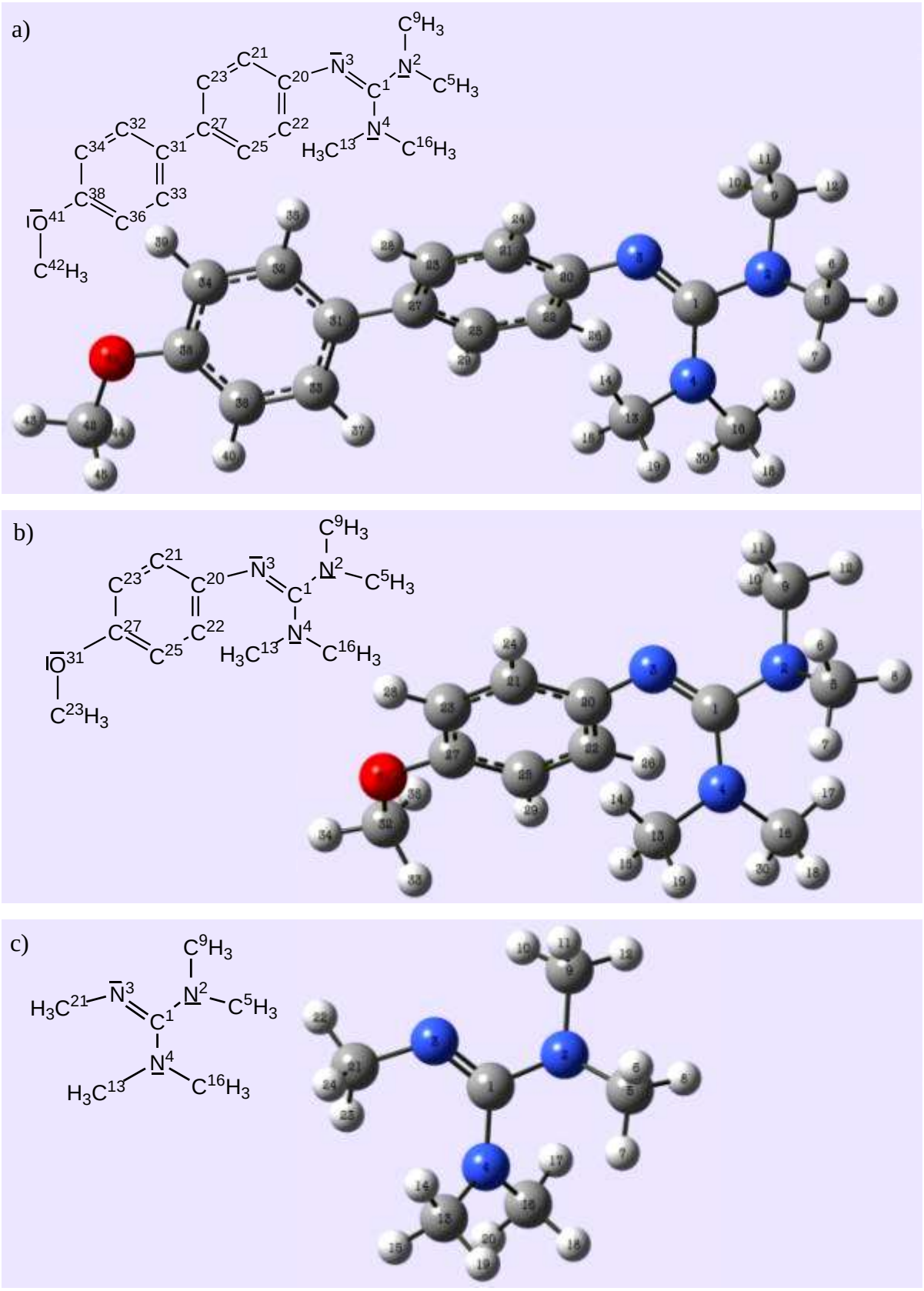


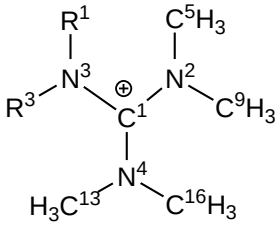
Abbildung 3.14: a) *N*-Methoxybiphenyl-*N´*,*N´*,*N´´*,*N´´*-tetramethylguanidin (**13**),
b) *N*-Methoxyphenyl-*N´*,*N´*,*N´´*,*N´´*-tetramethylguanidin (**14**),
c) *N*,*N´*,*N´*,*N´´*,*N´´*-Pentamethylguanidin (**15**).

Die Ladungsverteilung zeigt eine starke $C^{\delta+}$–$N^{\delta-}$-Polarisierung der C^1=N^3-Doppelbindung, die sich mit der abnehmender Größe des R^3-Restes verringert (*Kapitel 5.2.1*).

Die NBO-Analyse ermöglicht auch die Berechnung von Wiberg-Bindungsindizes[96] (Wiberg Bond Index, WBI). Diese beschreiben die klassischen Bindungsordnungen, d. h. die Anzahl kovalenter Bindungen in Molekülen. Im *Anhang B* in *Tabelle B4* sind WBIs für alle Atome der Modellsysteme **5** – **12** aufgeführt. *Tabelle 3.2* zeigt die Wiberg-Bindungsindizes der zentralen Guanidinium-Einheit.

Tabelle 3.2: Wiberg-Bindungsindizes (Wiberg Bond Index WBI) der zentralen Guanidinium-Einheit für kationische Modellsysteme **5** – **12**.

	5	**6**	**7**	**8**	**9**	**10**	**11**	**12**
C^1	3,90	3,90	3,90	3,90	3,90	3,90	3,90	3,90
N^2	3,39	3,38	3,38	3,38	3,38	3,38	3,39	3,39
N^3	3,24	3,39	3,38	3,38	3,24	3,39	3,23	3,39
N^4	3,39	3,40	3,41	3,41	3,38	3,40	3,37	3,39
C^5	3,74	3,75	3,75	3,75	3,75	3,75	3,74	3,75
C^9	3,74	3,75	3,75	3,75	3,74	3,75	3,74	3,75
C^{13}	3,74	3,74	3,74	3,74	3,74	3,75	3,74	3,75
C^{16}	3,75	3,75	3,75	3,75	3,75	3,75	3,74	3,75



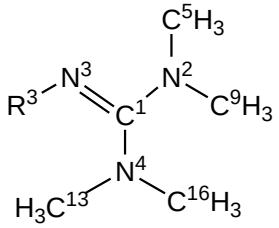
Der Wiberg-Bindungsindex des zentralen Kohlenstoffs ist kleiner als vier und für die Stickstoffatome höher als drei. Dies deutet darauf hin, dass die C^1–N-Bindungen polarisiert sind.

Der Wiberg-Bindungsindex des zentralen Kohlenstoff-Atoms beschreibt eine Anzahl kovalenter Bindungen von 3,90. Die 3 entspricht drei C^1–N-σ-Bindungen und 0,9 erklärt den Doppelbindungsanteil dieser Bindungen. Die C^1–N^2-, C^1–N^3- sowie C^1–N^4-Bindungslängen betragen in den Modellsystemen **5** – **12** 1,35 Å und sind kürzer als eine C–N-Einfachbindung (1,47 Å in H_3C–NH_2) und länger als eine C=N-Doppelbindung (1,27 Å in H_2C=NH). Die berechneten Werte der Wiberg-Bindungsindizes entsprechen den erwarteten Bindungsordnungen in diesen Modellsystemen.

Wiberg-Bindungsindizes der Guanidine **13** – **15** sind im *Anhang B* in *Tabelle B6* dargestellt. *Tabelle 3.3* zeigt die Wiberg-Bindungsindizes der zentralen Guanidinium-Einheit.

Tabelle 3.3: Wiberg-Bindungsindizes (Wiberg Bond Index WBI) der zentrallen Guanidinium-Einheit für neutrale Guanidine **13** – **15**.

	13	**14**	**15**
C^1	3,92	3,92	3,93
N^2	3,28	3,26	3,24
N^3	3,11	3,12	3,07
N^4	3,27	3,24	3,23
C^5	3,79	3,80	3,80
C^9	3,78	3,79	3,79
C^{13}	3,78	3,79	3,79
C^{16}	3,79	3,79	3,79



Die berechneten Werte der Wiberg-Bindungsindizes der Guanidine entsprechen größenordnungsmäßig denen der Kationen. Der Wiberg-Bindungsindex des C^1-Atoms beträgt 3,92 und entspricht drei C^1–N-σ-Bindungen und einer C^1–N^3-π-Bindung. Die C^1–N^2- sowie C^1–N^4-Bindungslängen betragen in Guanidinen **13** – **15** 1,40 Å und sind kürzer als eine C–N-Einfachbindung (1,47 Å in H_3C–NH_2). Diese Bindungen sind um 0,05 Å länger als die Bindungen in den Kationen, was auf einen geringeren Doppelbindungscharakter hindeutet. Der C^1–N^3-Bindungsabstand, der 1,29 Å beträgt, ist sehr ähnlich einer C=N-Doppelbindung (1,27 Å in H_2C=NH) und ist um 0,06 Å kürzer, als der in den Kationen. Somit entsprechen die berechneten Wiberg-Bindungsindizes den erwarteten Bindungsordnungen in diesen Verbindungen.

3.2.2 Analyse der natürlichen lokalisierten Molekülorbitale (NLMO) von Modellsystemen der Guanidinium-Salze, -Kationen und Guanidine

In diesem Abschnitt werden die Resonanzgrenzstrukturen der Modellsysteme mit dem größten Anteil am Resonanzhybrid ermittelt und die Delokalisierung der positiven Ladung untersucht.

Natürliche lokalisierte Molekülorbitale (NLMO) sind zum Teil lokalisierte Molekülorbitale, die den Anteil der Delokalisierung für ein natürliches bindendes Molekülorbital (NBO) beschreiben. Die NLMO-Analyse untersucht die Delokalisierung der Elektronen über mehr als eine Bindung und gibt an über wie viele Atome die Elektronendichte delokalisiert ist. Des Weiteren ermöglicht die NLMO-Analyse die Ermittlung der Resonanzgrenzstruktur mit dem größten Anteil am Resonanzhybrid.[97] Die NLMO-Berechnungen wurden mit der B3LYP/6-31G(d,p)-Methode durchgeführt. Für die Berechnungen wurde das Programmpaket *Gaussian 09* mit der „Natural Bond Orbitals"-Erweiterung (*NBO 5.9*[95]) verwendet.

Die NLMOs wurden für die Modellsysteme **5** – **12** berechnet. Für die Bestimmung der Resonanzgrenzstruktur (RGS) mit dem größten Anteil am Resonanzhybrid sind die NLMOs, die C- bzw. N-Atome enthalten (für N^3-H-substituierte Verbindungen auch H^{31}-Atom) ausreichend. Die BD-NLMOs (2-center bond), die Zweizentren-Bindungen darstellen und die LP-NLMOs (lone pair), die für die freien Elektronenpaare zuständig sind sind vom besonderen Interesse. *Kapitel 5.2.2* beschreibt die detaillierte NLMO-Untersuchung aller Modellsysteme.

Beim Vergleich der nach der NLMO-Analyse erhaltenen Resonanzgrenzstrukturen (RGS) für die N^3-H-substituierten Modellsysteme **5.1**, **5.1-I** und **5.2** zeigt sich, dass diese nicht identisch sind. Ebenfalls wurde festgestellt, dass die NLMOs durch den R^1-Substituent (H, Me, Et und *n*-Pr) beeinflusst werden. Die Resonanzgrenzstrukturen unterscheiden sich jedoch nur in den direkt am N^3-Atom verknüpften Phenylringen des Methoxyphenyl-Restes. In einigen RSGs haben diese Phenylringe chinoide Struktur. Dies liegt daran, dass für ein Molekül mit cyclisch konjugierten π-Elektronen eine einzige Lewis-Struktur zur Beschreibung des realen Bindungszustands nicht ausreicht. So sind mehrere Resonanzgrenzstrukturen möglich, die einen bestimmten Anteil am Resonanzhybrid haben.

Die zentrale Guanidinium-Einheit kann durch die in *Abbildung 3.15* gezeigten mesomeren Resonanzgrenzstrukturen dargestellt werden (für R^1 und R^3 siehe *Abbildung 3.1*).

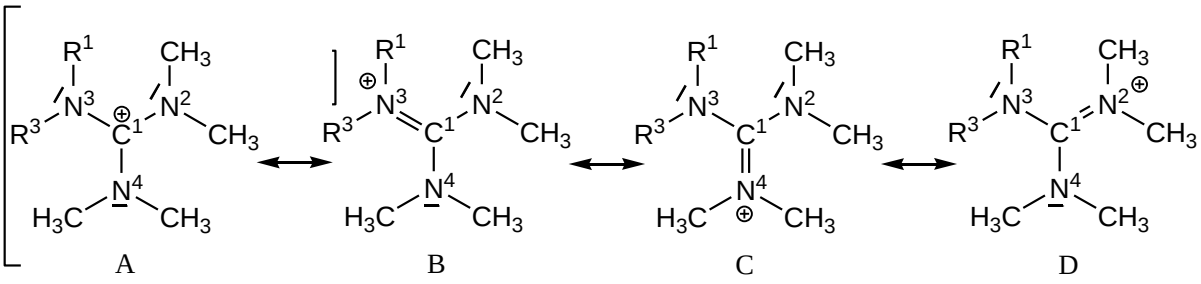


Abbildung 3.15: Resonanzgrenzstrukturen (RGS) der zentralen Guanidinium-Einheit von Modellsystemen **5** – **12**.

Für alle Modellsysteme für die zentrale Guanidinium-Einheit wurde die gleiche Resonanzgrenzstruktur mit dem größten Anteil am Resonanzhybrid berechnet, in der sich die positive Ladung am zentralen Kohlenstoff-Atom befindet (RGS **A**), was im Einklang mit der NBO-Analyse ist.

Die Methoxyphenyl-Strukturen **9** und **10** unterscheiden sich von den jeweiligen Methoxybiphenyl-Strukturen **5.2** und **6.2** nur durch die Abwesenheit des zweiten Phenylringes. Für die zentrale Guanidinium-Einheit wurde RGS **A** als Resonanzgrenzstruktur mit dem größten Anteil am Resonanzhybrid berechnet.

Für die Modellsysteme **11** und **12** (R^3 = Methyl) entspricht die Resonanzgrenzstruktur mit dem größten Anteil am Resonanzhybrid der RGS **B**. Bei diesen Molekülen sind mehrere energetisch entartete Resonanzgrenzstrukturen möglich.

Die NLMO-Analyse der neutralen Guanidine soll zeigen, ob diese als Zwitterion vorliegen. Die für den Resonanzhybrid relevanten Grenzstrukturen zeigt *Abbildung 3.16*.

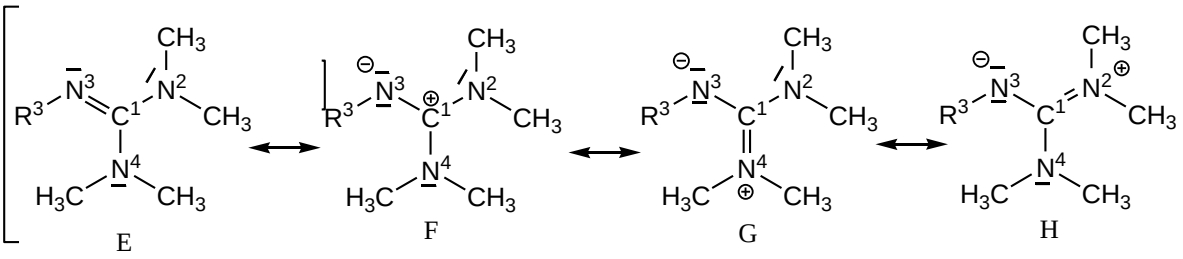


Abbildung 3.16: Resonanzgrenzstrukturen (RGS) der zentralen Guanidinium-Einheit von Guanidinen **13** – **15**.

Die Untersuchung gibt keinen Hinweis auf eine zwitterionische Struktur und zeigt, dass die Resonanzgrenzstruktur mit dem größten Anteil am Resonanzhybrid für neutrale Guanidine der RGS **E** entspricht.

Die Polarisierung der LP-NLMOs der N-Atome gibt die Auskunft über die Delokalisierung der π-Elektronen innerhalb der zentralen Guanidinium-Einheit der Guanidinium-Kationen und Guanidine. Wie im *Kapitel 5.2.2* ausführlich beschrieben, sind in allen kationischen Modellsystemen **5** – **12** die drei freien Elektronenpaare der Stickstoff-Atome über die vier Atome der zentralen Guanidinium-Einheit delokalisiert. Die C^1–N-Bindungen in Guanidinium-Kationen haben einen partiellen Doppelbindungscharakter, was die C^1–N^2-, C^1–N^3- sowie C^1–N^4-Bindungslängen (vgl. *Kapitel 3.2.1*, Wiberg-Bindungsindizes) und die Delokalisierung der drei freien Elektronenpaare bestätigt.

In Guanidinen **13** – **15** ist ein geringerer Bedarf an Delokalisierung der Elektronendichte über die zentrale Guanidinium-Einheit im Vergleich zu den Guanidinium-Kationen zu beobachten. Die C^1–N^2- sowie C^1–N^4-Bindungslängen hier sind um 0,05 Å größer als in den Kationen, was auf einen geringeren Doppelbindungscharakter hindeutet. Der C^1–N^3-Bindungsabstand entspricht einer C=N-Doppelbindung und ist um 0,06 Å kleiner, als dieser in Kationen (vgl. *Kapitel 3.2.1*, Wiberg-Bindungsindizes). Somit wird die C^1=N^3-Doppelbindung der Resonanzgrenzstruktur RGS **E** in den Strukturen **13** – **15** bestätigt.

3.2.3 MO-Diagramme und Visualisierung von HOMO/LUMO von Modellsystemen der Guanidinium-Kationen

In diesem Kapitel werden aus NBO-Analyse erhaltene relevante Molekülorbitale diskutiert und die mit Hilfe von *GaussView* visualisiert.

Die NBO- und NLMO-Analyse zeigte, dass die positive Ladung in Guanidinium-Kationen nicht über die beiden Phenylringe delokalisiert wird und die Konjugation wegen sterischer Anordnung dieser Moleküle unterbrochen wird. An Modellsystemen **5.1**, **6.1** und **8.1** wird untersucht, ob die Auswertung der Molekülorbitale (MO) diesen Befund bestätigt.

Im *Kapitel 5.2.3* wird am Beispiel von Benzol und Benzylkation die Auswertung und Visualisierung der Molekülorbitale ausführlich beschrieben. Für diese Moleküle werden MO-Diagramme aufgestellt und Delokalisierung der π-Elektronen gezeigt. Für die Untersuchung der Delokalisierung des π-Systems der Modellsysteme **5.1**, **6.1** und **8.1** ist es ausreichend HOMO–1, HOMO, LUMO und LUMO+1 dieser Verbindungen zu untersuchen. Die HOMO–1, HOMO, LUMO und LUMO+1-π-Orbitale des Modellsystems **5.1** wurden anhand *Tabelle B23* (*Anhang B*) ausgewertet und sind in *Abbildung 3.17* gezeigt.

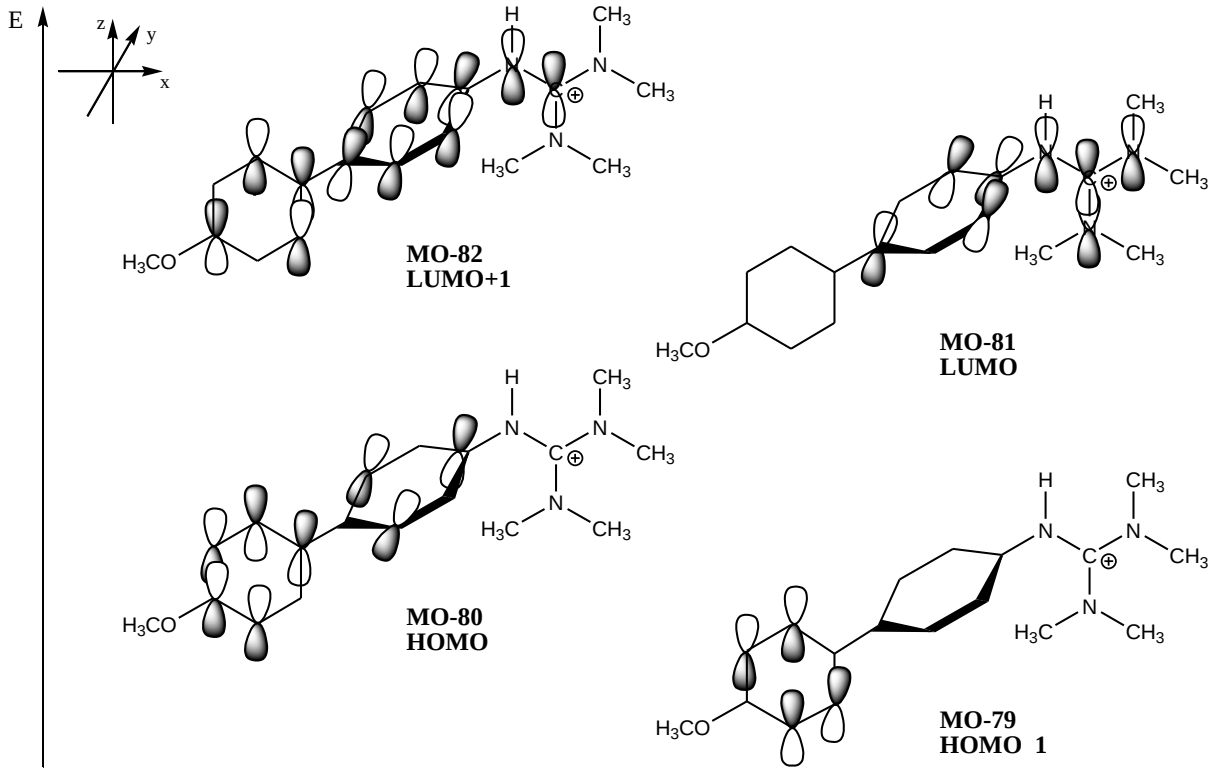


Abbildung 3.17: Ausgewählte MO´s von Modellsystem **5.1**.

Die MO-Koeffizienten haben unterschiedliche Vorzeichen und unterschiedliche p_x-, p_y- und p_z-Anteile, was die Ausrichtung der p-Orbitale im Raum beschreibt (*Abbildung 3.17*).

Im Modellsystem **5.1** sind die Koeffizienten der p-Orbitale in den gezeigten Molekülorbitalen für manche C-Atomen der beiden Phenylringe und für das zentrale C^1-Atom sehr klein. Dies deutet auf die unterbrochene Konjugation im π-System hin. Die π-Elektronen sind über die CN_3-Einheit delokalisiert. Innerhalb der beiden Phenylringe erfolgt ebenfalls eine Delokalisierung der π-Elektronen. Delokalisierung von π-Elektronen der zentralen Guanidinium-Einheit über die Phenylringe findet jedoch nicht statt.

Die nach der NLMO-Analyse erhaltenen HOMO–1, HOMO, LUMO und LUMO+1 des *N*^{3}-H-substituierten Modellsystems **5.1** sind in *Abbildung 3.18* dargestellt.

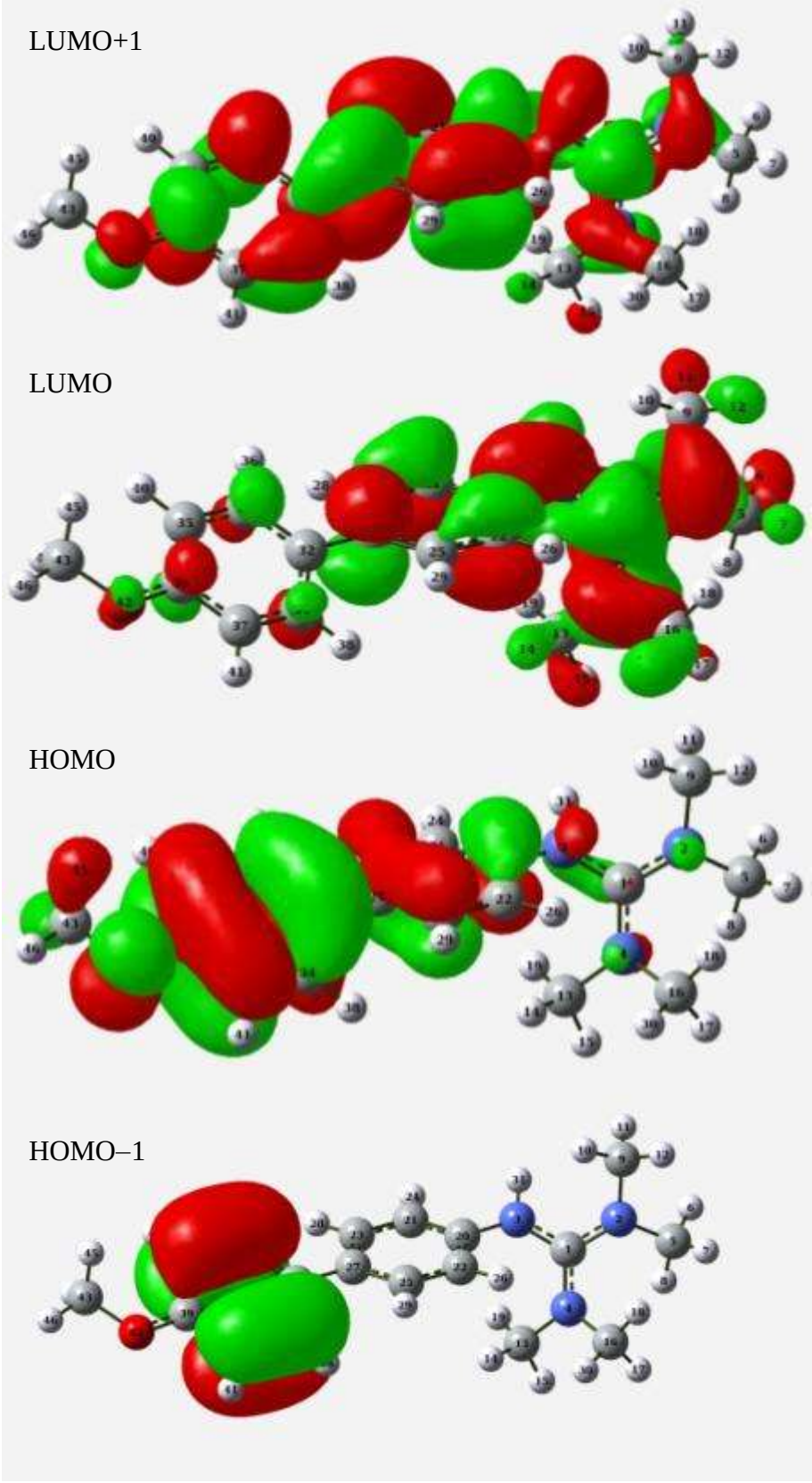


Abbildung 3.18: Mit der NLMO-Analyse berechneten HOMO–1, HOMO, LUMO und LUMO+1 für das Modellsystem **5.1**.

Für die Delokalisierung der positiven Ladung ist das LUMO-Orbital entscheidend. Dieses zeigt deutliche Delokalisierung der positiven Ladung innerhalb der zentralen Guanidinium-Einheit und zum Teil Delokalisierung auf den ersten Phenylring. Die NBO-Analyse zeigte auch, dass 75% der positiven Ladung über die zentrale Guanidinium-Einheit verteilt sind und 25% über die beiden Phenyl-Ringe (*Tabelle 5.7*).

Die NBO- und NLMO-Analyse (*Kapitel 3.2.1, 3.2.2*) zeigt wie die Molekülorbital-Analyse nur geringe Unterschiede zwischen den N^3-H-, N^3-Methyl- und N^3-*n*-Propyl-substituierten Modellsystemen. Die in *Abbildung 3.19* gezeigten Molekülorbitale des Modellsystems **6.1** sind sehr ähnlich den Molekülorbitalen des Modellsystems **5.1**. Nur die Vorzeichen mancher MO-Koeffizienten sind umgekehrt. Dies hat aber keine Auswirkung auf das Gesamtergebnis (*Tabelle B24, Anhang B*).

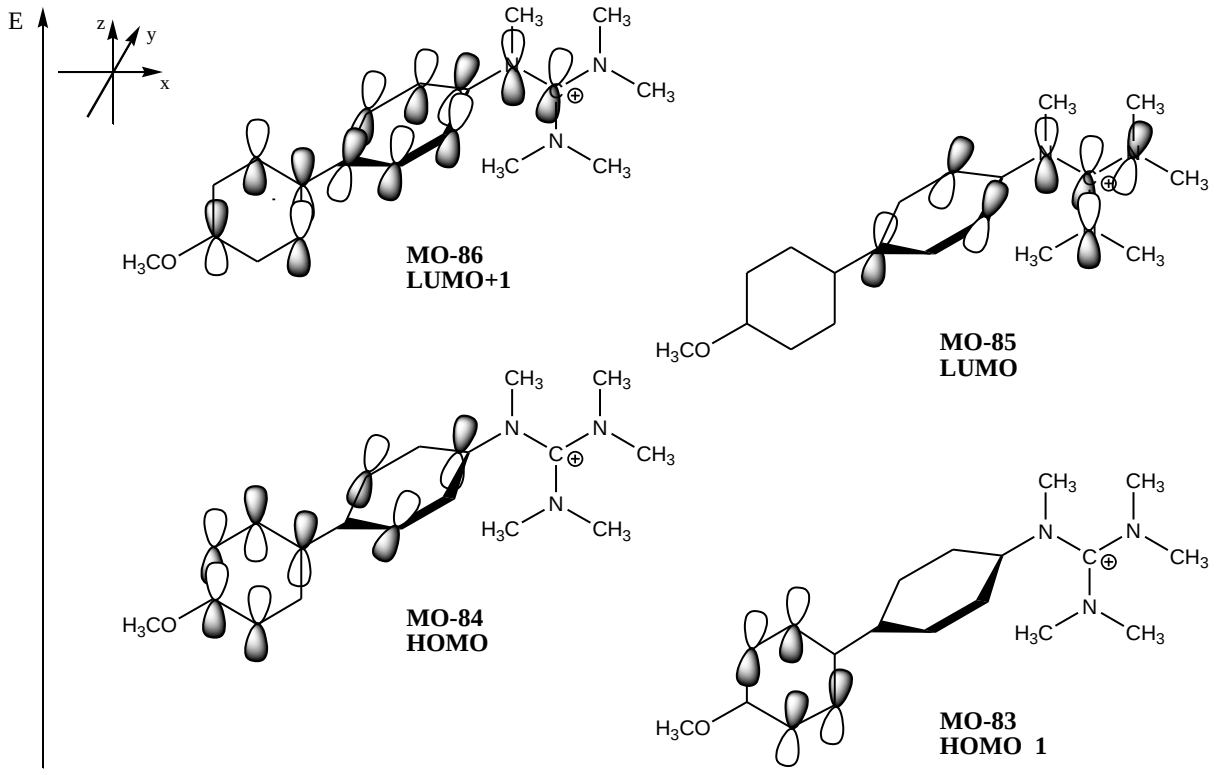


Abbildung 3.19: Ausgewählte MO´s von Modellsystem **6.1**.

Die nach der NLMO-Analyse erhaltenen HOMO−1, HOMO, LUMO und LUMO+1 des N^3-Methyl-substituierten Modellsystems **6.1** sind in *Abbildung 3.20* dargestellt.

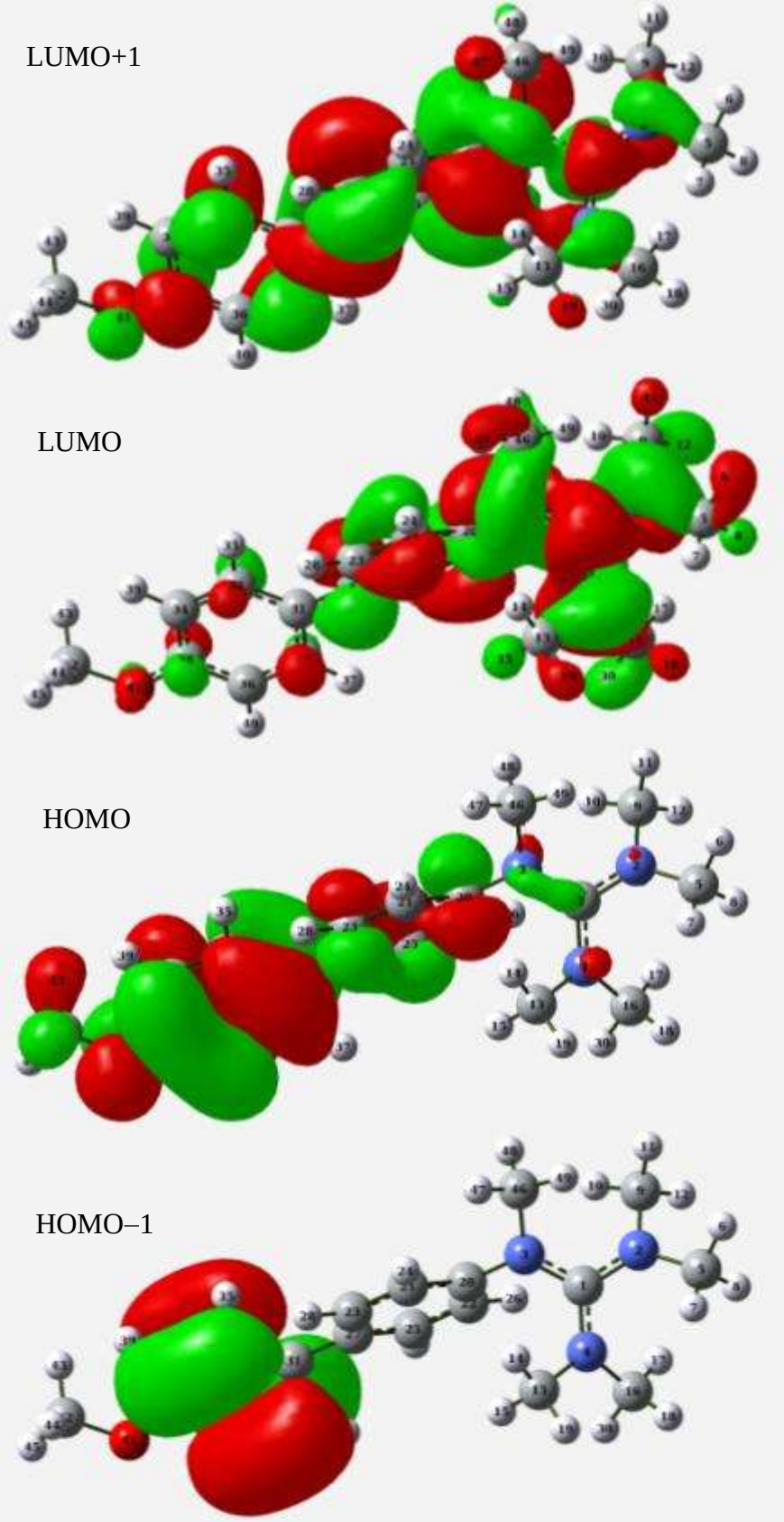


Abbildung 3.20: Mit der NLMO-Analyse berechneten HOMO–1, HOMO, LUMO und LUMO+1 für das Modellsystem **6.1**.

Beim Vergleich von MO der Modellsysteme **5.1** und **6.1** (*Abbildung 3.19* und *3.20*) ist festzustellen, dass diese sich kaum voneinander unterscheiden. Das Gleiche gilt auch für das Modellsystem **8.1** (*Tabelle B25*, *Abbildung B1*, *Anhang B*). Somit hat die Methyl-Guppe am N^3-Atom keinen Einfluss auf die Verteilung der positiven Ladung in Guanidinium-Kationen. Die um einen Phenylring vereinfachten Modellsysteme **9** und **10** haben sehr ähnliche Molekülorbitale (*Abbildung B2* und *B3*, *Anhang B*). Die NBO-Analyse zeigte auch keinen Unterschied in der Ladungsverteilung zwischen den Methoxybiphenyl- bzw. Methoxyphenyl-substituierten Modellsystemen. Auch hier befinden sich 70% der positiven Ladung am zentralen Kohlenstoff-Atom C^1 und 30% sind über weitere Atome des Kations verteilt. Die NLMO-Analyse zeigt, dass die Delokalisierung in Strukturen mit einem Phenylring und mit zwei Phenylringen gleich ist. Die Verdrillung des direkt am N^3-Atom gebundenes Phenylringes ist für diese Modellsysteme gleich, die Interplanarwinkel θ zwischen der $N^3R^1R^3$-Ebene und der Ebene $C^{6'}C^{1'}C^{2'}$ des ersten Phenylringes unterscheiden sich kaum (*Tabelle 5.6*).

Die mit NBO- und NLMO-Methoden berechnete Ladungsverteilung, die Resonanzgrenzstruktur mit dem größten Anteil am Resonanzhybrid sowie die Rechnungen zur Delokalisierung des π-Systems für die Modellsysteme **5** – **8** können auf die experimentell untersuchten Guanidinium Salze **1b-I**, **2a-I** und **4a-I** übertragen werden.

3.3 ^{1}H-NMR-Berechnungen und Untersuchungen von Rotationsbarrieren um C^{1}–N-Bindungen

In diesem Kapitel werden quantenchemische Rechnungen zur Bestimmung von Rotationsbarrieren in Alkyl-Aryl-substituierten Guanidinium-Kationen durchgeführt. Die drei Rotationsbarrieren um die C^{1}–N-Bindungen der zentralen Guanidinium-Einheit werden berechnet und mit experimentellen Daten verglichen. Des Weiteren werden die ^{1}H-NMR-chemischen Verschiebungen berechnet.

3.3.1 Experimentelle ^{1}H-DNMR-Untersuchungen und Bestimmung von Rotationsbarrieren in Guanidinium-Salzen

Die C^{1}-N-Bindungen in Guanidinium-Salzen besitzen einen partiellen Doppelbindungscharakter. Die Länge dieser Bindung beträgt in den Modellsystemen **5** – **12** ca. 1,35 Å und liegt damit zwischen der Bindungslänge einer C–N-Einfachbindung (1,47 Å in $H_3C–NH_2$) und einer C=N-Doppelbindung (1,27 Å in $H_2C=NH$). Die Rotation um diese Bindung ist eingeschränkt. Die Rotationsbarriere kann experimentell und quantenchemisch bestimmt werden.

Experimentelle Untersuchungen zu den Rotationsbarrieren in Guanidinium-Salzen **1b-I**, **2b-I**, **3b-I** und **4b-I** (*Abbildung 1.3*) wurden mit Hilfe der dynamischen ^{1}H-NMR-Spektroskopie (^{1}H-DNMR[98,99]) in der Arbeitsgruppe um *Laschat* (Universität Stuttgart) durchgeführt.[44]

Es sind drei Rotationen um die C^{1}–N-Bindungen möglich, die im Weiteren als **Rotationen 1** – **3** bezeichnet werden (*Abbildung 3.21*).

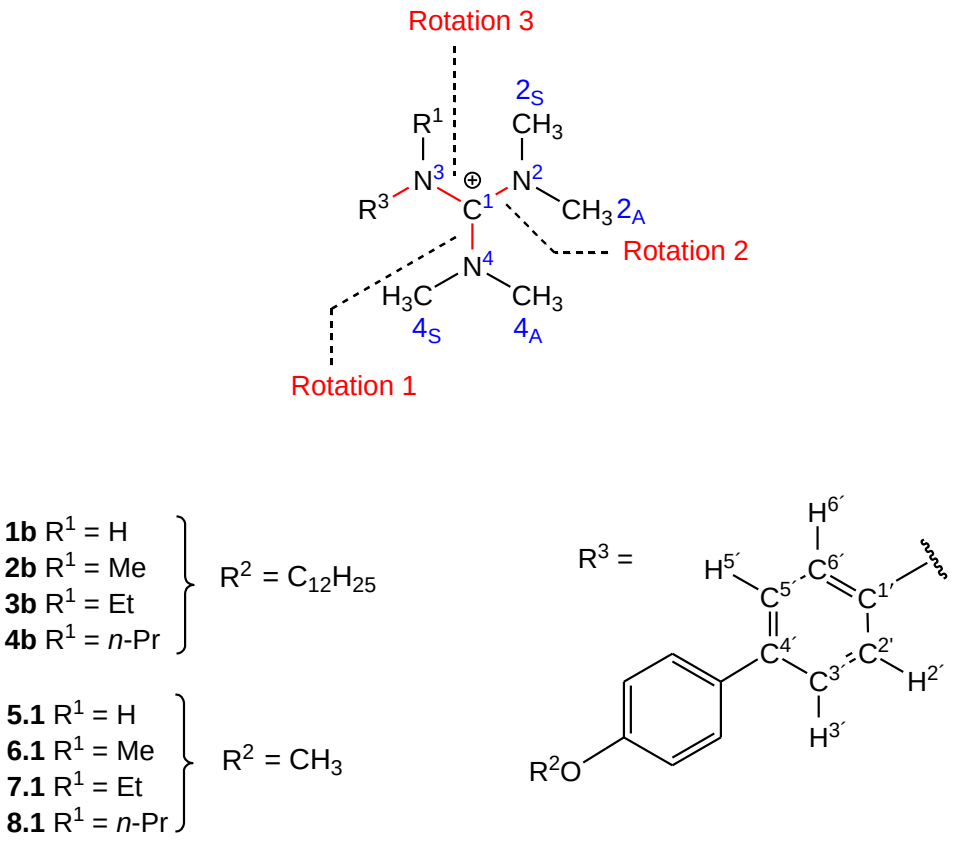


Abbildung 3.21: Die Rotationen **1** – **3** um die C^1-N-Bindungen.

Die ^{1}H-NMR-Spektren wurden in einem Temperaturbereich von 168 – 338 K aufgenommen. Tieftemperatur-Messungen (168 – 296 K) wurden im deuterierten Dichlormethan CD_2Cl_2 und Hochtemperatur-Messungen (296 – 338 K) im deuterierten 1,1,2,2-Tetrachlorethan $C_2D_2Cl_4$ durchgeführt. Die temperaturabhängigen ^{1}H-NMR-Spektren wurden in 10 K Abständen und im Bereich der Koaleszenz in 1 K Abständen aufgenommen. Als Referenzsubstanz wurde Tetramethylsilan (TMS) verwendet.[44] Für die Berechnung der Geschwindigkeitskonstante *k* und Rotationsbarrieren $\Delta G_C^{\ddagger}$ wurde die Beziehung

$$k = \frac{\pi \cdot \delta\nu}{\sqrt{2}} \qquad (1)$$

gewählt, die für den Austausch zwischen zwei Positionen gleicher Besetzung die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante *k* am Koaleszenzpunkt liefert.[100]

Diese Näherungsmethode erlaubt die Berechnung der Energiebarrieren bei der Koaleszenztemperatur T_C nach Eyring-Gleichung.[100]

$$\Delta G_c^{\ddagger} = R \cdot T_c \left(23{,}76 + \ln\left(\frac{T_c}{k} \right) \right) \qquad (2)$$

$\delta\nu$ = Signalaufspaltung im Bereich des langsamen Austauschs [Hz]
T_C = absolute Koaleszenztemperatur [K]
R = Gaskonstante (8,31 J/mol K)

Der Fehler für die Rotationsbarrieren für **1b-I** – **4b-I** beträgt $\Delta\Delta G_C^{\ddagger}$ = 0.5 kJ/mol.[44]

In *Abbildung 3.22* ist ein Ausschnitt aus dem ^{1}H-DNMR-Spektrum des N^3-H-substituierten Iodids **1b-I** dargestellt.

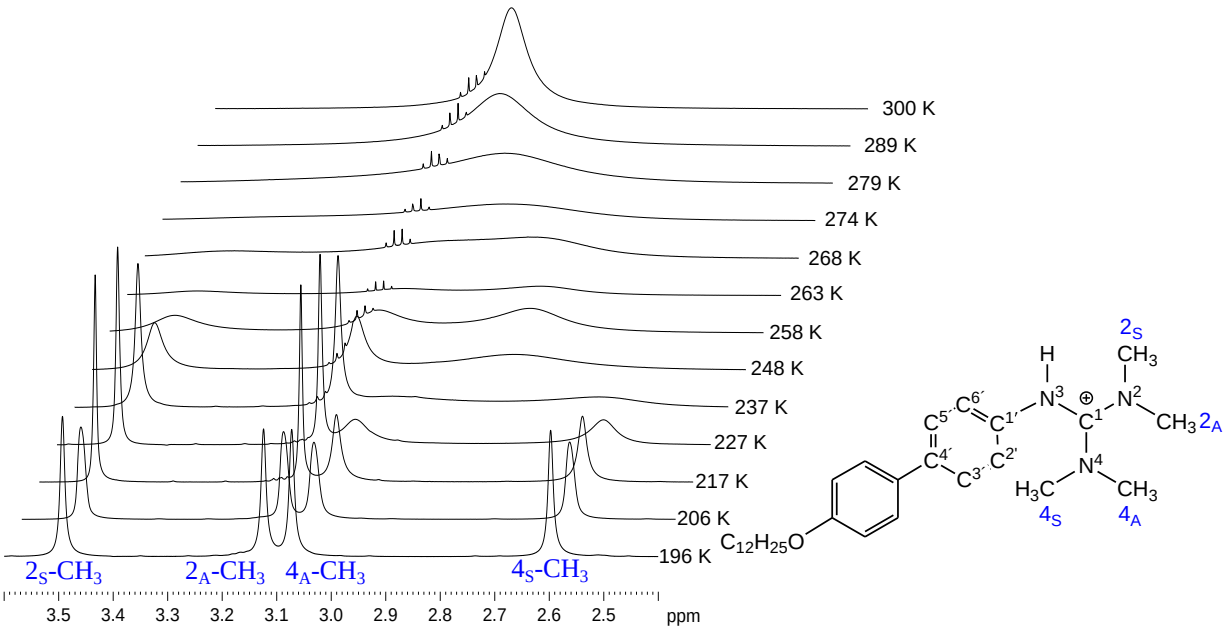


Abbildung 3.22: Ausschnitt aus dem temperaturabhängigen ^{1}H-NMR-Spektrum für **1b-I** (500 MHz, CD_2Cl_2, 2.4 – 3.6 ppm).

Das temperaturabhängige ^{1}H-NMR-Spektrum des Salzes **1b-I** in *Abbildung 3.22* zeigt bei 196 K vier verschiedene Signale für vier Methyl-Gruppen der beiden Stickstoffatome N^2 und N^4. Bei dieser Temperatur ist die interne Rotation um C^1-N-Bindungen so langsam (relativ zur NMR-Zeitskala[101]), dass die Signale der austauschenden Methyl-Gruppen einzeln zu sehen sind. Mit Erhöhung der Temperatur verbreitern sich die Signale, während sich ihr Abstand verringert. Bei 300 K beobachtet man ein breites gemitteltes Signal für vier Methyl-Gruppen. Gleiches Verhalten wird auch bei den N^3-Alkyl-substituierten Salzen **2b-I**, **3b-I** und **4b-I** beobachtet. Hier erfolgt die Verschmelzung aller Methyl-Signale bei einer höheren Temperatur von 343 K. Ein Ausschnitt aus dem ^{1}H-DNMR-Spektrum des N^3-Methyl-substituierten Iodids **2b-I** ist in *Abbildung 3.23* gezeigt.

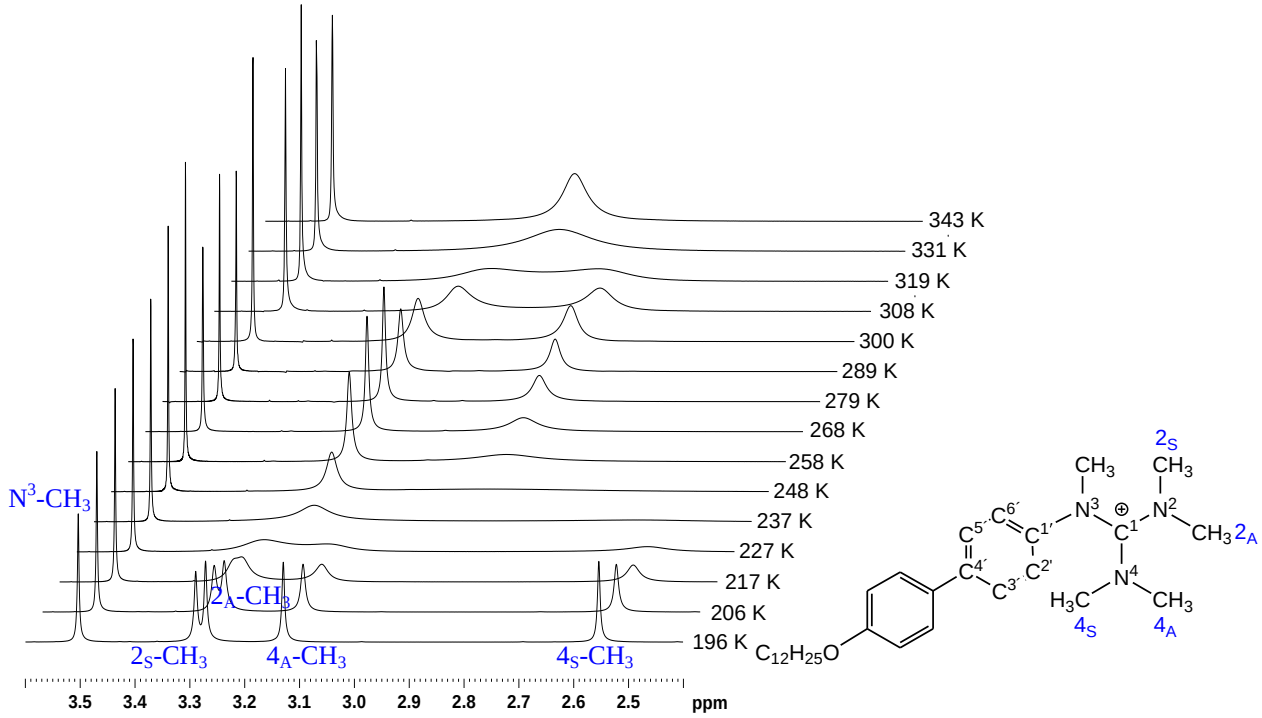


Abbildung 3.23: Ausschnitt aus dem temperaturabhängigen ^{1}H-NMR-Spektrum für **2b-I** (500 MHz, 196 – 296 K in CD_2Cl_2, 296 – 343 K in $C_2D_2Cl_4$, 2.4 – 3.6 ppm).

Das N^3-H-substituierte Salz **1b-I** zeigt im ^{1}H-NMR-Spektrum ein Signal bei 2.60 ppm, welches der Methyl-Gruppe 4_S-CH_3 zugeordnet werden kann. Diese Methyl-Gruppe steht über dem Anisotropiekegel des Phenylringes und wird dadurch abgeschirmt. Bei 2.60 ppm bzw. 3.07 ppm liegen die Signale der Methyl-Gruppen 4_S-CH_3 bzw. 4_A-CH_3. Diese Signale koaleszieren bei 247 K (*Abbildung C1*, *Anhang C*). Somit kann diese niedrigste Barriere der **Rotation 1** um die C^1–N^4-Bindung zugeordnet werden, da bei dieser Rotation der Austausch

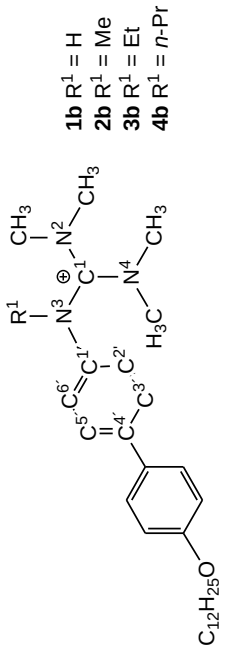
der 4_S-CH_3 und 4_A-CH_3 Signale stattfindet. Die Signale der Methyl-Gruppen 2_S-CH_3 bzw. 2_A-CH_3 liegen bei 3.12 ppm bzw. 3.49 ppm und koaleszieren bei 271 K. Dies entspricht der **Rotation 2** um die C^1–N^2-Bindung. Die **Rotation 3** überführt Methyl-Gruppe 4_S-CH_3 in 2_S-CH_3 und Methyl-Gruppe 4_A-CH_3 in 2_A-CH_3. Damit wird die Koaleszenz bei 277 K der **Rotation 3** um die C^1–N^3-Bindung zugeordnet.

Auch in den N^3-alkylierten Verbindungen **2b-I** – **4b-I** ist das Signal der Methyl-Gruppe 4_S-CH_3 abgeschirmt. In diesen Verbindungen werden zwei Koaleszenzen, welche die gleiche Rotationsbarriere von ca. 47 kJ/mol ergeben, bei verschiedenen Temperaturen beobachtet. Diese Barriere ist für alle N^3-alkylierten Verbindungen **2b-I** – **4b-I** gleich und ist von der Größe des Alkylsubstituenten (Me → Et → *n*-Pr) unabhängig. Diese Barriere wird der **Rotation 3** zugeordnet, weil sie Methyl-Gruppe 4_S-CH_3 in 2_S-CH_3 und Methylgruppe 4_A-CH_3 in 2_A-CH_3 überführt. Zufällig haben die **Rotationen 1** und **2** exakt den gleichen Wert von 63 – 64 kJ/mol.

Die Koaleszenztemperatur T_C, die Aufspaltung der Signale $\delta\nu$ und die Geschwindigkeitskonstante k wurden von der Arbeitsgruppe um *Laschat* aus den Spektren ermittelt und anschließend die Rotationbarrieren $\Delta G_C^{\ddagger}$ um die drei C^1–N-Bindungen mit Hilfe der Gleichung (2) berechnet. Die Ergebnisse sind in *Tabelle 3.4* zusammengefasst.

Tabelle 3.4: Koaleszenztemperaturen T_C, Aufspaltungen der Signale $\delta\nu$, Geschwindigkeitskonstanten k und Rotationbarrieren $\Delta G_C^{\ddagger}$ für Guanidinium-Iodide **1b-I** – **4b-I**.

	Rotation	T_C [K]	$\delta\nu$ [Hz]	k [Hz]	$\Delta G_C^{\ddagger}$ [kJ/mol]
1b-I	1	247	224	498	47
	2	271	187	415	52
	3	277	223	495	53
2b-I	3	231	81	180	46
	3	245	350	778	46
	1,2	324	138	307	64
3b-I	3	240	109	242	46
	3	257	389	864	47
	1,2	320	135	300	63
4b-I	3	232	93	206	46
	3	249	384	853	47
	1,2	317	143	318	63



In N^3-Alkyl-substituierten Salzen **2b-I** – **4b-I** beträgt die Rotationsbarriere für **Rotation 3** 47 kJ/mol. Diese Rotationsbarriere ist um 6 kJ/mol kleiner als diese Barriere im N^3-H-substituierten Salz **1b-I**. Dies kann durch den größeren Interplanarwinkel θ zwischen der $N^3R^1R^3$-Ebene und der Ebene $C^{6'}C^{1'}C^{2'}$ des ersten Phenylringes erklärt werden (*Kapitel 5.1.3, Tabelle 5.5*), welcher die Überlappung der p-Orbitale einschränkt und den Doppelbindungscharakter der C^1–N^3-Bindung verringert. Die Rotationsbarrieren für **Rotationen 1** und **2** in Salzen **2b-I** – **4b-I** sind deutlich größer als die im Salz **1b-I**.

3.3.2 Berechnung der ^{1}H-NMR-chemischen Verschiebungen von Guanidinium-Salzen und Modellsystemen der Guanidinium-Salze und -Kationen

In diesem Abschnitt werden die ^{1}H-NMR-chemischen Verschiebungen für verschiedene Modellsysteme mit quantenchemischen Methoden berechnet. Von besonderem Interesse sind die ^{1}H-NMR-chemischen Verschiebungen der vier Methyl-Gruppen 2_A-CH_3, 2_S-CH_3, 4_A-CH_3 und 4_S-CH_3, die im ^{1}H-DNMR-Spektrum zur Bestimmung der Rotationsbarrieren verwendet wurden (*Abbildung 3.21*). Quantenchemische Berechnungen der ^{1}H-NMR-chemischen Verschiebungen ermöglichen die Zuordnung der Signale zu den jeweiligen Methyl-Gruppen.

Bei quantenchemischen Berechnungen von chemischen Verschiebungen wird die absolute Abschirmung σ bestimmt. Einige der bekannten *ab-initio*-Verfahren zur Berechnung chemischer Verschiebungen sind die GIAO-Methode und IGLO-Methode.[102,103]

Die GIAO-Methode ist ein von *London* und *Dichtfield* entwickeltes Verfahren. Bei der GIAO-Methode (gauge including atomic orbitals) wird jedem Atomorbital sein eigener Eichursprung zugeordnet. Dadurch wird die vollständige Eichinvarianz der Atomorbitale erreicht.[104–106]

Quantenchemische Berechnungen liefern immer absolute Abschirmungen (Abschirmungstensoren). Für bewegliche Moleküle in Lösung werden diese als isotrope Abschirmungen bezeichnet. Im Experiment wird die Differenz gegenüber einer Referenzsubstanz, die chemische Verschiebung δ, gemessen. Deswegen müssen absolute Abschirmungen in die relativen chemischen Verschiebungen umgerechnet werden, um einen Vergleich mit experimentellen Werten zu ermöglichen. Bei der Umrechnung wird die Differenz mit der für die Referenzsubstanz berechneten Abschirmung gebildet.

$$\delta_{calc.} = \sigma_{ref.} - \sigma$$

Hierbei ist $\delta_{calc.}$ die berechnete relative chemische Verschiebung, σ ist der absolute Abschirmungstensor des untersuchten Atoms und $\sigma_{ref.}$ ist der absolute Abschirmungstensor des Standards. Die Geometrie und die Abschirmungen des entsprechenden Standards müssen

auf gleichem Niveau (gleiche Methode und gleicher Basissatz) wie das untersuchte Molekül berechnet werden.[63,102,103]

Die Zuordnung der einzelnen Signale in den experimentellen ^{1}H-NMR-Spektren erfolgte ausgehend von der Molekülstruktur, die der Kristallstrukturanalyse entnommen wurde, und den daraus folgenden Erwartungen. Die GIAO-berechneten chemischen Verschiebungen hingegen können für die jeweiligen Methyl-Gruppen berechnet werden. Die berechneten chemischen Verschiebungen werden mit den im Bereich des langsamen Austauschs (bei 196 K) experimentell bestimmten chemischen Verschiebungen verglichen. Die experimentellen ^{1}H-NMR-chemischen Verschiebungen für das N^3-H-Salz **1b-I** und die N^3-alkylierten Salze **2b-I** – **4b-I** sind in *Abbildung 3.24* gezeigt.

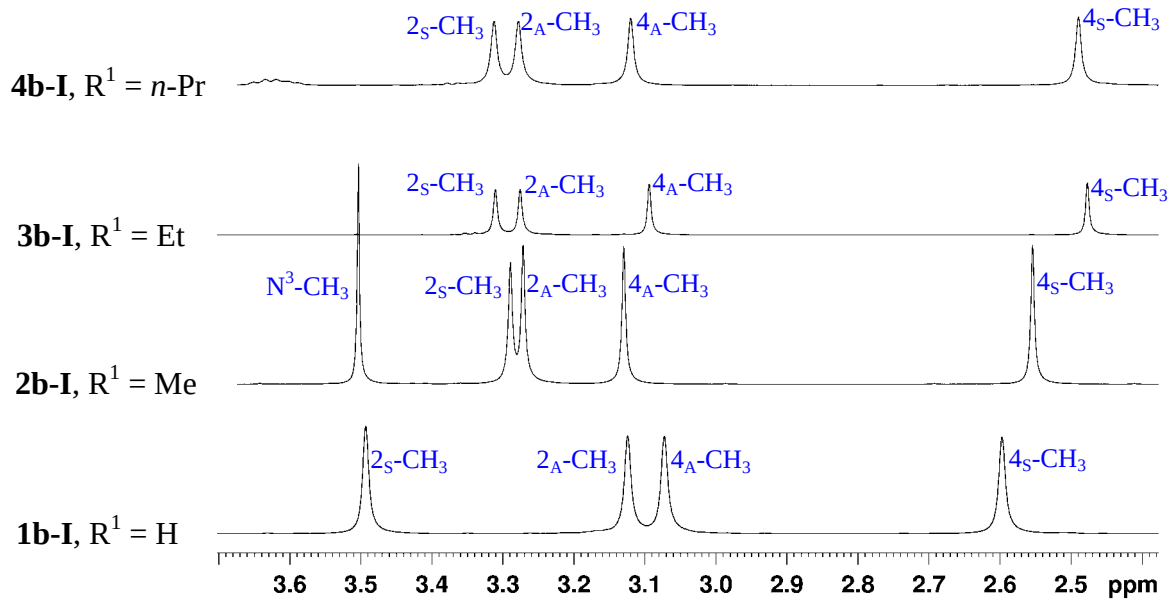


Abbildung 3.24: ^{1}H-NMR-chemische Verschiebungen der Methyl-Gruppen bei 196 K für das N^3-H-Salz **1b-I** und die N^3-alkylierten Salze **2b-I** – **4b-I**.

Für das N^3-H-substituierte Modellsystem **5.1** (*Abbildung 3.2*) werden die ^{1}H-NMR-chemischen Verschiebungen mit verschiedenen Methoden und Basissätzen berechnet, um zu untersuchen welche Methode und welcher Basissatz für diese Berechnungen am besten geeignet sind. Dabei sollte beim vertretbaren Rechenaufwand eine gute Übereinstimmung der erzielten Ergebnisse mit den experimentellen Daten erreicht werden. Die Geometrie des

Kations **5.1** wurde mit der DFT-Methode unter Verwendung des B3LYP-Funktionals und des 6-31G(d,p) Basissatzes berechnet. Für die GIAO-Berechnung von ^{1}H-NMR chemischen Verschiebungen wurden zur Beschreibung des n-Elektronenraumes DFT-Methoden unter Verwendung des B3LYP- und HCTH407[107–109]-Funktionale angewandt. Der Austausch-Korrelations-Funktional HCTH407 wurde von *Hamprecht, Cohen, Tozer* und *Handy* entwickelt und mit den Daten aus einem Trainings-Set mit 407 atomaren und molekularen Systemen optimiert. Dieses Funktional wurde bereits für GIAO-NMR-Berechnungen verwendet und erzielte gute Ergebnisse.[110,111]

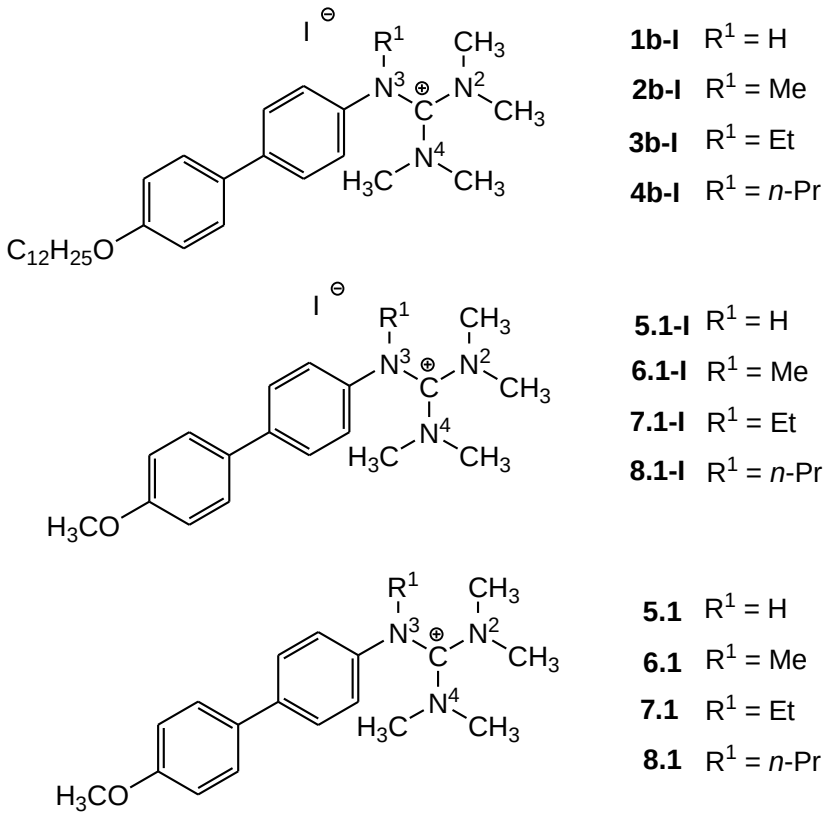
Zur Beschreibung des ein-Elektronenraumes werden 6-311+G(2d,p)[112–115]-, TZVP[116,117]- und cc-pVTZ[118–122]-Basissätze verwendet. Der 6-311+G(2d,p)-Basissatz von *Pople* beschreibt die innere Schale mit einem Slater-Type Orbital (STO) aus sechs Gauss-Type Orbitalen (GTOs). Die Valenzschale wird durch die triple-zeta-Basis aus drei GTOs beschrieben, das eine aus drei und die anderen aus einem GTO gebildet. Die Polarisationsfunktionen sind d-Funktionen bei Schwerelementen und p-Funktionen bei Wasserstoff. Hierzu kommt eine diffuse Funktion, die mit Pluszeichen gekennzeichnet wird. Der TZVP-Basissatz (triple zeta valence plus polarisation) enthält neben den drei Basisfunktionen für die Valenzschale und einer Anzahl von Polarisationsfunktionen eine Minimalbasis für die inneren Elektronenschalen. Der cc-pVTZ-Basissatz (correlation consistent polarized Valence-Triple-Zeta) wurde von *Dunning* entwickelt. Triple steht für die Anzahl der Kontraktionen zur Darstellung eines STOs und gilt als Maß für die Größe des Basissatzes. So hat das cc-pVTZ-Basissatz eine 2d- und 1f-Funktion.

Der Einfluss des Lösungsmittels auf die berechneten ^{1}H-NMR chemischen Verschiebungen wurde untersucht, indem das Lösungsmittel mit Hilfe vom Modell des polarisierbaren Kontinuums (PCM) beschrieben wurde. Das Lösungsmittel wird als dielektrisches polarisierbares Kontinuum angenommen und durch die statische Dielektrizitätskonstante ε definiert. Die Atome des Moleküls werden von einem durch die Van-der-Waals-Oberfläche definierten Hohlraum umhüllt und so im Lösungsmittel eingeschlossen.[123–126] Da alle Tieftemperatur-Messungen (168 – 296 K) der untersuchten Guanidinium-Salze in deuteriertem Dichlormethan CD_2Cl_2 durchgeführt wurden, wurde für die Berechnungen Dichlormethan als Lösungsmittel verwendet.

Die im *Kapitel 5.3.1* durchgeführten ^{1}H-NMR-Berechnungen vom Modellsystem **5.1** zeigen, dass für NMR-Berechnungen die DFT-Methode unter Verwendung des HCTH407-

Funktionals und des cc-pVTZ-Basissatzes mit dem PCM-Modell (HCTH407/ cc-pVTZ PCM) die besten Ergebnisse liefert. Für die NMR-Berechnungen der Guanidinium-Salze wurde für das Iodid-Anion MidiX-Basissatz verwendet.

Mit dieser Methode wurden die ^{1}H-NMR-chemischen Verschiebungen für Modellsysteme der Guanidinium-Kationen **5.1** – **8.1** und -Salze **5.1-I** – **8.1-I** berechnet (*Abbildung 3.25*). Die Modellsysteme wurden durch das Verkürzen des langen *n*-Alkoxy-Restes aus den Molekülstrukturen der Guanidinium-Salze erhalten, die der Kristallstrukturen entnommen wurden. Für das Ethyl-substituiertes Salz **3-I** konnte keine Kristallstruktur erhalten werden. Das Modellsystem **7.1** wurde aus dem Modellsystem **8.1** durch Ersatz des *n*-Propyl-Restes durch den Ethyl-Rest modelliert.



1b-I R^1 = H
2b-I R^1 = Me
3b-I R^1 = Et
4b-I R^1 = *n*-Pr

5.1-I R^1 = H
6.1-I R^1 = Me
7.1-I R^1 = Et
8.1-I R^1 = *n*-Pr

5.1 R^1 = H
6.1 R^1 = Me
7.1 R^1 = Et
8.1 R^1 = *n*-Pr

Abbildung 3.25: Guanidinium-Salze **1b-I** – **4b-I**, Modellsysteme der Guanidinium-Salze **5.1-I** – **8.1-I** und -Kationen **5.1** – **8.1**.

Aus den Untersuchungen im *Kapitel 3.1.3* ergab sich, dass die aus Röntgenstrukturanalyse erhaltene Molekülstruktur der Salze **1b-I**, **2a-I** und **4a-I** am besten durch Modellsysteme **5.1**,

5.1-I, **6.1**, **6.1-I**, **8.1** und **8.1-I** wiedergegeben werden. Die besten Geometrieoptimierungsmethoden für untersuchte Guanidinium-Salze und Kationen sind B3LYP- und B97D-Methode mit dem 6-31G(d,p)-Basissatz. Wie die verschiedenen Geometrieoptimierungsmethoden die ^{1}H-NMR-chemischen Verschiebungen beeinflussen, ist im *Kapitel 5.3.2* ausführlich beschrieben. Die Geometrieoptimierungsmethoden haben keinen bedeutsamen Einfluss auf die ^{1}H-NMR-chemischen Verschiebungen der untersuchten Verbindungen. Für alle weiteren NMR-Berechnungen werden die Strukturen verwendet, deren Geometrie mit der B3LYP/6-31G(d,p)-Methode optimiert wurde.

Für die Berechnung der ^{1}H-NMR-chemischen Verschiebungen wurden auch die nicht optimierten Molekülstrukturen verwendet, die der Kristallstrukturen entnommen wurden (**1b-I X-ray**, **2a-I X-ray** und **4a-I X-ray**). Die absolute Abschirmung der Referenzsubstanz σ_{TMS} für diese Strukturen wurde nicht berechnet sondern so gewählt, dass die chemische Verschiebung der Methyl-Gruppe 4_S-CH_3 dem experimentellen Wert entsprach. Durch diese Skalierung ergaben sich folgende Abschirmungen für TMS: **1b-I** σ_{TMS} = 35.28 ppm, **2a-I** σ_{TMS} = 35.74 ppm und **4a-I** σ_{TMS} = 35.68 ppm.

Die ^{1}H-NMR-chemischen Verschiebungen für die jeweiligen Methyl-Gruppen wurden erhalten, indem die für die einzelnen H-Atome der jeweiligen Methyl-Gruppe berechneten Verschiebungen gemittelt wurden. Die GIAO-^{1}H-NMR-chemische Verschiebungen für alle untersuchten Modellsysteme und Molekülstrukturen der Salze sind im *Anhang C* in *Tabelle C1* dargestellt.

Die GIAO-berechneten ^{1}H-NMR-chemischen Verschiebungen der N^3-H-substituierten Modellsysteme zeigen eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Werten und bestätigen die Zuordnung der einzelnen Methyl-Gruppen und somit die Reihenfolge der Signale. *Abbildung 3.26* zeigt die experimentell bestimmten (**1b-I exp.**) und GIAO-berechneten ^{1}H-NMR-chemischen Verschiebungen der aus Röntgenstrukturanalyse erhaltener Salze (**1b-I X-ray**) und mit B3LYP-Methode geometrieoptimierter Modellsysteme (**5.1** und **5.1-I**).

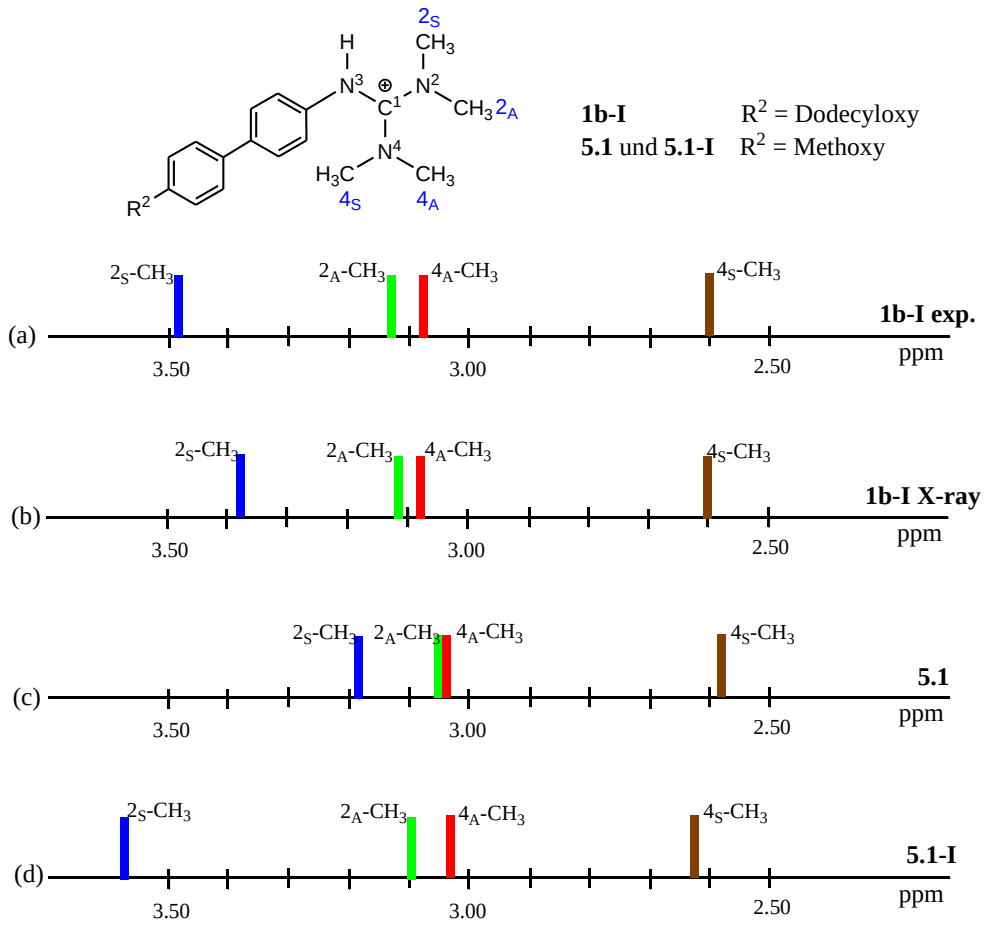


Abbildung 3.26: Ausschnitt des ^{1}H-NMR-Spektrums mit den experimentell bestimmten (**1b-I exp.**) und GIAO-berechneten (**1b-I X-ray**, **5.1** und **5.1-I**) chemischen Verschiebungen der Methyl-Gruppen.

Wie gut die quantenchemischen Berechnungen die Reihenfolge der Signale wiedergeben, kann der *Abbildung 3.26* entnommen werden. Die Spektren (b) und (d) der Salze **1b-I X-ray** und **5.1-I** stimmen mit den experimentellen Werten im Spektrum (a) besser überein, als das Spektrum (c) des isolierten Kations **5.1**.

Die GIAO-^{1}H-NMR-chemischen Verschiebungen der N^{3}-Methyl-substituierten Verbindungen weichen stärker von Experiment ab, konnten jedoch die Zuordnung der einzelnen Methyl-Gruppen und somit die Reihenfolge der Signale bestätigen. Zu bemerken ist, dass die Kristallstrukturanalyse für das Salz **2a-I** (R^2 = Decyloxy) und die ^{1}H-DNMR-Untersuchungen für das Salz **2b-I** (R^2 = Dodecyloxy) durchgeführt wurden (*Abbildung 1.3*).

Abbildung 3.27 zeigt die experimentell bestimmten (**2b-I exp.**) und GIAO-berechneten ^{1}H-NMR-chemischen Verschiebungen für das Salz **2a-I X-ray** und die Modellsysteme **6.1** und **6.1-I**.

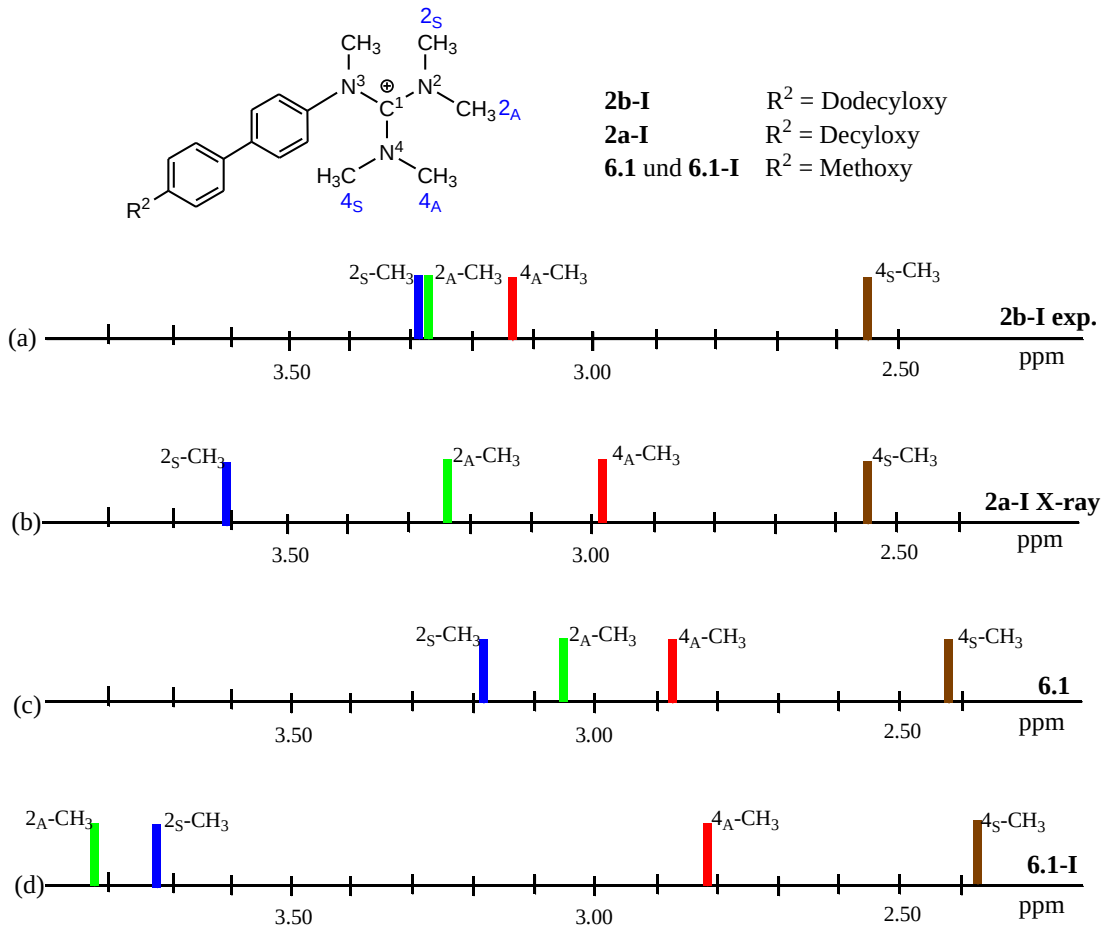


Abbildung 3.27: Ausschnitt des ^{1}H-NMR-Spektrums mit den experimentell bestimmten (**2b-I exp**.) und GIAO-berechneten (**2a-I X-ray**, **6.1** und **6.1-I**) chemischen Verschiebungen der Methyl-Gruppen.

Die NMR-Berechnungen geben die Reihenfolge der Signale im Spektrum (b) für das Salz **2a-I X-ray** und im Spektrum (c) für das Modellsystem **6.1** wieder. Einen großen Einfluss auf die ^{1}H-NMR-chemischen Verschiebungen hat der Abstand des Iodid-Anions zu den anderen Atomen. So sind die Signale der Methyl-Gruppe 2_S-CH_3 für Verbindungen **2a-I X-ray** und **6.1-I** im Vergleich zum experimentellen Wert entschirmt. Die Signale der einzelnen H-Atome (*Tabelle C1*, *Anhang C* und *Abbildung 3.4*) zeigen für H^{11}-Atom dieser Gruppe für Verbindung **2a-I X-ray** eine Verschiebung von 4.84 ppm. Diese Verschiebung wird durch die

Nähe des Iodid-Anions verursacht. Die höhere Elektronegativität des Iodids im Vergleich zum Wasserstoff führt zur Entschirmung der H-Kerne und einer Verschiebung zu höheren ppm-Werten. Dieser Effekt wird als „normal halogen dependence“ bezeichnet.[127]

Beim Vergleich der Abstände der einzelnen H-Atome zum Iodid (*Tabelle C2, Anhang C*) wird deutlich, dass der H^{11}–I-Abstand kleiner ist (3,2 Å) als H^{10}–I- (4,7 Å) oder H^{12}–I-Abstände (4,4 Å). Die berechneten Verschiebungen für H^{11} sind größer (4.84 ppm) als für H^{10} (3.18 ppm) oder H^{12} (2.79 ppm).

Die ^{1}H-NMR-chemische Verschiebung des H^{11}-Atom für die Verbindungen **6.1-I** beträgt 5.63 ppm und der H^{11}–I-Abstand ist 2,9 Å (H^{10}–I- und H^{12}–I-Abstände betragen 4,5 Å). Sehr stark entschirmt ist auch das Signal der Methyl-Gruppe 2_A-CH_3 für das Modellsystem **6.1-I**. Auch hier ist die Ursache die Nähe des Iodid-Anions. Die chemische Verschiebung des H^{6}-Atoms beträgt 6.06 ppm bei einem H^{6}–I-Abstand von 2,8 Å. Die Methyl-Gruppe 4_A-CH_3 dieses Modellsystems ist um 0.28 ppm abgeschirmt im Vergleich zum experimentellen Wert. Diese Verschiebung erfolgt auf Grund der weiten Entfernung von 7,3 Å des H^{30}-Atoms vom Iodid-Anion.

Alle Signale des Kation-Modellsystems **6.1** liegen bei niedrigeren ppm-Werten im Vergleich zum Experiment. Dies bestätigt die Abhängigkeit der GIAO-berechneten ^{1}H-NMR-chemischen Verschiebungen vom Anion.

Das N^3-Ethyl-substituierte Modellsystem zeigt eine gute Übereinstimmung mit dem Experiment. *Abbildung 3.28* zeigt die experimentell bestimmten (**3b-I exp**.) und die GIAO-berechneten ^{1}H-NMR-chemischen Verschiebungen für das Modellsystem **7.1**, deren Geometrie mit der B3LYP-Methode optimiert wurde. Die Berechnungen geben die Zuordnung der einzelnen Methyl-Gruppen und somit die Reihenfolge der Signale wieder.

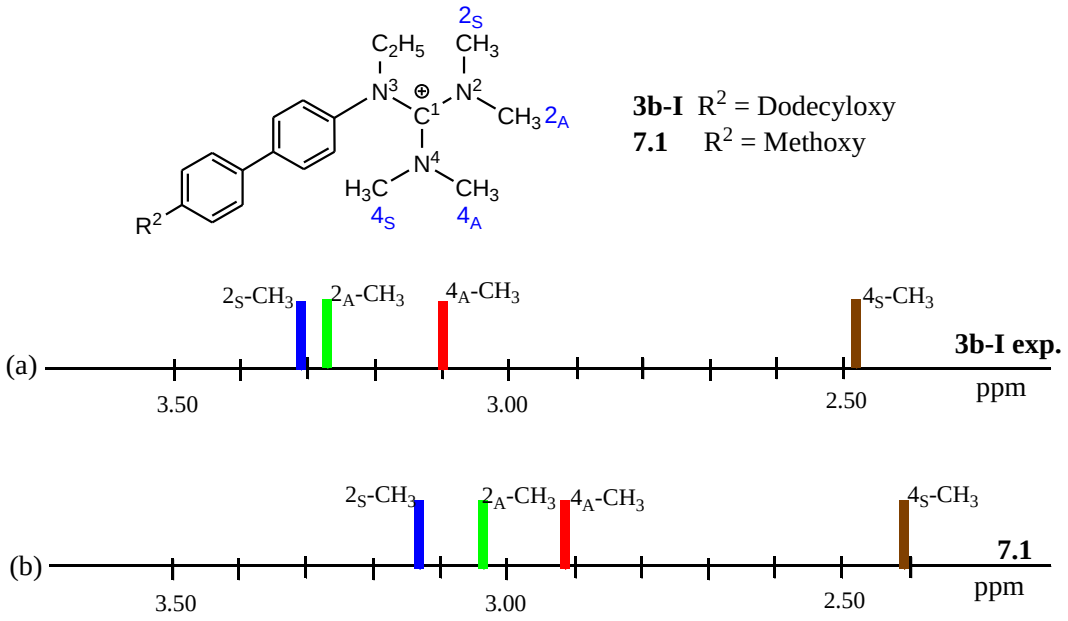


Abbildung 3.28: Ausschnitt des ^{1}H-NMR-Spektrums mit den experimentell bestimmten (**3b-I exp**.) und GIAO-berechneten (**7.1**) chemischen Verschiebungen der Methyl-Gruppen.

Wie auch an dem *N*[3]-Methyl-substituieten Modellsystem **6.1**, sind die Signale auf Grund der Abwesenheit des Iodid-Anions abgeschirmt im Vergleich zu experimentellen Werten.

Die *N*[3]-*n*-Propyl-substituierte Verbindungen zeigen bessere Übereinstimmung mit den experimentellen chemischen Verschiebungen als die *N*[3]-Methyl-substituierte Verbindungen. Die Geometrie der berechneten *N*[3]-*n*-Propyl-substituierten Verbindungen stimmte ebenfalls besser mit den Daten der Röntgenstrukturanalyse überein, als die Geometrie der *N*[3]-Methyl-substituierte Verbindungen. Wie der *Abbildung 3.29* zu entnehmen ist, geben die für das Modellsystem **8.1** GIAO-berechneten chemischen Verschiebungen die experimentell gefundene Reihenfolge der Signale wieder.

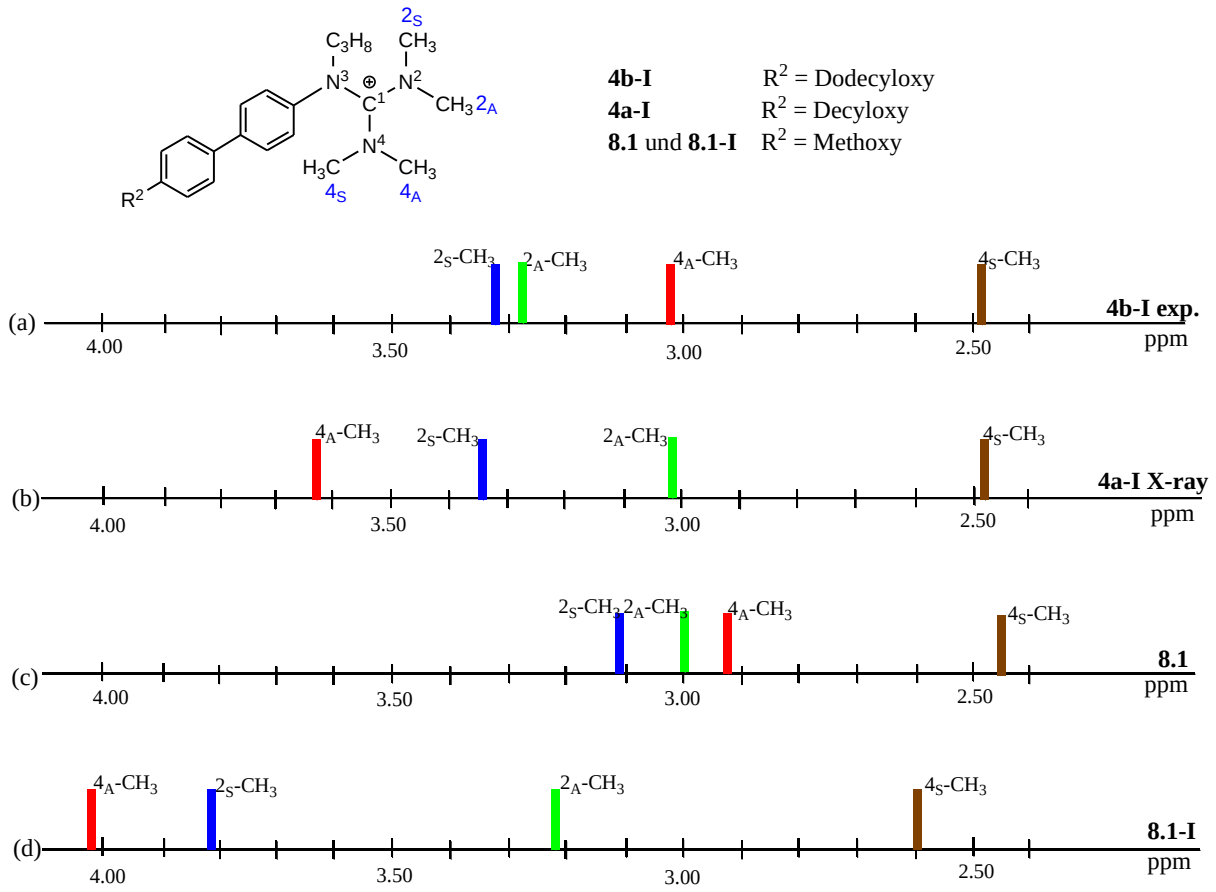


Abbildung 3.29: Ausschnitt des ^{1}H-NMR-Spektrums mit den experimentell bestimmten (**4b-I exp**.) und GIAO-berechneten (**4a-I X-ray**, **8.1** und **8.1-I**) chemischen Verschiebungen der Methyl-Gruppen.

Auch hier können die Verschiebungen der einzelnen Signale mit dem Abstand zum Iodid-Anion in Zusammenhang gebracht werden. Das Signal der Methyl-Gruppe 2_S-CH_3 für die Verbindung **4a-I X-ray** weicht nur leicht vom experimentellen Wert ab. Die Abstände zum Iodid-Anion sind für die H-Atome dieser Gruppe größer als die Abstände für das Modellsystem **8.1-I** (*Tabelle C2*, *Anhang C*). Der H^{12}–I-Abstand im Modellsystem **8.1-I** beträgt 2,8 Å und die chemische Verschiebung des H^{12}-Atoms 5.72 ppm. Der H^{12}–I-Abstand in der Verbindung **4a-I X-ray** ist größer (3,5 Å) und dadurch die chemische Verschiebung weniger entschirmt (3.75 ppm).

Das gemittelte Signal der Methyl-Gruppe 4_A-CH_3 des Modellsystems **8.1-I** ist um 0.98 ppm verschoben zu höheren ppm-Werten im Vergleich zum experimentellen Wert. Diese Entschirmung wird durch die Nähe des Iodid-Anions verursacht. Die Signale der einzelnen H-Atome zeigen für H^{17}-Atom dieser Gruppe eine Verschiebung von 7.16 ppm (H^{17}–I-Abstand

2,7 Å). Bei dem Salz **4a-I X-ray** ist ähnliches Verhalten für das H^{17}-Atom der Methyl-Gruppe 4_A-CH_3 zu beobachten. Das H^{17}-Atom erfährt eine Entschirmung von 5.34 ppm (H^{17}–I-Abstand 3,0 Å). Somit weicht das gemittelte Signal der Methyl-Gruppe 4_A-CH_3 um 0.49 ppm vom experimentellen Wert ab.

Alle berechneten ^{1}H-NMR-chemischen Verschiebungen für das kationische Modellsystem **8.1** sind im Vergleich zum experimentellen ^{1}H-NMR-Spektrum von **4a-I exp.** abgeschirmt.

Allgemein unterscheiden sich die Abweichungen der GIAO-berechneten gemittelten ^{1}H-NMR-chemischen Verschiebungen der *N*^{3}-H-, *N*^{3}-Methyl- und *N*^{3}-*n*-Propyl-Verbindungen vom den experimentellen ^{1}H-NMR-Spektren von **1a-I exp.** – **4a-I exp.** stark untereinander. Die Ursache hierfür ist der Abstand des Iodid-Anions zu den einzelnen H-Atomen der vier Methyl-Gruppen. So ist in den *N*^{3}-H-substituierten Verbindungen nur das H^{11}-Atom besonders nahe dem Iodid, wobei es bei den *N*^{3}-Methyl-substituierten Verbindungen die H^{11}- und H^{6}-Atome sind. In den *N*^{3}-*n*-Propyl-substituierten Verbindungen sind es H^{12}- und H^{17}-Atome.

Auch die Lage des Iodid-Anions in untersuchten Salzen **1b-I**, **2a-I** und **4a-I** unterscheidet sich und ist in *Abbildungen 3.30 – 3.32* gezeigt. Jede dieser Abbildung zeigt für das jeweilige Salz die Sicht von oben und die Sicht entlang der drei N–C-Bindungen. Der große Dodecyloxybiphenyl- bzw. Decyloxybiphenyl-Rest wird abgekürzt und als gelber R^{3}-Rest dargestellt. Das Iodid-Anion ist violett abgebildet.

Während das Iodid-Anion in den *N*^{3}-H-substituierten Verbindungen in der Nähe des N^{3}-H-Atoms liegt (*Abbildung 3.30*), ist er in den *N*^{3}-Methyl-substituierten Verbindungen in der Nähe der $N^{2}(CH_3)_2$-Gruppe angeordnet (*Abbildung 3.31*). Das Iodid-Anion in den *N*^{3}-*n*-Propyl-substituierten Verbindungen ist oberhalb der zentralen Guanidinium-Einheit, leicht verschoben zu der $N^{2}(CH_3)_2$-Gruppe platziert (*Abbildung 3.32*).

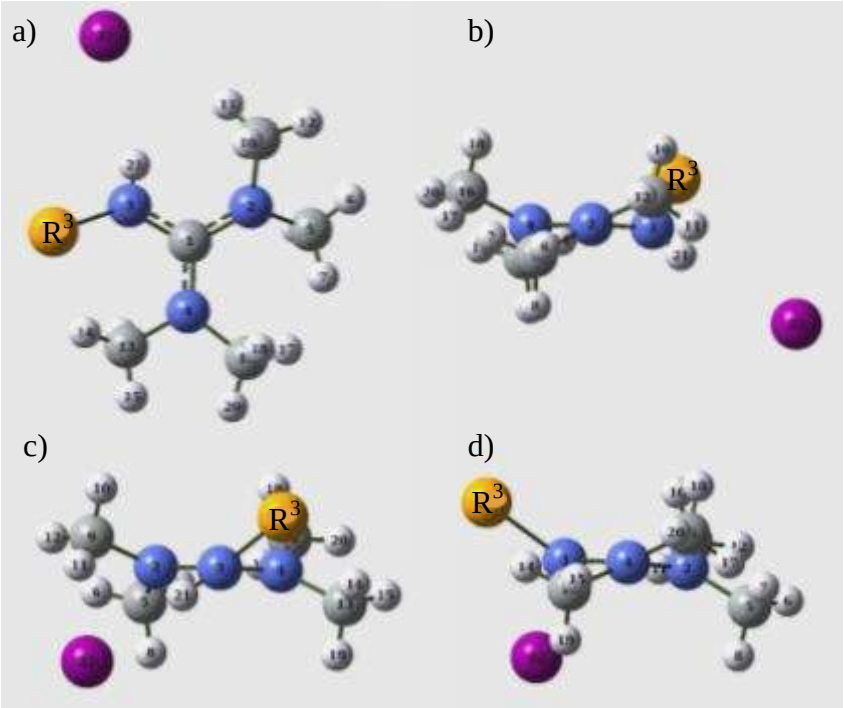


Abbildung 3.30: *N*^{3}-H-Salz **1b-I**, R^3-Rest = Dodecyloxybiphenyl-Rest
a) Sicht von oben, b) Sicht entlang N^2–C^1-Bindung, c) Sicht entlang N^3–C^1-Bindung, d) Sicht entlang N^4–C^1-Bindung.

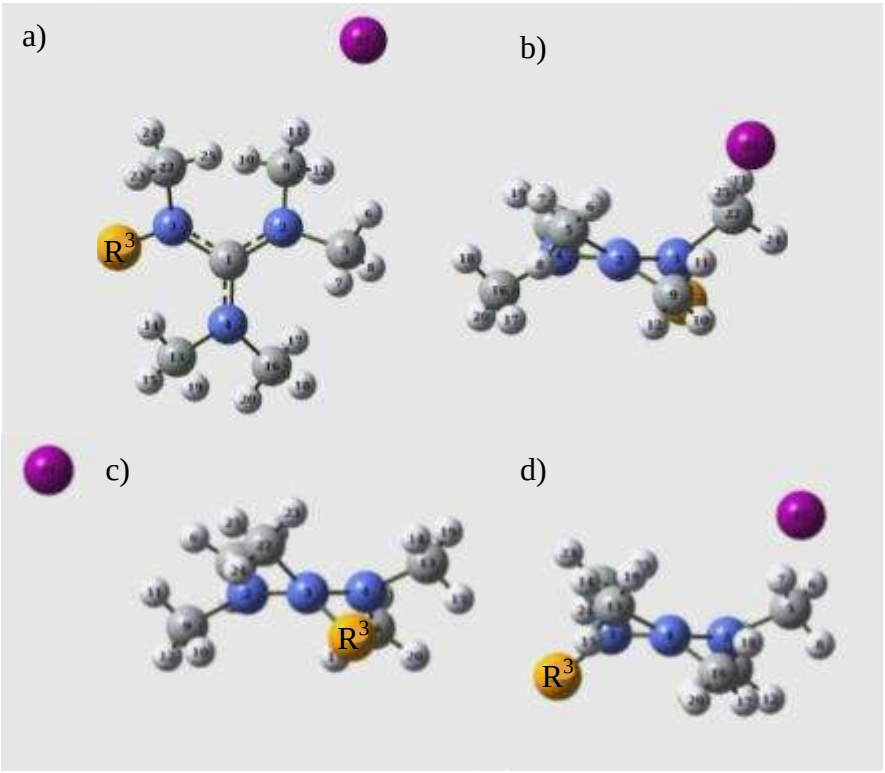


Abbildung 3.31: *N*^{3}-Methyl-Salz **2a-I**, R^3-Rest = Decyloxybiphenyl-Rest
a) Sicht von oben, b) Sicht entlang N^2–C^1-Bindung, c) Sicht entlang N^3–C^1-Bindung, d) Sicht entlang N^4–C^1-Bindung.

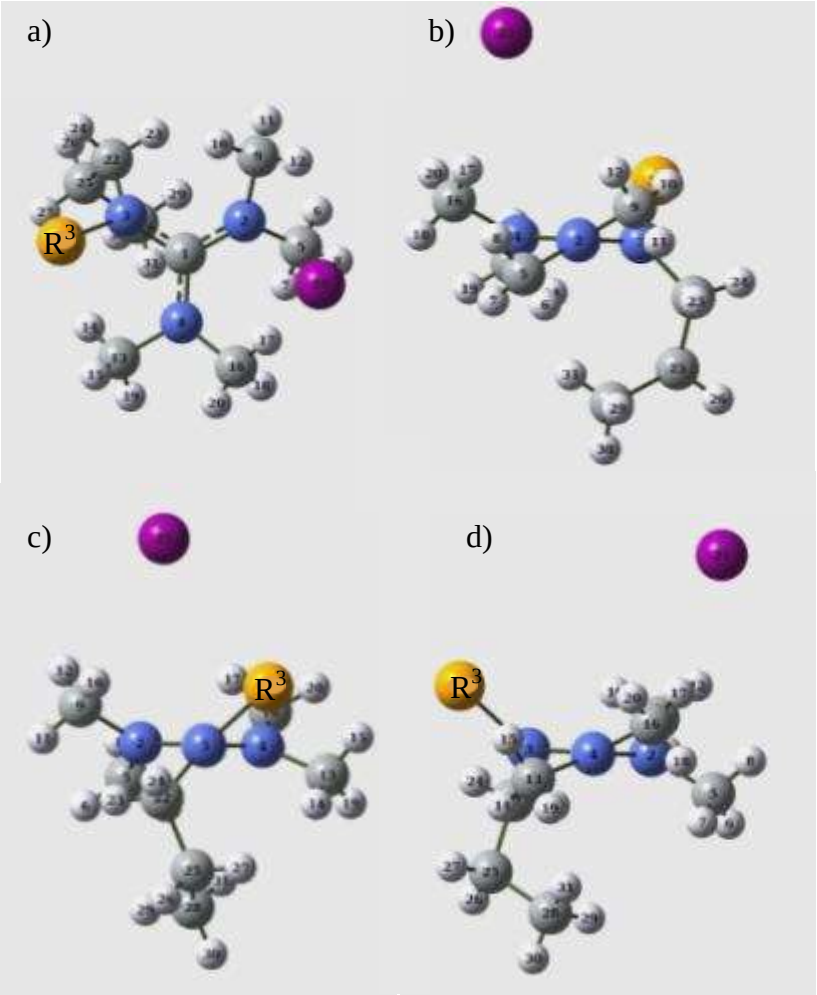


Abbildung 3.32: *N*^{3}-*n*-Propyl-Salz **4a-I**, R^{3}-Rest = Decyloxybiphenyl-Rest
a) Sicht von oben, b) Sicht entlang N^{2}–C^{1}-Bindung, c) Sicht entlang N^{3}–C^{1}-Bindung, d) Sicht entlang N^{4}–C^{1}-Bindung.

In den berechneten Salzen **1b-I**, **2a-I** und **4a-I** und Modellsystemen der Salze **5.1-I**, **6.1-I** und **8.1-I**, deren Startstrukturen der Kristallstruktur entnommen wurden hat das Iodid-Anion eine fixierte Position und verursacht eine Entschirmung der in seiner Nähe liegenden H-Atome und der berechneten gemittelten ^{1}H-NMR-Signale. Bei den Tieftemperatur-Aufnahmen (198 K, DNMR) hat das das Iodid-Anion keine fixierte Position.

3.3.3 Berechnung von Rotationsbarrieren um C^1–N-Bindungen in Modellsystemen der Guanidinium-Kationen

Die Untersuchungen der berechneten Gleichgewichtsgeometrien der Modellsysteme der Guanidinium-Salze und Kationen zeigen, dass die DFT-Methoden unter Verwendung des Hybrid-Dichtefunktionals B3LYP und des Funktionals von *Grimme* unter Berücksichtigung von Dispersion (B97D) hinreichende Übereinstimmung mit den experimentellen Werten liefern. Untersuchungen der Ladungsverteilung und ^{1}H-NMR-chemischen Verschiebungen zeigen, dass diese beiden DFT-Methoden vergleichbare Ergebnisse beim vertretbaren Rechenaufwand liefern. Für die Berechnungen der Rotationsbarrieren wurde daher die B3LYP/6-31G(d,p)-Methode als Rechenmethode gewählt. Modellsysteme der Guanidinium-Kationen **5.1** – **8.1**, deren Startstrukturen aus der Kristallstruktur extrahiert wurden und die durch die Verkürzung des langen n-Alkoxy-Restes vereinfacht wurden, geben die Geometrie der Kationen der jeweiligen Guanidinium-Salze gut wieder und können für die aufwendigen Berechnungen der Rotationsbarrieren verwendet werden.

Rotationsbarrieren für *N*-Decyloxybiphenyl-*N´,N´,N´´,N´´*-tetramethyl-guanidinium-iodid **1b-I**, *N*-Decyloxybiphenyl-*N,N´,N´,N´´,N´´*-pentamethylguanidinium-iodid **2b-I**, *N*-Decyloxybiphenyl-*N*-ethyl-*N,N´,N´,N´´,N´´*-tetramethylguanidinium-iodid **3b-I** und *N*-Decyloxybiphenyl-*N*-propyl-*N,N´,N´,N´´,N´´*-tetramethylguanidinium-iodid **4b-I** wurden experimentell bestimmt. Für die quantenchemischen Berechnungen wurden Modellsysteme der jeweiligen Kationen **5.1** – **8.1** verwendet, in denen der Decyloxy-Substituent durch eine Methyloxy-Gruppe ersetzt wurde. Die möglichen **Rotationen 1** – **3** wurden im *Kapitel 3.3.1.1* beschrieben (*Abbildung 3.21*).

Am Beispiel vom N^3-H-substitiuerten Modellsystem **5.1** wird gezeigt wie die Rotationsbarrieren berechnet wurden. Zunächst wurden für dieses Modellsystem sechs Energieminimum-Strukturen *Min 1 – Min 6* berechnet (*Abbildung 3.33*). Alle gefundenen Minima sind energetisch entartet.

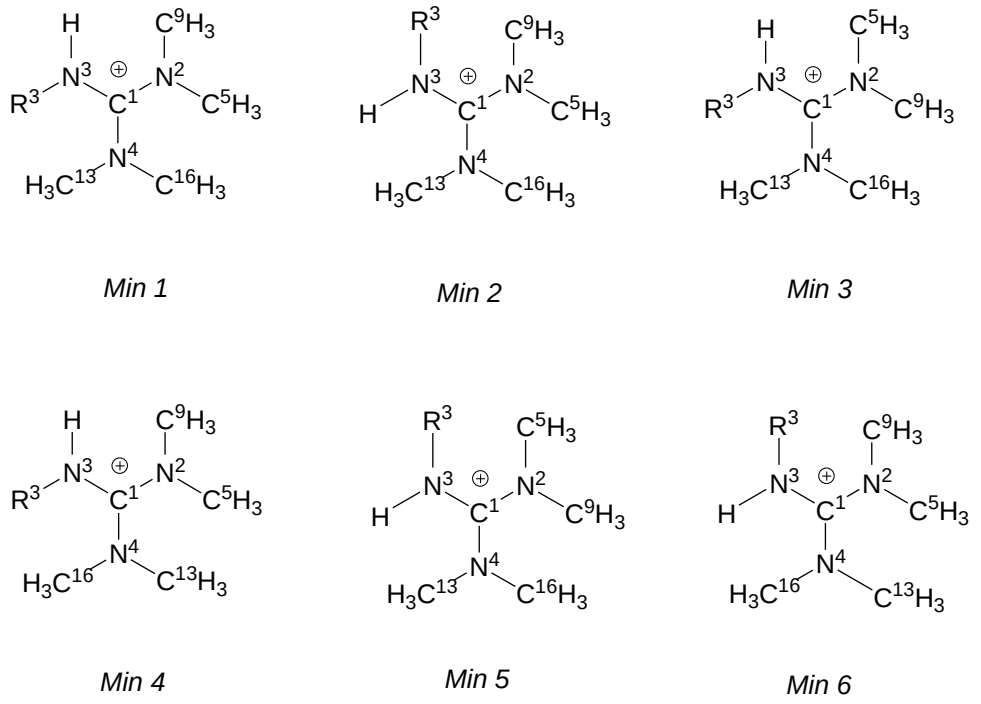


Abbildung 3.33: *Min 1* – *Min 6* der **Rotationen 1** – **3** für Modellsystem **5.1**.

Danach wurde für ausgewählte Bindungen der Torsionswinkel in einer Potential-Energie-Surface-scan Rechnung variiert. Für **Rotation 1** ist dies der Torsionswinkel C^{13}–N^{4}–C^{1}–N^{3}, für **Rotation 2** der Torsionswinkel C^{9}–N^{2}–C^{1}–N^{4} und für **Rotation 3** der Torsionswinkel H–N^{3}–C^{1}–N^{2}. Aus den so ermittelten energiereichen Strukturen wurde der Übergangszustand (ÜZ) für die jeweilige Rotation berechnet. Um zu überprüfen, ob die berechnete Struktur ein Übergangszustand ist, wurde eine Frequenzrechnung durchgeführt, welche die Anzahl der imaginären (negativen) Frequenzen (NImag) liefert. Liegt für die berechnete Struktur genau eine imaginäre Frequenz vor (NImag = 1), ist dies ein Übergangszustand. Durch IRC-Rechnungen wurde überprüft, ob der gefundene Übergangszustand beide Minima der entsprechenden Rotation um die C^{1}–N-Bindung verbindet. Durch Subtrahieren der Energie des Übergangszustandes und der Energie der Minimumstruktur wurden die Aktivierungsenergien $\Delta G^{\ddagger}$ erhalten.

Die an den Stickstoff gebundenen Substituenten befinden sich im Grundzustand nicht in der $C^{1}N^{2}N^{3}N^{4}$-Ebene der Guanidinium-Einheit, sondern sind propellerartig verdreht. Im Übergangszustand, der **Rotation 3** um die C^{1}–N^{3}-Bindung liegen die Substituenten der N^{2}- und N^{4}-Atome um die keine Rotation erfolgt in der $C^{1}N^{2}N^{3}N^{4}$-Ebene der zentralen

Guanidinium-Einheit. Das N^3-Atom ist pyramidalisiert und die beiden Substituenten H und R^3 liegen nicht in einer Ebene. Im Übergangszustand der **Rotation 1** ist das N^4-Atom pyramidalisiert und im Übergangszustand der **Rotation 2** das N^2-Atom.

Bei der **Rotation 1** ausgehend vom Minimum *Min 1* gelangt man zum Minimum *Min 4*. Die **Rotation 1** ausgehend vom Minimum *Min 2* ist auch möglich. Hier gelangt man zum Minimum *Min 6*. Bei der **Rotation 2** wird *Min 1* in *Min 3* überführt und *Min 2* in *Min 5*. Bei der **Rotation 3** werden Minima *Min 1, Min 3* und *Min 4* in die entsprechenden *Min 2, Min 5* und *Min 6* überführt.

Am Beispiel von **Rotation 2** um die C^1–N^2-Bindung des Modelsystems **5.1** wird gezeigt, welche Übergangszustände möglich sind. Aufgrund der Pyramidalisierung sind die beiden Methyl-Gruppen des N^2-Atoms entweder *syn* oder *anti* zu R^3 bzw. H orientiert. Somit sind vier Übergangszustände ausgehend vom *Min 1* und *Min 2* möglich. Im *TS 1* stehen die beiden Methyl-Gruppen *syn* zu H-Atom, im *TS 2 anti* zu H-Atom, im *TS 3 syn* zu Methoxybiphenyl-Rest und im *TS 4 anti* zu Methoxybiphenyl-Rest (*Abbildung 3.34*).

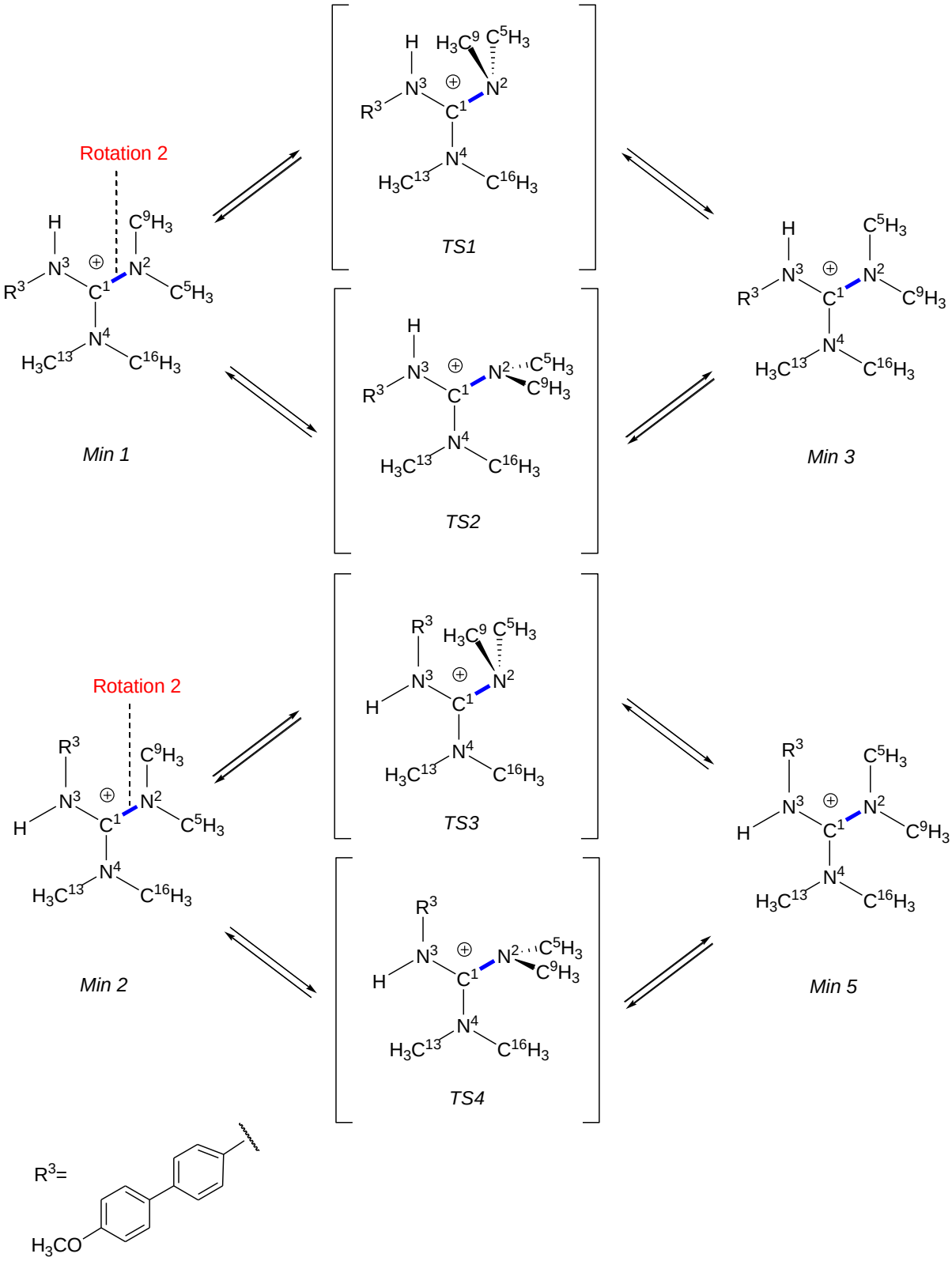


Abbildung 3.34: Umwandlung Rotationsisomeren um C^{1}–N^{2}-Bindung über vier Übergangszustände am Beispiel von Modellsystem **5.1**.

Aus *Abbildung 3.34* wird ersichtlich, dass für die **Rotation 1** um C^1–N^4-Bindung die gleichen Übergangszustände auftreten wie bei der **Rotation 2** um C^1–N^2-Bindung. Für die **Rotation 3** um die C^1–N^3-Bindung sind acht Übergangszustände möglich, die untereinender energetisch entartet sind, da sie als Umgebung nur Methyl-Gruppen haben.

Die Übergangszustände *TS 1* und *TS 2* für **Rotation 2** sind für das N^3-H-substituiertes Modellsystem **5.1** in *Abbildung 3.35* dargestellt. Die Übergangszustände *TS 3* und *TS 4*, sowie die Minima *Min 1* und *Min 3* sind im *Anhang C* in *Abbildungen C2* und *C3* gezeigt.

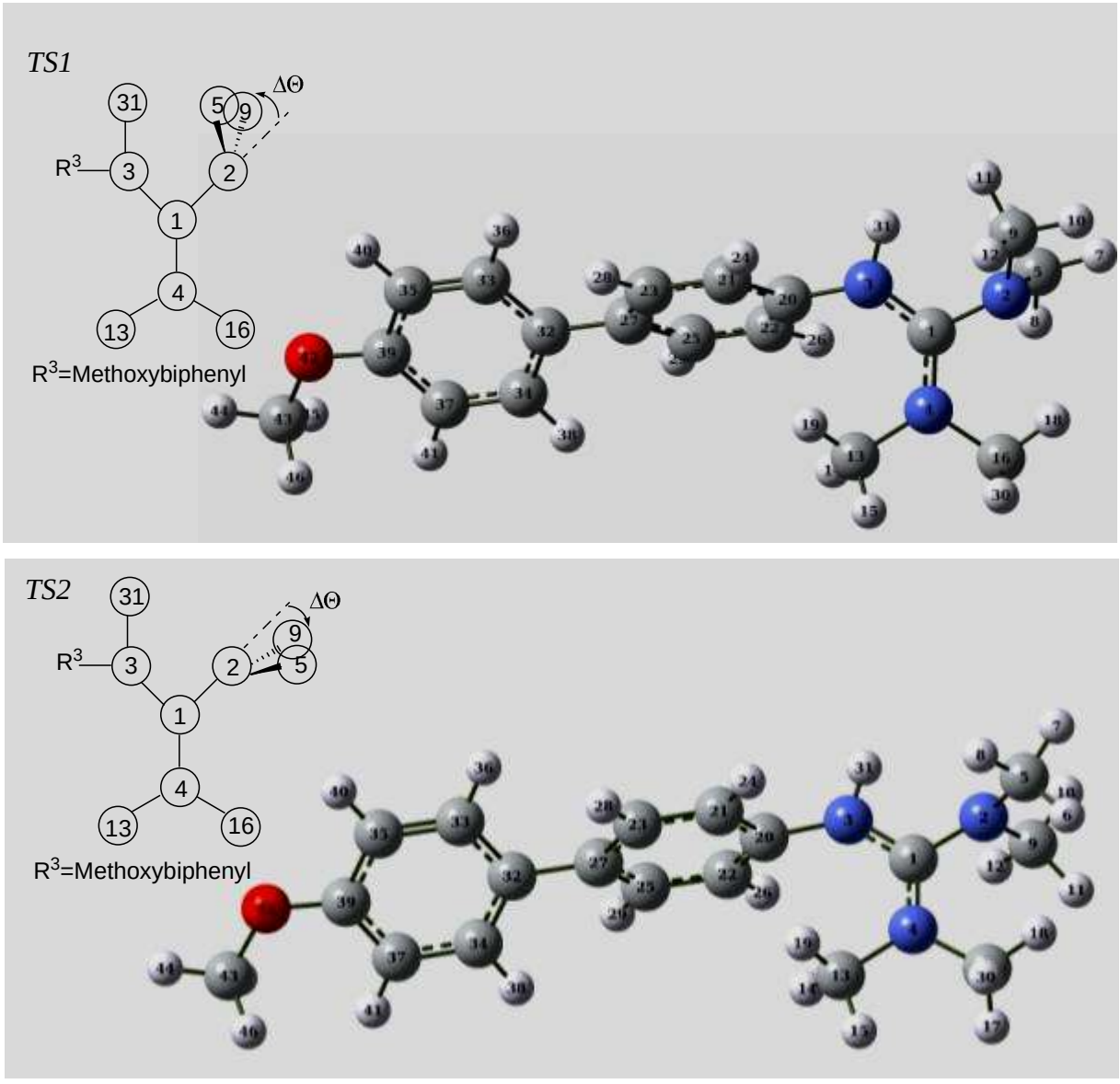


Abbildung 3.35: Übergangszustände *TS 1* und *TS 2* für **Rotation 2** vom Modellsystem **5.1**.

Die Geometrie der berechneten rotierten Aminogruppen in den Übergangszuständen kann durch die Bindungswinkelsumme beschrieben werden. Die Bindungswinkelsumme für ein ungestörtes sp^2-hybridisiertes Atom beträgt ∑ Winkel = 360° und für ein ungestörtes sp^3-hybridisiertes Atom ∑ Winkel = 327°. Die Bindungswinkelsumme für die vier bei der **Rotation 2** um C^1–N^2-Bindung erhaltenen Übergangszustände für das Modellsystem **5.1** beträgt für *TS 1* ∑ Winkel = 353°, *TS 2* ∑ Winkel = 345°, *TS 3* ∑ Winkel = 342° und *TS 4* ∑ Winkel = 353°. Somit haben die pyramidalisierten N-Atome eine Hybridisierung, die zwischen sp^2- und sp^3-Hybridisierung liegt. Der Grund dafür ist, dass durch die Rotation die *p*-Orbitale des N^2-Atoms aus der $C^1N^2N^3N^4$-Ebene der zentralen Guanidinium-Einheit gebracht werden und dadurch keine Konjugation mit dem C^1-Atom möglich ist. Für das N^2-Atom besteht keine Notwendigkeit etwas sp^2-hybridisiert zu sein, da dies zu keiner zusätzlichen Stabilisierung führt. Beide anderen N-Atome liegen in der Ebene der zentralen Guanidinium-Einheit und sind sp^2-hybridisiert.

Bei der Berechnung von Rotationsbarrieren um C^1–N-Bindungen (C^1–N^2-, C^1–N^3- und C^1–N^2-Bindung) für die Modellsysteme **5.1** – **8.1** wurde festgestellt, dass sich die C^1–N-Bindung, um die die Rotation erfolgt, im Übergangszustand um ca. 0.05 Å verlängert. Im Grundzustand beträgt die Länge der C^1–N^2-, C^1–N^3- bzw. C^1–N^4-Bindungen ca. 1.35 Å. *Tabelle 3*.5 zeigt wie groß die jeweiligen Bindungsabstände in den Übergangszuständen sind.

Tabelle 3.5: C^1–N-Bindungslängen im Grundzustand und Übergangszustand für Modellsysteme **5.1 – 8.1**.

		Bindungslängen [Å]			
		Grundzustand	TS (C^1N^2)	TS (C^1N^3)	TS (C^1N^4)
5.1	C^1N^2	1,35	**1,41**	1,34	1,33
	C^1N^3	1,35	1,34	**1,40**	1,34
	C^1N^4	1,35	1,33	1,35	**1,41**
6.1	C^1N^2	1,35	**1,40**	1,35	1,35
	C^1N^3	1,36	1,35	**1,40**	1,35
	C^1N^4	1,35	1,35	1,35	**1,40**
7.1	C^1N^2	1,36	**1,40**	1,35	1,35
	C^1N^3	1,36	1,35	**1,40**	1,35
	C^1N^4	1,35	1,35	1,35	**1,40**
8.1	C^1N^2	1,36	**1,40**	1,35	1,35
	C^1N^3	1,36	1,35	**1,40**	1,35
	C^1N^4	1,35	1,35	1,35	**1,40**

Die für Modellsysteme **5.1** – **8.1** berechneten Aktivierungsenergien der Übergangszustände *TS 1 – TS 4* für **Rotationen 1** – **3** sind in *Tabelle 3.6* dargestellt.

Tabelle 3.6: Rotationsbarriere um die C^{1}–N-Bindungen über vier Übergangszustände für Modellsysteme **5.1 – 6.1**.

	Rotation	$\Delta G^{\ddagger}$ [kJ/mol]			
		TS1	TS2	TS3	TS4
5.1	1	60	51	47	54
	2	60	51	47	54
	3	68	68	68	68
6.1	1	65	66	78	-
	2	65	66	78	-
	3	68	68	68	68
7.1	1	57	56	68	70
	2	57	56	68	70
	3	63	63	63	63
8.1	1	57	56	68	70
	2	57	56	68	70
	3	63	63	63	63

Unter der Annahme, dass die Rotation überwiegend über den energetisch günstigeren Übergangszustand erfolgt entsprechen die kleinsten berechneten Aktivierungsenergien den gesuchten Rotationsbarrieren.

Tabelle 3.7 zeigt den Vergleich der experimentell bestimmten ($\Delta G_C^{\ddagger}$) und der berechneten ($\Delta G^{\ddagger}$) Aktivierungsenergien für die drei Rotationen über den jeweils energetisch günstigeren Übergangszustand für die Modellsysteme **5.1** (entspricht dem Salz **1b I**), **6.1** (entspricht dem Salz **2b I**), **7.1** (entspricht dem Salz **3b I**) und **8.1** (entspricht dem Salz **4b I**) (vgl. *Abbildung 3.21*).

Tabelle 3.7: Rotationsbarriere um die C^1–N-Bindungen für Modellsysteme **5.1 – 6.1**. Vergleich mit dem Experiment.

	Rotation	$\Delta G_C^{\ddagger}$ [kJ/mol]	$\Delta G^{\ddagger}$ [kJ/mol]	Δ[kJ/mol]
5.1	1	47	47	0
	2	52	47	-5
	3	53	68	15
6.1	1	64	65	1
	2	64	65	1
	3	46	68	21
7.1	1	63	56	7
	2	63	56	7
	3	46, 47	63	16, 17
8.1	1	63	56	7
	2	63	56	7
	3	46, 47	63	16, 17

Eine gute Übereinstimmung von Theorie und Experiment ist für **Rotationen 1** und **2** zu erkennen. Für **Rotation 3** beträgt die größte Abweichung 21 kJ/mol. Das liegt daran, dass die Strukturen in der Lösung sich von den Strukturen in der Gasphase unterscheiden. In der Lösung führt konformative Beweglichkeit. (Rotation, Inversion) der Moleküle zu mehreren Strukturen, die nebeneinander vorhanden sind. Verdrillung der R^1- und R^3-Reste bei den berechneten Strukturen kann auch von den Strukturen in der Lösung abweichen. Je größer der Interplanarwinkel φ zwischen der $C^1N^2N^3N^4$-Ebene und $N^3R^2R^3$-Ebene ist, desto geringer ist der Doppelbindungscharakter der C^1–N^3-Bindung und desto kleiner ist die Rotationsbarriere.

3.3.4 Berechnung von Rotationsbarrieren um C^{1}–N^{3}-Bindung in Modellsystemen der Imidazolidinium-Kationen

Für die individuelle Untersuchung der **Rotation 3** um die C^{1}–N^{3}-Bindung wurde ein substituiertes Imidazolidinium Kation als Modellsystem verwendet. Imidazolidinium-Kation stellt ein verbrücktes Guanidinium-Kation dar. Die Brücke verbindet die C-Atome der N^{2}- und N^{4}-Methyl-Gruppen, so dass keine Rotation um die C^{1}–N^{2}- und C^{1}–N^{4}-Bindungen möglich ist. Analog wie für Modellsysteme **5.1** – **8.1** wurden die Übergangszustände charakterisiert und mittels IRC-Rechnung zu zwei Minima verfolgt. Die so erhaltenen Minima entsprachen den für diese Verbindung berechneten Minima.

Wie die bisher durchgeführten Untersuchungen gezeigt haben, sind die Modellsysteme **9** und **10** mit einem Phenylring eine gute Näherung für die Modellsysteme **5** und **6** mit zwei Phenylringen. Deswegen wurde zur Untersuchung der **Rotation 3** ein R^{1}-anisylamino-*N*,*N*´-dimethyl-Imidazolidinium Kation als Modellsystem gewählt (*Abbildung 3.36*).

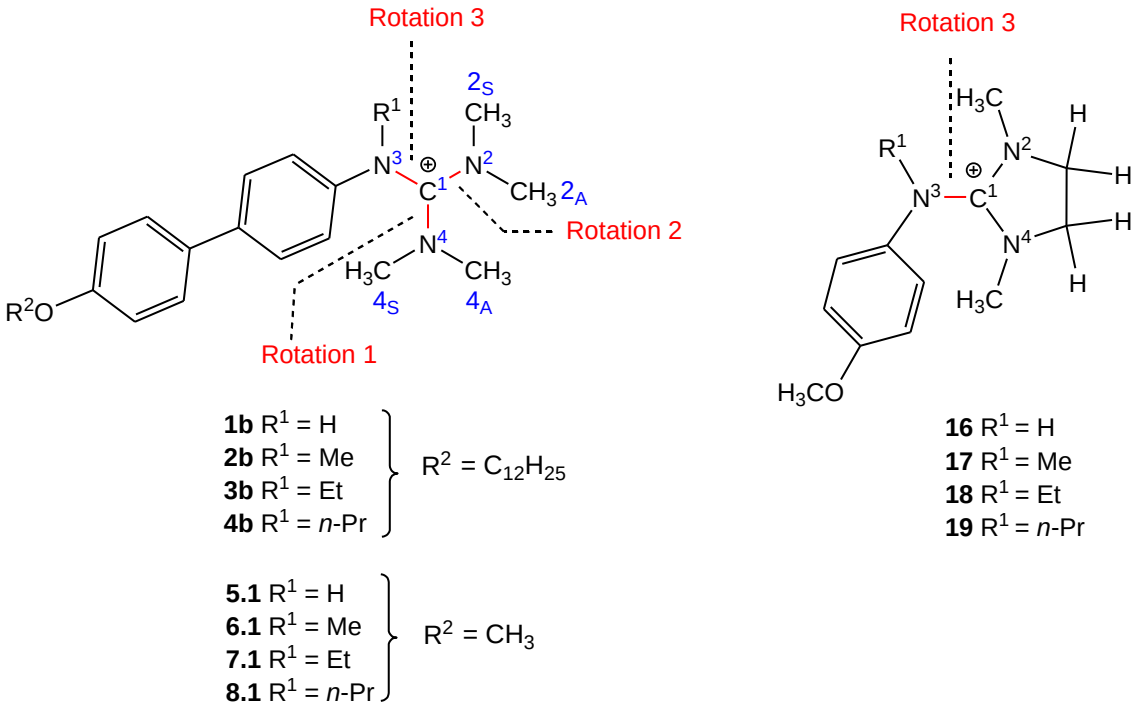


Abbildung 3.36: **Rotationen 1** – **3** für Guanidinium- **5.1** – **8.1** und Imidazolidinium-Modellsysteme **16** – **19**.

Das N^3-H-substituierte Imidazolidinium-Modellsystem **16** ist ein Modell für das N^3-H-substituierte Guanidinium-Modellsystem **5.1** und für das Salz **1b-I**. Das N^3-Methyl-substituierte Imidazolidinium-Modellsystem **17** ist ein Modell für das Modellsystem **6.1** und für das Salz **2b-I**, das N^3-Ethyl-substituierte-Imidazolidinium-Modellsystem **18** – für das Modellsystem **7.1** und für den Salz **3b-I** und das N^3-*n*-Propyl-substituierte-Imidazolidinium-Modellsystem **19** ist ein Modell für das Modellsystem **8.1** und für das Salz **4b-I**. Die räumliche Anordnung der Modellsysteme **16** – **19** zeigen *Abbildungen 3.37 – 3.40*.

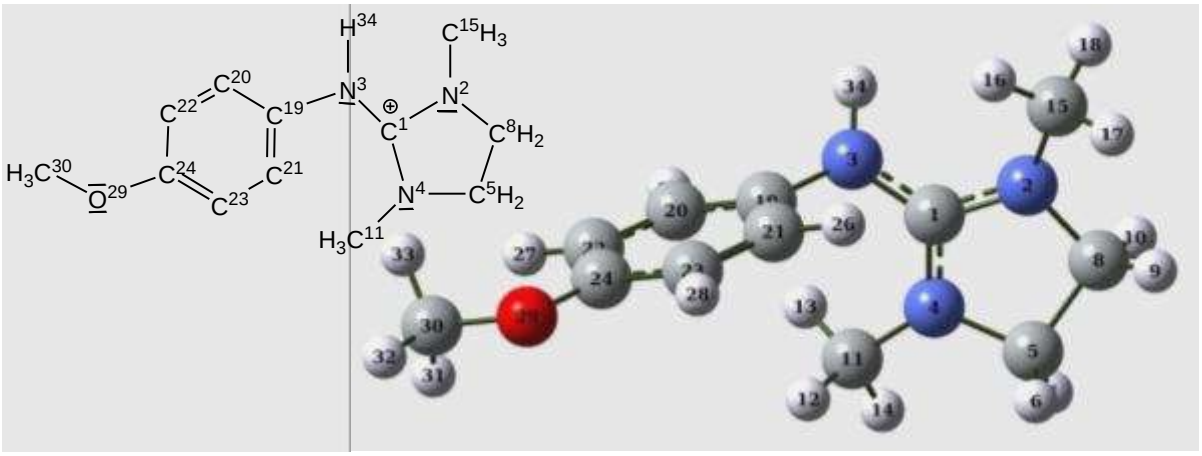


Abbildung 3.37: *N*-Anisylamino-*N´*,*N´´*-dimethyl- Imidazolidinium Kation (**16**).

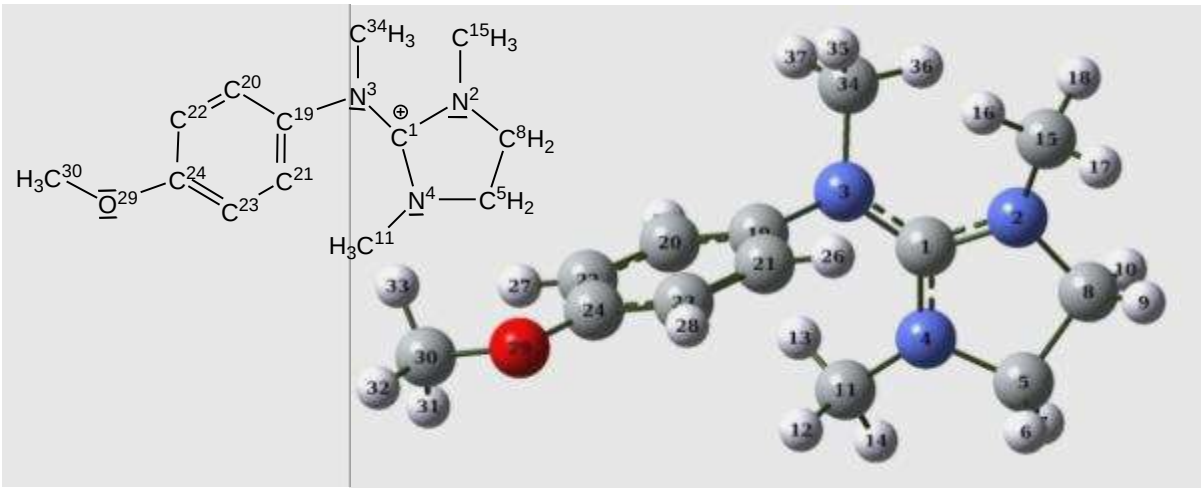


Abbildung 3.38: *N*-Anisylmethylamino-*N´*,*N´´*-dimethyl- Imidazolidinium Kation (**17**).

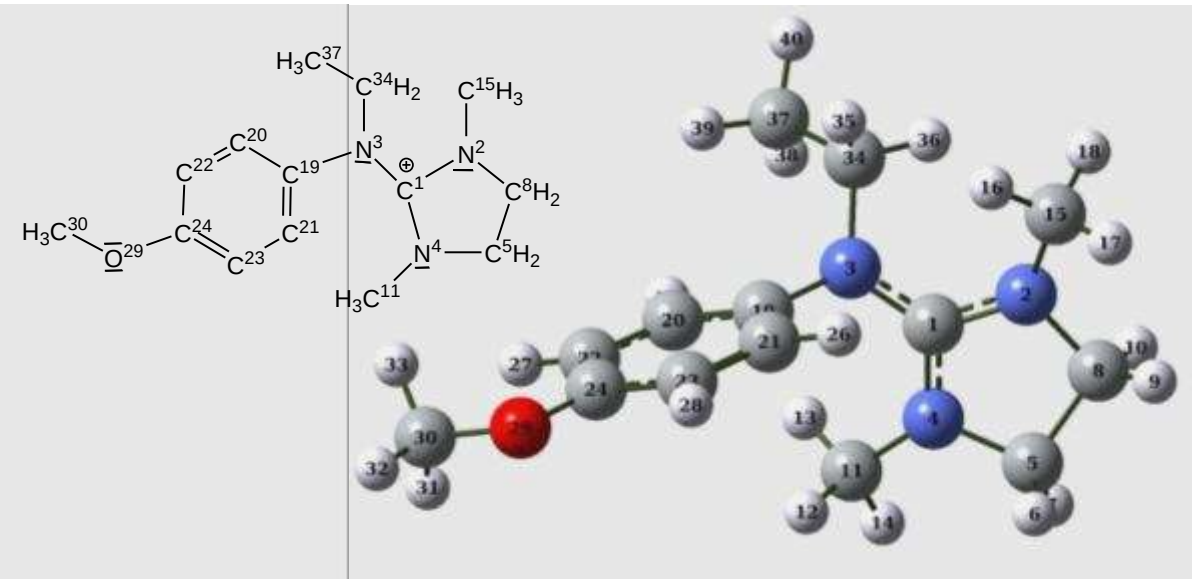


Abbildung 3.39: *N*-Anisylethylamino-*N´,N´´*-dimethyl- Imidazolidinium Kation (**18**).

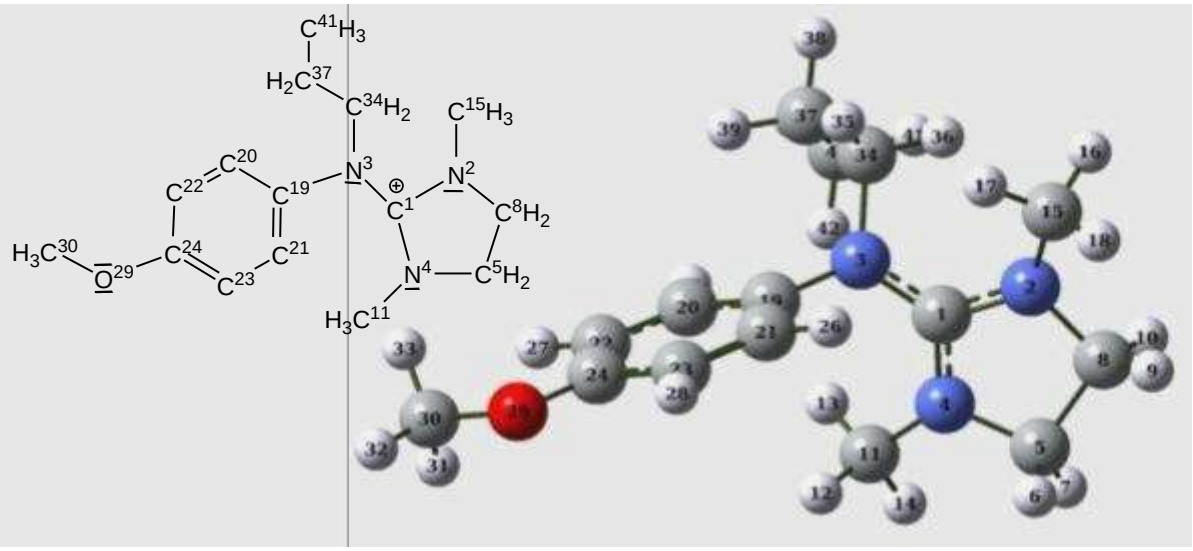


Abbildung 3.40: *N*-Anisylpropylamino-*N´,N´´*-dimethyl- Imidazolidinium Kation (**19**).

Die Rotationsbarrieren wurden analog wie für Modellsysteme **5.1** – **8.1** berechnet. Im Übergangszustand für die Rotation um die C^{1}–N^{3}-Bindung liegen die Substituenten der beiden N-Atome, um die keine Rotation erfolgt, in der C^{1}N^{2}N^{3}N^{4}-Ebene der Guanidinium-Einheit. Das N^{3}-Atom ist pyramidalisiert und Anisyl-R^{1}-Reste können entweder *syn* zu der N^{2}-Methyl-Gruppe oder *syn* zu der N^{4}-Methyl-Gruppe stehen. Diese Übergangszustände sind energetisch entartet. Somit wurde für die Rotation um C^{1}–N^{3}-Bindung für jedes Modellsystem **16** – **19** jeweils nur ein Übergangszustand berechnet. Der Übergangszustand

TS 1, sowie die beiden Minima für das Modellsystem **17** sind im *Anhang C* in *Abbildungen C4* und *C5* dargestellt. Die experimentell bestimmten und berechneten Aktivierungsenergien sind in *Tabelle 3.8* zusammengefasst.

Tabelle 3.8: Rotationsbarriere um die C^1–N^3-Bindung für Modellsysteme **16 – 19**. Vergleich mit dem Experiment.

$\Delta G_C^{\ddagger}$ [kJ/mol]		$\Delta G^{\ddagger}$ [kJ/mol]	
1b I	53	**16**	39
2b I	46	**17**	29
3b I	46,47	**18**	27
4b I	46,47	**19**	28

Die im Experiment festgestellte Tendenz der Abhängigkeit der Rotationsbarriere von der Größe des R^1-Restes ist zu erkennen. Die Rotationsbarriere für das N^3-H-substituierte Modellsystem (R^1 = H) **16** ist um 10 kJ/mol größer als diese für das N^3-Methyl-substituierte Modellsystem (R^1 = Me) **17**. Bei den experimentell bestimmten Rotationsbarrieren beträgt diese Differenz 7 kJ/mol. Weitere Vergrößerung des R^1-Restes Me → Et → *n*-Pr führt wie im Experiment so auch in den Berechnungen zu keiner weiteren Verringerung der Rotationsbarriere um die C^1–N^3-Bindung. Für die drei N^3-Alkyl-substituierten Verbindungen **2b-I** – **4b-I** ist die Rotationsbarriere um die C^1–N^3-Bindung fast identisch, genauso ist es bei den Modellsystemen **17** – **19**.

4 Zusammenfassung / Summary

4.1 Zusammenfassung

In dieser Arbeit werden Alkyl-aryl-substituierte Guanidinium-basierte ionische Flüssigkeiten mit mesomophen Eigenschaften quantenchemisch untersucht. Die Geometrie, die elektronische Struktur, die Ladungsverteilung, die Konjugation, die intramolekulare Dynamik und die ^{1}H-NMR-chemischen Verschiebungen dieser Salze werden mit Hilfe von vereinfachten Modellsystemen untersucht, welche eine detaillierte quantenchemische Untersuchungen bei geringerem Rechenaufwand ermöglichen.

Die experimentell untersuchten Decyloxybiphenyl- und Dodecyloxybiphenyl-substituierten Guanidinium-Salze **1a,b-I** – **4a,b-I** werden für die quantenchemischen Rechnungen durch die vereinfachten N^3-H-, N^3-Methyl-, N^3-Ethyl und N^3-*n*-Propyl-substituierten Methoxybiphenyl-Modell-Kationen **5.1** – **8.1** und die jeweiligen Konformationsisomere **5.2** – **8.2** ersetzt. Des Weiteren werden die Methoxybiphenyl-Modell-Salze **5.1-I** – **8.1-I** verwendet. Neben den Methoxybiphenyl-substituierten Modellsystemen werden Methoxyphenyl- und Methyl-substituierte Modell-Kationen **9** – **12** eingesetzt (*Abbildung 4.1*).

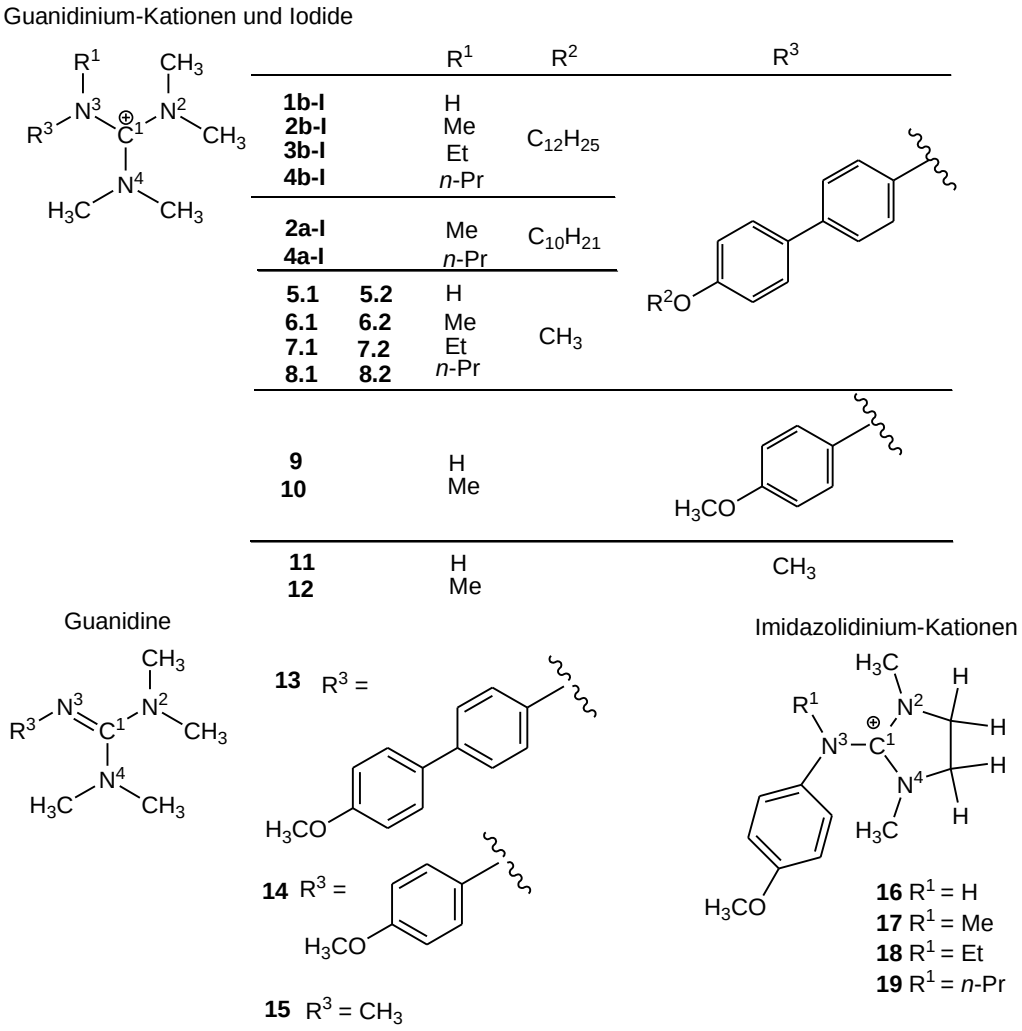


Abbildung 4.1: Guanidinium-Salze **1-I** – **4-I** und Modell-Kationen **5** – **12**.

An den Modellsystemen der Kationen **5.1**, **6.1** und **8.1** wurden fünf unterschiedliche Methoden zur Beschreibung des n-Elektronenraumes getestet. Die mit DFT-Methoden unter Verwendung des B3LYP- und B97D-Funktionale berechneten Struktur-Daten stimmen am besten mit den aus Röntgenstrukturanalyse erhaltenen Daten überein. Diese Methoden nehmen im Vergleich zu anderen Methoden (X3LYP, B2PLYP und MP2) eine geringere Rechenzeit und weniger Ressourcen in Anspruch.

Die Struktur-Untersuchungen zeigen, dass die Guanidinium-Salze und -Kationen die axiale Chiralität eines dreiblättrigen Propellers mit einer Rechts- bzw. Linksdrehung der Propellerblätter haben. Des Weiteren unterscheiden sich diese Verbindungen durch die Orientierung des *n*-Alkoxy-Restes R^2, welcher *syn* oder *anti* zum R^1-Rest gerichtet sein kann.

Die berechneten C–C- und C–N-Bindungslängen und dazugehörigen Bindungswinkel und Torsionswinkel, sowie die Interplanarwinkel φ und θ zeigen eine gute Übereinstimmung mit den durch die Röntgenstrukturanalyse ermittelten Daten. Die Strukturen der Decyloxybiphenyl- und Dodecyloxybiphenyl-substituierten Modell-Kationen **1b**, **2a** und **4a** und der Methoxybiphenyl-substituierten Modell-Kationen **5.1**, **6.1** und **8.1**, deren Startstrukturen den Kristallstrukturen entnommen wurden, zeigen eine bessere Übereinstimmung als die Strukturen der Konformationsisomere **5.2**, **6.2** und **8.2**. Die Methoxyphenyl- bzw. Methyl-substituierten Modellsysteme **9** – **12** zeigen eine gute Übereinstimmung der Interplanarwinkel φ und θ mit den experimentellen Daten.

Ein Vergleich der mit der NBO-Analyse berechneten Ladungen der Modellsysteme **5.1** – **8.1** untereinander zeigt, dass die negative Ladung am N^3-Atom im N^3-H-substituiertem Modellsystem **5.1** größer ist als in N^3-Alkyl-substituierten Modellsystemen **6.1** – **8.1**. Die Methyl-Gruppe am N^3-Atom verändert die Ladungsverteilung im gesamten Molekül. Eine Vergrößerung des R^1-Substituenten (Me → Et → *n*-Pr) führt zu keiner Veränderung der Ladungsverteilung.

Die Untersuchung der N^3-H- bzw. N^3-Methyl-substituierten Methoxybiphenyl-Derivate **5.1** und **6.1**, Methoxyphenyl-Derivate **9** und **10** und Methyl-Derivate **11** und **12** zeigt, dass der R^3-Substituent (Methoxybiphenyl, Methoxyphenyl und Methyl) keine Auswirkung auf die Ladungsverteilung hat. Der R^3-Substituent steht nicht koplanar zur zentralen Guanidinium-Einheit und dadurch ist keine Delokalisierung der positiven Ladung über die Phenylringe dieses Substituenten möglich.

Eine Resonanzgrenzstruktur mit dem größten Anteil am Resonanzhybrid wurde für die zentrale Guanidinium-Einheit durch NLMO-Analyse der Modell-Salze und -Kationen ermittelt. In dieser bevorzugten Resonanzgrenzstruktur befindet sich die positive Ladung am zentralen Kohlenstoff-Atom, was im Einklang mit der NBO-Analyse ist. In Modellsystemen **11** und **12** (R^3 = Methyl) befindet sich die positive Ladung am N^3-Atom. Bei diesen Molekülen sind mehrere energetisch entartete Resonanzgrenzstrukturen möglich. Die NLMO-Analyse der Modellsysteme der Guanidine **13** – **15** gibt keinen Hinweis auf zwitterionische Strukturen.

Die Auswertung der Molekülorbitale zeigte, dass die π-Elektronen in Modellsystemen **5** – **10** über die CN_3-Einheit delokalisiert sind. Innerhalb der beiden Phenylringe erfolgt ebenfalls

eine Delokalisierung der π-Elektronen. Eine Delokalisierung von π-Elektronen der zentralen Guanidinium-Einheit über die Phenylringe findet jedoch nicht statt. Bei der Analyse des LUMOs, wurde die Delokalisierung der positiven Ladung untersucht. Die NBO-Analysen zeigten, dass 70% der positiven Ladung am zentralen Kohlenstoff-Atom C^1 lokalisiert ist und 30% über die weiteren Atome verteilt ist.

Für Modellsysteme **5.1** – **8.1** wurden die ^{1}H-NMR-chemischen Verschiebungen quantenchemisch berechnet. Ausgewertet wurden die chemischen Verschiebungen der vier Methyl-Gruppen an den N^2- und N^4-Atomen. Die Rechnungen ermöglichten die Zuordnung der einzelnen Signale zu den jeweiligen Methyl-Gruppen und zeigen eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Werten. Die HCTH407-Methode mit dem cc-pVTZ-Basissatz mit dem PCM-Modell (HCTH407/ cc-pVTZ PCM), erweist sich als die am besten geeignete Methode zur GIAO-Berechnung der ^{1}H-NMR-chemischen Verschiebungen dieser Verbindungsklasse. Die NMR-Rechnungen für ausgewählte statische Strukturen von Guanidinium-Iodiden zeigen, dass das Iodid-Anion eine Entschirmung der ^{1}H-NMR-chemischen Verschiebungen verursacht.

Die C^1–N-Bindungen in Guanidinium-Salzen besitzen einen partiellen Doppelbindungscharakter. Dies führt zu einer Rotationsbarriere um diese Bindungen, die experimentell und quantenchemisch bestimmt wurde. Die berechneten Rotationsbarrieren um die drei C^1–N-Bindungen zeigen eine gute Übereinstimmung mit den aus dynamischen ^{1}H-NMR-Spektren experimentell bestimmten Rotationsbarrieren. Für die individuelle Beschreibung der Rotation um die C^1–N^3-Bindung wurden substituierte Imidazolidinium-Kationen **16** – **19** verwendet. Die Rotationsbarriere um die C^1–N^3-Bindung der N^3-H-substituierten Verbindung wurde um 10 kJ/mol höher berechnet als die der N^3-Methyl-substituierten Verbindung. Diese Differenz beträgt für die experimentell untersuchten Systeme 7 kJ/mol. Die experimentell beobachtete Tendenz der Abhängigkeit der Rotationsbarriere vom R^1-Substituenten konnte durch die Berechnungen der Modellsysteme bestätigt werden.

Die durchgeführten Berechnungen der Ladungsverteilung, die Ermittlung der Resonanzgrenzstruktur mit dem größten Anteil am Resonanzhybrid, die Visualisierung der π-Orbitale und die Berechnung der Rotationsbarrieren um die C^1–N-Bindungen konnten mit Hilfe der vereinfachten Modellsysteme detailliert und mit geringem Rechenaufwand erfolgen.

4.2 Summary

In this work alkyl-aryl substituted guanidinium-based ionic liquids with mesomophic properties were investigated by quantum chemical calculations. The geometry, the electronic structure, the charge distribution, conjugation effects, intramolecular dynamics and ^{1}H-NMR-chemical shifts in this type of salts are investigated with the aid of a set of simplified model systems, which minimize computational costs and allow more detailed quantum chemical investigations.

For the quantum chemical calculations the experimentally investigated decyloxybiphenyl- and dodecyloxybiphenyl-guanidinium salts **1a,b-I** – **4a,b-I** were simplified and N^3-H-, N^3-methyl-, N^3-ethyl und N^3-*n*-propyl-methoxybiphenyl model cations **5.1** – **8.1**, the corresponding conformational isomers **5.2** – **8.2**, the methoxybiphenyl model salts **5.1-I** – **8.1-I** and the smaller methoxyphenyl und methyl cations **9** – **12** were used for the quantum chemical calculations (*scheme 4.1*).

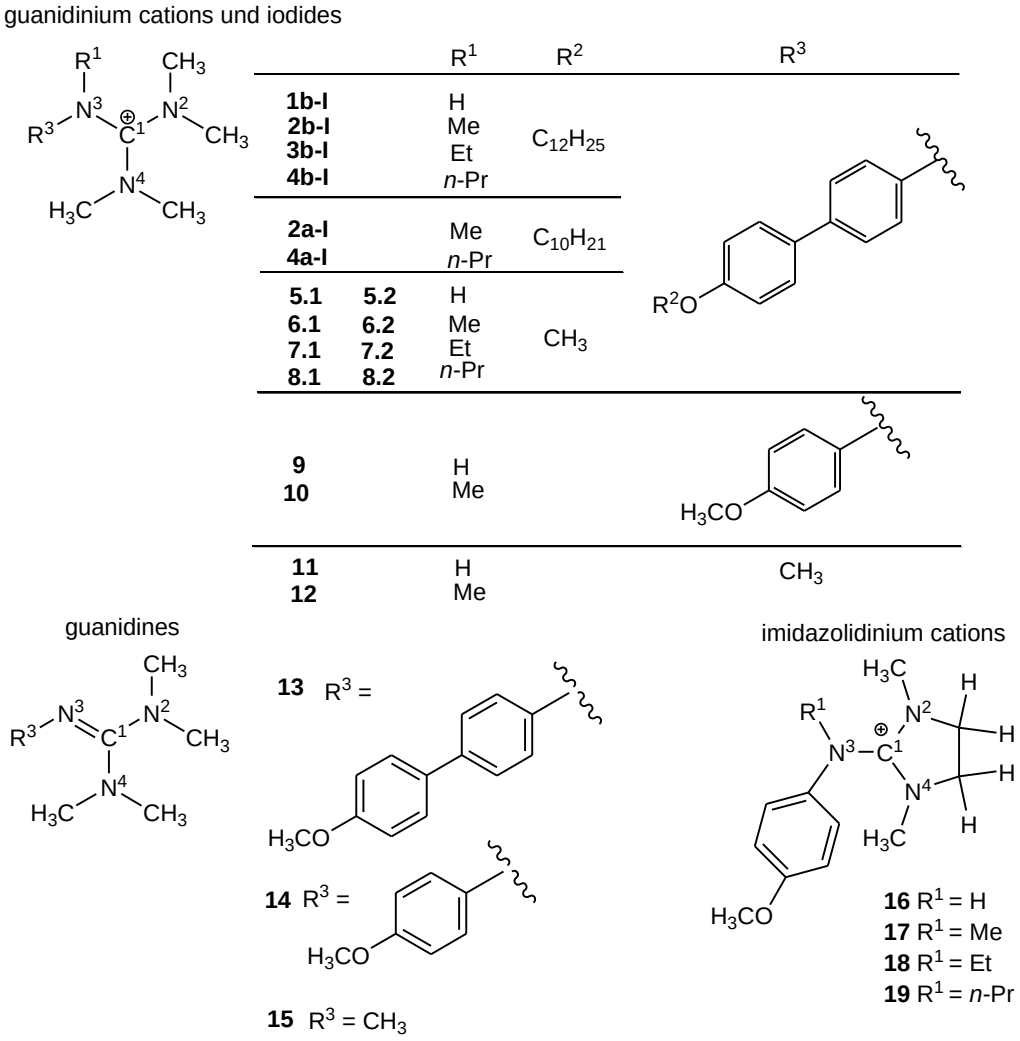


Abbildung 4.1: Guanidinium salts **1-I** − **4-I** und model cations **5** − **12**.

Model systems of cations **5.1**, **6.1** and **8.1** were calculated by five different methods. Structural data calculated by DFT hybrid functional B3LYP and functional B97D are in the best agreement with crystal structure data for the corresponding salts. These methods require less computational resources than the other methods (X3LYP, B2PLYP und MP2).

The investigations of the structure of guanidinium salts and cations show the axial chirality of three-bladed propeller with right- or left-handed propeller-type arrangement. Another difference of these compounds is the orientation of *n*-alkoxy chain. It can have *syn* or *anti* orientation of R^2-substituent to R^1-substituent.

The calculated C–C and C–N bond lengths, the responding bond angles and the dihedral angles as well as the torsional angles φ and θ are in a good agreement with the structural data

determined by X-ray crystal analysis. The structures of decyloxybiphenyl and dodecyloxybiphenyl model cations **1b**, **2a** and **4a** and methoxybiphenyl model cations **5.1**, **6.1** und **8.1**, which were optimized using start structures extracted from the experimental determined crystal structure, are in closer agreement with the experimental structure than the conformational isomers **5.2**, **6.2** und **8.2**. Methoxyphenyl- and methyl-substituted model systems **9** – **12** show a good agreement of torsional angles φ and θ with the experimental data.

A comparison of atomic charges of model systems **5.1** – **8.1** calculated by NBO analysis shows a higher negative charge density at nitrogen N^3 in N^3-H model cation **5.1** than in N^3-alkyl model cations **6.1** – **8.1**. The methyl group at N^3 atom modifies the charge distribution in the whole molecule. An enlargement of the R^1-substituent (Me → Et → *n*-Pr) doesn´t lead to a modification of the charge distribution.

An investigation of N^3-H- and N^3-methyl methoxybiphenyl derivatives **5.1** and **6.1**, methoxyphenyl derivatives **9** and **10** as well as methyl derivatives **11** and **12** indicate no impact of R^3-substituent (methoxybiphenyl, methoxyphenyl und methyl) on charge distribution. As a consequence, no delocalization of positive charge over phenyl rings of this substituent is possible through the absence of the coplanarity of R^3 substituent and guanidinium main core.

A resonance structure with the largest amount of resonance hybrid was determinated for guanidinium main core of the model guanidinium salts and cations by the NLMO analysis. In this resonance structure the positive charge is localized at the central carbon C^1. This approved the NBO analysis. Only in the model systems **11** und **12** (R^3 = Methyl) the positive charge is localized on the N^3 atom. For these compounds several energetic degenerate resonance structures are possible. The NLMO analysis of the model systems of guanidines **13** – **15** doesn´t give any evidence of a zwitter ionic structure.

The MO analysis shows a delocalization of the π-electrons through the CN_3 main core for model systems **5** – **10**. Within the both phenyl rings the π-electrons are delocalized, too. But there is no delocalization of the π-electrons between the guanidinium main core and phenyl substituents. An analysis of LUMOs describes the positive charges. NBO analysis indicated that 70 % of the positive charge is located at the central carbon C^1 and the 30 % is distributed over other atoms.

The ^{1}H-NMR chemical shifts were calculated for the model systems **5.1** – **8.1**. The ^{1}H-NMR chemical shifts of four methyl groups on N^{2} und N^{4} atoms were evaluated. The calculations allow assignment of single signals to the corresponding methyl groups and show a good agreement with the experimental chemical shifts. The DFT functional HCTH407 and cc-pVTZ basic set with PCM model (HCTH407/ cc-pVTZ PCM) proves to be the best method for GIAO calculations of ^{1}H-NMR chemical shifts for compounds this compounds class. NMR calculations show deshielding of calculated chemical shifts through iodine anion.

Guanidinium salts can show bond rotation around three different C^{1}–N bonds because of partial double bond character of these bonds. The three possible bond rotations were calculated in a good agreement with the experimentally determined rotation barriers from dynamic NMR spectra. The imidazolidinium cations **16** – **19** with different substituents R^{1} at nitrogen N^{3} were chosen as suitable models for calculations of individual rotational barriers around C^{1}–N^{3} bond. The barrier for rotation around the C^{1}–N^{3} bond for N^{3}-methyl substituted model system is calculated to be 10 kJ/mol lower as compared to N^{3}-H model system. In the experimentally investigated compounds is this discrepancy 7 kJ/mol. The computational results show the same experimentally observed tendency of dependence of rotation barrier from the R^{1}-substituent.

Calculations of the charge distribution, resonance structure with the greatest amount in the resonance hybrid, visualization of π-orbitals and calculation of rotational barriers around C^{1}–N bonds were realized with simplified model systems which reduced the computational costs.

5 Quantenchemische Experimente

5.1 Vergleich der Gleichgewichtsgeometrien von Guanidinium-Salzen und Modellsystemen mit experimentellen Daten aus der Röntgenstrukturanalyse

In diesem Kapitel wird untersucht, welches Modell zur Beschreibung des n-Elektronenraumes bei möglichst geringem Aufwand an Zeit und Ressourcen eine gute Übereinstimmung mit experimentellen Daten aus der Röntgenstrukturanalyse erreichen kann und für weitere Berechnungen verwendet werden soll.

Des Weiteren werden die aus der Röntgenstrukturanalyse experimentell erhaltenen Kristallstrukturdaten für Guanidinium-Salze mit den quantenchemisch berechneten Guanidinium-Salzen, Guanidinium-Kationen und vereinfachten Modellsystemen verglichen. Die Untersuchung wird zeigen, welchen Einfluss das Anion und die Vereinfachung der Modellsysteme durch die Verkürzung des *n*-Alkoxy-Restes auf die wichtigen geometrischen Parameter haben.

5.1.1 Geometrieoptimierung. Einführung

Die Geometrieoptimierung eines Moleküls ist die Minimierung der Energie durch simultane Variation aller Freiheitsgrade. Dabei wird die Geometrie solange geändert bis ein stationärer Punkt auf der Potentialenergie-Hyperfläche (potential energy surface, PES) erreicht ist. Die ersten Ableitungen der Energie nach den einzelnen Geometrieparametern zeigen die

Abhängigkeit der Energie von der Geometrie. Die Punkte an denen die erste Ableitung der Energie nach allen Parametern null ist, werden als stationäre Punkte bezeichnet. Solche Punkte sind Minima, Maxima und Sattelpunkte. Eine mögliche Potentialenergie-Hyperfläche für ein Molekül mit zwei Freiheitsgraden ist in der *Abbildung 5.1* dargestellt.[63,128–130]

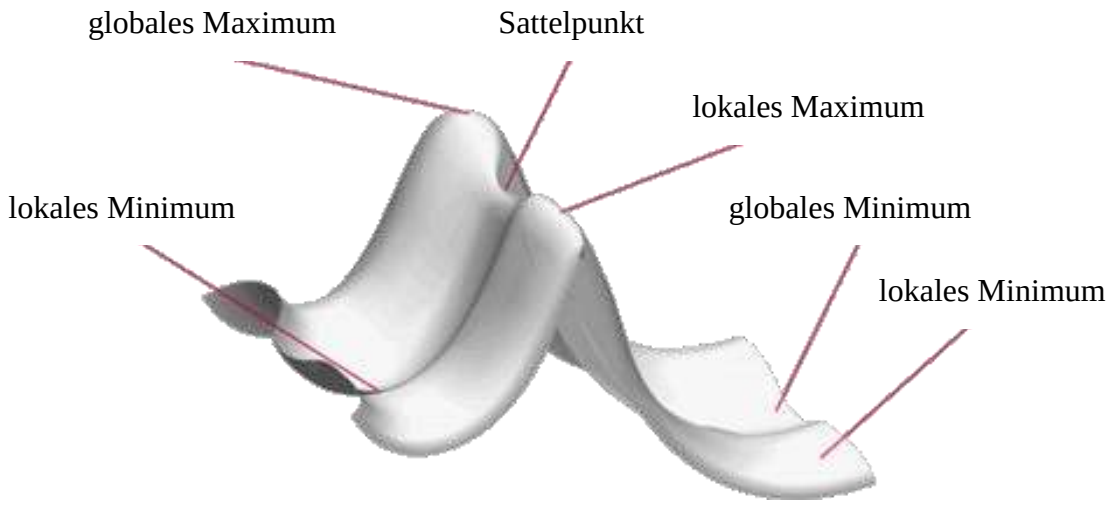


Abbildung 5.1: Potentialenergie Hyperfläche mit einigen stationären Punkten.

Auf der gezeigten Potentialenergie-Hyperfläche sind mehrere stationäre Punkte vorhanden, wie globale und lokale Maxima und Minima und Sattelpunkte. Ein Sattelpunkt (Saddle Point) ist ein Punkt, der in eine Richtung ein Minimum und in die andere ein Maximum ist.

Die Art des stationären Punktes wird durch die Krümmung der PES, also durch die zweite Ableitung der Energie nach den Geometrieparametern bestimmt. Diese Ableitung wird als Hesse-Matrix bezeichnet. Ist diese positiv, ist der stationäre Punkt ein Minimum. Hat die Hesse-Matrix mehrere negative Eigenwerte, handelt es sich um einen Sattelpunkt. Bei einem Übergangzustand ist nur ein Eigenwert der Hesse-Matrix negativ.

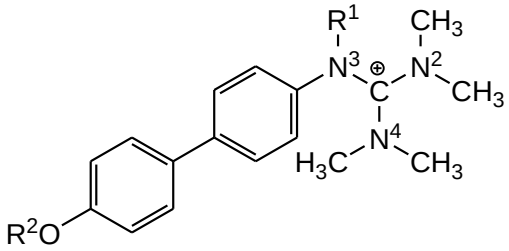
Da es keine Möglichkeit gibt bei den quantenmechanischen Rechnungen mathematisch zwischen lokalen und globalen Minima zu unterscheiden, wird während der Geometrieoptimierung das Minimum gefunden, das der Ausgangsgeometrie am nächsten liegt. Unterschiedliche Minima können den unterschiedlichen Konstitutions- oder Konformationsisomeren eines Moleküls entsprechen.[63]

Im Anschluss an eine Geometrieoptimierung wird oft die Frequenzrechnung durchgeführt, um den stationären Punkt der Potentialfläche zu charakterisieren. Die Frequenzrechnung liefert neben den Frequenzen und Intensitäten eines Moleküls in IR- und Raman-Spektren die Anzahl der imaginären (negativen) Frequenzen (NImag). Durch die Zahl der imaginären Frequenzen ist die Natur des stationären Punktes gegeben. Ein Minimum zeichnet sich dadurch aus, dass die Struktur nur reale (positive) Schwingungsfrequenzen besitzt und somit die Anzahl der imaginären (negativen) Frequenzen gleich Null ist (NImag = 0). Liegt für die berechnete Struktur genau eine imaginäre Frequenz vor (NImag = 1), ist dies ein Übergangszustand, der zwei Minima auf der PSE miteinander verbindet (Sattelpunkt 1. Ordnung). An einem Sattelpunkt werden mehrere imaginäre Frequenzen berechnet (NImag = n, wobei n eine beliebige natürliche Zahl ist).[63,102,103]

5.1.2 Detaillierter Methodenvergleich für ausgewählte Modellsysteme

In diesem Kapitel werden folgende Modelle zur Beschreibung des n-Elektronenraumes getestet: die Dichtefunktionaltheorie (DFT-Methode) unter Verwendung des B3LYP-, X3LYP-, B97D- sowie des B2PLYP-Funktionals und die Møller-Plesset-Störungstheorie 2. Ordnung (MP2-Methode). Für alle Berechnungen wurde der 6-31G(d,p)-Basissatz und für das Iodid-Anion der MidiX-Basissatz verwendet. Für die Berechnungen wurde das Programmpaket *Gaussian 09* eingesetzt.

Für die Untersuchung werden Modellsysteme mit verkürztem Methoxy-Rest **5.1**, **6.1** und **8.1** verwendet (*Abbildung 5.2*). So eine Vereinfachung der Moleküle ermöglicht das Testen von verschiedenen Methoden bei einem geringeren Rechenzeitaufwand. Die Geometrie der Modellsysteme wird mit fünf verschiedenen Methoden optimiert und mit den experimentellen Werten aus der Röntgenstrukturanalyse verglichen.



	R^1	R^2
1b-I	H	$C_{12}H_{25}$
2a-I	Me	$C_{10}H_{21}$
4a-I	*n*-Pr	$C_{10}H_{21}$
5.1	H	CH_3
6.1	Me	CH_3
8.1	*n*-Pr	CH_3

Abbildung 5.2: Guanidinium-Salze **1b-I (exp.)**, **2a-I (exp.)** und **4a-I (exp.)** und biphenyl-substituierte Modellsysteme **5.1**, **6.1** und **8.1**.

Beim Vergleich der geometrischen Parameter wurde die Differenz zwischen den quantenchemisch berechneten und aus der Röntgenstrukturanalyse erhaltenen C–C- und C–N-Bindungslängen und dazugehörigen Bindungswinkeln und Torsionswinkeln ermittelt. In *Tabelle 5.1* sind die absoluten Werte der maximalen Differenzen für Bindungslängen (Δr_{max}),

Bindungswinkeln ($\Delta\delta_{max}$) und Torsionswinkeln ($\Delta\theta_{max}$) dargestellt (vollständige Tabelle mit allen Parametern und berechneten Differenzen siehe *Tabellen A1 – A3*, *Anhang A*).

Tabelle 5.1: Maximale Abweichungen in geometrischen Parametern der mit verschiedenen Methoden berechneten Modellsysteme **5.1**, **6.1** und **8.1** von den jeweiligen Guanidinium-Salzen **1b-I (exp.)**, **2a-I (exp.)** und **4a-I (exp.)**.

		B3LYP	**X3LYP**	**B97D**	**MP2**	**B2PLYP**
Δr_{max} [Å] [a]	**1b-I (exp.) vs. 5.1**	0.03	0.03	0.04	0.03	0.03
	2a-I (exp.) vs. 6.1	0.03	0.03	0.04	0.03	0.03
	4a-I (exp.) vs. 8.1	0.05	0.05	0.07	0.06	0.06
$\Delta\delta_{max}$ [°] [b]	**1b-I (exp.) vs. 5.1**	2	2	2	3	2
	2a-I (exp.) vs. 6.1	2	2	3	4	2
	4a-I (exp.) vs. 8.1	2	2	2	3	2
$\Delta\theta_{max}$ [°] [c]	**1b-I (exp.) vs. 5.1**	14	14	9	20	16
	2a-I (exp.) vs. 6.1	24	24	21	23	24
	4a-I (exp.) vs. 8.1	15	15	8	13	14

[a] Δr_{max} = maximale Differenzen in Bindungslängen
[b] $\Delta\delta_{max}$ = maximale Differenzen in Bindungswinkeln
[c] $\Delta\theta_{max}$ = maximale Differenzen in Torsionswinkeln

Beim Vergleich der berechneten C–C- bzw. C–N-Bindungslängen von dem N^3-H-substutuirten Modellsystem **5.1** (R^2 = Methoxy) mit den experimentellen Bindungslängen des dazugehörigen Guanidinium-Salzes **1b-I (exp)** (R^2 = Dodecyloxy) wurde eine gute Übereinstimmung festgestellt. Die maximale Abweichung von den experimentellen Werten beträgt für fast alle Methoden 0.03 Å. Die Abweichung für die DFT-Methode unter Verwendung des B97D-Funktionals beträgt 0.04 Å.

Die Bindungswinkel zeigen ebenfalls eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Werten. Die größte Abweichung für alle Methoden, außer der MP2-Methode, beträgt hier 2°. Für die MP2-Methode beträgt $\Delta\delta_{max}$ 3°. Die vollständige *Tabelle A1* (s. *Anhang A*) zeigt, dass die Unterschiede für alle fünf Methoden unbedeutend klein sind. Alle Methoden haben in den Bindungslängen und Bindungswinkel vergleichbare Ergebnisse erzielt.

Während sich die berechneten Bindungslängen und Bindungswinkel kaum von den experimentellen Werten unterscheiden, ist bei den Torsionswinkeln dieser Unterschied

deutlicher. So beträgt die maximale Abweichung für die DFT-Methode unter Verwendung des B97D-Funktionals 9°, für andere Funktionale 14 – 16° und für die MP2-Methode 20°. Die Abweichungen der Torsionswinkel werden immer größer sein als diese in Bindungslängen und Bindungswinkel, da die Energie für die Änderung von Torsionswinkeln klein ist. So beträgt die Aktivierungsenergie für eine *anti – gauche* Drehung um die zentrale C–C-Bindung im Butan 3,8 kJ/mol. Diese Rotationsbarriere ist so niedrig, dass bei 25°C beide Konformationsisomere im Verhältnis 1(*gauche*) : 3(*anti*) vorliegen.[131] Sterische Wechselwirkungen, die nicht über Bindungen gehen werden nur bedingt durch die DFT-Methode beschrieben.

Um die Methoden besser vergleichen zu können, wurden die größten Abweichungen von den experimentellen Werten in den Torsionswinkeln graphisch dargestellt (*Abbildung 5.3*). Die Torsionswinkel, deren Abweichungen kleiner als 4° sind, sind aus Übersichtlichkeitsgründen nicht abgebildet.

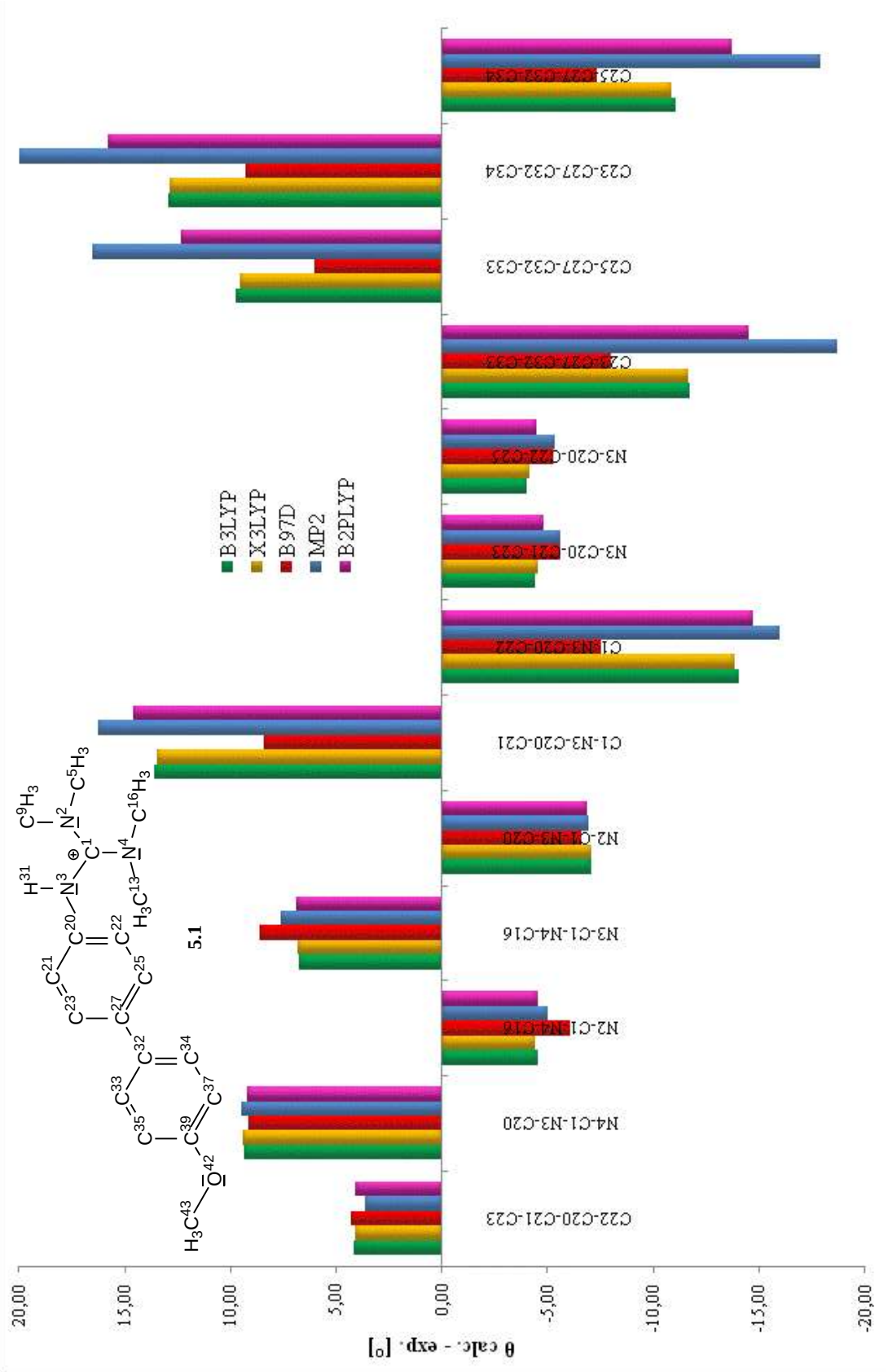


Abbildung 5.3: Größte Abweichungen im Torsionswinkel für das Modellsystem **5.1** berechnet mit verschiedenen Methoden.

Aus *Abbildung 5.3* wird ersichtlich, dass die beste Übereinstimmung in Torsionswinkeln mit den Daten aus der Kristallstrukturanalyse mit der DFT-Methode unter Verwendung des B97D-Funktionals erreicht wurde.

Für das N^3-methylierte Methoxybiphenyl-Modellsystem **6.1** und das jeweilige Decyloxy-Salz **2a-I (exp.)** betragen die maximalen Abweichungen von den experimentellen Werten bei den Bindungslängen 0.03 – 0.04 Å (*Tabelle 5.1*). Die Unterschiede für alle fünf Methoden sind unbedeutend klein.

Der Vergleich der Torsionswinkel zeigt für alle Methoden größere Abweichungen von den kristallographischen Daten. Maximale Abweichungen $\Delta\theta_{max}$ betragen für B97D-Methode 21°, für die MP2-Methode 23° und für die B3LYP- und B2PLYP-Methoden 24°. Zur Verdeutlichung wurde ein Diagramm erstellt, welches die größten Abweichungen für verschiedene Methoden zeigt (*Abbildung 5.4*). Die Torsionswinkel, deren Abweichungen kleiner als 3° sind, sind nicht abgebildet.

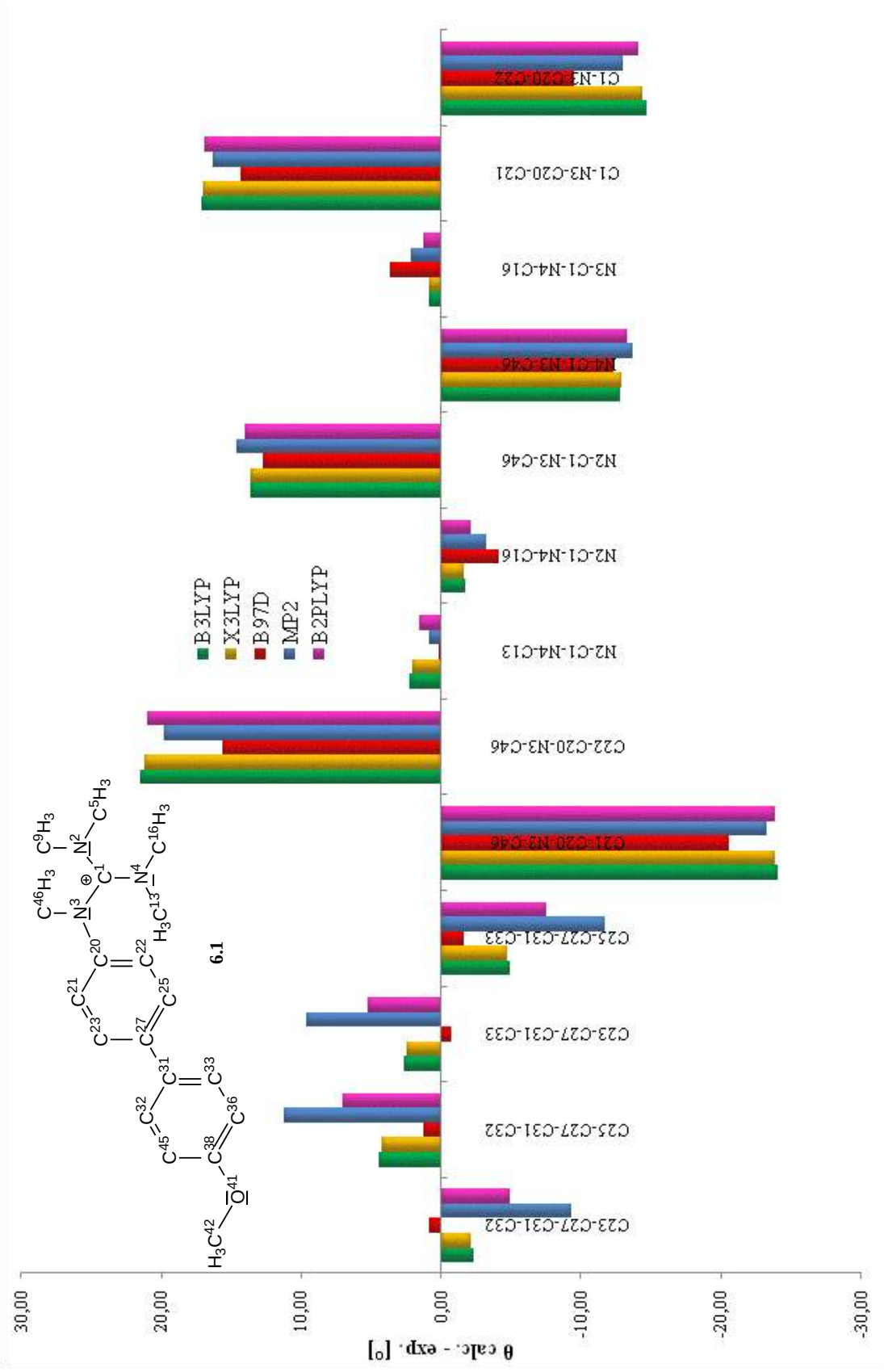


Abbildung 5.4: Größte Abweichungen im Torsionswinkel für das Modellsystem **6.1** berechnet mit verschiedenen Methoden.

Abbildung 5.4 zeigt, dass alle Methoden vergleichbare Ergebnisse liefern. Die DFT-Methode unter Verwendung des B97D-Funktionals beschreibt die Torsionswinkel im Mittel besser als die anderen.

Beim Vergleich des geometrieoptimierten N^3-*n*-propylierten Modellsystems **8.1** (R^2 = Methoxy) mit dem jeweiligen Salz **4a-I (exp.)** (R^2 = Decyloxy) wurde eine gute Übereinstimmung der Bindungslängen festgestellt. Hier beträgt der größte Δr_{max}-Wert 0.07 Å für das B97D-Funktional (*Tabelle 5.1*). Die vollständige *Tabelle A3* (s. *Anhang A*) zeigt, dass für alle Methoden in den Bindungslängen und Bindungswinkel vergleichbare Ergebnisse erzielt wurden.

Bei den Torsionswinkeln werden mit dem B97D-Funktional die besten Übereinstimmungen erreicht. Zur Verdeutlichung wurde auch für diese Verbindungen ein Diagramm mit den größten Abweichungen im Torsionswinkel erstellt (*Abbildung 5.5*).

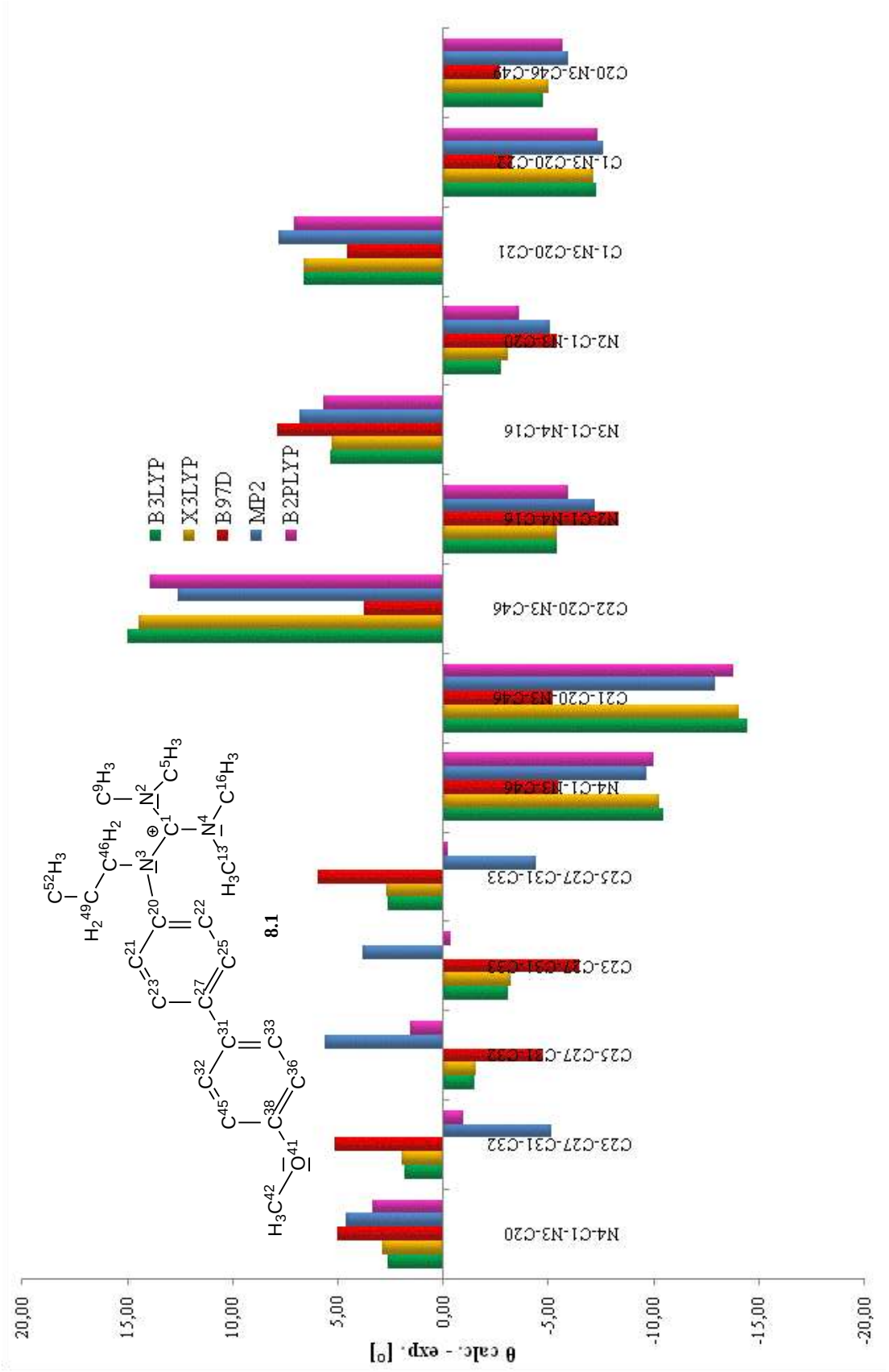


Abbildung 5.5: Größte Abweichungen im Torsionswinkel für das Modellsystem **8.1** berechnet mit verschiedenen Methoden.

Bei den mit fünf verschiedenen Methoden geometrieoptimierten Modellsystemen **5.1**, **6.1** und **8.1** und den jeweiligen Guanidinium-Salzen **1b-I (exp.)**, **2a-I (exp.)** und **4a-I (exp.)** wurden die Interplanarwinkeln φ und θ (*Abbildungen 3.11* und *3.12*) gemessen und sind in *Tabelle 5.2* dargestellt.

Tabelle 5.2: Interplanarwinkel φ und θ der mit verschiedenen Methoden geometrieoptimierten Modellsysteme **5.1**, **6.1** und **8.1** und der jeweiligen Guanidinium-Salzen **1b-I (exp.)**, **2a-I (exp.)** und **4a-I (exp.)**.

Verbindung	N^3–R^1	Methode	φ [°] [a]			θ [°] [b]
			$N^2(Me)_2$	$N^3R^1R^3$	$N^4(Me)_2$	
1b-I (exp.)	H	**exp.** [c]	29	35	29	37
5.1		**B3LYP**	30	33	33	44
		X3LYP	30	30	32	45
		B97D	30	31	33	38
		MP2	30	30	32	47
		B2PLYP	30	30	32	46
2a-I (exp.)	Me	**exp.** [c]	30	47	32	40
6.1		**B3LYP**	35	37	33	53
		X3LYP	35	37	33	53
		B97D	34	38	35	48
		MP2	34	37	34	52
		B2PLYP	35	37	33	53
4a-I (exp.)	*n*-Pr	**exp.** [c]	34	48	28	30
8.1		**B3LYP**	36	41	33	44
		X3LYP	36	41	32	44
		B97D	34	43	34	34
		MP2	34	41	33	42
		B2PLYP	35	41	33	43

[a] Interplanarwinkel φ zwischen der $C^1N^2N^3N^4$-Ebene der zentralen Guanidinium-Einheit und der Ebene der jeweiligen Aminogruppe ($N^{2,4}(CH_3)_2$ oder $N^3R^1R^3$).

[b] Interplanarwinkel θ zwischen der $N^3R^1R^3$-Ebene und der Ebene $C^{6'}C^{1'}C^{2'}$ des ersten Phenylringes.

[c] Werte aus der Kristallstruktur der Salze.

Für das N^3-H-substituierte Methoxybiphenyl-Modellsystems **5.1** liefern alle verwendeten Methoden für die drei verschiedenen Interplanarwinkel φ vergleichbare Ergebnisse. Kleine Unterschiede gibt es bei dem Winkel φ zwischen der Ebene der zentralen Guanidinium-Einheit ($C^1N^2N^3N^4$) und der Ebene der $N^3R^1R^3$-Aminogruppe. Hier erzielt das B3LYP-Funktional die beste Übereinstimmung mit dem Experiment. Der Interplanarwinkel θ wird hingegen am besten mit dem B97D-Funktional beschrieben.

Beim Betrachten des Interplanarwinkels φ der Modellsysteme **6.1** und **8.1** kann keine Methode bevorzugt werden, weil diese Winkel für alle Methoden fast identisch sind.

Für die vereinfachten Modellsysteme erzielten die DFT-Methoden unter Verwendung der B3LYP- und B97D-Funktionale bei der Geometrieoptimierung die besten Ergebnisse. Diese Methoden sind auch sehr vorteilhaft, was Rechenzeit und Ressourcen betrifft. *Tabelle 5.3* stellt die Rechenzeiten für die Geometrieoptimierung der drei vereinfachten Modellsystemen **5.1**, **6.1** und **8.1** basierend auf B3LYP-Geometrie.

Tabelle 5.3: Rechenzeiten für die Geometrieoptimierung der Modellsysteme **5.1**, **6.1** und **8.1**.basierend auf B3LYP-Geometrie

	Rechenzeit [Stunden]				
	B3LYP	**X3LYP**	**B97D**	**MP2**	**B2PLYP**
5.1 (R^1 = H)	0	3,5	3	243	301
6.1 (R^1 = Me)	0	5	3,5	311	361
8.1 (R^1 = *n*-Pr)	0	7	6	631	589

Aus der Tabelle wird deutlich, dass die DFT-Methoden unter Verwendung der Funktionale X3LYP und B97D die kürzesten Rechenzeiten beanspruchen. Die Voroptimierung mit der B3LYP-Methode nahm ebenfalls nicht viel Zeit in Anspruch: das Modellsystem **5.1** – 6 h, das Modellsystem **6.1** – 8 h und das Modellsystem **8.1** – 12 h.

Die Untersuchungen der Gleichgewichtsgeometrien der Modellsysteme **5.1**, **6.1** und **8.1** zeigen, dass zwei Methoden hinreichende Übereinstimmung mit den experimentellen Werten liefern. Das sind die DFT-Methoden unter Verwendung der B3LYP- und B97D-Funktionale. Außerdem nehmen diese Methoden im Vergleich zu den anderen vorgestellten Methoden

geringere Rechenzeit und weniger Ressourcen in Anspruch. Aus diesem Grund wurden diese DFT-Methoden für weitere Untersuchungen verwendet.

5.1.3 Detaillierter Vergleich von Modellsystemen der Guanidinium-Salze und -Kationen mit den aus der Kristallstrukturanalyse erhaltenen Guanidinium-Salzen

Die optimierten Geometrien aller untersuchten Moleküle wurden mit den experimentellen Werten aus der Röntgenstrukturanalyse verglichen. Strukturen der Guanidinium-Salze **1b-I (opt)**, **2a-I (opt)** und **4a-I (opt)**, der jeweiligen isolierten Kationen **1b**, **2a** und **4a**, der Modellsysteme **5.1**, **5.2**, **6.1**, **6.2**, **8.1** und **8.2** und der Methoxyphenyl- bzw. Methyl-Modellsysteme **9 – 12** wurden quantenchemisch optimiert (*Abbildung 5.6*). Die Gleichgewichtsgeometrien wurden mit Hilfe der Dichtefunktionaltheorie (DFT-Methode) unter Verwendung des B3LYP-Hybrid-Dichtefunktionals mit 6-31G(d,p)-Basissatz ermittelt. Für Iodid wurde der MidiX-Basissatz verwendet.

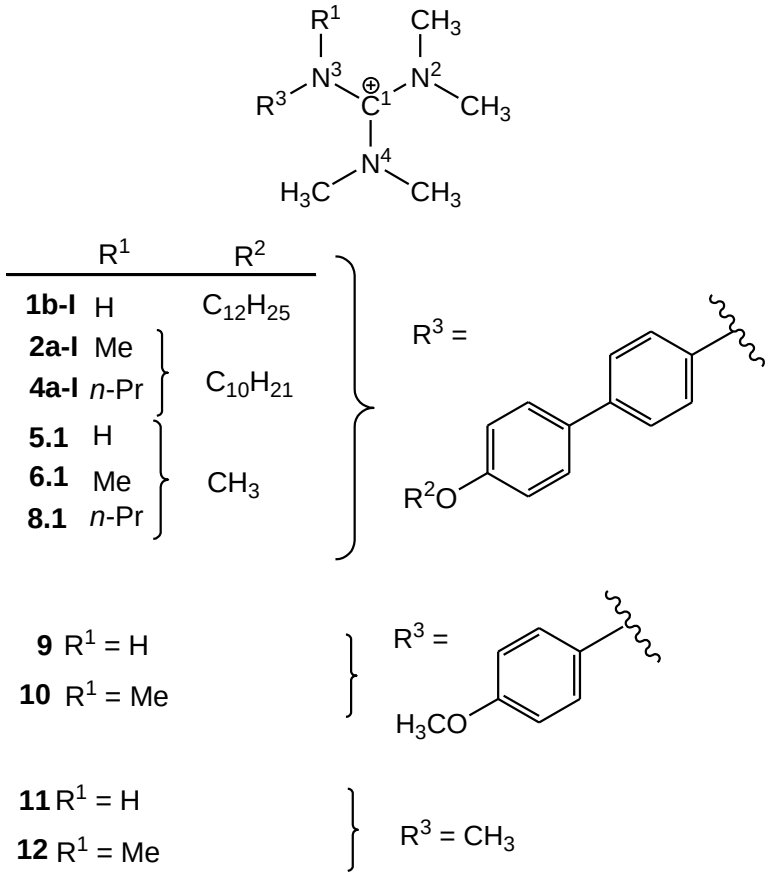


Abbildung 5.6: Guanidinium-Salze **1b-I**, **2a-I** und **4a-I** und Modellsysteme **5** – **12**.

Zum Vergleich der geometrischen Parameter wurde die Differenz zwischen den quantenchemisch berechneten und aus der Röntgenstrukturanalyse erhaltenen C–C- und C–N-Bindungslängen und dazugehörigen Bindungswinkeln und Torsionswinkeln ermittelt. In *Tabelle 5.4* sind die absoluten Werte der maximalen Differenzen für Bindungslängen (Δr_{max}), Bindungswinkel ($\Delta\delta_{max}$) und Torsionswinkeln ($\Delta\theta_{max}$) aufgeführt.

Tabelle 5.4: Maximale Abweichungen der geometrischen Parameter für Salze **1b-I (opt.)**, **2a-I (opt.)** und **4a-I (opt.)**, Kationen **1b**, **2a** und **4a** und Modellsysteme **5.1**, **5.2**, **6.1**, **6.2**, **8.1** und **8.2**.

	Δr_{max} [Å] [a]	$\Delta\delta_{max}$ [°] [b]	$\Delta\theta_{max}$ [°] [c]
1b-I (opt.)	0.03	3	15
1b	0.03	2	14
5.1	0.03	2	14
5.2	0.03	9	180
2a-I (opt.)	0.03	3	11
2a	0.03	2	25
6.1	0.03	2	24
6.2	0.03	9	179
4a-I (opt.)	0.06	2	16
4a	0.06	2	10
8.1	0.05	2	10
8.2	0.05	10	178

[a] Δr_{max} = maximale Differenzen in Bindungslängen
[b] $\Delta\delta_{max}$ = maximale Differenzen in Bindungswinkeln
[c] $\Delta\theta_{max}$ = maximale Differenzen in Torsionswinkeln

Die vollständigen Tabellen mit allen Parametern sind im *Anhang A* zu finden (s. *Tabelle A4 – A6*). In den Tabellen wird die Nummerierung der Atome verwendet, die in *Abbildungen 3.2 – 3.4* der Modellsysteme **5.1**, **6.1** und **8.1** dargestellt ist. Diese Abbildungen zeigen ebenfalls die räumliche Anordnung dieser Moleküle.

Durch Vergleich der geometrieoptimierten Dodecyl- bzw. Decylsubstituierten Guanidinium-Salze **1b-I (opt.)**, **2a-I (opt.)** und **4a-I (opt.)** und der jeweiligen Guanidinium-Kationen **1b**, **2a** und **4a** mit den kristallographischen Daten kann ermittelt werden, ob das Iodid-Anion

einen Einfluss auf die Gleichgewichtsgeometrie des Kations hat. Die größte Abweichung in den C–C- bzw. C–N-Bindungslängen Δr_{max} bei den N^3-H- bzw. N^3-Methyl-substituierten Verbindungen liegt bei 0.03 Å. Bei den beiden N^3-*n*-Propyl-substituierten Verbindungen liegt diese Abweichung bei 0.06 Å. Die maximalen Abweichungen in Bindungswinkeln $\Delta\delta_{max}$ betragen für alle Verbindungen 2 – 3°. In den vollständigen *Tabellen A4 – A6* (*Anhang A*) sind nur sehr geringe Abweichungen in Bindungslängen und Bindungswinkeln in Salzen und Kationen zu sehen.

Beim Vergleich der Abweichungen im Torsionswinkel unterscheiden sich die N^3-H-, N^3-Methyl- und N^3-*n*-Propyl-subtituierten Salze und Kationen leicht untereinander. Der in *Tabellen A1 – A3* (*Anhang A*) dargestellte Vergleich zeigt, dass das Iodid-Anion einen Einfluss auf die Gleichgewichtsgeometrie des Kations hat. Die isolierten Kationen und die Salze haben etwas unterschiedliche Geometrien, die sich besonders in den Torsionswinkeln unterscheiden.

Durch den Vergleich der Abweichungen in den geometrischen Parametern von experimentellen Werten der Modellsysteme **5.1** (N^3-H), **6.1** (N^3-Methyl) und **8.1** (N^3-*n*-Propyl) mit den Abweichungen der berechneten Strukturen der Kationen **1b** (N^3-H), **2a** (N^3-Methyl) und **4a** (N^3-*n*-Propyl) wurde überprüft, ob der lange *n*-Alkoxy-Rest durch den Methoxy-Rest ersetzt werden kann, ohne die Gleichgewichtsgeometrie der zentralen Guanidinium-Einheit zu beeinflussen.

Sowohl *Tabelle 5.4* als auch *Tabellen A1 – A3* (*Anhang A*) zeigen, dass die Abweichungen der berechneten geometrischen Parametern von den experimentellen Daten der Methoxybiphenyl-substituierten Modellsysteme und Dodecyloxy- bzw. Decyloxybiphenyl-substituierten Kationen fast identisch sind. Somit hat der große Alkoxy-Rest keinen Einfluss auf die Struktur der zentralen Guanidinium-Einheit und kann durch den Methoxy-Rest ersetzt werden. Das führt zu deutlicher Verkürzung der Rechenzeit. Die Geometrieoptimierung des Dodecyloxy-substituiertes N^3-H-Kations **1b** dauerte ca. 11 h, die Geometrieoptimierung des Modellsystems **5.1** mit dem Methoxy-Rest nur ca. 6 h. Bei größeren Substituenten wird der Zeitersparnis noch deutlicher. So beträgt die Rechenzeit für das N^3-*n*-Propyl-substituiertes Kation **4a** (R^3 = Decyloxy) ca. 37 h und für das Modellsystem **8.1** (R^3 = Methoxy) ca. 12 h.

Wie im *Kapitel 3.1.1* besprochen wurden noch weitere Modellsysteme der Konformationsisomere mit Linksdrehung der Propellerblätter und *anti*-Orientierung des

Methoxy-Restes zum R^1-Rest **5.2**, **6.2** und **8.2** eingeführt. Diese Modellsysteme zeigen große Abweichungen in den Torsionswinkeln. Für die vorgestellten Modellsysteme liegen Konformationsisomere vor, die durch die Drehung um die C_{aryl}-O-Bindung der Alkoxy-Gruppe entstehen. Weitere Konformere können durch die unterschiedliche Propellerdrehung der NR_2-Reste entstehen. In den N^3-*n*-Propyl-substituierten Verbindungen sind verschiedene Konformationen der *n*-Propyl-Kette möglich (*Tabelle 3.1*).

Der Vergleich des N^3-H-substituierten Modellsystems **5.2** mit dem geometrieoptimierten N^3-H-Salz **1b-I (opt.)**, sowie des N^3-methylierten Modellsystems **6.2** mit dem geometrieoptimierten N^3-Methyl-Salz **2a-I (opt.)** und des N^3-*n*-Propyl-substituierten Modellsystems **8.2** mit dem geometrieoptimierten N^3-*n*-Propyl-Salz **4a-I (opt.)** zeigt eine gute Übereinstimmung der Bindungslängen und Bindungswinkeln. Die größte Abweichung der Torsionswinkel $\Delta\theta_{max}$ beträgt für C–C–O–C-Winkel 180°. Somit sind die Modellsysteme **5.2**, **6.2** und **8.2** Konformationsisomere der jeweiligen Salze, bei denen der OR^2-Rest in die entgegengesetzte Richtung zeigt (*Tabelle 5.4*).

Für die N^3-*n*-Propyl-substituierten Verbindungen zeigt die vollständige *Tabelle A6* (*Anhang A*) große Abweichungen in mehreren Torsionswinkeln der *n*-Propyl-Kette. Diese Differenzen sind auf verschiedene Konformationen der *n*-Propyl-Kette zurückzuführen. Im Modellsystem **8.2** liegt die *n*-Propyl-Kette in der *anti*-Konformation ($\theta_{C3–C46–C49–C52}$ = 173,67°) vor und im Salz **4a-I (opt.)** ($\theta_{C3–C46–C49–C52}$ = 71,62°) und im Modellsystem **8.1** ($\theta_{C3–C46–C49–C52}$ = 68,48°) in der *gauche*-Konformation (*Abbildung 3.5*).

Für die kleineren Modellsysteme **9**, **10**, **11** und **12** wurde kein Vergleich der geometrischen Parameter durchgeführt, weil diese zu stark von den Strukturen der jeweiligen Salze abweichen.

Eine weitere Charakterisierung der Geometrie kann mit Hilfe von Interplanarwinkel durchgeführt werden (*Tabelle 5.5*). Die Interplanarwinkel φ und θ wurden bereits im *Kapitel 3.1.3.* eingeführt.

Tabelle 5.5: Interplanarwinkel φ und θ der untersuchten Strukturen.

Verbindung		φ [°] [a]			θ [°] [b]
	N^3–R^1	$N^2(Me)_2$	$N^3R^1R^3$	$N^4(Me)_2$	
1b-I (exp.)	H	29	35	29	37
1b-I (opt.)	H	38	40	32	17
1b	H	31	30	33	44
5.1	H	30	30	33	44
5.2	H	30	29	33	44
2a-I (exp.)	Me	30	47	32	40
2a-I (opt.)	Me	31	43	34	41
2a	Me	35	37	34	54
6.1	Me	35	37	33	53
6.2	Me	35	37	34	54
4a-I (exp.)	*n*-Pr	34	48	28	30
4a-I (opt.)	*n*-Pr	33	49	28	44
4a	*n*-Pr	36	42	33	45
8.1	*n*-Pr	36	42	33	44
8.2	*n*-Pr	36	40	34	71

[a] Interplanarwinkel φ zwischen der $C^1N^2N^3N^4$-Ebene der zentralen Guanidinium-Einheit und der Ebene der jeweiligen Aminogruppe ($N^{2,4}(CH_3)_2$ oder $N^3R^1R^3$).
[b] Interplanarwinkel θ zwischen der $N^3R^1R^3$-Ebene und der Ebene $C^{6'}C^{1'}C^{2'}$ des ersten Phenylringes.

Die Interplanarwinkel der N^3-H-substutuierten Verbindungen zeigen starke Abhängigkeit von dem Iodid-Anion. Der Interplanarwinkel φ zwischen der zentralen Guanidinium-Einheit ($C^1N^2N^3N^4$) und $N^3R^1R^3$-Ebene des isolierten Kations **1b** und der Strukturen **5.1** und **5.2** mit dem verkürzten Methoxybiphenyl-Rest stimmen gut mit den Interplanarwinkeln des aus der Kristallstruktur isolierten Salzes **1b-I (exp.)** überein. Der Interplanarwinkel θ weicht bei diesen Verbindungen um 7° vom experimentellen Wert ab. Die Interplanarwinkel der Struktur des geometrieoptimierten Salzes **1b-I (opt.)** weichen leicht von den Interplanarwinkeln des aus der Kristallstruktur isolierten Salzes **1b-I (exp.)** ab. Bei dem Interplanarwinkel φ zwischen der $C^1N^2N^3N^4$-Ebene und $N^2(CH_3)_2$-Ebene beträgt diese Abweichung 9°. Die Abweichung vom experimentellen Wert für den Interplanarwinkel θ beträgt für das geometrieoptimierte Salz **1b-I (opt.)** 20°. Die berechneten Strukturen für ein isoliertes Kation und für das Kation im Salz sind unterschiedlich. Beim Vergleich der Molekülstruktur **1b-I**

(exp.), die aus der Kristallstruktur extrahiert wurde (*Abbildung 1.3*) mit der Struktur des geometrieoptimierten Salzes **1b-I (opt.)** (*Abbildung 3.2*) wird deutlich, dass der Abstand zwischen dem Iodid-Anion und dem H^{31}-Atom und Iodid-Anion und C^{9}-Atom unterschiedlich ist. So beträgt der I–H^{31}-Abstand in der Struktur **1b-I (exp.)** 2,68 Å und in der geometrieoptimierten Struktur **1b-I (opt.)** 2,32 Å. Der I–C^{9}-Abstand beträgt in der Struktur **1b-I (exp.)** 3,95 Å und in der geometrieoptimierten Struktur **1b-I (opt.)** nur 3,79 Å. Der Iodid-Abstand ist in der geometrieoptimierten Struktur kleiner, als in den aus der Kristallstruktur isolierten Molekülstrukturen. Die Interplanarwinkel, die H^{31}-Atom (φ zwischen der $C^{1}N^{2}N^{3}N^{4}$-Ebene und $N^{3}R^{1}R^{3}$-Ebene, θ zwischen der $N^{3}R^{1}R^{3}$-Ebene und der Ebene $C^{6'}C^{1'}C^{2'}$ des ersten Phenylringes, $R^{1} = H^{31}$) bzw. C^{9}-Atom (φ zwischen der $C^{1}N^{2}N^{3}N^{4}$-Ebene und $N^{2}(CH_3)_2$-Ebene) beinhalten, werden wie oben beschrieben am stärksten beeinflusst. Somit hat das Iodid-Anion eine leichte sterische Auswirkung auf die Gesamtstruktur der untersuchten Verbindungen.

In N^{3}-methylierten Verbindungen stimmen die Interplanarwinkel φ und θ des geometrieoptimierten Salzes **2a-I (opt.)** gut mit den Interplanarwinkeln des aus der Kristallstruktur isolierten Salzes **2a-I (exp.)** überein. Maximale Abweichung vom experimentellen Wert beträgt 4°. Die Abweichungen in dem isolierten Kation **2a** und den Methoxybiphenyl-Strukturen **6.1** und **6.2** sind deutlich größer und betragen 10° für Interplanarwinkel φ zwischen der zentralen Guanidinium-Einheit ($C^{1}N^{2}N^{3}N^{4}$) und $N^{3}R^{1}R^{3}$-Ebene. Der Interplanarwinkel θ zwischen der $N^{3}R^{1}R^{3}$-Ebene und der Ebene $C^{6'}C^{1'}C^{2'}$ des ersten Phenylringes beträgt für diese Strukturen 54°, was um 14° größer ist als θ für das Salz **2a-I (exp.)**.

Die Interplanarwinkel φ im geometrieoptimierten Salz **4a-I (opt.)** sind nah dem experimentellen Wert. In den Strukturen **4a** und **8.1** (R^{1} = *gauche*-*n*-Propyl) beträgt die größte Abweichung für Interplanarwinkel φ zwischen der zentralen Guanidinium-Einheit ($C^{1}N^{2}N^{3}N^{4}$) und $N^{3}R^{1}R^{3}$-Ebene 6°. Im Modellsystem **8.2** (R^{1} = *anti*-*n*-Propyl) liegt diese Abweichung bei 8°. Somit wird die Struktur nur leicht von der Konformation der *n*-Propyl-Kette beeinflusst. Der Interplanarwinkel θ weicht in den berechneten Strukturen **4a-I (opt.)**, **4a** und **8.1** um ca. 14 – 16° von der Molekülstruktur des Salzes **4a-I (exp.)** ab. Der Interplanarwinkel θ für das Modellsystem **8.2** mit der *anti*-Konformation der *n*-Propyl-Kette beträgt 71° und weicht um 41° vom experimentellen Wert ab. Somit beeinflusst die Konformation der *n*-Propyl-Kette den Interplanarwinkel θ.

Beim Vergleich der aus Röntgenstrukturanalyse erhaltenen Molekülstrukturen mit den berechneten Strukturen der Salze, der isolierten Kationen und vereinfachten Modellsystemen wurde festgestellt, dass durch die Geometrieoptimierung der Interplanarwinkel φ zwischen der zentralen Guanidinium-Einheit $C^1N^2N^3N^4$ und $N^3R^1R^3$-Ebene und der Interplanarwinkel θ am meisten beeinflusst werden. Das Iodid-Anion hat auch auf die Interplanarwinkel φ und θ einen Einfluss.

Die vereinfachten Modellsysteme **9**, **10** (R^3 = Methoxyphenyl) und **11**, **12** (R^3 = Methyl) wurden ebenfalls mit Hilfe der Interplanarwinkel φ und θ charakterisiert (*Tabelle 5.6*).

Tabelle 5.6: Interplanarwinkel φ und θ der Modellsysteme **9**, **10** (R^3 = Methoxyphenyl) und **11**, **12** (R^3 = Methyl).

Verbindung		φ [a]			θ [b]
	$N^3–R^1$	$N^2(Me)_2$	$N^3R^1R^3$	$N^4(Me)_2$	
5.1	H	30	30	33	44
5.2	H	30	29	33	44
9	H	30	29	33	48
11	H	30	28	34	-
6.1	Me	35	37	33	53
6.2	Me	35	37	34	54
10	Me	35	37	34	56
12	Me	35	35	35	-

[a] Interplanarwinkel φ zwischen der $C^1N^2N^3N^4$-Ebene der zentralen Guanidinium-Einheit und der Ebene der jeweiligen Aminogruppe ($N^{2,4}(CH_3)_2$ oder $N^3R^1R^3$).
[b] Interplanarwinkel θ zwischen der $N^3R^1R^3$-Ebene und der Ebene $C^{6'}C^{1'}C^{2'}$ des ersten Phenylringes.

Alle Winkel φ zwischen der $C^1N^2N^3N^4$-Ebene der zentralen Guanidinium-Einheit und der $N(CH_3)_2$-Ebene der disubstituierten N-Atome im Hexamethyl-substituierten Modellsystem **12** betragen 35°. In den restlichen Modellsystemen **9** – **11** ist der Propeller unsymmetrisch und somit sind die Interplanarwinkel φ unterschiedlich. Ersatz des Methoxybiphenyl-Restes durch Methoxyphenyl- bzw. Methyl-Rest hat keinen großen Einfluss auf die Interplanarwinkel φ und θ. Dies wird beim Vergleich der Interplanarwinkel der N^3-H-substituierten Modellsysteme **5.1** und **5.2** mit den Modellsystemen **9** und **11** bzw. N^3-Methyl-substituierten

Modellsystemen **6.1** und **6.2** mit dem Modellsystem **10** deutlich. Die maximale Abweichung für den Interplanarwinkel φ zwischen der zentralen Guanidinium-Einheit ($C^1N^2N^3N^4$) und der $N^3R^1R^3$-Ebene beträgt 2°. Der Interplanarwinkel θ zwischen der $N^3R^1R^3$-Ebene und der Ebene $C^{6'}C^{1'}C^{2'}$ des ersten Phenylringes weicht lediglich um 3 – 4° von den biphenyl-subtituieren Modellsystemen ab. Somit beeinflusst die Größe des R^3-Restes die gesamte Geometrie kaum und die vereinfachten Modellsysteme können für weitere Untersuchungen verwendet werden.

Der Vergleich der geometrischen Parameter wie Bindungslängen, Bindungswinkel, Torsionswinkel und Interplanarwinkel φ und θ zeigt eine gute Übereinstimmung der experimentellen aus den Kristallstrukturen extrahierten Molekülstrukturen mit den berechneten Strukturen. Dabei ist zu beachten, dass die Modellsysteme der Kationen und Salze als isolierte Moleküle isoliert in der Gasphase berechnet wurden. Im Kristall sind mehrere Moleküle aneinander geordnet. Die intermolekulare Wechselwirkungen und Packungseffekte können zu Strukturänderungen führen.

Die isolierten Kationen **1b**, **2a** und **4a** und die Modellsysteme **5.1**, **6.1** und **8.1**, zeigten eine bessere Übereinstimmung als die Modellsysteme der Konformationsisomere mit unterschiedlicher relativen Orientierung der Propellerblätter und der Lage des Methoxy-Restes **5.2**, **6.2** und **8.2**. Die Abweichungen der vereinfachten Modellsysteme **5.1**, **6.1** und **8.1** und der isolierten Kationen **1b**, **2a** und **4a** von den experimentellen Werten waren nahezu identisch. Somit hat der große *n*-Alkoxy-Rest keinen Einfluss auf die Geometrie des Moleküls und kann durch den Methoxy-Rest ersetzt werden.

Der Methoxybiphenyl-Rest hatte ebenfalls keinen großen Einfluss auf die Geometrie der Verbindungen. Somit können die Modellsysteme **9 – 12** für weitere Untersuchungen verwendet werden.

Da das Iodid-Anion einen Einfluss auf die Strukturen hat, werden für weitere Untersuchungen zusätzlich Guanidinium-Iodide mit dem verkürztem Methoxy-Rest verwendet.

5.2 Detaillierte Analyse der elektronischen Struktur

5.2.1 Detaillierte Analyse der natürlichen Bindungsorbitale (NBO) von Modellsystemen der Guanidinium-Salze, -Kationen und Guanidine

In diesem Abschnitt wird eine detaillierte Analyse der natürlichen Bindungsorbitale (NBO) der Modellsysteme **5.1**, **6.1** und **8.1** (*gauche-n*-Propyl-Kette), der jeweiligen Salze **5.1-I**, **6.1-I** und **8.1-I**, deren Startstruktur aus der Kristallstruktur isoliert wurde und der Modellsysteme der Konformationsisomere **5.2**, **6.2** und **8.2** (*anti-n*-Propyl-Kette) mit Linksdrehung der Propellerblätter und *anti*-Orientierung des Methoxy-Restes zum R^1-Rest durchgeführt. Des Weiteren werden die Methoxyphenyl-Derivate **9** und **10**, die Methyl-Derivate **11** und **12** und neutrale Guanidine **13** – **15** untersucht (*Abbildung 5.7*).

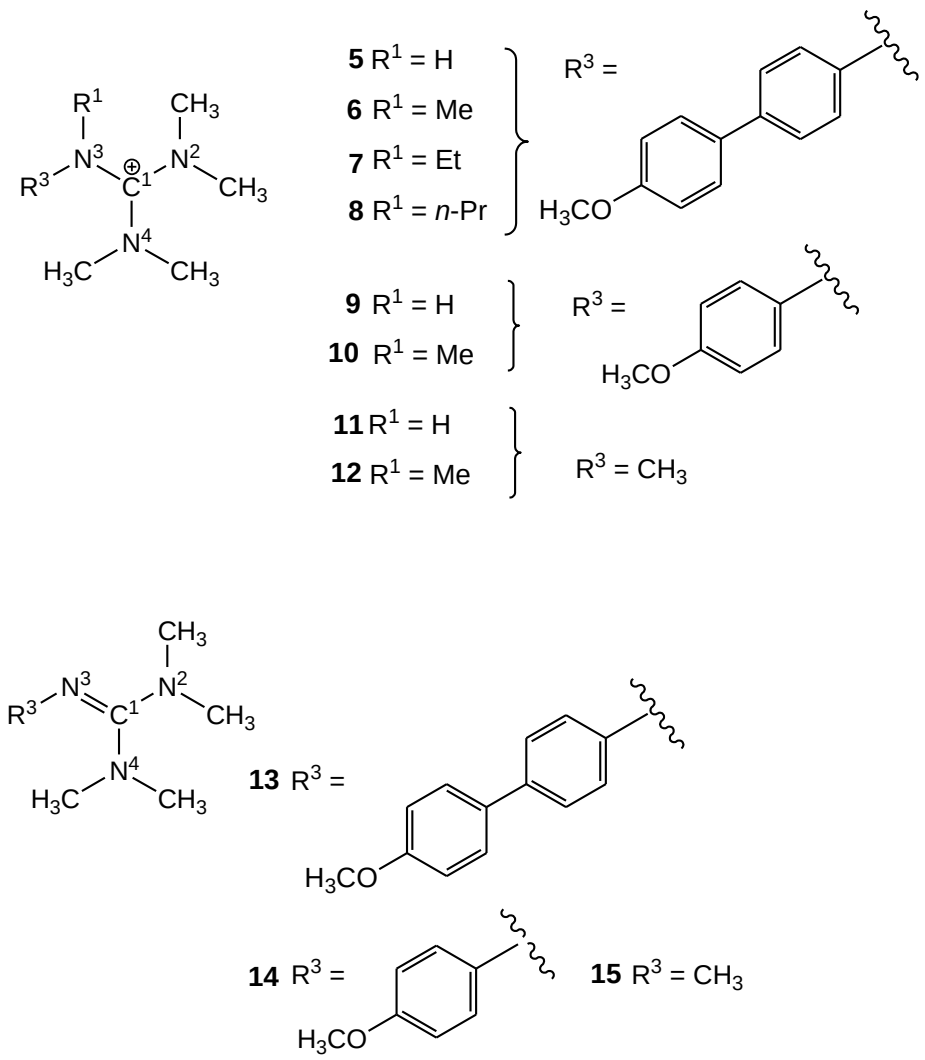


Abbildung 5.7: Modellsysteme **5** − **15**.

Im *Kapitel 5.1.2* wurde gezeigt, dass die DFT-Methoden (B3LYP und B97D) die geometrischen Parameter der untersuchten Verbindungen am besten wiedergeben. Um herauszufinden, ob die zwei unterschiedlichen Geometrieoptimierungsmethoden sich auf die Ladungsverteilung auswirken, wurde die NBO-Analyse für Modellsysteme der Kationen und Salze durchgeführt, deren Geometrie jeweils mit B3LYP- und B97D-Methode optimiert wurden. Die NBO-Berechnungen wurden mit B3LYP/6-31G(d,p)-Methode durchgeführt.

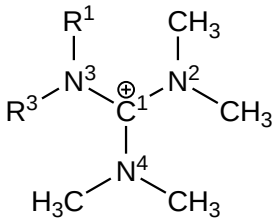
Die für jedes Atom mit der NBO-Methode berechneten Ladungen (natural charge) sind für alle N^3-H-substituierten Modellsysteme **5.1**, **5.1-I**, **5.2**, **9** und **11** im *Anhang B* in *Tabelle B1*, für alle N^3-Methyl-substituierten Modellsysteme **6.1**, **6.1-I**, **6.2**, **10** und **12** in *Tabelle B2* und

für alle N^3-Ethyl bzw. N^3-*n*-Propyl-substituierten Modellsysteme **7.1**, **7.2**, **8.1**, **8.1-I** und **8.2** in *Tabelle B3* zu finden.

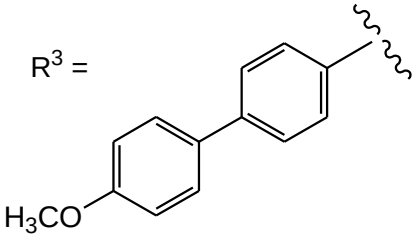
Für die mit verschiedenen Methoden berechneten Modellsysteme ist kein Unterschied in den Ladungen festzustellen. Die einzelnen Ladungen liefern keine ausreichende Aussage über die Delokalisierung der positiven Ladung. Deswegen wurden sie zu den Gruppenladungen addiert und sind in *Tabelle 5.7* dargestellt.

Tabelle 5.7: Gruppenladungen für Modellsysteme **5.1**, **5.1-I**, **6.1**, **6.1-I**, **8.1** und **8.1-I**. berechnet mit B3LYP- bzw. B97D-Methode.

	5.1		**5.1-I**		**6.1**		**6.1-I**		**8.1**		**8.1-I**	
	B3LYP	B97D	B3LYP	B97D	B3LYP	B97D	B3LYP	B97D	B3LYP	B97D	B3LYP	B97D
C^1	0,70	0,70	0,70	0,70	0,70	0,70	0,70	0,70	0,70	0,70	0,70	0,70
N^2	-0,44	-0,44	-0,44	-0,44	-0,44	-0,44	-0,42	-0,42	-0,44	-0,44	-0,42	-0,42
N^3	-0,61	-0,61	-0,61	-0,61	-0,44	-0,44	-0,44	-0,44	-0,45	-0,44	-0,46	-0,46
N^4	-0,43	-0,44	-0,43	-0,43	-0,43	-0,43	-0,43	-0,44	-0,42	-0,43	-0,42	-0,43
Substituenten	1,78	1,78	1,78	1,78	1,60	1,61	1,60	1,60	1,61	1,61	1,60	1,61
$\sum$	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
G	0,75	0,75	0,75	0,75	0,74	0,74	0,75	0,75	0,75	0,75	0,76	0,76
R^3	0,25	0,25	0,25	0,25	0,26	0,26	0,25	0,25	0,25	0,25	0,24	0,24
$\sum$	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
C^1	0,70	0,70	0,70	0,70	0,70	0,70	0,70	0,70	0,70	0,70	0,70	0,70
$N^2(Me)_2$	0,10	0,10	0,09	0,09	0,09	0,09	0,12	0,13	0,09	0,09	0,12	0,12
$N^3(R^1,R^3)$	0,09	0,09	0,10	0,09	0,10	0,10	0,08	0,08	0,10	0,10	0,06	0,06
$N^4(Me)_2$	0,11	0,11	0,12	0,12	0,11	0,11	0,10	0,09	0,11	0,11	0,12	0,11
$\sum$	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00



5 R^1 = H
6 R^1 = Me
7 R^1 = Et
8 R^1 = *n*-Pr



Der erste Teil der Tabelle zeigt die Ladungen an den zentralen Atomen, C^1, N^2, N^3 und N^4. Die Ladungen an den Restlichen Atomen wurden zu „Substituenten“ zusammenaddiert. Die Summe zeigt die Gesamtladung, die für Kationen +1 beträgt.

Der zweite Teil der Tabelle enthält Gruppe G, die der Summe der Ladungen in der Guanidinium-Einheit entspricht. Die Ladungen des R^3-Restes bilden die zweite Gruppe.

Im dritten Teil der Tabelle sind die Ladungen am zentralen Kohlenstoff-Atom C^1 und den jeweiligen Stickstoff-Atomen mit ihren Resten zusammengefasst. Somit wurden folgende Gruppen erhalten: C^1, $N^2(Me)_2$, $N^3(R^1,R^3)$ und $N^4(Me)_2$.

Tabelle 5.7 enthält Gruppenladungen für die mit verschiedenen Methoden berechneten Modellsysteme und zeigt, dass diese Ladungen identisch sind.

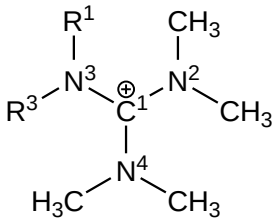
Die Ladungen von Modellsystemen der Salze unterscheiden sich nur kaum von den Ladungen von Modellsystemen der Kationen. Die maximalen Abweichungen betragen 0,02 in Methyl-substituierten und *n*-Propyl-substituierten Modellsystemen.

Verschiedene Methoden für die Berechnung der Modellsysteme der Salze und Kationen haben einen geringen Einfluss auf die geometrischen Parameter und Interplanarwinkel. Die Ladungsverteilung beeinflussen sie kaum. Deswegen werden die NBO-Rechnungen für die mit B3LYP/6-31G(d,p)-Methode geometrieoptimierten Modellsysteme der isolierten Kationen durchgeführt.

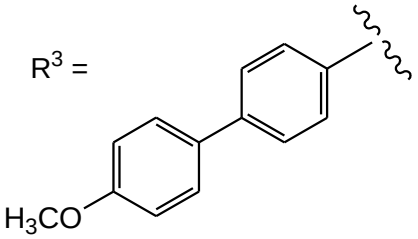
Der Vergleich von Modellsystemen der Konformationsisomere mit unterschiedlicher relativer Orientierung der Propellerblätter und der Lage des Methoxy-Restes wird zeigen, ob diese eine unterschiedliche Ladungsverteilung haben. Die Gruppenladungen verschiedener Modellsysteme sind in *Tabelle 5.8* gezeigt.

Tabelle 5.8: Gruppenladungen für Modellsysteme **5.1**, **5.2**, **6.1**, **6.2**, **7.1**, **7.2**, **8.1** und **8.2**.

	5.1	**5.2**	**6.1**	**6.2**	**7.1**	**7.2**	**8.1**	**8.2**
C^1	0,70	0,70	0,70	0,70	0,70	0,71	0,70	0,71
N^2	-0,44	-0,43	-0,44	-0,44	-0,44	-0,44	-0,44	-0,44
N^3	-0,61	-0,61	-0,44	-0,43	-0,44	-0,45	-0,45	-0,45
N^4	-0,43	-0,43	-0,43	-0,42	-0,42	-0,43	-0,42	-0,43
Substituenten	1,78	1,77	1,60	1,59	1,61	1,61	1,61	1,61
∑	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
G	0,75	0,75	0,74	0,74	0,75	0,74	0,75	0,74
R^3	0,25	0,25	0,26	0,26	0,25	0,26	0,25	0,26
∑	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
C^1	0,70	0,70	0,70	0,70	0,70	0,71	0,70	0,71
$N^2(Me)_2$	0,10	0,10	0,09	0,09	0,09	0,08	0,09	0,08
$N^3(R^1,R^3)$	0,09	0,09	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
$N^4(Me)_2$	0,11	0,11	0,11	0,11	0,12	0,11	0,11	0,11
∑	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00



5 R^1 = H
6 R^1 = Me
7 R^1 = Et
8 R^1 = *n*-Pr



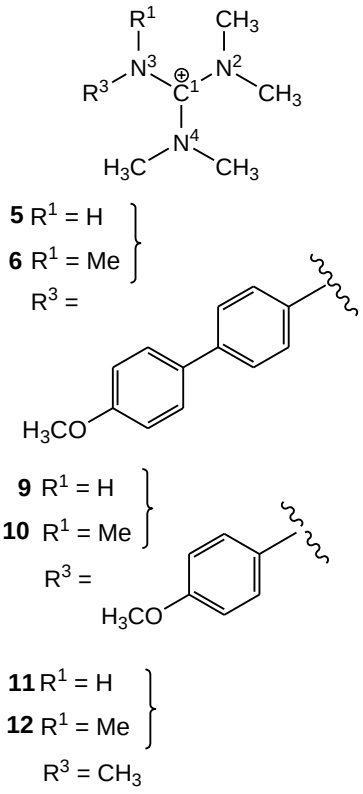
Die Konformationsisomere **5.1** und **5.2** bzw. **6.1** und **6.2** zeigten beim Vergleich der geometrischen Parameter nur geringe Unterschiede. Die Gruppenladungen für alle drei Teile der *Tabelle 5.8* sind für diese Paare identisch. Beim Vergleich der *N^3*-H- und *N^3*-Methyl-substituierten Modellsysteme untereinander ist eine Differenz von 0,18 zwischen den Ladungen am N^3-Atom vorhanden. Die Ladung von der N^3-H-Gruppe im Modellsystem **5.1** beträgt +0,45 und die Ladung der N^3-Methyl-Gruppe im Modellsystem **6.1** +0,27 (*Tabellen B1* und *B2*, *Anhang B*). Dieser Unterschied wird auch für das N^3-Atom und für die Gruppenladung „Substituenten" im ersten Teil der *Tabelle 5.8* beobachtet. Weitere Vergrößerung des R^1-Substituenten (Me → Et → *n*-Pr) in Modellsystemen **6.1**, **7.1** und **8.1** führt zu keiner Veränderung in der Ladungsverteilung. Für diese Modellsysteme ist ebenfalls kein Unterschied in der Ladungsverteilung innerhalb der Paare **7.1** (*gauche*-Ethyl-Kette) und

7.2 (*anti*-Ethyl-Kette) bzw. **8.1**(*gauche-n*-Propyl-Kette) und **8.2** (*anti-n*-Propyl-Kette) zu beobachten.

Tabelle 5.9 stellt die Gruppenladungen der N^3-H- bzw. N^3-Methyl-substituierten Methoxybiphenyl-Derivate **5.1** und **6.1**, Methoxyphenyl-Derivate **9** und **10** und die Methyl-Derivate **11** und **12** dar. Der Vergleich dieser Verbindungen gibt Auskunft über die Delokalisierung der positiven Ladung über die R^3-Substituenten.

Tabelle 5.9: Gruppenladungen für Modellsysteme **5.1**, **6.1**, **9**, **10**, **11** und **12**.

	5.1	**9**	**11**	**6.1**	**10**	**12**
C^1	0,70	0,70	0,70	0,70	0,70	0,70
N^2	-0,44	-0,43	-0,43	-0,44	-0,44	-0,43
N^3	-0,61	-0,61	-0,62	-0,44	-0,43	-0,43
N^4	-0,43	-0,43	-0,45	-0,43	-0,42	-0,43
Substituenten	1,78	1,77	1,80	1,60	1,59	1,60
∑	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
G	0,75	0,74	0,73	0,74	0,74	0,73
R^3	0,25	0,26	0,27	0,26	0,26	0,27
∑	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
C^1	0,70	0,70	0,70	0,70	0,70	0,70
$N^2(Me)_2$	0,10	0,10	0,11	0,09	0,09	0,10
$N^3(R^1,R^3)$	0,09	0,10	0,09	0,10	0,10	0,10
$N^4(Me)_2$	0,11	0,10	0,10	0,11	0,11	0,10
∑	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00



Der Vergleich von N^3-H-substituierten Modellsystemen **5.1**, **9** und **11** mit den N^3-Methyl-substituierten Modellsystemen **6.1**, **10** und **12** zeigt, dass die Ladungsdichte am N^3-Atom durch den Methyl-Substituenten leicht beeinflusst wird. Aus den Gruppenladungen im dritten Teil der *Tabelle 5.9* wird ersichtlich, dass mehr als zwei Drittel der positiven Ladung (+0,70) an dem zentralen Kohlenstoff C^1 lokalisiert sind. Eine Ladung von ca. +0,10 befindet sich an den Gruppen $N^2(Me)_2$, $N^3(R^2,R^3)$ und $N^4(Me)_2$. Der Vergleich der N^3-H-substituierten Modellsysteme **5.1**, **9** und **11** untereinander zeigt, dass der R^3-Substituent keine Auswirkung auf die Ladungsverteilung hat. Dieser Befund wird durch den Vergleich der N^3-Methyl-

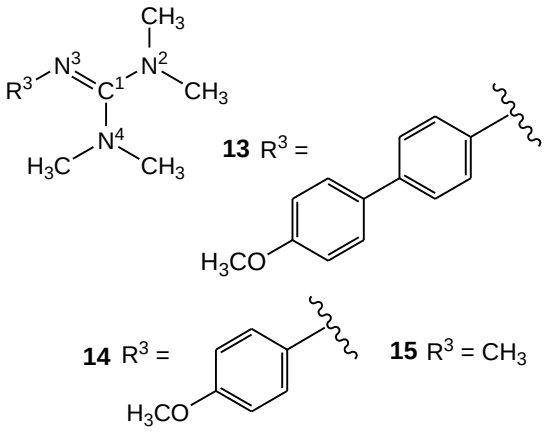
substituierten Modellsystemen **6.1**, **10** und **12** untereinander bestätigt. Daraus kann geschlossen werden, dass eine Delokalisierung der positiven Ladung durch Konjugation mit dem R^3-Substituenten und der zentralen Guanidinium-Einheit ($C^1N^2N^3N^4$) nicht stattfindet. Die Ebene des am N^3-Atom gebundenen Phenylringes gegenüber ist der $C^1N^2N^3N^4$-Ebene verdrillt.

Die NBO-Analyse von neutralen Guanidinen zeigt, wie sich die Gruppenladungen im Vergleich zu den Kationen verändern.

Die für jedes Atom mit der NBO-Methode berechneten Ladungen (Natural charge) sind im *Anhang B* in *Tabelle B5* zu finden. Da die einzelnen Ladungen keine ausreichende Aussage über die Ladungsverteilung in neutralen Guanidinen liefern, wurden die Ladungen zu Gruppenladungen zusammengefasst und sind in *Tabelle 5.10* dargestellt.

Tabelle 5.10: Gruppenladungen für neutrale Guanidine **13**, **14**, **15**.

	13	**14**	**15**
C^1	0,65	0,64	0,62
N^2	-0,48	-0,48	-0,49
N^3	-0,57	-0,56	-0,56
N^4	-0,50	-0,51	-0,52
Substituenten	0,91	0,91	0,95
∑	0,00	0,00	0,00
C^1	0,65	0,64	0,62
$N^2(Me)_2$	-0,06	-0,07	-0,09
$N^3(R^3)$	-0,52	-0,48	-0,41
$N^4(Me)_2$	-0,07	-0,09	-0,12
∑	0,00	0,00	0,00



Aus *Tabelle 5.10* ist zu entnehmen, dass die positive Ladung am zentralen C^1-Atom im Guanidin **13** +0,65 beträgt. In den Kationen **5** – **12** waren es +0,70. Die positive Ladung verringert sich leicht in der Reihe Methoxybiphenyl-, Methoxyphenyl- und Methyl-Rest. Die positive Ladung des zentralen Atoms wird großteils durch die negative Ladung der $N^3(R^3)$-Gruppe ausgeglichen. Die negative Ladung der $N^3(R^3)$-Gruppe ist beim Methyl-substituierten

Guanidin kleiner als beim Methoxyphenyl-substituiertem Guanidin und diese wiederum ist kleiner als beim Methoxybiphenyl-substituierten Guanidin. Dies deutet auf eine starke $C^{\delta+}$–$N^{\delta-}$-Polarisierung der C^1=N^3-Doppelbindung hin, die sich mit abnehmender Größe des R^3-Restes verringert.

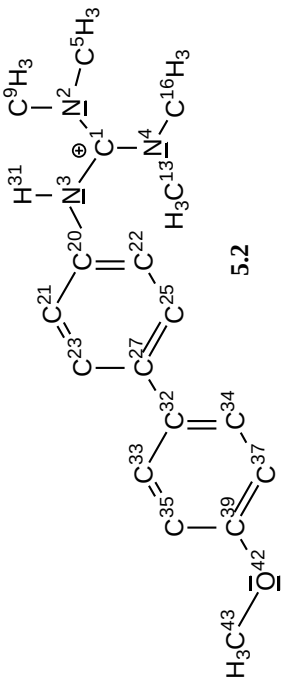
5.2.2 Detaillierte Analyse der natürlichen lokalisierten Molekülorbitale (NLMO) von Modellsystemen der Guanidinium-Salze, -Kationen und Guanidine

In diesem Kapitel werden Modellsysteme **5** – **15** mit Hilfe der NLMO-Analyse untersucht (*Abbildung 5.7*). Die berechneten natürlichen lokalisierten Molekülorbitale (NLMOs) für die untersuchten Modellsysteme der Guanidinium-Kationen und der Salze sind im *Anhang B* in *Tabellen B7 – B19* dargestellt.

Die genaue Auswertung der quantenchemisch berechneten NLMOs wird am Beispiel von Modellsystem **5.2** (R^1 = H, R^3 = Methoxybiphenyl) und Modellsystem **11** (R^1 = H, R^3 = Methyl) erklärt. *Tabelle 5.11* zeigt die für das Modellsystem **5.2** berechneten NLMOs, die H^{31}-, C- und N-Atome enthalten. Für die Aufstellung der Resonanzgrenzstruktur mit dem größten Anteil am Resonanzhybrid sind die BD-NLMOs wichtig, die Zweizentren-Bindungen darstellen und die LP-NLMOs, die die Orbitale der freien Elektronenpaare beschreiben.

Tabelle 5.11: BD-NLMOs für das Modellsystem **5.2**.

NLMO		Polarisierung [%]	Hybrid 1 [%] *s:p:d*-Anteil	Hybrid 2 [%] *s:p:d*-Anteil
1	C^1–N^2	38,6 : 60,7	30 : 70 : 0	35 : 65 : 0
2	C^1–N^3	39,0 : 60,3	30 : 70 : 0	35 : 65 : 0
3	C^1–N^4	38,8 : 60,5	30 : 70 : 0	34 : 66 : 0
4	N^2–C^5	63,3 : 39,9	30 : 70 : 0	22 : 78 : 0
5	N^2–C^9	63,1 : 36,1	30 : 70 : 0	22 : 78 : 0
6	N^3–C^{20}	62,4 : 36,7	34 : 66 : 0	23 : 77 : 0
7	N^3–H^{31}	71,9 : 27,0	26 : 74 : 0	100 : 0 : 0
8	N^4–C^{13}	63,5 : 35,6	30 : 70 : 0	22 : 78 : 0
9	N^4–C^{16}	63,2 : 35,9	29 : 71 : 0	22 : 78 : 0
10	C^{20}–C^{21}	50,7 : 48,2	33 : 67 : 0	31 : 69 : 0
11 (BD1)	C^{20}–C^{22}	50,5 : 48,4	33 : 67 : 0	31 : 69 : 0
12 (BD2)	C^{20}–C^{22}	44,6 : 40,0	0 : 100 : 0	0 : 100 : 0
13 (BD1)	C^{21}–C^{23}	50,1 : 48,8	32 : 68 : 0	31 : 69 : 0
14 (BD2)	C^{21}–C^{23}	40,4 : 42,0	0 : 100 : 0	0 : 100 : 0
15	C^{22}–C^{25}	50,2 : 48,7	32 : 68 : 0	31 : 69 : 0
16	C^{23}–C^{27}	48,7 : 50,2	31 : 69 : 0	29 : 71 : 0
17 (BD1)	C^{25}–C^{27}	48,7 : 50,2	31 : 69 : 0	29 : 71 : 0
18 (BD2)	C^{25}–C^{27}	41,2 : 37,0	0 : 100 : 0	0 : 100 : 0
19	C^{27}–C^{32}	50,3 : 48,4	29 : 71 : 0	27 : 73 : 0
20	C^{32}–C^{33}	50,6 : 48,2	29 : 71 : 0	31 : 69 : 0
21 (BD1)	C^{32}–C^{34}	50,5 : 48,4	30 : 70 : 0	31 : 69 : 0
22 (BD2)	C^{32}–C^{34}	44,2 : 39,4	0 : 100 : 0	0 : 100 : 0
23 (BD1)	C^{33}–C^{35}	49,7 : 49,3	32 : 68 : 0	32 : 68 : 0
24 (BD2)	C^{33}–C^{35}	39,7 : 44,6	0 : 100 : 0	0 : 100 : 0
25	C^{34}–C^{37}	49,4 : 49,5	31 : 69 : 0	31 : 69 : 0
26	C^{35}–C^{39}	48,9 : 50,0	30 : 70 : 0	32 : 68 : 0
27 (BD1)	C^{37}–C^{39}	49,6 : 49,6	30 : 70 : 0	34 : 66 : 0
28 (BD2)	C^{37}–C^{39}	45,4 : 34,9	0 : 100 : 0	0 : 100 : 0
29	C^{39}–O^{42}	32,6 : 67,0	24 : 76 : 0	35 : 65 : 0
30	O^{42}–C^{43}	68,3 : 31,4	30 : 70 : 0	21 : 79 : 0



5.2

Tabelle 5.11 zeigt die NLMOs mit der Polarisierung und der Hybridisierung der Atome. Daraus kann die Resonanzgrenzstruktur mit dem größten Anteil am Resonanzhybrid ermittelt werden. Die NLMOs C^1–N^2, C^1–N^3 und C^1–N^4 beschreiben nur jeweils eine σ-Bindung zwischen diesen Atomen. Aus dem *s:p:d*-Anteil erkennt man, dass C^1-, N^2-, N^3- und N^4-Atome sp^2 hybridisiert sind. Sie befinden sich in der planaren $C^1N^2N^3N^4$-Ebene der zentralen Guanidinium-Einheit (*Abbildung 3.13*). In der zentralen Guanidinium-Einheit gibt es kein NLMO mit reinem *p*-Charakter und somit keine π-Bindung.

Wie die N^2–C^5-, N^2–C^9-, N^4–C^{13}-, N^4–C^{16}-NLMOs zeigen, sind dies σ-Bindungen. Die C-Atome dieser NLMOs sind sp^3 hybridisiert, was für Methyl-Gruppen typisch ist. Das N^3–H^{31}-NLMO zeigt eine σ-Bindung und reinen *s*-Charakter des H^{31}-Atoms.

Einige C–C-Bindungen der beiden Phenylringe besitzen jeweils zwei NLMOs, eins mit sp^2 hybridisierten C-Atomen, was auf eine σ-Bindung und eins mit reinem *p*-Charakter, was auf eine π-Bindung hindeutet. Somit liegt die Doppelbindung in diesen Resonanzgrenzstrukturen zwischen C^{20}–C^{22}-, C^{21}–C^{23}-, C^{25}–C^{27}-, C^{32}–C^{34}-, C^{33}–C^{35}- und C^{37}–C^{39}-Atomen. Die C–O-Bindungen sind reine σ-Bindungen und das O^{42}-Atom ist sp^2 hybridisiert. Das C^{43}-Atom der Methyl-Gruppe ist sp^3 hybridisiert. Alle berechneten Hybridisierungen und Bindungsordnungen entsprechen den Erwartungen.

Es sind noch weitere NLMOs von Interesse, die LP-NLMOs (lone pairs), die die Orbitale für die freien Elektronenpaare beschreiben. Insgesamt wurden fünf LP-NLMOs gefunden am N^2, N^3, N^4 und O^{42} (hier zwei LP). Alle LP-NLMOs sind zu verschiedenen Anteilen auf Nachbaratome delokalisiert. Dies wird am Ende dieses Kapitels genauer beschrieben.

Weitere Modellsysteme der Guanidinium-Kationen **5** – **8** und Iodiden **5.1-I** – **8.1-I** unterscheiden sich durch die Lage der Doppelbindungen in den Resonanzgrenzstrukturen der beiden Phenylringen. Bei einigen der Resonanzgrenzstrukturen hat der am N^3-Atom gebundene Phenylring chinoide Struktur und liegt als Zwitterion vor. In diesen Modellsystemen ist ein LP-NLMO am C^{20} vorhanden. Nun können aus *Tabelle 5.11* und *Tabellen B7 – B16* (*Anhang B*) Resonanzgrenzstrukturen mit dem größten Anteil am Resonanzhybrid für alle Methoxybiphenyl-substituierten Modellsysteme ermittelt werden. Diese sind in *Abbildung 5.8* dargestellt.

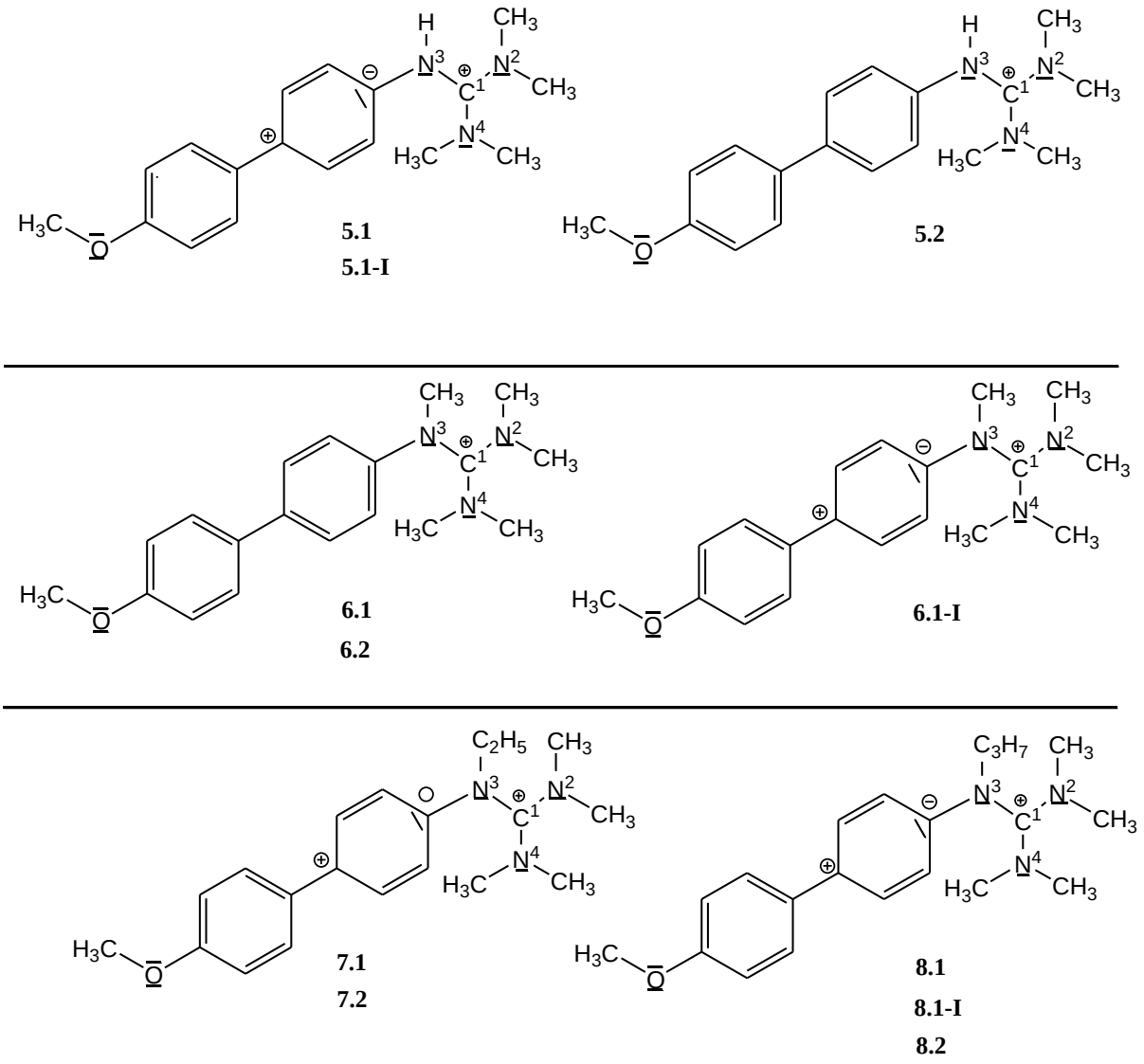


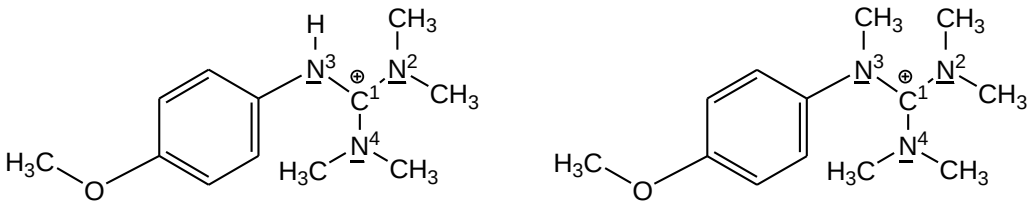
Abbildung 5.8: Resonanzgrenzstrukturen mit dem größten Anteil am Resonanzhybrid von Methoxybiphenyl-substituierten Modellsystemen **5** – **8**.

Beim Vergleich der nach der NLMO-Analyse erhaltenen Daten wurde festgestellt, dass die Resonanzgrenzstruktur der zentralen Guanidinium-Einheit für alle Methoxybiphenyl-substituierten Modellsysteme identisch ist. Die positive Ladung befindet sich am zentralen Kohlenstoff-Atom, was im Einklang mit der NBO-Analyse ist.

Die NLMO-Analyse wurde zusätzlich mit Wellenfunktion-Methoden (HF- und MP2-Methode) durchgeführt. Die erhaltenen RGS waren mit den mit B3LYP-Methode berechneten identisch. Untersuchungen an kleineren Molekülen wie Methoxyphenyl-Amin,

Methoxybiphenyl-Amin und Methoxybiphenylaminomethyl-Kation lieferten gleiche Ergebnisse wie Methoxybiphenyl-substituierte Guanidinium-Kationen.

Die Methoxyphenyl-Strukturen **9** und **10** unterscheiden sich von den jeweiligen Methoxybiphenyl-Strukturen **5.2** und **6.2** nur durch den zweiten Phenylring. Aus *Tabellen B17* und *B18* (*Anhang B*) können die Resonanzgrenzstruktur mit dem größten Anteil am Resonanzhybrid für diese Modellsysteme ermittelt werden (*Abbildung 5.9*).



9 **10**

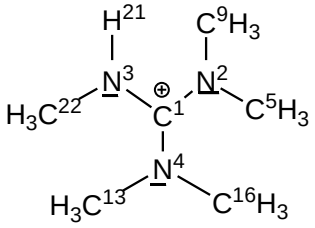
Abbildung 5.9: Resonanzgrenzstrukturen mit dem größten Anteil am Resonanzhybrid von Methoxyphenyl-substituierten Modellsystemen **9** und **10**.

Die berechneten Resonanzgrenzstrukturen entsprechen den Erwartungen. Die Aromatizität des Phenylringes bleibt erhalten. Dieses π-System ist kleiner und wird durch die NLMO-Analyse ausreichend beschrieben.

Beim Pentamethylguanidinium-Kation **11** folgt aus der NLMO-Analyse eine Grenzstruktur, die sich in der zentralen Guanidinium-Einheit von den Methoxybiphenyl- und Methoxyphenyl-substituierten Modellsystemen **5** – **10** unterscheidet. Die für das Modellsystem **11** quantenchemisch berechneten natürlichen lokalisierten Molekülorbitale, die H^{21}-, C- und N-Atome enthalten, sind in *Tabelle 5.12* vorgestellt.

Tabelle 5.12: BD-NLMOs für das Modellsystem **11**.

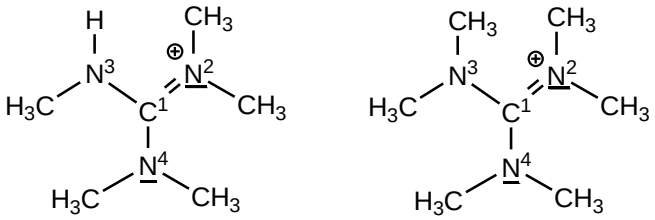
NLMO		Polarisierung [%]	Hybrid 1 [%] *s:p:d*-Anteil	Hybrid 2 [%] *s:p:d*-Anteil
1 (BD1)	C^1–N^2	38,5 : 60,8	30 : 70 : 0	35 : 65 : 0
2 (BD2)	C^1–N^2	21,0 : 76,5	0 : 100 : 0	0 : 100 : 0
3	C^1–N^3	39,1 : 60,2	30 : 70 : 0	36 : 64 : 0
4	C^1–N^4	38,6 : 60,6	30 : 70 : 0	34 : 66 : 0
5	N^2–C^5	63,6 : 35,7	30 : 70 : 0	22 : 78 : 0
6	N^2–C^9	63,4 : 35,9	30 : 70 : 0	22 : 78 : 0
7	N^3–H^{21}	72,2 : 27,0	27 : 73 : 0	100 : 0 : 0
8	N^3–C^{22}	63,5 : 36,0	33 : 67 : 0	22 : 78 : 0
9	N^4–C^{13}	63,6 : 35,7	30 : 70 : 0	22 : 78 : 0
10	N^4–C^{16}	63,6 : 35,7	30 : 70 : 0	22 : 78 : 0



11

Wie aus *Tabelle 5.12* zu sehen ist, beschreiben die NLMOs C^1–N^3 und C^1–N^4 nur jeweils eine σ-Bindung zwischen diesen Atomen und die NLMOs C^1–N^2 zwei Bindungen. Aus dem *s:p:d*-Anteil erkennt man, dass C^1-, N^2-, N^3- und N^4-Atome sp^2 hybridisiert sind. In der zentralen Guanidinium-Einheit gibt es ein NLMO mit reinem *p*-Charakter und somit eine π-Bindung zwischen C^1-N^2-Atomen. Die N^2–C^5-, N^2–C^9-, N^3–C^{13}-, N^3–C^{16}-NLMOs sind σ-Bindungen. Die C-Atome sind sp^3 hybridisiert, was für Methyl-Gruppen typisch ist. Das N^3–H^{21}-NLMO zeigt eine σ-Bindung und reinen *s*-Charakter vom H^{21}-Atom. Am N^3- und N^4-Atomen gibt es zwei LP-NLMOs.

Nach der Auswertung der NLMO-Analyse lässt sich die Resonanzgrenzstruktur mit dem größten Anteil am Resonanzhybrid für das Modellsystem **11** aufstellen. Die Resonanzgrenzstruktur für das Modellsystem **12** wurde anhand *Tabelle B19* (*Anhang B*) erstellt (*Abbildung 5.10*).



11 **12**

Abbildung 5.10: Resonanzgrenzstrukturen mit dem größten Anteil am Resonanzhybrid von Methyl-substituierten Modellsystemen **11** und **12**.

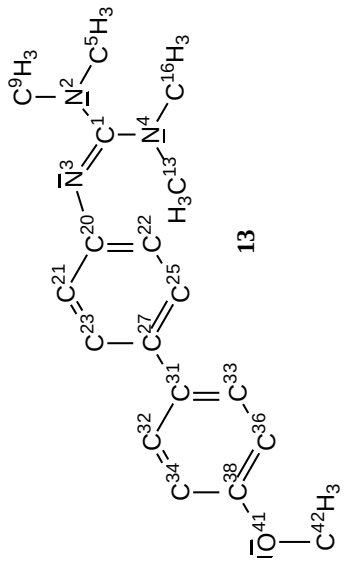
Die NBO-Analyse zeigt, dass sich der größte Anteil der positiven Ladung am C^1-Atom befindet. Nach der Aufstellung der Resonanzgrenzstruktur ergibt sich eine positive Ladung am N^2-Atom. Somit sind vier energetisch entartete Resonanzgrenzstrukturen möglich, die den gleichen Anteil an Gesamtresonanz haben (*Kapitel 3.2.2*, *Abbildung 3.15*).

Die NLMO-Analyse der neutralen Guanidine zeigt, ob diese als Zwitterion vorliegen. Für Guanidine **13** – **15** (*Abbildung 5.7*) wurden die NLMOs berechnet. Für die Aufstellung der wahrscheinlichsten Grenzstruktur wurden nur die NLMOs, die C- bzw. N-Atome enthalten ausgewertet. Die berechneten BD-NLMOs, die Zweizentren-Bindungen darstellen, für Methoxybiphenyl-Guanidin **13** unterscheiden sich nur durch den zweiten Phenylring von dem Methoxyphenyl-Guanidin **14**. Das Guanidin **15** (R^3 = Methyl) hat keinen Phenylring, ansonsten stimmen die BD-NLMOs aller Guanidine überein (*Tabellen B20* und *B21*, *Anhang B*).

Die genaue Auswertung der quantenchemisch berechneten NLMOs wird am Beispiel von Guanidin **13** (R^3 = Methoxybiphenyl) erklärt. Die quantenchemisch berechneten natürlichen lokalisierten Molekülorbitale (NLMOs) für das Guanidin **13**, die C- und N-Atome enthalten, sind in *Tabelle 5.13* dargestellt.

Tabelle 5.13: BD-NLMOs für das Guanidin **13**.

NLMO		Polarisierung [%]	Hybrid 1 [%] *s:p:d*-Anteil	Hybrid 2 [%] *s:p:d*-Anteil
1	C^1–N^2	37,9 : 61,2	28 : 72 : 0	32 : 68 : 0
2 (BD1)	C^1–N^3	40,9 : 58,4	33 : 67 : 0	37 : 63 : 0
3 (BD2)	C^1–N^3	33,1 : 62,9	0 : 100 : 0	1 : 99 : 0
4	C^1–N^4	37,7 : 61,5	30 : 70 : 0	33 : 67 : 0
5	N^2–C^5	61,3 : 37,8	29 : 71 : 0	23 : 77 : 0
6	N^2–C^9	63,9 : 37,4	29 : 71 : 0	23 : 77 : 0
7	N^3–C^{20}	58,3 : 40,8	34 : 66 : 0	26 : 74 : 0
8	N^4–C^{13}	62,0 : 37,3	30 : 70 : 0	23 : 77 : 0
9	N^4–C^{16}	61,7 : 37,6	30 : 70 : 0	23 : 77 : 0
10	C^{20}–C^{21}	50,3 : 48,6	31 : 69 : 0	31 : 69 : 0
11 (BD1)	C^{20}–C^{22}	49,9 : 49,0	32 : 68 : 0	31 : 69 : 0
12 (BD2)	C^{20}–C^{22}	36,4 : 43,0	0 : 100 : 0	0 : 100 : 0
13 (BD1)	C^{21}–C^{23}	49,4 : 49,7	32 : 68 : 0	32 : 68 : 0
14 (BD2)	C^{21}–C^{23}	42,5 : 41,6	0 : 100 : 0	0 : 100 : 0
15	C^{22}–C^{25}	49,6 : 49,5	32 : 68 : 0	32 : 68 : 0
16	C^{23}–C^{27}	48,5 : 50,4	31 : 69 : 0	29 : 71 : 0
17 (BD1)	C^{25}–C^{27}	48,5 : 50,3	31 : 69 : 0	29 : 71 : 0
18 (BD2)	C^{25}–C^{27}	42,3 : 39,1	0 : 100 : 0	0 : 100 : 0
19	C^{27}–C^{31}	49,2 : 49,6	28 : 72 : 0	28 : 72 : 0
20	C^{31}–C^{32}	50,3 : 48,5	29 : 71 : 0	31 : 69 : 0
21 (BD1)	C^{31}–C^{33}	50,3 : 48,6	29 : 71 : 0	31 : 69 : 0
22 (BD2)	C^{31}–C^{33}	43,7 : 38,2	0 : 100 : 0	0 : 100 : 0
23 (BD1)	C^{32}–C^{34}	49,4 : 49,6	32 : 68 : 0	32 : 68 : 0
24 (BD2)	C^{32}–C^{34}	38,9 : 45,2	0 : 100 : 0	0 : 100 : 0
25	C^{33}–C^{36}	49,1 : 49,9	32 : 68 : 0	32 : 68 : 0
26	C^{34}–C^{38}	48,9 : 50,0	30 : 70 : 0	33 : 67 : 0
27 (BD1)	C^{36}–C^{38}	49,6 : 49,6	30 : 70 : 0	35 : 65 : 0
28 (BD2)	C^{36}–C^{38}	47,1 : 35,3	0 : 100 : 0	0 : 100 : 0
29	C^{38}–O^{41}	32,4 : 67,2	24 : 76 : 0	33 : 67 : 0
30	O^{41}–C^{42}	67,6 : 32,0	28 : 72 : 0	22 : 78 : 0



13

Tabelle 5.13 zeigt, dass die NLMOs C^1–N^2 und C^1–N^4 nur jeweils eine σ-Bindung zwischen diesen Atomen beschreiben. Das erste C^1–N^3-NLMO beschreibt ebenfalls eine σ-Bindung. Der *s:p:d*-Anteil zeigt, dass C^1-, N^2-, N^3- und N^4-Atome sp^2 hybridisiert sind. Das zweite C^1–N^3-NLMO hat reinen *p*-Charakter und somit stellt eine π-Bindung dar. Somit liegt zwischen C^1- und N^3-Atomen eine Doppelbildung vor.

Die N^2–C^5-, N^2–C^9-, N^3–C^{13}-, N^3–C^{16}-NLMOs sind σ-Bindungen. Die C-Atome dieser NLMOs sind sp^3 hybridisiert.

Die C-Atome der beiden Phenylringe sind sp^2 hybridisiert. Einige von diesen besitzen jeweils zwei NLMOs, einen für σ-Bindung und einen (mit reinem *p*-Charakter) für die π-Bindung. Die Doppelbindungen liegen zwischen C^{20}–C^{22}-, C^{21}–C^{23}-, C^{25}–C^{27}-, C^{31}–C^{33}-, C^{32}–C^{34}- und C^{36}–C^{38}-Atomen. Das O^{41}-Atom ist sp^2 hybridisiert. Alle C–O-Bindungen sind reine σ-Bindungen und das C^{42}-Atom der Methyl-Gruppe ist sp^3 hybridisiert.

Die LP-NLMOs (lone pairs), die freien Elektronenpaare darstellen, wurden am N^2-, N^3-, N^4- und O^{42}-Atomen (hier zwei LP) gefunden. Diese NLMOs sind zu verschiedenen Anteilen auf Nachbaratome delokalisiert und werden am Ende dieses Kapitels beschrieben.

Für die Guanidine **13** – **15** lassen sich folgende Resonanzgrenzstrukturen mit dem größten Anteil am Resonanzhybrid aufstellen (*Abbildung 5.11*).

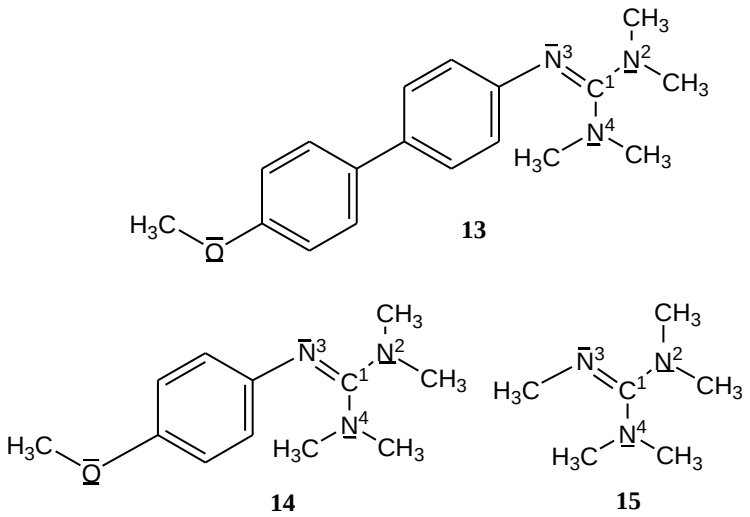


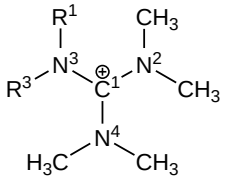
Abbildung 5.11: Resonanzgrenzstrukturen mit dem größten Anteil am Resonanzhybrid von neutralen Guanidinen **13** – **15**.

Die Berechnungen zeigen, dass die neutralen Guanidine nicht als zwitterionische Struktur vorliegen. Der C^1-N^3-Bindungsabstand, der 1,29 Å beträgt, ist sehr ähnlich einer C=N-Doppelbindung (1,27 Å in H_2C=NH). Somit wird die C^1=N^3-Doppelbindung der Resonanzgrenzstruktur in den geometrieoptimierten Strukturen bestätigt.

Die NLMO-Analyse liefert die LP-NLMOs. Diese stellen die Orbitale für die freien Elektronenpaare dar. Die LP-NLMOs des O-Atoms sind von keinem besonderen Interesse. Die LP-NLMOs der N-Atome hingegen sind sehr interessant. Die Polarisierung dieser NLMOs kann die Delokalisierung innerhalb der zentralen Guanidinium-Einheit erklären. In *Tabelle 5.14* sind berechneten LP-NLMOs für die Modellsysteme **5** – **12** dargestellt.

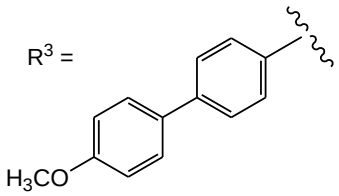
Tabelle 5.14: LP-NLMOs für die Modellsysteme **5** – **12**.

LP		Polarisierung [%]		Polarisierung [%]
N^2	**5.1**	20,7 C^1; 76,4 N^2	**5.2**	20,3 C^1; 77,0 N^2
N^3		9,3 C^1; 2,4 N^2; 82,6 N^3; 2,3 N^4		9,6 C^1; 2,4 N^2; 83,2 N^3; 2,3 N^4
N^4		13,6 C^1; 3,4 N^2; 79,9 N^4		13,5 C^1; 3,3 N^2; 80,2 N^4
C^{20}		39,3 C^{20}; 8,3 C^{21}; 8,4 C^{22}; 7,0 C^{23}; 7,2 C^{25}; 26,7 C^{27}		-
N^2	**6.1**	13,3 C^1; 80,1 N^2; 3,4 N^4	**6.2**	13,2 C^1; 80,2 N^2; 3,4 N^4
N^3		9,7 C^1; 2,3 N^2; 81,8 N^3; 2,6 N^4		9,7 C^1; 2,3 N^2; 82,0 N^3; 2,6 N^4
N^4		21,0 C^1; 76,0 N^4		21,0 C^1; 76,0 N^4
C^{20}		-		-
N^2	**7.1**	13,2 C^1; 80,1 N^2; 3,5 N^4	**7.2**	13,1 C^1; 80,3 N^2; 3,4 N^4
N^3		9,3 C^1; 2,3 N^2; 81,7 N^3; 2,5 N^4		9,7 C^1; 2,4 N^2; 82,3 N^3; 2,5 N^4
N^4		21,4 C^1; 75,5 N^4		21,0 C^1; 76,0 N^4
C^{20}		39,3 C^{20}; 8,4 C^{21}; 8,5 C^{22}; 7,0 C^{23}; 7,1 C^{25}; 26,7 C^{27}		40,9 C^{20}; 8,4 C^{21}; 8,4 C^{22}; 6,9 C^{23}; 7,0 C^{25}; 25,9 C^{27}
N^2	**8.1**	13,1 C^1; 80,2 N^2; 3,5 N^4	**8.2**	13,1 C^1; 80,2 N^2; 3,4 N^4
N^3		9,1 C^1; 2,2 N^2; 81,9 N^3; 2,5 N^4		9,6 C^1; 2,4 N^2; 82,3 N^3; 2,5 N^4
N^4		21,5 C^1; 77,5 N^4		21,0 C^1; 76,0 N^4
C^{20}		39,2 C^{20}; 8,4 C^{21}; 8,5 C^{22}; 7,0 C^{23}; 7,1 C^{25}; 26,8 C^{27}		40,7 C^{20}; 8,4 C^{21}; 8,5 C^{22}; 6,9 C^{23}; 7,0 C^{25}; 25,9 C^{27}
N^2	**9**	20,2 C^1; 77,1 N^2		
N^3		13,3 C^1; 3,3 N^2; 81,2 N^3		
N^4		9,9 C^1; 2,5 N^2; 2,4 N^3; 82,4 N^4		
N^2	**10**	9,8 C^1; 82,3 N^2; 2,4 N^3; 2,6 N^4		
N^3		13,2 C^1; 80,0 N^3; 3,4 N^4		
N^4		20,9 C^1; 76,1 N^4		
N^3	**11**	9,7 C^1; 2,5 N^2; 83,4 N^3; 2,4 N^4		
N^4		13,2 C^1; 3,3 N^2; 80,2 N^4		
N^3	**12**	11,8 C^1; 2,9 N^2; 81,3 N^3; 1,0 N^4		
N^4		11,8 C^1; 2,9 N^2; 1,0 N^3; 81,3 N^4		



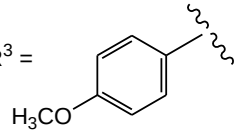
5 R^1 = H
6 R^1 = Me
7 R^1 = Et
8 R^1 = *n*-Pr

R^3 =



9 R^1 = H
10 R^1 = Me

R^3 =



11 R^1 = H
12 R^1 = Me

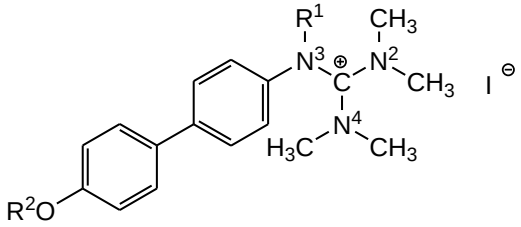
R^3 = CH_3

In N^3-H-substituierten Modellsystemen **5.1** und **5.2** ist das freie Elektronenpaar am N^2-Atom zu ca. 77% auf N^2-Atom und zu ca. 20% auf C^1-Atom delokalisiert. Die übrigen 3% sind über weitere Nachbaratome verteilt. Das freie Elektronenpaar am N^3-Atom befindet sich nur zu ca. 83% auf diesem Atom und ist zu ca. 10% auf C^1-, zu ca. 2% auf N^2- und N^4-Atome delokalisiert. Das N^4-Elektronenpaar ist zu verschiedenen Anteilen zwischen C^1-, N^2- und N^4-Atomen delokalisiert. In den N^3-Alkyl-substituierten Modellsystemen **6** – **8** verhält es sich analog. Nur hier ist das N^2-LP-NLMO zum größten Teil auf drei Atome und N^4-LP-NLMO auf zwei Atome verteilt. In den Methoxybiphenyl- bzw. Methoxyphenyl-substituierten Modellsystemen **9** – **12** ist ebenfalls eine große Delokalisierung der freien Elektronenpaare zu beobachten (*Tabelle 5.14*).

Die Delokalisierung der berechneten LP-NLMOs in Salzen **1b-I**, **2a-I** und **4a-I** sowie in Modell-Iodiden **5.1-I**, **6.1-I** und **8.1-I** ist in *Tabelle 5.15* gezeigt.

Tabelle 5.15: LP-NLMOs für Iodide **1b-I**, **2a-I**, **4a-I**, **5-I**, **6-I** und **8-I**.

LP		Polarisierung [%]		Polarisierung [%]
N^2	**1b-I**	13,1 C^1; 80,4 N^2; 3,4 N^4	**5.1-I**	12,9 C^1; 80,7 N^2; 3,4 N^4
N^3		9,1 C^1; 2,2 N^2; 82,1 N^3; 2,5 N^4		9,2 C^1; 2,2 N^2; 82,0 N^3; 2,6 N^4
N^4		20,9 C^1; 75,9 N^4		21,1 C^1; 75,8 N^4
C^{20}		38,7 C^{20}; 8,3 C^{21}; 8,4 C^{22}; 7,1 C^{23}; 7,2 C^{25}; 27,1 C^{27}		38,6 C^{20}; 8,3 C^{21}; 8,4 C^{22}; 7,1 C^{23}; 7,2 C^{25}; 27,1 C^{27}
N^2	**2a-I**	21,8 C^1; 75,4 N^2	**6.1-I**	22,1 C^1; 75,1 N^2
N^3		8,7 C^1; 2,4 N^2; 82,3 N^3; 2,2 N^4		8,6 C^1; 2,4 N^2; 82,4 N^3; 2,2 N^4
N^4		13,3 C^1; 3,6 N^2; 79,9 N^4		13,1 C^1; 3,6 N^2; 80,0 N^4
C^{20}		39,3 C^{20}; 8,4 C^{21}; 8,4 C^{22}; 7,0 C^{23}; 7,1 C^{25}; 26,7 C^{27}		39,2 C^{20}; 8,5 C^{21}; 8,6 C^{22}; 7,0 C^{23}; 7,1 C^{25}; 26,7 C^{27}
N^2	**4a-I**	22,1 C^1; 75,1 N^2	**8.1-I**	22,9 C^1; 75,3 N^2
N^3		7,3 C^1; 2,1 N^2; 83,8 N^3; 2,0 N^4		7,4 C^1; 2,1 N^2; 83,8 N^3; 2,0 N^4
N^4		13,8 C^1; 3,8 N^2; 79,4 N^4		13,9 C^1; 3,8 N^2; 79,2 N^4
C^{20}		38,5 C^{20}; 8,4 C^{21}; 8,5 C^{22}; 7,0 C^{23}; 7,3 C^{25}; 27,3 C^{27}		38,4 C^{20}; 8,4 C^{21}; 8,5 C^{22}; 7,0 C^{23}; 7,3 C^{25}; 27,4 C^{27}



	R^1	R^2
1b-I	H	$C_{12}H_{25}$
2a-I	Me	$C_{10}H_{21}$
4a-I	*n*-Pr	$C_{10}H_{21}$
5.1-I	H	CH_3
6.1-I	Me	CH_3
8.1-I	*n*-Pr	CH_3

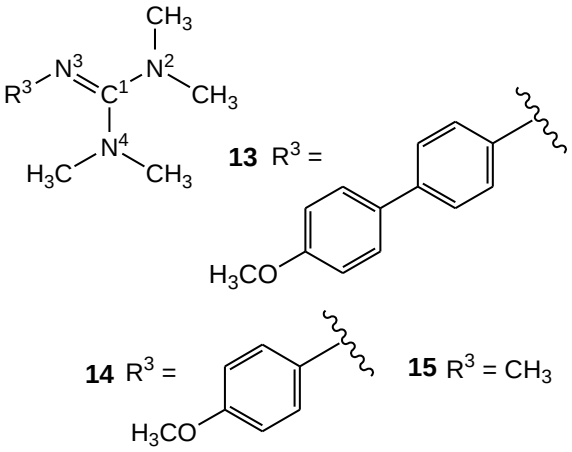
In allen Verbindungen beobachtet man ebenfalls eine Delokalisierung der LP-NLMOs. Das N^2-LP-NLMO ist in Salzen **1b-I** und **5.1-I** über drei Atome delokalisiert und das N^4-LP-NLMO über zwei. Das N^3-LP-NLMO ist über vier Atome (C^1, N^2, N^3 und N^4) delokalisiert. In N^3-Methyl- bzw. N^3-*n*-Propyl-Iodiden (**2a-I** bzw. **4a-I**) ist ähnliche Delokalisierung zu sehen.

In allen gezeigten Modellsystemen der Guanidinium-Kationen und Salze sind die drei freien Elektronenpaare über die vier Atome der zentralen Guanidinium-Einheit stark delokalisiert. Die C^1–N-Bindungen in Guanidinium-Kationen haben einen partiellen Doppelbindungscharakter, was die gegenüber einer C–N-Einfachbindung verkürzten C^1–N^2-, C^1–N^3- und C^1–N^4-Bindungslängen (vgl. *Kapitel 3.2.1*, Wiberg-Bindungsindizes) und die Delokalisierung der drei freien Elektronenpaare bestätigen.

In *Tabelle 5.16* sind quantenchemisch berechneten LP-NLMOs der N-Atome für neutrale Guanidine **13** – **15** dargestellt.

Tabelle 5.16: LP-NLMOs für Guanidine **13** – **15**.

LP		Polarisierung [%]
N^2	**13**	6,4 C^1; 86,7 N^2; 2,9 N^3
N^3		2,3 C^1; 91,8 N^3
N^4		5,4 C^1; 2,4 N^3; 87,4 N^4
N^2	**14**	5,7 C^1; 87,5 N^2; 2,8 N^3
N^3		2,4 C^1; 92,0 N^3
N^4		4,7 C^1; 2,2 N^3; 88,3 N^4
N^2	**15**	4,7 C^1; 88,7 N^2; 2,7 N^3
N^3		2,4 C^1; 94,3 N^3
N^4		4,2 C^1; 2,2 N^3; 88,7 N^4



Im Guanidin **13** ist das freie Elektronenpaar am N^2-Atom zu ca. 87% auf N^2-, zu ca. 6% auf C^1- und zu ca. 3% auf N^3-Atom delokalisiert. Das freie Elektronenpaar des N^3-Atoms befindet sich nur zu ca. 92% auf diesem Atom und ist zu ca. 2% auf C^1-Atom delokalisiert. Die übrigen 6% sind über weitere Nachbaratome verteilt. Das N^4-Elektronenpaar ist zu verschiedenen Anteilen zwischen C^1-, N^3- und N^4-Atomen delokalisiert. In weiteren Guanidinen **14** und **15** ist die Verteilung ähnlich und zeigt geringere Delokalisierung der freien Elektronenpaare über die zentrale Guanidinium-Einheit im Vergleich zu der Delokalisierung in den Guanidinium-Kationen **5** – **8**.

Die C^1–N^2- sowie C^1–N^4-Bindungslängen in Guanidinen **13** – **15** sind um 0,05 Å größer als die Bindungen in den Kationen, was auf einen geringeren Doppelbindungscharakter dieser Bindungen hindeutet. Der C^1–N^3-Bindungsabstand, ist sehr ähnlich einer C=N-Doppelbindung und ist um 0,06 Å kleiner, als dieser in Kationen (vgl. *Kapitel 3.2.1*, Wiberg-Bindungsindizes). In den Kationen **5** – **8** sind alle drei C^1–N-Bindungen gleich lang und in neutralen Guanidinen liegt die C=N-Doppelbindung zwischen den C^1- und N^3-Atomen. Somit wird die C^1=N^3-Doppelbindung der Resonanzgrenzstruktur in den berechneten Strukturen **13** – **15** bestätigt.

5.2.3 Beispiel einer Molekülorbital-Analyse und Visualisierung von HOMO/LUMO von Benzol und Benzylkation

In diesem Abschnitt werden die Molekülorbitale aus der NBO-Analyse diskutiert und MO-Diagramme erstellt. Die π-Orbitale werden berechnet und mit Hilfe von *GaussView* visualisiert. Für die Berechnungen wurde ein kleiner Basissatz verwendet, um die Auswertung zu vereinfachen. Größere Basissätze haben mehr Basisfunktionen und somit mehr MO-Koeffizienten. Dies würde die Analyse der MO-Koeffizienten sehr erschweren.[132,133] Die Berechnungen wurden mit B3LYP/STO-3G-Methode durchgeführt.

Die Molekülorbital-Auswertung wird am Beispiel von Benzol erklärt. *Tabelle 5.17* zeigt die MO- Koeffizienten (Molecular Orbital Coefficients) für alle 12 Atome des Benzols.

Tabelle 5.17: MO- Koeffizienten des Benzols

		Bindende Orbitale					Antibindende Orbitale				
MO-Nummer		**17**	**18**	**19**	**20**	**21**	**22**	**23**	**24**	**25**	**26**
Energie [Hartree]		-0.31	-0.30	-0.30	-0.20	-0.20	0.09	0.09	0.25	0.34	0.39
C^1	1s	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.05	0.03
	2s	0.00	-0.01	-0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.33	-0.17
	$2p_x$	**0.34**	0.00	0.00	**0.46**	**-0.27**	**0.33**	**0.57**	**0.52**	0.00	0.00
	$2p_y$	0.00	-0.03	0.29	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.27	-0.49
	$2p_z$	0.00	0.32	-0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.16	-0.10
C^2	1s	0.00	0.00	-0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.05	0.03
	2s	0.00	-0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.33	-0.17
	$2p_x$	**0.34**	0.00	0.00	**0.46**	**0.27**	**0.33**	**-0.57**	**-0.52**	0.00	0.00
	$2p_y$	0.00	-0.03	-0.29	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.27	-0.49
	$2p_z$	0.00	-0.32	-0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.16	0.10
C^3	1s	0.00	-0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.05	0.00
	2s	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.33	0.00
	$2p_x$	**0.34**	0.00	0.00	0.00	**0.53**	**0.66**	0.00	**0.52**	0.00	0.00
	$2p_y$	0.00	0.00	0.34	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.31
	$2p_z$	0.00	0.28	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.31	0.00
C^4	1s	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.05	-0.03
	2s	0.00	-0.01	-0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.33	0.17
	$2p_x$	**0.34**	0.00	0.00	**-0.46**	**0.27**	**0.33**	**0.57**	**-0.52**	0.00	0.00
	$2p_y$	0.00	0.03	-0.29	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.27	-0.49
	$2p_z$	0.00	-0.32	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.16	-0.10
C^5	1s	0.00	0.00	-0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.05	-0.03
	2s	0.00	-0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.33	0.17
	$2p_x$	**0.34**	0.00	0.00	**-0.46**	**-0.27**	**0.33**	**-0.57**	**0.52**	0.00	0.00
	$2p_y$	0.00	0.03	0.29	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.27	-0.49
	$2p_z$	0.00	0.32	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.16	0.10
C^6	1s	0.00	-0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.05	0.00
	2s	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.33	0.00
	$2p_x$	**0.34**	0.00	0.00	0.00	**-0.53**	**0.66**	0.00	**-0.52**	0.00	0.00
	$2p_y$	0.00	0.00	-0.34	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.31
	$2p_z$	0.00	-0.28	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.31	0.00
H^7	1s	0.00	0.15	0.26	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.51	0.56
H^8	1s	0.00	0.15	-0.26	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.51	0.56
H^9	1s	0.00	0.15	0.26	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.51	-0.56
H^{10}	1s	0.00	0.15	-0.26	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.51	-0.56
H^{11}	1s	0.00	-0.30	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.51	0.00
H^{12}	1s	0.00	-0.30	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.51	0.00

Die bindenden Molekülorbitale **MO-17**, **MO-20** und **MO-21** sowie die antibindenden Molekülorbitale **MO-22**, **MO-23** und **MO-24** sind π-Orbitale und haben bei C^1-, C^2-, C^4-, C^5-Atomen einen p_x-Anteil (fett hervorgehoben). Beim **MO-20** und **MO-23** fehlt dieser Anteil bei C^3 und C^6-Atomen, weil durch diese Atome die Knotenebenen gelegt werden. Die Werte in *Tabelle 5.17* haben positive und negative Vorzeichen. Durch Vorzeichenwechsel entstehen die Knotenebenen zwischen den Atomen. Bevor die Daten in ein MO-Diagramm übertragen werden, wird ein Koordinatensystem gewählt in dem x-Achse nach oben gerichtet ist, weil beim Benzol p_x-Anteil überwiegt. Das Koordinatensystem ist frei wählbar. Je nachdem wie das Molekül im Raum liegt wird in den MO-Koeffizienten der p_x-, p_y- oder p_z-Anteil dominieren. Das MO-Diagramm in *Abbildung 5.12* veranschaulicht die Werte der *Tabelle 5.17*.

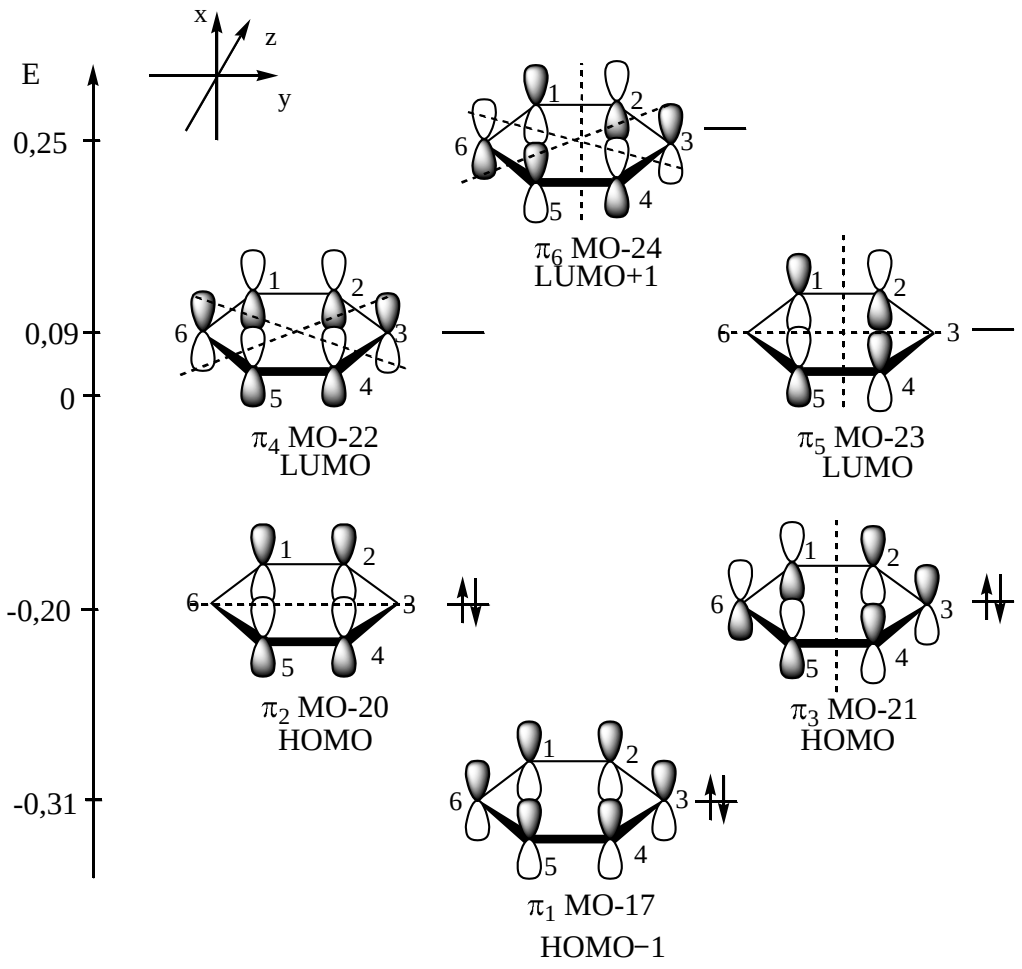
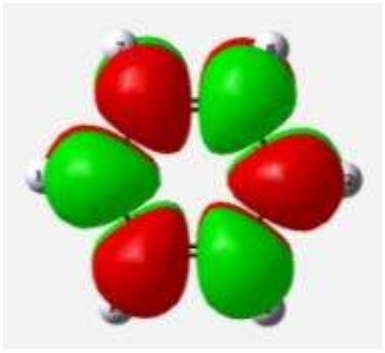


Abbildung 5.12: MO-Diagramm von Benzol.

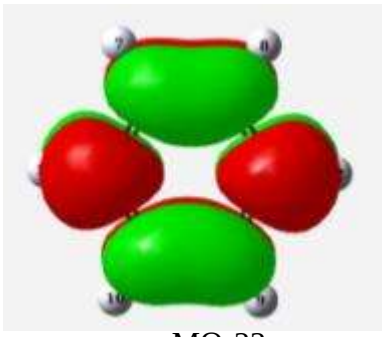
Die **MO-18** und **MO-19** sind keine C–C-π-Orbitale. Sie haben p-Anteile in y- und z-Richtungen und MO-Koeffizienten der H-Atome sind ungleich null.

Die **MO-20** und **MO-21** sind HOMO-Orbitale mit einer Knotenebene. Energetisch liegen sie bei -0,20 Hartree und sind bindend. Das **MO-17** ist das HOMO−1-Orbital mit der niedrigsten Energie und ohne Knotenebenen. Die **MO-22** und **MO-23** sind LUMO- und **MO-24** LUMO+1-Orbitale. Die sind antibindend und liegen energetisch bei +0,09 bzw. +0,25 Hartree. Im Benzol-Molekül sind die π-Elektronen laut MO-Diagramm über alle sechs C-Atome verteilt, somit sind die Doppelbindungen konjugiert.

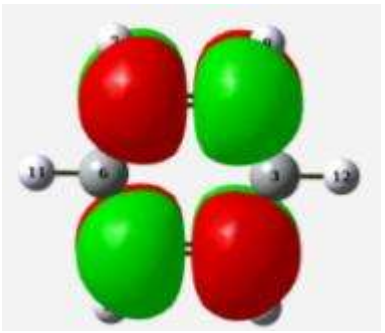
Die Visualisierung der Molekülorbitale verdeutlicht die Delokalisierung der π-Elektronen und ist in *Abbildung 5.13* dargestellt.



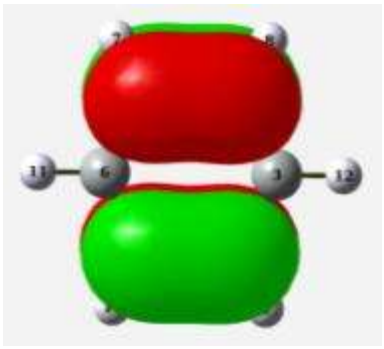
π_6 MO-24
LUMO+1



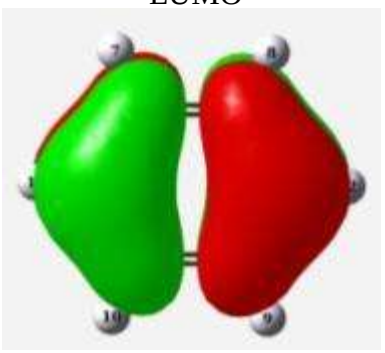
π_4 MO-22
LUMO



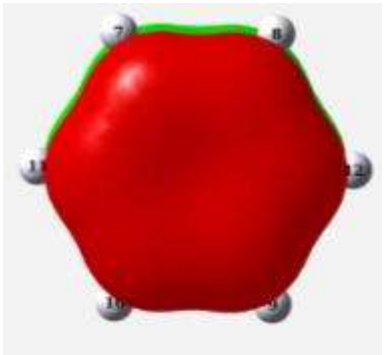
π_5 MO-23
LUMO



π_2 MO-20
HOMO



π_3 MO-21
HOMO



π_1 MO-17
HOMO–1

Abbildung 5.13: Visualisierung der Molekülorbitale von Benzol.

Am Beispiel von Benzylkation wird gezeigt, wie die positive Ladung in diesem Molekül delokalisiert ist. Die MO-Koeffizienten des Benzylkations wurden berechnet und sind im *Anhang B* in *Tabelle B22* dargestellt. Bei diesem Molekül dominiert p_z-Anteil (fett hervorgehoben) und ist somit für die Analyse relevant. Das Koordinatensystem wird so gewählt, dass die z-Achse nach oben gerichtet ist. Die **MO-23** und **MO-24** sind HOMO- und **MO-20** HOMO–1-Orbitale. Das **MO-25** ist LUMO-, **MO-26** und **MO-27** LUMO+1 und **MO-28** LUMO+2-Orbitale. Die **MO-21**, **MO-22** und **MO-29** sind keine π-Orbitale. Sie haben p-Anteile in y-Richtung und MO-Koeffizienten der H-Atome sind ungleich null. Ein MO-Diagramm für Benzylkation ist in *Abbildung 5.14* gezeigt.

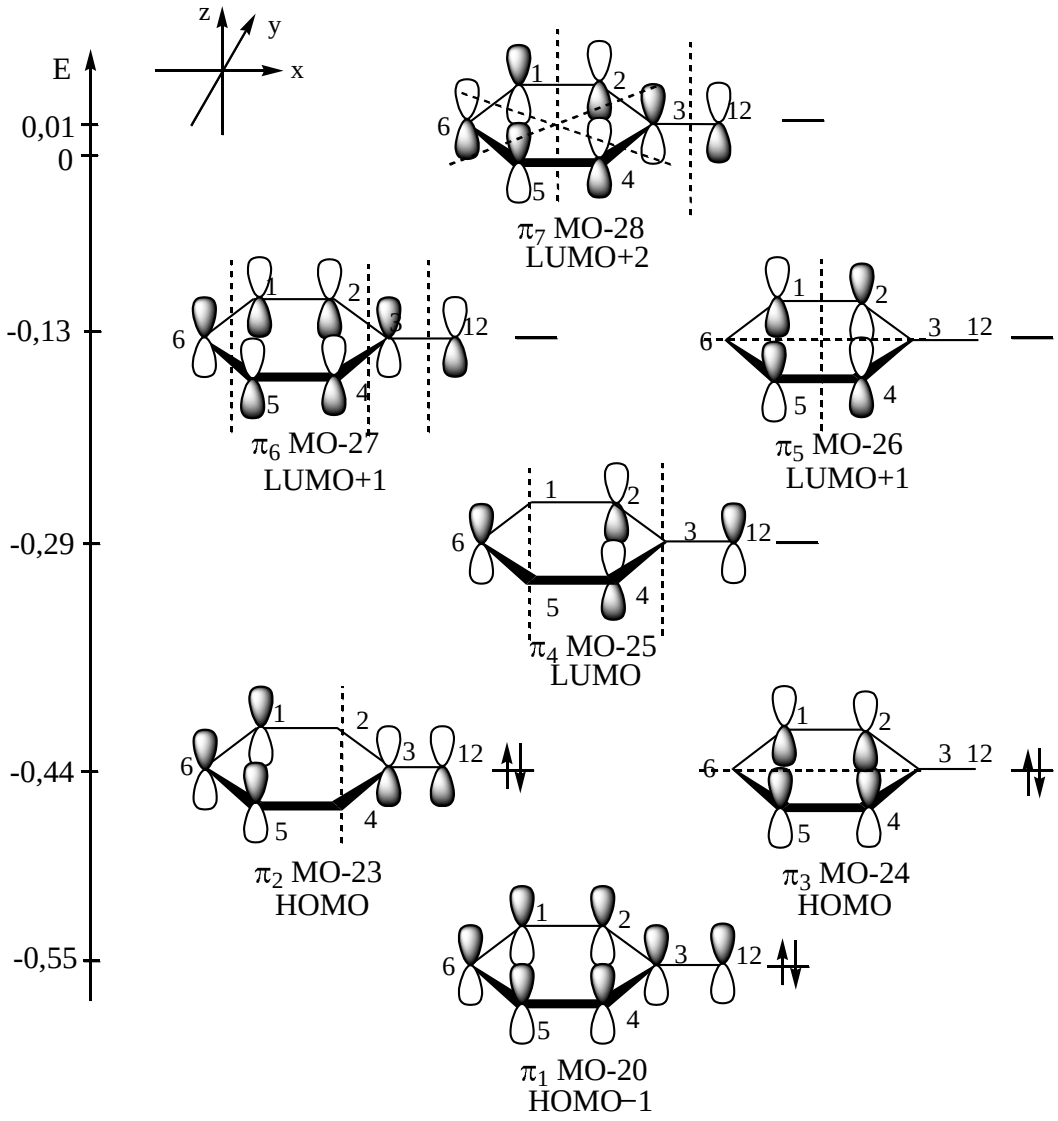
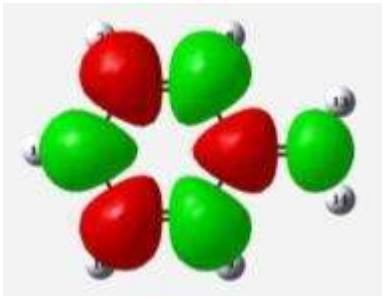


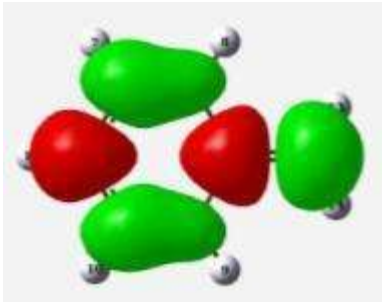
Abbildung 5.14: MO-Diagramm von Benzylkation.

Aus dem MO-Diagramm ist ersichtlich, dass die sieben p_z-Orbitale die sieben MO-Orbitale bilden. Die Konjugation ist nicht unterbrochen und die π-Elektronen sind über alle sieben C-Atome delokalisiert.

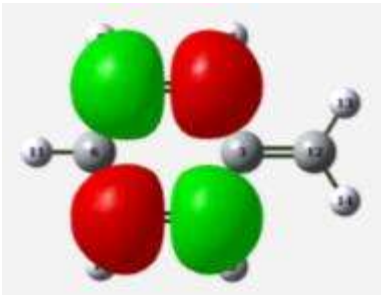
Für die Delokalisierung der positiven Ladung ist LUMO entscheidend. Das **MO-25** zeigt, an welchen C-Atomen sich die positive Ladung befindet. An *meta*- (C^1) und *meta´*- (C5)-Positionen ist keine positive Ladung vorhanden. Dies verdeutlicht die Visualisierung der Molekülorbitale, die in *Abbildung 5.15* dargestellt ist.



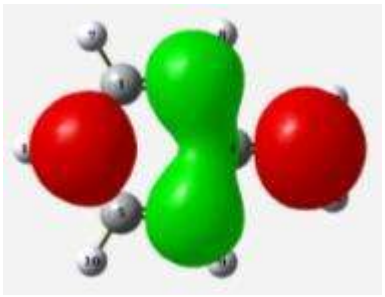
π_7 MO-28
LUMO+2



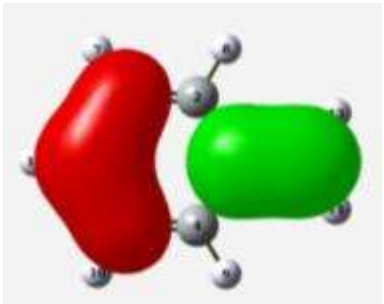
π_6 MO-27
LUMO+1



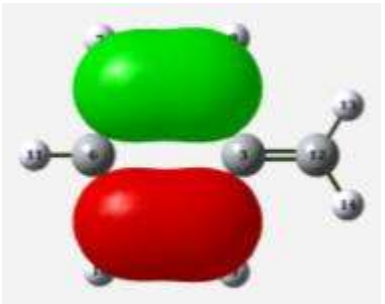
π_5 MO-26
LUMO+1



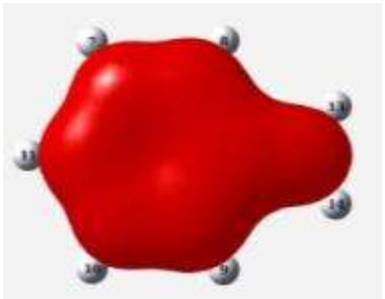
π_4 MO-25
LUMO



π_2 MO-23
HOMO



π_3 MO-24
HOMO



π_1 MO-20
HOMO–1

Abbildung 5.15: Visualisierung der Molekülorbitale von Benzylkation.

Die visualisierten MO-Orbitale stimmen mit dem MO-Diagramm überein. Die Knotenebenen sind auch deutlich zu sehen. Das HOMO−1 hat keine Knotenebenen und zeigt die gleichmäßige Delokalisierung der π-Elektronen über alle sieben C-Atome. Die Struktur ist planar und das π-System konjugiert.

Für die Modellsysteme **5.1**, **6.1** und **8.1** wurde Molekülorbitale berechnet. Diese Moleküle sind deutlich größer als Benzol und Benzylkation. Es ist umständlich alle π-Orbitale dieser Modellsysteme auszuwerten und zu visualisieren. Für die Untersuchung der Delokalisierung des π-Systems und der positiven Ladung ist es ausreichend HOMO−1, HOMO, LUMO und LUMO+1 dieser Verbindungen zu analysieren. Die MO-Auswertung der Guanidinium-Kationen wurde im *Kapitel 3.2.3* beschrieben.

5.3 ^{1}H-NMR-chemische Verschiebungen

5.3.1 Detaillierter Methodenvergleich am Modellsystem 5.1

In diesem Kapitel werden die GIAO-Berechnungen der ^{1}H-NMR-chemischen Verschiebungen für das Modellsystem **5.1** mit verschiedenen Methoden und Basissätzen durchgeführt, um beim vertretbaren Rechenaufwand gute Qualität der Ergebnisse zu erreichen. Das Modell des polarisierbaren Kontinuums (PCM) wird als Lösungsmittelsimulation verwendet, um Lösungsmitteleinflüsse bei den Rechnungen zu berücksichtigen. Die erhaltenen Ergebnisse mit den experimentellen Daten verglichen.

Zur Beschreibung des n-Elektronenraumes wurden DFT-Methoden unter Verwendung der B3LYP- und HCTH407-Funktionale eingesetzt. Zur Beschreibung des ein-Elektronenraumes wurden 6-311+G(2d,p) -, TZVP- und cc-pVTZ-Basissätze verwendet. Alle Rechnungen wurden mit dem Programmpaket *Gaussian 09* durchgeführt.

Die GIAO-chemischen Verschiebungen wurden für die jeweiligen Methyl-Gruppen berechnet (vgl. *Kapitel 3.3.2*). Die erhaltenen Ergebnisse sind gemittelte Werte über drei H-Atome der Methyl-Gruppen (*Tabelle 5.18*).

Tabelle 5.18: Experimentell bestimmte (**exp.**) und mit verschiedenen Methoden berechnete ^{1}H-NMR-chemische Verschiebungen der Methyl-Gruppen vom Modellsystem **5.1**.

		2_S-CH_3	2_A-CH_3	4_A-CH_3	4_S-CH_3
exp.		3,49	3,12	3,07	2,60
B3LYP/6-311+G(2d,p)	ohne LM	3,18	3,00	3,03	2,61
	PCM	3,19	3,01	3,06	2,56
B3LYP/TZVP	ohne LM	3,16	2,99	2,97	2,63
	PCM	3,16	3,00	3,04	2,59
B3LYP/cc-pVTZ	ohne LM	3,21	3,01	3,01	2,64
	PCM	3,19	3,04	3,06	2,59
HCTH407/6-311+G(2d,p)	ohne LM	3,04	3,04	3,06	2,59
	PCM	3,17	2,99	3,05	2,53
HCTH407/TZVP	ohne LM	3,13	2,95	2,95	2,62
	PCM	3,13	2,99	3,00	2,58
HCTH407/cc-pVTZ	ohne LM	3,20	3,02	3,00	2,63
	PCM	3,19	3,05	3,05	2,59

Zur Verdeutlichung der Ergebnisse wurden die Differenzen der GIAO-berechneten ^{1}H-NMR-chemischen Verschiebungen zum experimentellen Wert gebildet (calc. - exp.), die in *Abbildung 5.16* dargestellt sind.

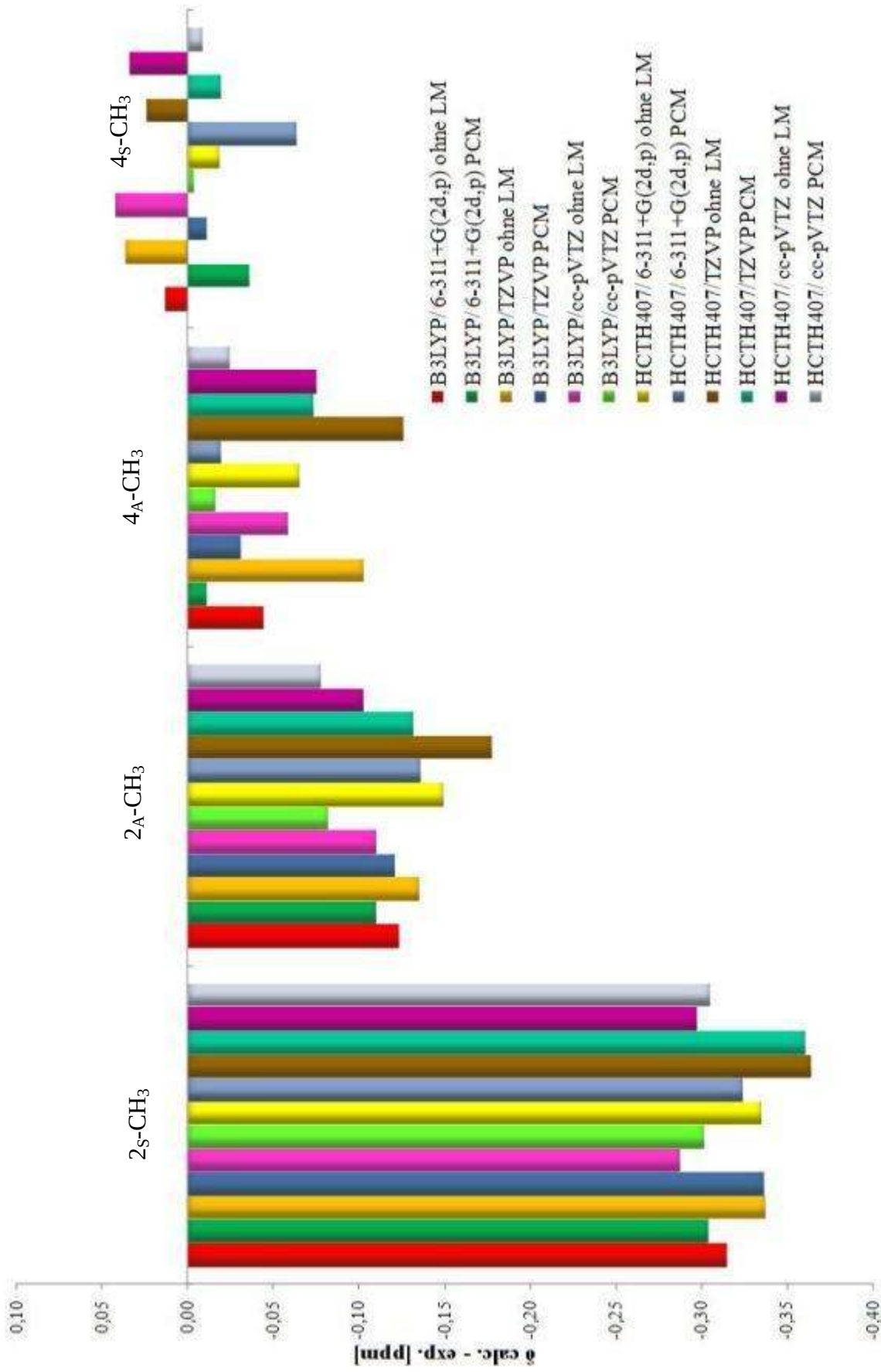


Abbildung 5.16: Differenz zwischen den mit verschiedenen Methoden berechneten (calc.) und experimentell bestimmten (exp.) ^{1}H-NMR-chemischen Verschiebungen der Methyl-Gruppen für das Modellsystem **5.1**.

Aus *Abbildung 5.16* wird ersichtlich, dass die größten Abweichungen bei der Berechnung der chemischen Verschiebungen der Methyl-Gruppe 2_S-CH_3 auftreten. Beim Vergleich der chemischen Verschiebungen, die mit der gleichen Methode und mit dem gleichen Basissatz berechnet wurden, wird deutlich, dass das Lösungsmittel einen Einfluss auf die GIAO-berechneten ^{1}H-NMR-chemischen Verschiebungen hat. Die Verwendung des PCM-Modells liefert eine bessere Übereinstimmung der chemischen Verschiebungen mit den experimentellen Werten als die Rechnungen für das isolierte Kation.

Der Vergleich der Basissätze für jede Methode zeigt, dass der cc-pVTZ-Basissatz die beste Übereinstimmung erzielt. Die beiden Funktionale B3LYP und HCTH407 liefern vergleichbare Ergebnisse. Mit dem B3LYP-Funktional dauert die Rechnung für das Modellsystem **5.1** mit dem cc-pVTZ-Basissatz und dem PCM-Modell 25 h, wobei die gleiche Rechnung mit dem HCTH407-Funktional nur 5 h dauert. Daher wurden alle weiteren NMR-Berechnungen mit der DFT-Methode unter Verwendung des HCTH407-Funktionals und dem cc-pVTZ-Basissatz und mit dem PCM-Modell durchgeführt (HCTH407/ cc-pVTZ PCM).

5.3.2 ^{1}H-NMR-Berechnungen von den mit verschiedenen Methoden geometrieoptimierten Modellsystemen

In diesem Abschnitt werden die ^{1}H-NMR chemische Verschiebungen für die Modellsysteme **5.1**, **5.1-I**, **6.1**, **6.1-I**, **8.1** und **8.1-I** berechnet, deren Geometrie mit verschiedenen Methoden (B3LYP- und B97D-Methode mit dem 6-31G(d,p)-Basissatz) optimiert wurde. Für die Molekülstrukturen, die den Kristallstrukturen der Salze entnommen wurden (**1b-I X-ray**, **2a-I X-ray** und **4a-I X-ray**), wurden ebenfalls die ^{1}H-NMR-chemischen Verschiebungen berechnet und mit der experimentellen chemischen Verschiebung des Signals der 4_S-CH_3 Methyl-Gruppe skaliert (*Kapitel 3.3.2*). Die ^{1}H-NMR-chemische Verschiebungen wurden mit der HCTH407/cc-pVTZ PCM-Methode berechnet.

Die chemischen Verschiebungen der jeweiligen Methyl-Gruppen für die N^3-H-substituierten Verbindungen und Modellsysteme sind *Tabelle 5.19* zu entnehmen.

Tabelle 5.19: Experimentell bestimmte (**1b-I exp.**) und berechnete (**1b-I X-ray**, **5.1** und **5.1-I** Geometrie optimiert mit B3LYP- und B97D-Methode) ^{1}H-NMR-chemische Verschiebungen der Methyl-Gruppen.

		2_S-CH_3	2_A-CH_3	4_A-CH_3	4_S-CH_3
1b-I exp.		3,49	3,12	3,07	2,60
1b-I X-ray		3,38	3,11	3,08	2,60
5.1	B3LYP	3,19	3,05	3,05	2,59
	B97D	3,16	3,04	3,01	2,53
5.1-I	B3LYP	3,58	3,10	3,03	2,63
	B97D	3,47	3,19	2,99	2,56

Tabelle 5.19 zeigt eine gute Übereinstimmung der GIAO-berechneten ^{1}H-NMR-chemischen Verschiebungen der Methyl-Gruppen mit den experimentellen Werten. Welchen Einfluss verschiedene Geometrieoptimierungsmethoden und die Anwesenheit des Anions auf die berechneten Verschiebungen haben, verdeutlicht *Abbildung 5.17* mit den Differenzen zu den experimentellen Werten.

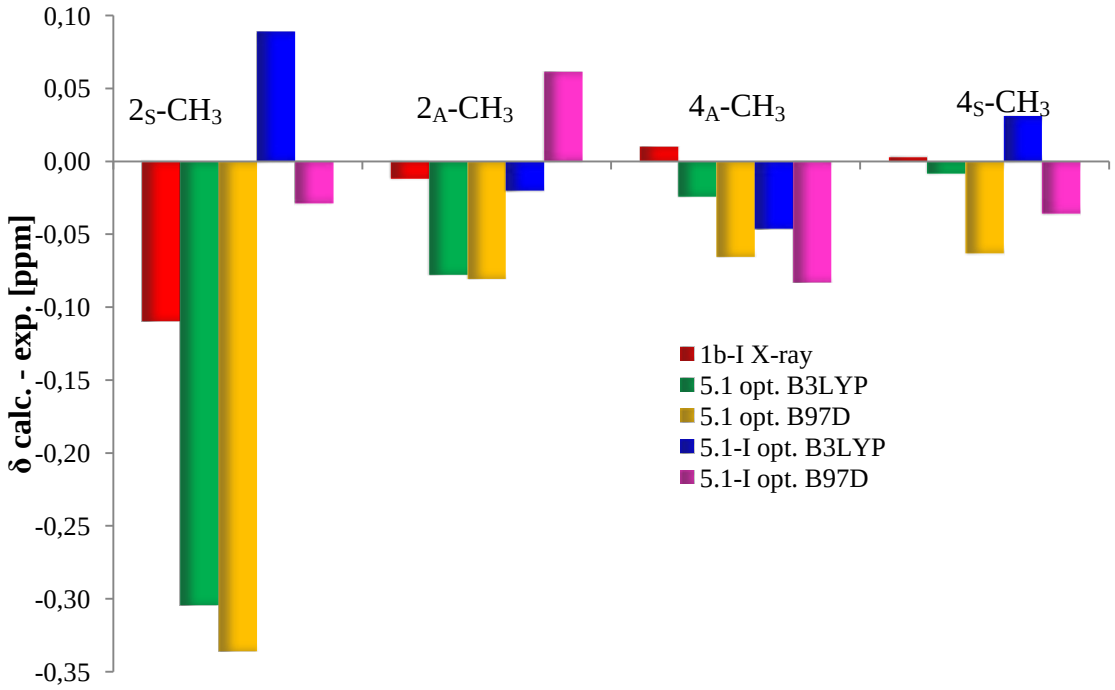


Abbildung 5.17: Differenz zwischen den berechneten (**1b-I X-ray**, **5.1** und **5.1-I** Geometrie optimiert mit B3LYP- und B97D-Methode) und experimentell bestimmten (**1b-I exp.**) ^{1}H-NMR-chemischen Verschiebungen der Methyl-Gruppen.

Wie aus *Abbildung 5.17* zu erkennen ist, wurden die kleinsten Abweichungen für das Salz **5.1-I** berechnet. Die Differenzen zu experimentellen ^{1}H-NMR chemischen Verschiebungen bei den verschiedenen Geometrieoptimierungsmethoden unterscheiden sich kaum untereinander.

Die GIAO-^{1}H-NMR-chemischen Verschiebungen der Molekülstruktur, welche aus der Kristallstruktur extrahiert wurde (**1b-I X-ray**), stimmen gut mit den experimentellen Werten überein. Die größte Abweichung für die Methyl-Gruppen 2_S-CH_3 beträgt 0.11 ppm, wobei die anderen Methyl-Gruppen nur um maximal 0.01 ppm abweichen.

Das Modellsystem des Kations **5.1** zeigt gute Übereinstimmung mit dem Experiment für die Methyl-Gruppen 2_A-CH_3, 4_A-CH_3 und 4_S-CH_3. Die ^{1}H-NMR-chemischen Verschiebungen für diese Gruppen weichen maximal um 0.08 ppm ab. Die Methyl-Gruppe 2_S-CH_3 zeigt die größten Abweichungen von 0.34 ppm.

Tabelle 5.20 stellt die experimentell bestimmten (**2b-I exp**.) und berechneten ^{1}H-NMR-chemische Verschiebungen für die Molekülstruktur **2a-I X-ray** und für Modellsysteme **6.1**

und **6.1-I** (Geometrie optimiert mit B3LYP- und B97D-Methode) für die N^3-Methyl-substituierte Verbindung dar.

Tabelle 5.20: Experimentell bestimmte (**2b-I exp.**) und berechnete (**2a-I X-ray**, **6.1** und **6.1-I** Geometrie optimiert mit B3LYP- und B97D-Methode) ^{1}H-NMR-chemische Verschiebungen der Methyl-Gruppen.

		2_S-CH_3	2_A-CH_3	4_A-CH_3	4_S-CH_3
2b-I exp.		3,29	3,27	3,13	2,55
2a-I X-ray		3,61	3,24	2,99	2,55
6.1	B3LYP	3,12	3,06	2,87	2,42
	B97D	3,08	3,08	2,83	2,25
6.1-I	B3LYP	3,72	3,83	2,85	2,37
	B97D	3,61	3,85	2,81	2,21

Für die N^3-Methyl-substituierte Verbindung ist eine geringere Übereinstimmung mit den experimentellen chemischen Verschiebungen im Vergleich zu der N^3-H-substituierten Verbindung zu sehen. Die jeweiligen Abweichungen sind in *Abbildung 5.18* dargestellt.

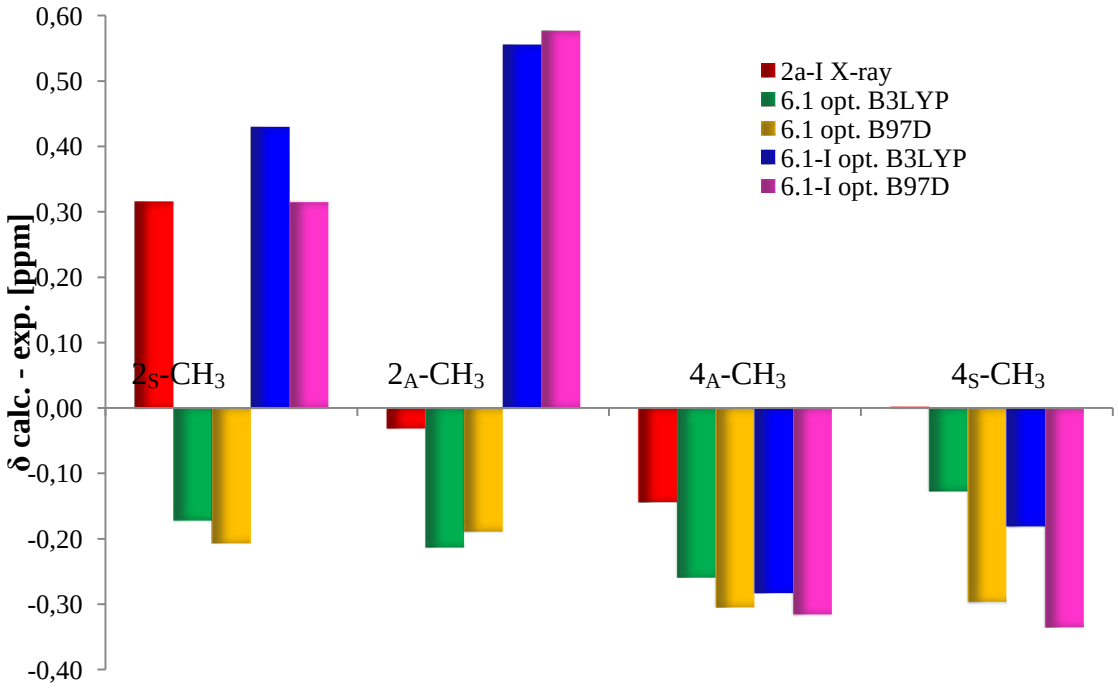


Abbildung 5.18: Differenz zwischen den berechneten (**2a-I X-ray**, **6.1** und **6.1-I** Geometrie optimiert mit B3LYP- und B97D-Methode) und experimentell bestimmten **2b-I exp.** ^{1}H-NMR-chemischen Verschiebungen der Methyl-Gruppen.

Die berechneten ^{1}H-NMR-chemischen Verschiebungen der Methyl-Gruppen für das Salz **2a-I X-ray** und für die Modellsysteme **6.1** und **6.1-I** (Geometrie optimiert mit B3LYP- und B97D-Methode) zeigen zum Teil große Abweichungen vom Experiment. Die hier berechneten chemischen Verschiebungen sind unabhängig von den Geometrieoptimierungsmethoden. Die Struktur **6.1-I**, deren Geometrie mit der B3LYP- und B97D-Methode optimiert wurde, zeigt vergleichbare Ergebnisse. Die größte Abweichung von dem experimentellen Wert beträgt für die Methyl-Gruppe 2_A-CH_3 0.58 ppm. Das Modellsystem des Kations **6.1** zeigt eine bessere Übereinstimmung für diese Gruppe. Die größte Abweichung für dieses Modellsystem beträgt 0.30 ppm für die Methyl-Gruppe 4_A-CH_3.

Im *Kapitel 3.1.3* wurde festgestellt, dass die geometrieoptimierten N^3-H-substituierten Verbindungen bessere Übereinstimmungen in geometrischen Parametern mit der Molekülstruktur aus der Röntgenstrukturanalyse zeigen, als die N^3-Methyl-substituierten Verbindungen. So zeigen auch die GIAO-^{1}H-NMR-chemischen Verschiebungen der Methyl-Gruppen der N^3-H-substituierten Verbindung bessere Übereinstimmung mit den experimentellen Werten als diese der N^3-Methyl-substituierten Verbindungen.

In *Tabelle 5.21* sind die experimentell bestimmten (**3b-I exp**. und **4b-I exp**.) und die GIAO-berechneten ^{1}H-NMR-chemischen Verschiebungen für die *N*^{3}-Ethyl- und *N*^{3}-*n*-Propyl-substituierten Verbindungen dargestellt. Da das *N*^{3}-Ethyl-substituierte Modellsystem **7.1**, aus dem *N*^{3}-*n*-Propyl-substituiertem Modellsystem **8.1** modelliert wurde und für das *N*^{3}-Ethyl-substituierte Salz keine Kristallstruktur-Daten vorhanden sind, wurde zum Vergleich mit dem Experiment das mit B3LYP-Methode geometrieoptimiertes Kation **7.1** verwendet. Für die *N*^{3}-*n*-Propyl-substituierte Verbindung wurden ^{1}H-NMR-chemische Verschiebungen für die Molekülstruktur **4a-I X-ray** und für die Modellsysteme **8.1** und **8.1-I** (Geometrie optimiert mit B3LYP- und B97D-Methode) berechnetet.

Tabelle 5.21: Experimentell bestimmte (**3b-I exp**. und **4b-I exp**.) und berechnete (**7.1** Geometrie optimiert mit B3LYP, **4a-I X-ray**, **8.1** und **8.1-I** Geometrie optimiert mit B3LYP- und B97D-Methode) ^{1}H-NMR-chemische Verschiebungen der Methyl-Gruppen.

		2_S-CH_3	2_A-CH_3	4_A-CH_3	4_S-CH_3
3b-I exp.		3,31	3,28	3,10	2,48
7.1	B3LYP	3,13	3,04	2,92	2,41
4b-I exp.		3,32	3,28	3,12	2,49
4a-I X-ray		3,35	3,01	3,61	2,49
8.1	B3LYP	3,13	3,00	2,92	2,45
	B97D	3,07	2,99	2,89	2,30
8.1-I	B3LYP	3,81	3,21	4,10	2,60
	B97D	3,71	3,27	4,12	2,46

Das *N*^{3}-Ethyl-substituierte Modell zeigt eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen chemischen Verschiebungen. Die größte Abweichung wird bei der Methyl-Gruppe 2_A-CH_3 beobachtet und beträgt 0.24 ppm. Die Abweichungen für die Methyl-Gruppen 2_S-CH_3 und 4_A-CH_3 betragen 0.18 ppm. Die Methyl-Gruppe 4_S-CH_3 weicht nur um 0.07 ppm vom Experiment ab.

Für das *N*^{3}-*n*-Propyl-substituierte Modellsystem **8.1** zeigt *Tabelle 5.21* eine gute Übereinstimmung der GIAO-berechneten ^{1}H-NMR-chemischen Verschiebungen mit den experimentellen Werten. *Abbildung 5.19* zeigt die Differenzen zu experimentellen Werten.

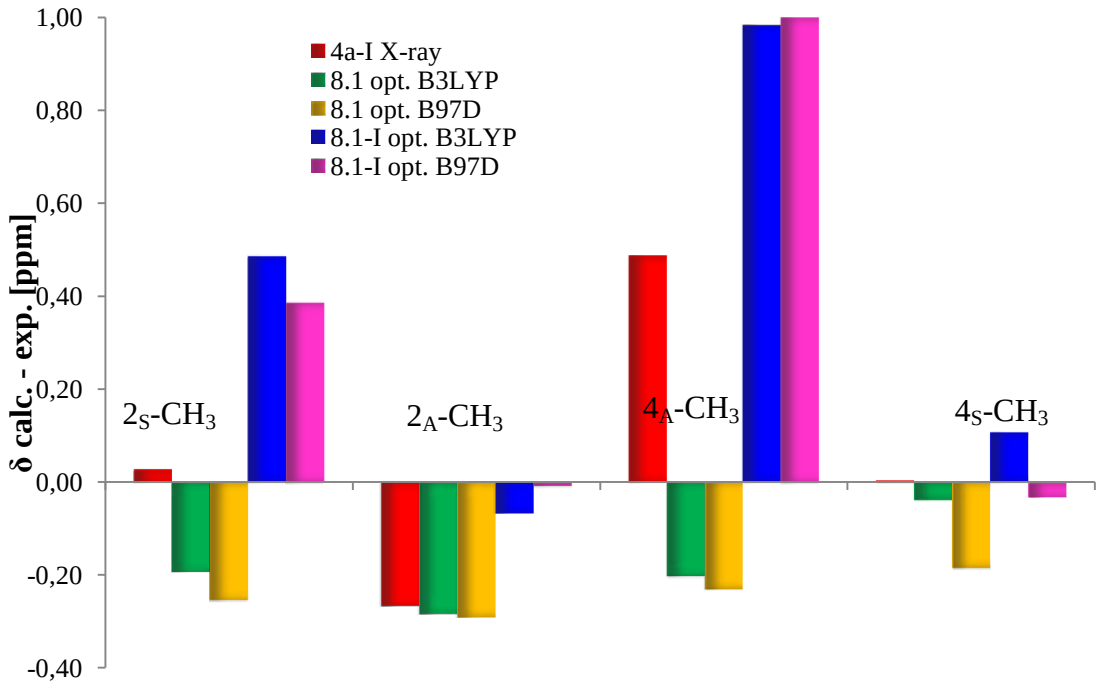


Abbildung 5.19: Differenz zwischen den berechneten (**4a-I X-ray**, **8.1** und **8.1-I** Geometrie optimiert mit B3LYP- und B97D-Methode) und experimentell bestimmten **4b-I exp.** ^{1}H-NMR-chemischen Verschiebungen der Methyl-Gruppen.

Die für die Kristallstruktur **4a-I X-ray** berechneten ^{1}H-NMR-chemischen Verschiebungen für die Methyl-Gruppen 2_S-CH_3 und 4_S-CH_3 stimmen sehr gut mit den experimentellen chemischen Verschiebungen überein. Die größte Abweichung von 0.49 ppm wird für die Methyl-Gruppe 4_A-CH_3 beobachtet.

Die Modellsysteme der Iodide **8.1-I**, deren Geometrie mit B3LYP- und B97D-Methoden optimiert wurde, zeigen die größten Abweichungen von maximal 1.00 ppm für die Methyl-Gruppe 4_A-CH_3. Ebenfalls stark weicht die Methyl-Gruppe 2_S-CH_3 vom experimentellen Wert ab. Die Methyl-Gruppen 2_A-CH_3 und 4_S-CH_3 konnten ziemlich genau mit einer maximalen Abweichung von 0.11 ppm berechnet werden.

Die Untersuchungen lassen erkennen, dass die berechneten ^{1}H-NMR-chemischen Verschiebungen der Methyl-Gruppen von den mit der B3LYP- und B79D-Methode geometrieoptimierten Strukturen sehr ähnlich sind. Somit sind die Geometrieunterschiede dieser Strukturen gering.

6 Strukturenregister

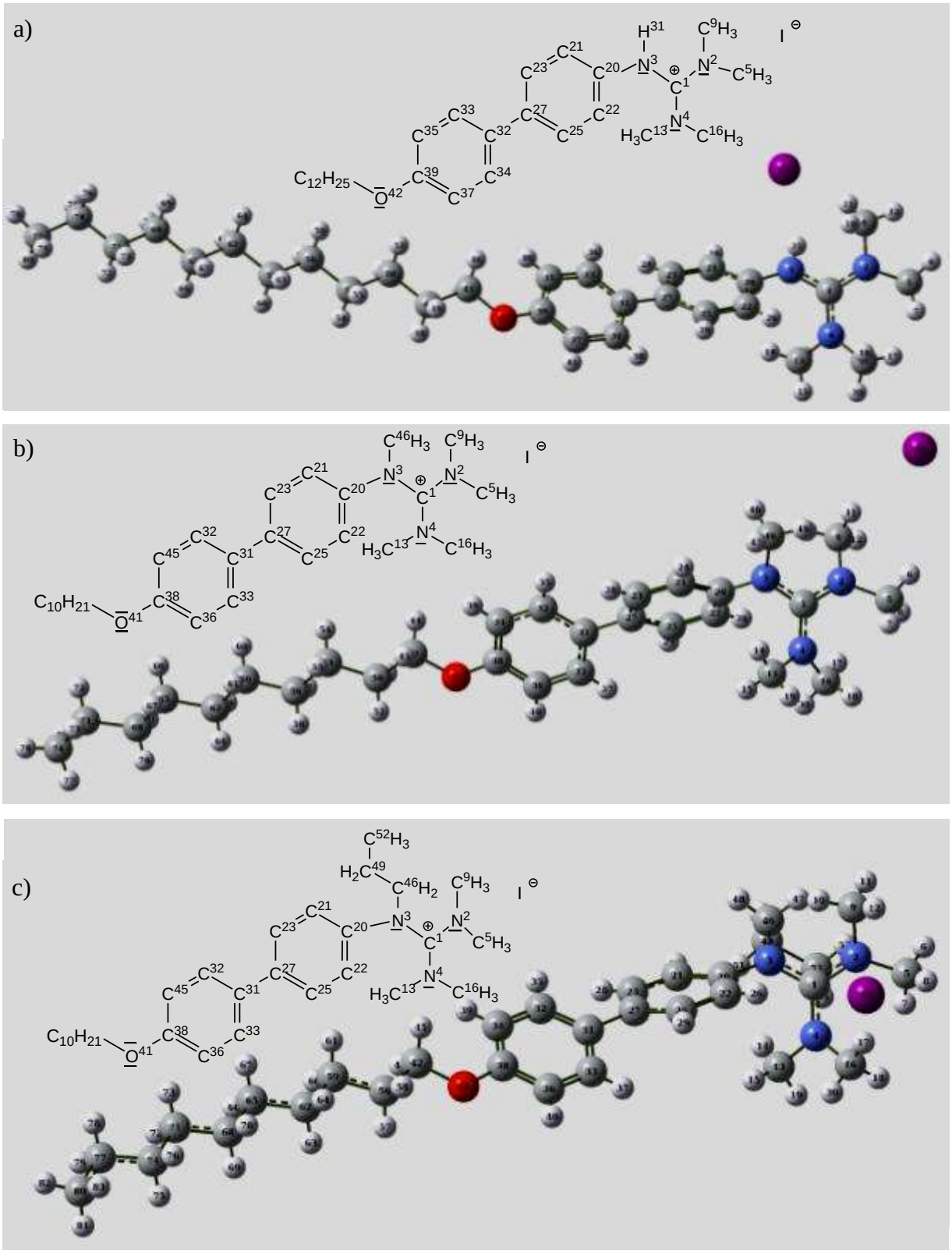


Abbildung 6.1: Molekülstruktur der Guanidinium-Iodide entnommen der Kristallstruktur: a)**1b-I**, b)**2a-I** und c)**4a-I**.

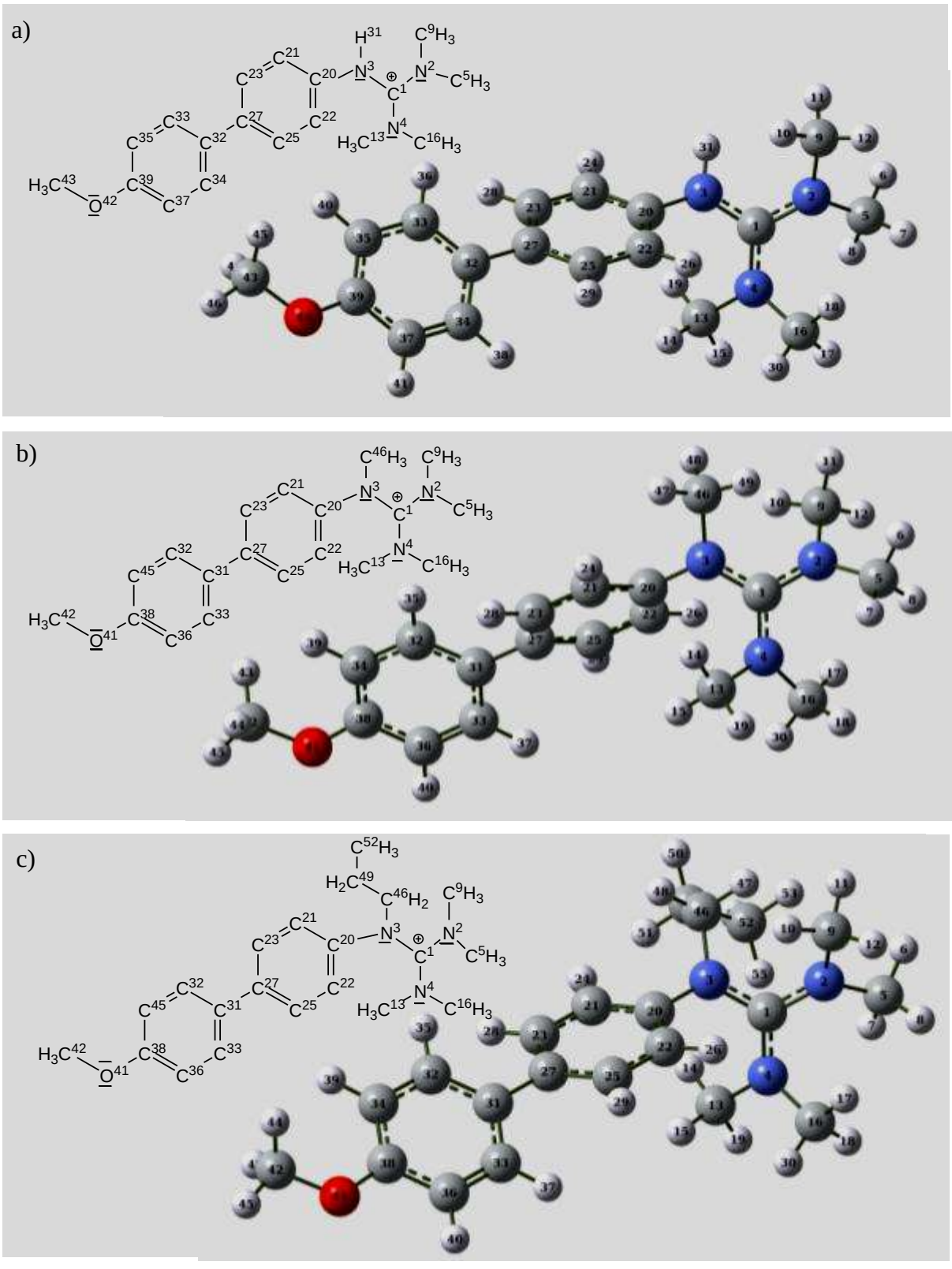


Abbildung 6.2: a) *N*-Methoxybiphenyl-*N´*,*N´*,*N´´*,*N´´*-tetramethylguanidinium-Kation **5.1**.
b) *N*-Methoxybiphenyl-*N*,*N´*,*N´*,*N´´*,*N´´*-pentamethylguanidinium-Kation **6.1**.
c) *N*-Methoxybiphenyl-*N*-propyl-*N´*,*N´*,*N´´*,*N´´*-tetramethylguanidinium-Kation **8.1**.

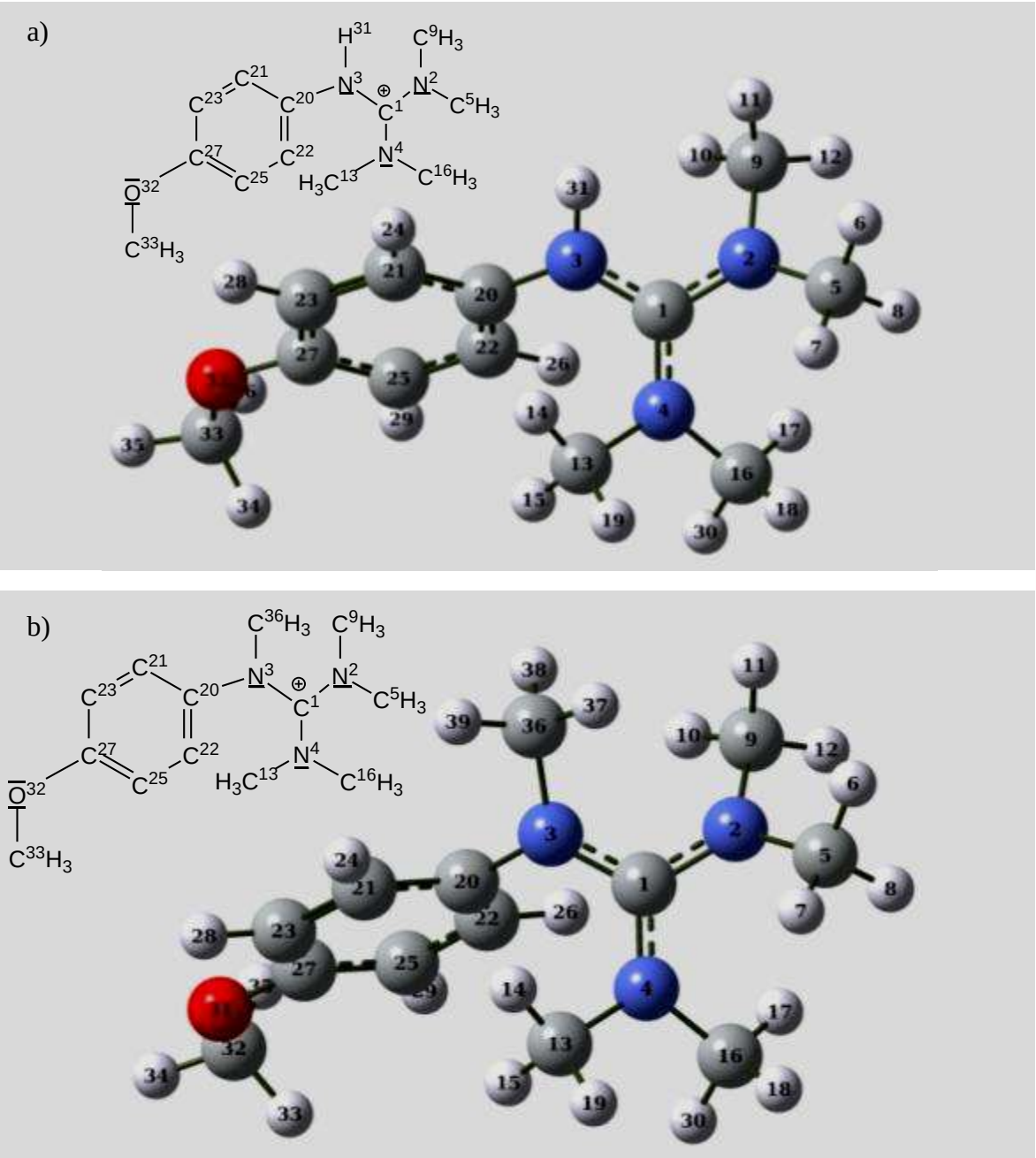


Abbildung 6.3: a) *N*-Methoxyphenyl-*N´*,*N´*,*N´´*,*N´´*-tetramethylguanidinium-Kation (**9**),
b) *N*-Methoxyphenyl-*N*,*N´*,*N´*,*N´´*,*N´´*-pentamethylguanidinium-Kation (**10**).

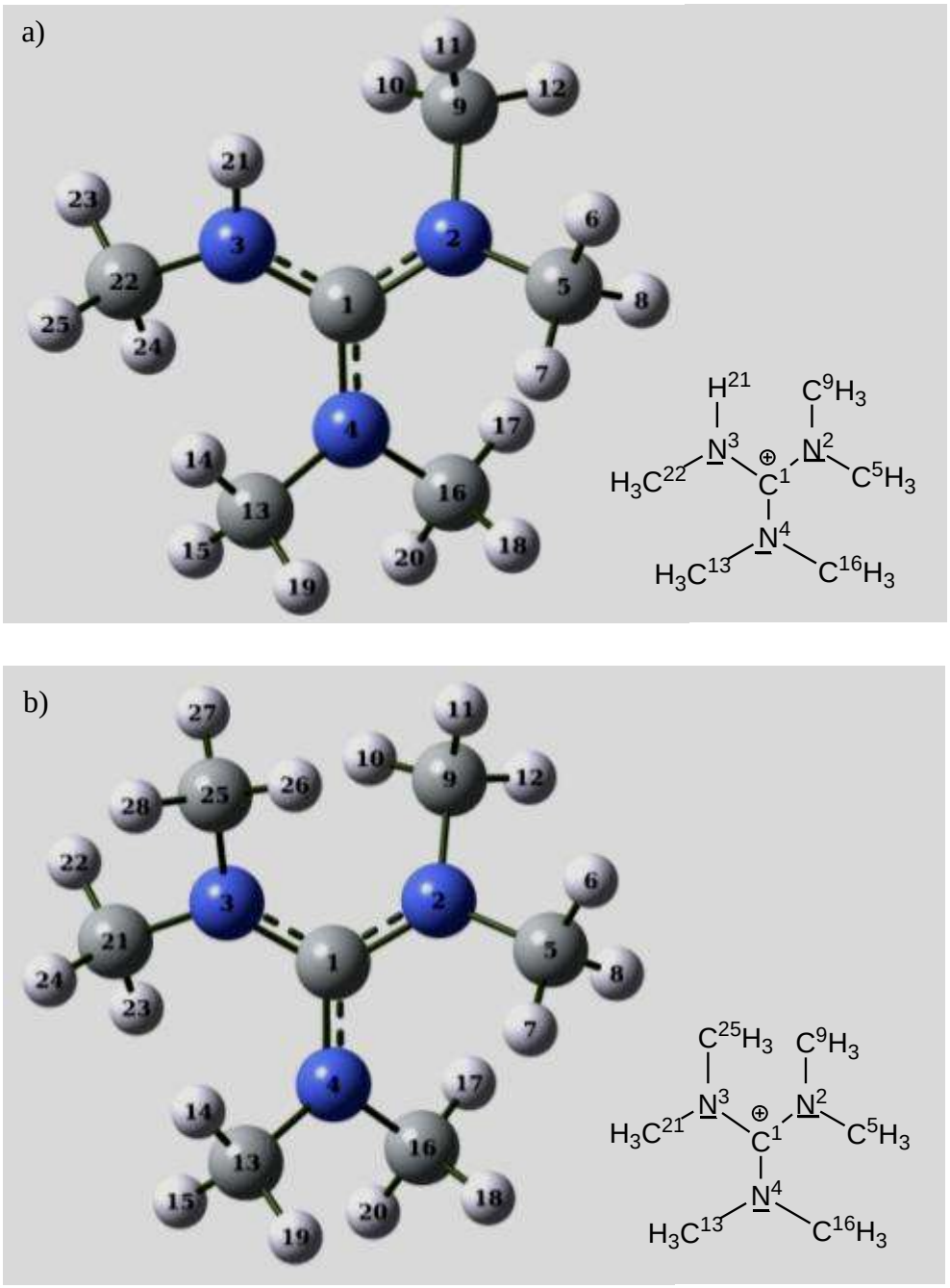


Abbildung 6.4: a) *N*,*N*´,*N*´,*N*´´,*N*´´-Pentamethylguanidinium-Kation (**11**),
b) *N*,*N*,*N*´,*N*´,*N*´´,*N*´´-Hexamethylguanidinium-Kation (**12**).

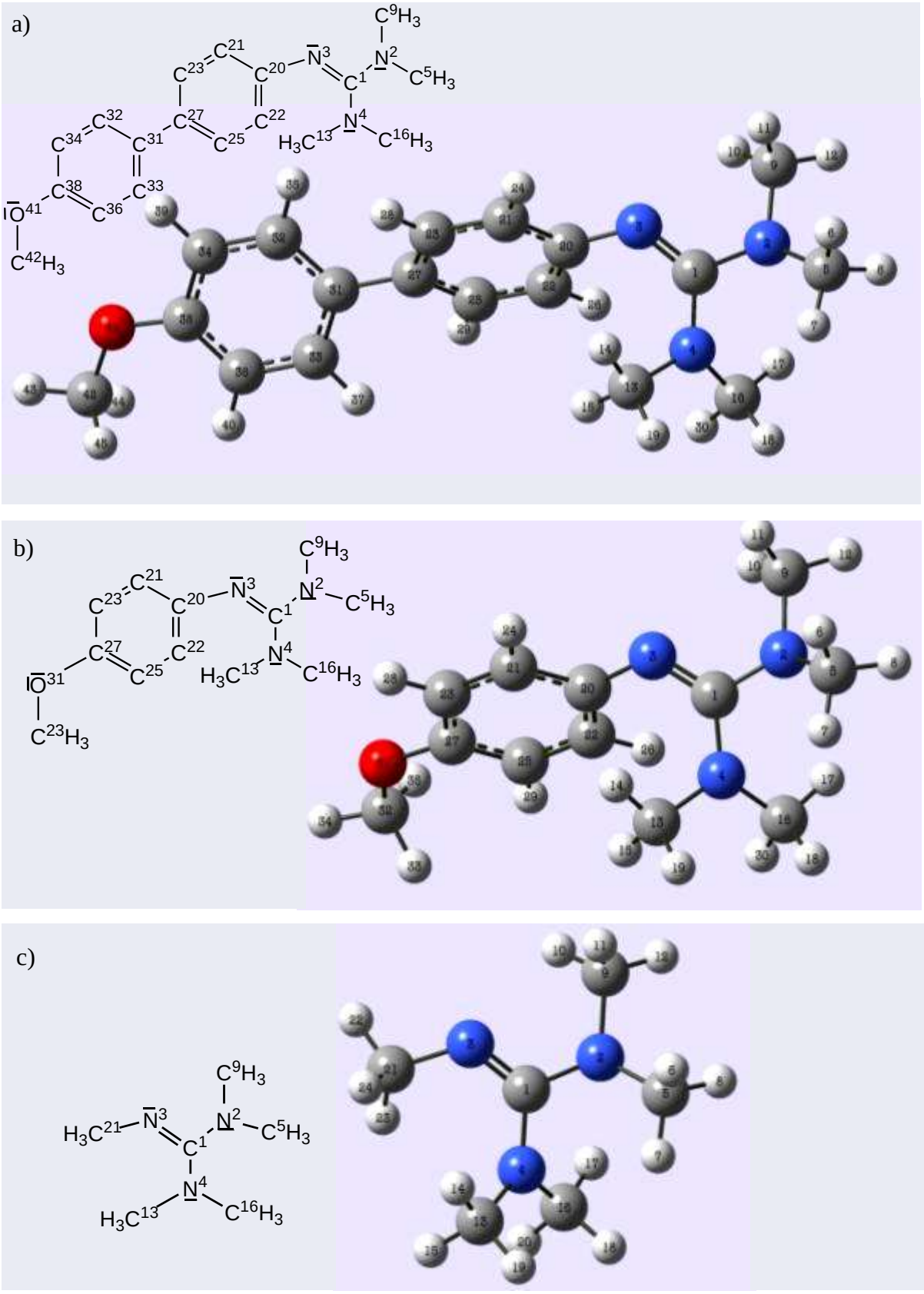


Abbildung 6.5: a) *N*-Methoxybiphenyl-*N´*,*N´*,*N´´*,*N´´*-tetramethylguanidin (**13**), b) *N*-Methoxyphenyl-*N´*,*N´*,*N´´*,*N´´*-tetramethylguanidin (**14**), *N*,*N´*,*N´*,*N´´*,*N´´*-Pentamethylguanidin (**15**).

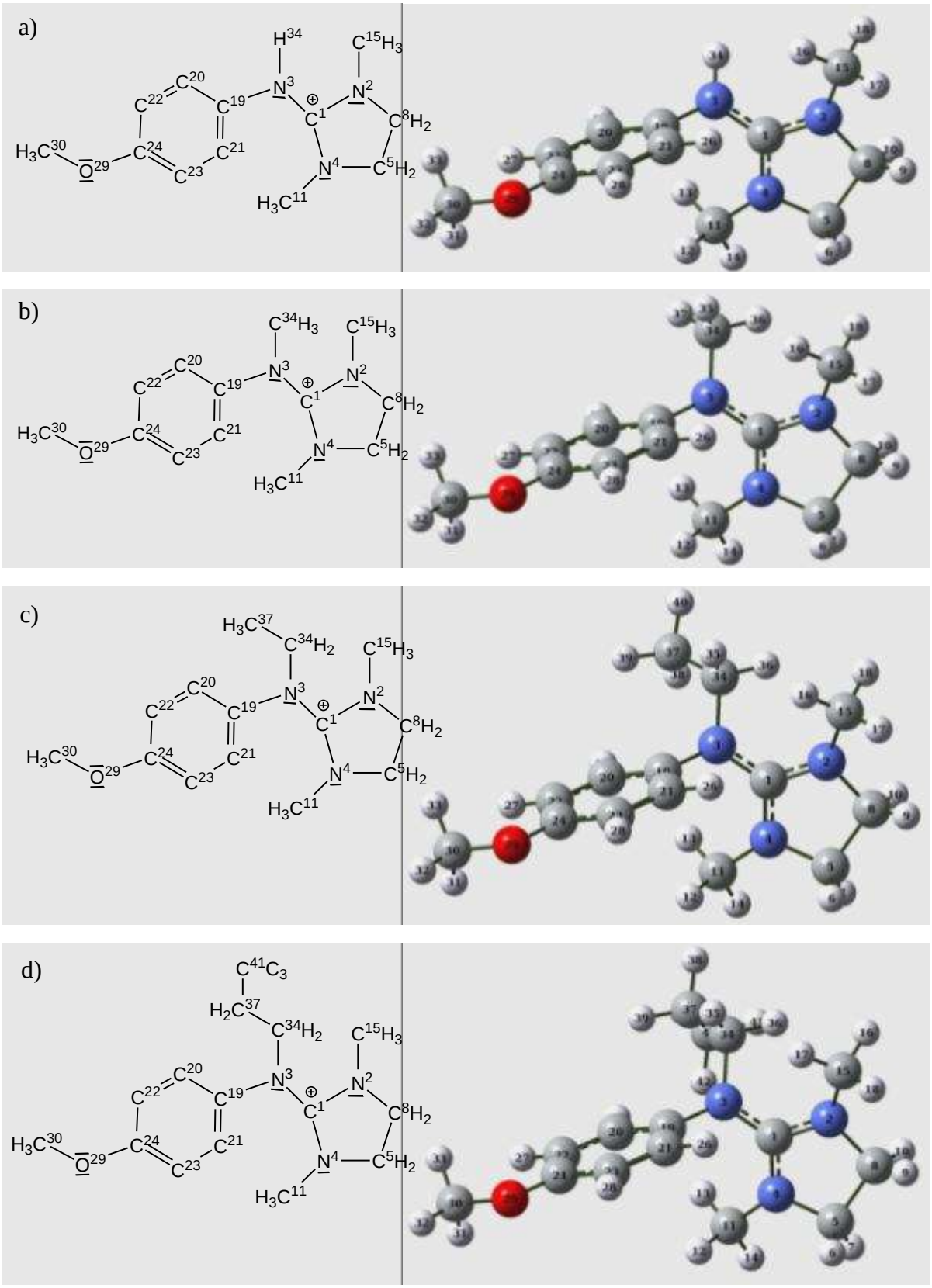
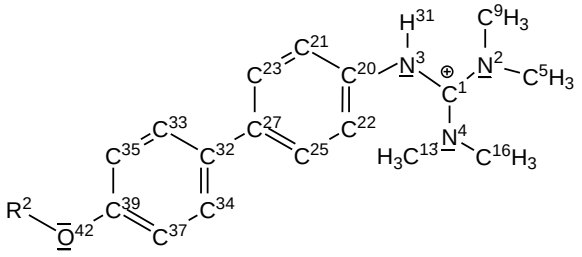


Abbildung 6.6: a) 2-Anisylamino-*N*,*N*´-dimethyl- Imidazolidinium Kation (**16**),
b) 2-Anisylmethylamino-*N*,*N*´-dimethyl- Imidazolidinium Kation (**17**),
c) 2-Anisylethylamino-*N*,*N*´-dimethyl- Imidazolidinium Kation (**18**),
d) 2-Anisylpropylamino-*N*,*N*´-dimethyl- Imidazolidinium Kation (**19**),

7 Anhang

Anhang A: Geometrieoptimierung

Tabelle A1: Geometrische Parameter und die jeweiligen Abweichungen für **1b-I** vs. **5.1** berechnet mit verschiedenen Methoden.



1b $R^2 = C^{43}H_2\text{-}C_{11}H_{23}$
5.1 $R^2 = C^{43}H_3$

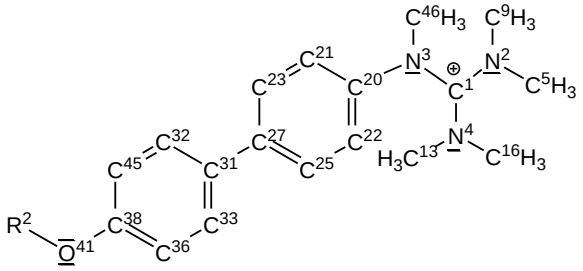
Bindungslänge [Å]	exp.	B3LYP	X3LYP	B97D	MP2	B2 PLYP	Abweichungen				
							exp. - B3LYP	exp. - X3LYP	exp. - B97D	exp. - MP2	exp. - B2PLYP
C^1-N^2	1,33	1,35	1,35	1,36	1,35	1,35	-0,02	-0,02	-0,02	-0,02	-0,02
C^1-N^3	1,34	1,35	1,35	1,36	1,35	1,35	-0,01	-0,01	-0,02	-0,01	-0,01
C^1-N^4	1,34	1,35	1,35	1,35	1,34	1,34	-0,01	-0,01	-0,01	0,00	0,00
N^2-C^5	1,46	1,47	1,47	1,47	1,46	1,46	-0,01	0,00	-0,01	0,00	0,00
N^2-C^9	1,47	1,47	1,47	1,47	1,46	1,46	0,00	0,00	-0,01	0,00	0,00
N^3-C^{20}	1,42	1,44	1,43	1,43	1,43	1,43	-0,02	-0,02	-0,01	-0,01	-0,01
N^4-C^{13}	1,45	1,47	1,47	1,47	1,46	1,46	-0,01	-0,01	-0,02	-0,01	-0,01
N^4-C^{16}	1,47	1,47	1,47	1,47	1,46	1,46	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01
C^{20}-C^{21}	1,39	1,40	1,40	1,40	1,40	1,40	0,00	0,00	-0,01	0,00	0,00
C^{20}-C^{22}	1,38	1,40	1,40	1,41	1,40	1,40	-0,02	-0,02	-0,02	-0,02	-0,02
C^{21}-C^{23}	1,37	1,39	1,39	1,40	1,39	1,39	-0,02	-0,02	-0,02	-0,02	-0,02
C^{22}-C^{25}	1,37	1,39	1,39	1,40	1,39	1,39	-0,02	-0,02	-0,03	-0,02	-0,02
C^{23}-C^{27}	1,40	1,41	1,41	1,42	1,41	1,41	-0,01	-0,01	-0,02	-0,01	-0,01
C^{25}-C^{27}	1,40	1,41	1,41	1,42	1,41	1,41	-0,01	-0,01	-0,02	0,00	0,00
C^{27}-C^{32}	1,48	1,48	1,48	1,48	1,47	1,47	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
C^{32}-C^{33}	1,40	1,40	1,40	1,41	1,40	1,40	-0,01	-0,01	-0,02	-0,01	-0,01
C^{32}-C^{34}	1,39	1,41	1,41	1,42	1,41	1,41	-0,02	-0,02	-0,03	-0,02	-0,02
C^{33}-C^{35}	1,36	1,39	1,39	1,40	1,40	1,40	-0,03	-0,03	-0,04	-0,03	-0,03
C^{34}-C^{37}	1,37	1,38	1,38	1,39	1,39	1,39	-0,01	-0,01	-0,02	-0,02	-0,02
C^{35}-C^{39}	1,39	1,40	1,40	1,41	1,40	1,40	-0,01	-0,01	-0,02	-0,01	-0,01
C^{37}-C^{39}	1,37	1,41	1,40	1,41	1,40	1,40	-0,03	-0,03	-0,04	-0,03	-0,03
C^{39}-O^{42}	1,37	1,35	1,35	1,36	1,36	1,36	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01
O^{42}-C^{43}	1,41	1,42	1,42	1,44	1,43	1,43	-0,01	-0,01	-0,03	-0,02	-0,02

Bindungswinkel [°]	exp.	B3LYP	X3LYP	B97D	MP2	B2 PLYP	Abweichungen				
							exp. - B3LYP	exp. - X3LYP	exp. - B97D	exp. - MP2	exp. - B2PLYP
C^1-N^2-C^5	123,63	122,28	122,24	122,18	121,80	122,01	1,35	1,39	1,45	1,83	1,62
N^3-C^{20}-C^{21}	118,21	118,92	118,89	118,89	119,19	118,96	-0,71	-0,69	-0,68	-0,98	-0,75
N^3-C^{20}-C^{22}	122,73	121,02	121,04	120,88	119,98	120,66	1,71	1,69	1,84	2,75	2,07
C^{20}-C^{21}-C^{23}	120,32	119,77	119,77	119,65	119,34	119,56	0,55	0,55	0,68	0,98	0,76
C^{20}-C^{22}-C^{25}	120,07	119,60	119,64	119,50	119,23	119,45	0,47	0,43	0,57	0,85	0,62
C^{23}-C^{27}-C^{25}	116,24	117,34	117,39	117,40	118,30	117,75	-1,10	-1,15	-1,16	-2,06	-1,51
C^{21}-C^{20}-C^{22}	119,03	120,02	120,03	120,22	120,81	120,35	-0,99	-0,99	-1,19	-1,78	-1,32
C^{21}-C^{23}-C^{27}	121,77	121,59	121,54	121,59	121,13	121,43	0,18	0,23	0,19	0,65	0,35
C^{22}-C^{25}-C^{27}	122,40	121,67	121,62	121,65	121,19	121,45	0,73	0,78	0,75	1,21	0,95
C^1-N^2-C^9	120,13	121,88	121,88	122,15	121,67	121,83	-1,74	-1,74	-2,01	-1,53	-1,70
C^1-N^4-C^{13}	121,43	122,26	122,25	122,19	122,07	122,19	-0,83	-0,83	-0,77	-0,65	-0,76
C^1-N^4-C^{16}	122,88	122,14	122,17	121,97	121,63	121,93	0,74	0,72	0,91	1,26	0,96
C^{13}-N^4-C^{16}	115,65	115,19	115,16	115,10	115,60	115,37	0,46	0,49	0,55	0,04	0,28
C^1-N^3-C^{20}	126,86	127,54	127,43	126,71	124,90	126,56	-0,68	-0,57	0,15	1,96	0,30
N^2-C^1-N^3	119,92	118,42	118,45	118,60	118,89	118,56	1,50	1,47	1,32	1,04	1,36

N^{2}-C^{1}-N^{4}	120,12	120,60	120,57	120,58	120,52	120,61	-0,48	-0,45	-0,46	-0,40	-0,49
N^{3}-C^{1}-N^{4}	119,87	120,97	120,97	120,81	120,59	120,82	-1,10	-1,10	-0,94	-0,72	-0,95
C^{5}-N^{2}-C^{9}	115,98	115,35	115,36	115,36	115,88	115,57	0,63	0,62	0,62	0,10	0,41
C^{23}-C^{27}-C^{32}	121,82	121,42	121,39	121,39	120,97	121,25	0,40	0,43	0,43	0,84	0,57
C^{25}-C^{27}-C^{32}	121,90	121,24	121,22	121,21	120,73	121,00	0,66	0,69	0,69	1,17	0,90
C^{27}-C^{32}-C^{33}	122,02	121,30	121,22	121,24	120,82	121,09	0,71	0,79	0,77	1,20	0,92
C^{27}-C^{32}-C^{34}	122,53	121,13	121,13	121,11	120,67	121,02	1,41	1,40	1,42	1,86	1,52
C^{32}-C^{33}-C^{35}	123,56	121,76	121,75	121,76	121,30	121,61	1,80	1,81	1,80	2,25	1,95
C^{32}-C^{34}-C^{37}	121,80	121,40	121,34	121,41	120,74	121,19	0,41	0,46	0,40	1,07	0,62
C^{35}-C^{39}-C^{37}	118,51	119,33	119,33	119,42	119,79	119,48	-0,82	-0,82	-0,91	-1,28	-0,97
C^{33}-C^{32}-C^{34}	115,44	117,57	117,65	117,64	118,51	117,89	-2,14	-2,21	-2,21	-3,07	-2,46
C^{33}-C^{35}-C^{39}	119,45	119,70	119,66	119,64	119,46	119,60	-0,26	-0,21	-0,19	-0,01	-0,15
C^{34}-C^{37}-C^{39}	121,24	120,24	120,27	120,13	120,20	120,23	1,00	0,97	1,11	1,04	1,01
C^{35}-C^{39}-O^{42}	124,68	124,90	124,88	124,96	125,01	124,95	-0,22	-0,20	-0,28	-0,33	-0,27
C^{37}-C^{39}-O^{42}	116,81	115,77	115,79	115,61	115,20	115,57	1,04	1,02	1,19	1,60	1,24
C^{39}-O^{42}-C^{43}	118,79	118,79	118,68	117,98	117,07	118,07	0,00	0,12	0,81	1,73	0,72

Torsionswinkel [°]	**exp.**	**B3LYP**	**X3LYP**	**B97D**	**MP2**	**B2 PLYP**	Abweichungen				
							exp. - B3LYP	**exp. - X3LYP**	**exp. - B97D**	**exp. - MP2**	**exp. - B2PLYP**
N^{3}-C^{1}-N^{2}-C^{5}	147,10	145,64	145,80	147,02	146,28	145,76	1,45	1,29	0,08	0,82	1,34
N^{4}-C^{1}-N^{2}-C^{5}	29,51	33,26	33,23	32,18	32,96	33,22	-3,75	-3,72	-2,67	-3,45	-3,71
N^{3}-C^{1}-N^{2}-C^{9}	26,84	25,87	25,52	26,19	24,12	25,08	0,97	1,33	0,65	2,72	1,77
N^{4}-C^{1}-N^{2}-C^{9}	156,55	155,22	155,45	154,60	156,64	155,95	1,33	1,10	1,95	-0,09	0,60
C^{22}-C^{20}-C^{21}-C^{23}	4,52	0,37	0,40	0,18	0,87	0,42	4,15	4,12	4,34	3,65	4,10
N^{4}-C^{1}-N^{3}-C^{20}	43,16	33,81	33,69	34,01	33,64	33,92	9,35	9,46	9,14	9,52	9,24
C^{20}-C^{21}-C^{23}-C^{27}	1,99	0,29	0,23	0,44	0,13	0,27	1,70	1,76	1,55	1,86	1,72
C^{20}-C^{22}-C^{25}-C^{27}	0,09	0,75	0,76	0,67	0,99	0,81	-0,66	-0,68	-0,58	-0,90	-0,73
N^{2}-C^{1}-N^{4}-C^{13}	150,39	151,17	151,41	152,25	152,97	152,08	-0,78	-1,01	-1,86	-2,58	-1,69
N^{3}-C^{1}-N^{4}-C^{13}	26,22	27,71	27,61	26,94	26,25	26,88	-1,49	-1,39	-0,72	-0,03	-0,66
N^{2}-C^{1}-N^{4}-C^{16}	31,99	36,52	36,39	38,02	36,99	36,53	-4,54	-4,40	-6,04	-5,00	-4,55
N^{3}-C^{1}-N^{4}-C^{16}	151,41	144,60	144,60	142,79	143,79	144,51	6,80	6,81	8,62	7,61	6,89
N^{2}-C^{1}-N^{3}-C^{20}	140,23	147,29	147,27	146,78	147,13	147,11	-7,06	-7,05	-6,56	-6,90	-6,88
C^{1}-N^{3}-C^{20}-C^{21}	156,82	143,22	143,31	148,38	140,52	142,17	13,60	13,51	8,44	16,30	14,64
C^{1}-N^{3}-C^{20}-C^{22}	25,25	39,29	39,10	32,74	41,21	39,94	-14,04	-13,85	-7,49	-15,96	-14,69
N^{3}-C^{20}-C^{21}-C^{23}	173,49	177,89	178,02	179,07	179,12	178,31	-4,40	-4,53	-5,58	-5,63	-4,82
N^{3}-C^{20}-C^{22}-C^{25}	174,34	178,34	178,46	179,59	179,66	178,81	-4,01	-4,12	-5,25	-5,32	-4,47
C^{22}-C^{25}-C^{27}-C^{23}	2,40	0,10	0,14	0,07	0,02	0,14	2,30	2,26	2,34	2,38	2,27
C^{21}-C^{20}-C^{22}-C^{25}	3,58	0,88	0,89	0,72	1,42	0,95	2,70	2,68	2,85	2,16	2,62
C^{21}-C^{23}-C^{27}-C^{25}	1,43	0,43	0,36	0,50	0,54	0,41	1,01	1,07	0,94	0,89	1,02
C^{21}-C^{23}-C^{27}-C^{32}	176,33	179,97	179,94	179,88	179,68	179,84	-3,64	-3,61	-3,55	-3,35	-3,51
C^{22}-C^{25}-C^{27}-C^{32}	175,36	179,51	179,56	179,56	179,76	179,61	-4,15	-4,20	-4,20	-4,40	-4,26
C^{23}-C^{27}-C^{32}-C^{33}	22,36	34,07	33,97	30,35	41,03	36,83	-11,71	-11,61	-7,99	-18,67	-14,47
C^{25}-C^{27}-C^{32}-C^{33}	155,27	145,52	145,71	149,26	138,74	142,91	9,75	9,56	6,01	16,53	12,37
C^{23}-C^{27}-C^{32}-C^{34}	159,15	146,17	146,25	149,85	139,09	143,36	12,98	12,90	9,30	20,06	15,79
C^{25}-C^{27}-C^{32}-C^{34}	23,22	34,24	34,07	30,54	41,14	36,90	-11,02	-10,85	-7,33	-17,92	-13,68
C^{27}-C^{32}-C^{33}-C^{35}	178,47	179,69	179,66	179,71	180,00	179,79	-1,21	-1,19	-1,24	-1,52	-1,32
C^{34}-C^{32}-C^{33}-C^{35}	0,12	0,08	0,12	0,10	0,11	0,02	0,03	-0,01	0,02	0,00	0,10
C^{27}-C^{32}-C^{34}-C^{37}	178,65	179,99	179,92	179,96	179,89	179,90	-1,33	-1,26	-1,30	-1,24	-1,25
C^{33}-C^{32}-C^{34}-C^{37}	0,07	0,22	0,13	0,15	0,01	0,09	-0,14	-0,06	-0,07	0,06	-0,02
C^{33}-C^{35}-C^{39}-C^{37}	1,02	0,08	0,10	0,08	0,05	0,10	0,95	0,93	0,94	0,97	0,93
C^{32}-C^{33}-C^{35}-C^{39}	0,67	0,23	0,24	0,21	0,14	0,12	0,45	0,44	0,46	0,54	0,56
C^{32}-C^{34}-C^{37}-C^{39}	0,31	0,37	0,26	0,27	0,07	0,11	-0,06	0,05	0,04	0,24	0,21
C^{34}-C^{37}-C^{39}-C^{35}	0,86	0,22	0,15	0,15	0,05	0,01	0,64	0,71	0,70	0,81	0,85
C^{33}-C^{35}-C^{39}-O^{42}	179,69	179,92	179,87	179,91	179,98	179,99	-0,23	-0,18	-0,22	-0,29	-0,30
C^{34}-C^{37}-C^{39}-O^{42}	179,80	179,79	179,88	179,85	179,92	179,91	0,02	-0,08	-0,05	-0,12	-0,11
C^{35}-C^{39}-O^{42}-C^{43}	1,10	0,29	0,22	0,32	0,31	0,37	0,81	0,88	0,78	0,79	0,73
C^{37}-C^{39}-O^{42}-C^{43}	178,20	179,71	179,74	179,68	179,66	179,72	-1,52	-1,55	-1,48	-1,46	-1,52

Tabelle A2: Geometrische Parameter und die jeweiligen Abweichungen für **2a-I** vs. **6.1** berechnet mit verschiedenen Methoden.



2a $R^2 = C^{43}H_2\text{-}C_9H_{23}$

6.1 $R^2 = C^{43}H_3$

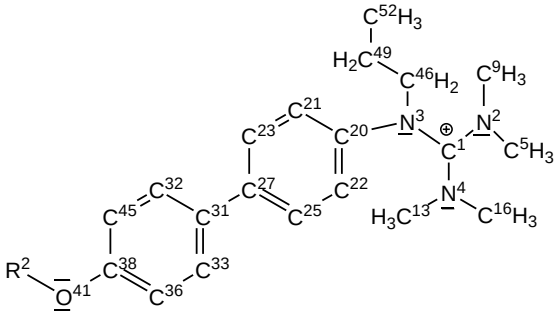
Bindungslänge [Å]	exp.	B3LYP	X3LYP	B97D	MP2	B2 PLYP	Abweichungen				
							exp. - B3LYP	exp. - X3LYP	exp. - B97D	exp. - MP2	exp. - B2PLYP
C^1-N^2	1,33	1,35	1,35	1,36	1,35	1,35	-0,03	-0,03	-0,03	-0,02	-0,03
C^1-N^3	1,36	1,36	1,36	1,36	1,35	1,36	0,00	0,00	-0,01	0,00	0,00
C^1-N^4	1,33	1,35	1,35	1,36	1,35	1,35	-0,02	-0,02	-0,02	-0,01	-0,02
N^2-C^5	1,47	1,47	1,47	1,47	1,46	1,47	0,00	0,01	0,00	0,01	0,01
N^2-C^9	1,46	1,47	1,47	1,47	1,46	1,46	-0,01	0,00	-0,01	0,00	0,00
N^3-C^{20}	1,42	1,45	1,44	1,44	1,44	1,44	-0,03	-0,03	-0,03	-0,02	-0,03
N^3-C^{46}	1,49	1,47	1,47	1,48	1,47	1,47	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01
N^4-C^{13}	1,46	1,47	1,47	1,47	1,46	1,46	-0,01	-0,01	-0,01	-0,01	-0,01
N^4-C^{16}	1,45	1,47	1,47	1,47	1,46	1,47	-0,02	-0,02	-0,02	-0,01	-0,02
C^{20}-C^{21}	1,37	1,40	1,40	1,41	1,40	1,40	-0,02	-0,02	-0,03	-0,02	-0,03
C^{20}-C^{22}	1,39	1,40	1,40	1,41	1,40	1,40	-0,01	-0,01	-0,02	-0,01	-0,01
C^{21}-C^{23}	1,38	1,39	1,39	1,40	1,39	1,39	-0,01	-0,01	-0,02	-0,01	-0,01
C^{22}-C^{25}	1,38	1,39	1,39	1,40	1,39	1,39	-0,01	-0,01	-0,02	-0,01	-0,01
C^{23}-C^{27}	1,38	1,41	1,41	1,42	1,41	1,41	-0,03	-0,03	-0,04	-0,03	-0,03
C^{25}-C^{27}	1,39	1,41	1,41	1,42	1,41	1,41	-0,01	-0,01	-0,02	-0,01	-0,01
C^{27}-C^{31}	1,49	1,48	1,48	1,48	1,47	1,47	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
C^{31}-C^{32}	1,40	1,40	1,40	1,41	1,40	1,40	-0,01	-0,01	-0,02	0,00	-0,01
C^{31}-C^{33}	1,39	1,41	1,41	1,42	1,41	1,41	-0,02	-0,02	-0,03	-0,02	-0,02
C^{32}-C^{34}	1,39	1,39	1,39	1,40	1,40	1,39	0,00	0,00	-0,01	-0,01	0,00
C^{33}-C^{36}	1,38	1,38	1,38	1,39	1,39	1,38	-0,01	-0,01	-0,01	-0,01	-0,01
C^{34}-C^{38}	1,38	1,40	1,40	1,41	1,40	1,40	-0,03	-0,03	-0,04	-0,03	-0,03
C^{36}-C^{38}	1,38	1,40	1,40	1,41	1,40	1,40	-0,02	-0,02	-0,03	-0,02	-0,02
C^{38}-O^{41}	1,38	1,35	1,35	1,36	1,36	1,36	0,03	0,03	0,02	0,02	0,03
O^{41}-C^{42}	1,42	1,42	1,42	1,44	1,43	1,43	-0,01	-0,01	-0,02	-0,01	-0,01

Bindungswinkel [°]	exp.	B3LYP	X3LYP	B97D	MP2	B2 PLYP	Abweichungen				
							exp. - B3LYP	exp. - X3LYP	exp. - B97D	exp. - MP2	exp. - B2PLYP
C^1-N^2-C^5	123,30	122,28	122,33	122,48	122,00	122,14	1,02	0,97	0,82	1,30	1,16
N^3-C^{20}-C^{21}	122,06	120,85	120,84	120,91	120,72	120,76	1,20	1,22	1,14	1,34	1,30
N^3-C^{20}-C^{22}	119,32	119,67	119,64	119,30	118,84	119,46	-0,35	-0,32	0,03	0,48	-0,14
C^{20}-C^{21}-C^{23}	120,86	119,98	119,95	119,75	119,37	119,77	0,88	0,91	1,11	1,49	1,09
C^{20}-C^{22}-C^{25}	120,52	120,12	120,09	120,02	119,62	120,00	0,40	0,43	0,50	0,90	0,52
C^{23}-C^{27}-C^{25}	117,82	117,29	117,29	117,38	118,20	117,62	0,53	0,53	0,45	-0,37	0,20
C^{21}-C^{20}-C^{22}	118,50	119,46	119,50	119,79	120,44	119,77	-0,95	-1,00	-1,29	-1,93	-1,27
C^{21}-C^{23}-C^{27}	121,36	121,65	121,64	121,67	121,33	121,54	-0,29	-0,28	-0,31	0,03	-0,18
C^{22}-C^{25}-C^{27}	120,85	121,50	121,52	121,40	121,04	121,29	-0,65	-0,67	-0,55	-0,19	-0,44
C^1-N^2-C^9	122,63	122,33	122,26	122,06	121,88	122,15	0,30	0,37	0,57	0,75	0,49
C^1-N^4-C^{13}	121,08	122,36	122,33	122,06	121,95	122,20	-1,28	-1,25	-0,99	-0,87	-1,12
C^1-N^4-C^{16}	122,01	122,00	122,04	121,76	121,46	121,82	0,00	-0,03	0,25	0,55	0,19
C^{13}-N^4-C^{16}	116,22	115,04	115,02	114,86	115,55	115,25	1,18	1,20	1,37	0,68	0,98
C^1-N^3-C^{20}	119,69	120,89	120,90	120,08	119,44	120,43	-1,20	-1,20	-0,38	0,25	-0,73
C^{23}-C^{27}-C^{31}	121,65	121,37	121,36	121,31	121,00	121,27	0,28	0,29	0,34	0,66	0,38
C^{25}-C^{27}-C^{31}	120,49	121,33	121,35	121,31	120,81	121,11	-0,84	-0,86	-0,82	-0,31	-0,61
C^{27}-C^{31}-C^{32}	122,38	121,23	121,20	121,18	120,73	121,08	1,15	1,18	1,20	1,65	1,31
C^{27}-C^{31}-C^{33}	119,66	121,13	121,15	121,11	120,75	121,03	-1,46	-1,49	-1,45	-1,09	-1,36
C^{31}-C^{32}-C^{34}	121,53	121,73	121,74	121,71	121,29	121,61	-0,20	-0,21	-0,19	0,24	-0,08
C^{31}-C^{33}-C^{36}	120,86	121,32	121,34	121,39	120,78	121,17	-0,46	-0,48	-0,53	0,08	-0,32
C^{34}-C^{38}-C^{36}	120,61	119,34	119,40	119,45	119,78	119,49	1,27	1,21	1,16	0,83	1,13

C^{32}-C^{31}-C^{33}	117,95	117,64	117,65	117,71	118,52	117,90	0,31	0,31	0,25	-0,56	0,05
C^{32}-C^{34}-C^{38}	118,89	119,70	119,64	119,63	119,46	119,59	-0,81	-0,75	-0,74	-0,57	-0,71
C^{33}-C^{36}-C^{38}	120,15	120,26	120,24	120,11	120,18	120,24	-0,11	-0,09	0,04	-0,03	-0,09
C^{34}-C^{38}-O^{41}	123,46	124,88	124,85	124,98	125,07	124,95	-1,42	-1,39	-1,52	-1,60	-1,49
C^{36}-C^{38}-O^{41}	115,92	115,78	115,75	115,56	115,16	115,56	0,14	0,17	0,35	0,76	0,35
C^{38}-O^{41}-C^{42}	120,58	118,81	118,70	117,88	117,00	118,09	1,76	1,87	2,70	3,58	2,48
C^{1}-N^{3}-C^{46}	121,26	121,35	121,29	121,51	121,82	121,45	-0,09	-0,03	-0,24	-0,56	-0,19
N^{2}-C^{1}-N^{3}	118,12	120,03	120,11	120,06	120,25	120,10	-1,91	-1,99	-1,94	-2,13	-1,98
N^{2}-C^{1}-N^{4}	121,65	119,58	119,50	119,60	119,63	119,56	2,07	2,15	2,05	2,02	2,09
N^{3}-C^{1}-N^{4}	120,23	120,38	120,37	120,34	120,10	120,33	-0,15	-0,14	-0,11	0,13	-0,10
C^{5}-N^{2}-C^{9}	114,05	115,38	115,41	115,46	116,11	115,72	-1,34	-1,36	-1,41	-2,06	-1,67
C^{20}-N^{3}-C^{46}	119,01	117,57	117,63	118,28	118,54	117,93	1,44	1,38	0,74	0,47	1,08

Torsionswinkel [°]	**exp.**	**B3LYP**	**X3LYP**	**B97D**	**MP2**	**B2 PLYP**	Abweichungen				
							exp. - B3LYP	**exp. - X3LYP**	**exp. - B97D**	**exp. - MP2**	**exp. - B2PLYP**
N^{3}-C^{1}-N^{2}-C^{5}	150,64	144,29	144,46	146,06	145,76	144,88	6,35	6,18	4,58	4,88	5,76
N^{4}-C^{1}-N^{2}-C^{5}	28,79	34,28	34,22	32,89	32,66	33,70	-5,49	-5,43	-4,10	-3,87	-4,92
N^{3}-C^{1}-N^{2}-C^{9}	31,16	35,73	35,45	34,44	35,41	35,52	-4,57	-4,29	-3,28	-4,26	-4,36
N^{4}-C^{1}-N^{2}-C^{9}	149,42	145,71	145,87	146,61	146,17	145,90	3,71	3,54	2,80	3,24	3,52
C^{22}-C^{20}-C^{21}-C^{23}	2,88	0,28	0,21	0,16	0,86	0,43	2,61	2,67	2,72	2,03	2,45
C^{22}-C^{25}-C^{27}-C^{23}	1,41	0,31	0,24	0,31	0,28	0,26	1,10	1,18	1,11	1,14	1,15
C^{22}-C^{25}-C^{27}-C^{31}	179,47	179,55	179,62	179,49	179,76	179,56	-0,07	-0,15	-0,01	-0,29	-0,08
C^{23}-C^{27}-C^{31}-C^{32}	31,62	33,93	33,73	30,71	40,92	36,51	-2,31	-2,11	0,91	-9,30	-4,88
C^{25}-C^{27}-C^{31}-C^{32}	150,39	145,92	146,11	149,07	139,12	143,30	4,47	4,28	1,32	11,27	7,09
C^{23}-C^{27}-C^{31}-C^{33}	148,87	146,16	146,38	149,53	139,21	143,57	2,71	2,49	-0,66	9,66	5,29
C^{25}-C^{27}-C^{31}-C^{33}	29,12	33,99	33,77	30,68	40,75	36,62	-4,88	-4,65	-1,57	-11,63	-7,50
C^{27}-C^{31}-C^{32}-C^{34}	178,54	179,82	179,76	179,68	179,96	179,89	-1,28	-1,22	-1,14	-1,42	-1,35
C^{33}-C^{31}-C^{32}-C^{34}	0,98	0,10	0,13	0,09	0,08	0,03	0,88	0,85	0,89	0,89	0,95
C^{27}-C^{31}-C^{33}-C^{36}	178,13	179,94	179,94	179,97	179,92	179,96	-1,81	-1,81	-1,84	-1,79	-1,83
C^{32}-C^{31}-C^{33}-C^{36}	1,40	0,14	0,17	0,21	0,05	0,12	1,26	1,23	1,19	1,35	1,28
C^{32}-C^{34}-C^{38}-C^{36}	0,34	0,11	0,20	0,18	0,05	0,02	0,23	0,14	0,16	0,29	0,32
C^{31}-C^{32}-C^{34}-C^{38}	0,12	0,22	0,31	0,28	0,09	0,10	-0,10	-0,19	-0,16	0,04	0,02
C^{31}-C^{33}-C^{36}-C^{38}	0,98	0,26	0,29	0,31	0,01	0,19	0,72	0,69	0,67	0,96	0,78
C^{33}-C^{36}-C^{38}-C^{34}	0,08	0,13	0,10	0,11	0,02	0,12	-0,05	-0,02	-0,03	0,07	-0,04
C^{32}-C^{34}-C^{38}-O^{41}	178,56	179,89	179,84	179,91	179,98	179,93	-1,33	-1,28	-1,35	-1,42	-1,37
C^{33}-C^{36}-C^{38}-O^{41}	179,06	179,87	179,87	179,81	179,99	179,92	-0,82	-0,81	-0,75	-0,93	-0,86
C^{34}-C^{38}-O^{41}-C^{42}	0,44	0,36	0,38	0,31	0,29	0,23	0,07	0,05	0,13	0,15	0,20
C^{36}-C^{38}-O^{41}-C^{42}	178,51	179,64	179,65	179,77	179,68	179,72	-1,13	-1,15	-1,27	-1,17	-1,21
C^{21}-C^{20}-N^{3}-C^{46}	28,23	52,22	52,10	48,74	51,43	52,05	-23,99	-23,87	-20,52	-23,21	-23,82
C^{22}-C^{20}-N^{3}-C^{46}	147,73	126,22	126,49	132,05	127,89	126,70	21,51	21,23	15,68	19,84	21,02
N^{2}-C^{1}-N^{4}-C^{13}	153,45	151,14	151,38	153,26	152,56	151,83	2,31	2,07	0,19	0,88	1,62
N^{2}-C^{1}-N^{4}-C^{16}	36,42	38,11	38,03	40,55	39,65	38,49	-1,70	-1,61	-4,13	-3,23	-2,07
N^{2}-C^{1}-N^{3}-C^{20}	134,41	140,92	141,01	140,75	141,99	141,37	-6,50	-6,60	-6,34	-7,58	-6,95
N^{4}-C^{1}-N^{3}-C^{20}	46,15	40,53	40,32	40,31	39,61	40,06	5,62	5,83	5,85	6,55	6,09
C^{21}-C^{20}-C^{22}-C^{25}	3,27	0,62	0,55	0,26	1,18	0,77	2,65	2,71	3,01	2,09	2,50
C^{21}-C^{23}-C^{27}-C^{25}	1,02	0,04	0,11	0,12	0,05	0,08	0,99	0,91	0,90	0,97	0,94
C^{20}-C^{21}-C^{23}-C^{27}	1,82	0,05	0,12	0,36	0,24	0,01	1,77	1,70	1,46	1,58	1,81
C^{20}-C^{22}-C^{25}-C^{27}	2,58	0,65	0,57	0,50	0,89	0,69	1,94	2,01	2,08	1,69	1,89
C^{21}-C^{23}-C^{27}-C^{31}	179,06	179,90	179,97	179,92	179,91	179,90	-0,84	-0,91	-0,86	-0,85	-0,84
N^{2}-C^{1}-N^{3}-C^{46}	47,60	33,99	33,95	34,87	32,92	33,51	13,61	13,64	12,73	14,68	14,09
N^{4}-C^{1}-N^{3}-C^{46}	131,84	144,56	144,71	144,07	145,49	145,06	-12,72	-12,88	-12,23	-13,65	-13,22
N^{3}-C^{1}-N^{4}-C^{13}	25,97	27,42	27,30	25,68	25,85	26,75	-1,45	-1,33	0,28	0,12	-0,78
N^{3}-C^{1}-N^{4}-C^{16}	144,17	143,33	143,30	140,51	141,94	142,93	0,84	0,87	3,66	2,23	1,24
C^{1}-N^{3}-C^{20}-C^{21}	149,81	132,69	132,76	135,50	133,50	132,90	17,12	17,05	14,31	16,31	16,91
C^{1}-N^{3}-C^{20}-C^{22}	34,24	48,88	48,65	43,72	47,18	48,35	-14,64	-14,41	-9,48	-12,94	-14,11
N^{3}-C^{20}-C^{21}-C^{23}	178,87	178,71	178,80	179,37	179,83	179,18	0,15	0,06	-0,50	-0,96	-0,31
N^{3}-C^{20}-C^{22}-C^{25}	179,36	179,08	179,16	178,96	179,50	179,53	0,29	0,20	0,40	-0,13	-0,17

Tabelle A3: Geometrische Parameter und die jeweiligen Abweichungen für **4a-I** vs. **8.1** berechnet mit verschiedenen Methoden.



4a $R^2 = C^{42}H_2\text{-}C_9H_{23}$
8.1 $R^2 = C^{42}H_3$

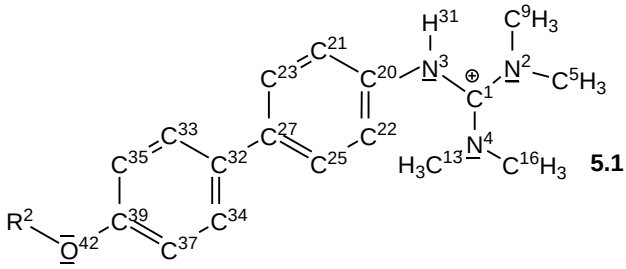
Bindungslänge [Å]	exp.	B3LYP	X3LYP	B97D	MP2	B2 PLYP	Abweichungen				
							exp. - B3LYP	exp. - X3LYP	exp. - B97D	exp. - MP2	exp. - B2PLYP
$C^1\text{-}N^2$	1,33	1,36	1,35	1,36	1,35	1,35	-0,03	-0,03	-0,03	-0,02	-0,03
$C^1\text{-}N^3$	1,37	1,36	1,36	1,36	1,35	1,36	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01
$C^1\text{-}N^4$	1,34	1,35	1,35	1,36	1,35	1,35	-0,01	-0,01	-0,02	-0,01	-0,01
$N^2\text{-}C^5$	1,45	1,47	1,46	1,47	1,46	1,46	-0,01	-0,01	-0,02	-0,01	-0,01
$N^2\text{-}C^9$	1,46	1,47	1,46	1,47	1,46	1,46	0,00	0,00	-0,01	0,00	0,00
$N^3\text{-}C^{20}$	1,44	1,44	1,44	1,44	1,43	1,44	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00
$N^3\text{-}C^{46}$	1,48	1,49	1,49	1,49	1,48	1,49	-0,01	-0,01	-0,01	0,00	-0,01
$N^4\text{-}C^{13}$	1,46	1,47	1,46	1,47	1,46	1,46	0,00	0,00	-0,01	0,00	0,00
$N^4\text{-}C^{16}$	1,46	1,47	1,47	1,47	1,46	1,47	-0,01	0,00	-0,01	0,00	0,00
$C^{20}\text{-}C^{21}$	1,38	1,40	1,40	1,41	1,40	1,40	-0,02	-0,02	-0,03	-0,02	-0,02
$C^{20}\text{-}C^{22}$	1,38	1,40	1,40	1,41	1,40	1,40	-0,02	-0,02	-0,03	-0,02	-0,02
$C^{21}\text{-}C^{23}$	1,39	1,39	1,39	1,40	1,39	1,39	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
$C^{22}\text{-}C^{25}$	1,38	1,39	1,39	1,40	1,39	1,39	-0,01	-0,01	-0,01	-0,01	-0,01
$C^{23}\text{-}C^{27}$	1,38	1,41	1,41	1,41	1,41	1,41	-0,02	-0,02	-0,03	-0,02	-0,02
$C^{25}\text{-}C^{27}$	1,39	1,41	1,41	1,42	1,41	1,41	-0,01	-0,01	-0,02	-0,01	-0,01
$C^{27}\text{-}C^{31}$	1,48	1,48	1,48	1,48	1,47	1,48	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
$C^{31}\text{-}C^{32}$	1,38	1,40	1,40	1,41	1,40	1,40	-0,02	-0,02	-0,03	-0,02	-0,02
$C^{31}\text{-}C^{33}$	1,39	1,41	1,41	1,42	1,41	1,41	-0,02	-0,02	-0,03	-0,02	-0,02
$C^{32}\text{-}C^{34}$	1,39	1,39	1,39	1,40	1,39	1,39	-0,01	-0,01	-0,01	-0,01	-0,01
$C^{33}\text{-}C^{36}$	1,38	1,38	1,38	1,39	1,39	1,39	-0,01	0,00	-0,01	-0,01	-0,01
$C^{34}\text{-}C^{38}$	1,37	1,40	1,40	1,41	1,40	1,40	-0,03	-0,03	-0,04	-0,03	-0,03
$C^{36}\text{-}C^{38}$	1,37	1,40	1,40	1,41	1,40	1,40	-0,04	-0,04	-0,05	-0,04	-0,04
$C^{38}\text{-}O^{41}$	1,37	1,36	1,35	1,36	1,36	1,36	0,02	0,02	0,01	0,01	0,02
$O^{41}\text{-}C^{42}$	1,37	1,42	1,42	1,44	1,43	1,43	-0,05	-0,05	-0,07	-0,06	-0,06
$C^{46}\text{-}C^{49}$	1,50	1,54	1,53	1,54	1,53	1,53	-0,04	-0,04	-0,04	-0,03	-0,03
$C^{49}\text{-}C^{52}$	1,53	1,53	1,53	1,54	1,52	1,53	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00

Bindungswinkel [°]	exp.	B3LYP	X3LYP	B97D	MP2	B2 PLYP	Abweichungen				
							exp. - B3LYP	exp. - X3LYP	exp. - B97D	exp. - MP2	exp. - B2PLYP
$C^1\text{-}N^2\text{-}C^5$	122,90	122,34	122,35	122,20	121,92	122,18	0,56	0,55	0,70	0,99	0,73
$N^3\text{-}C^{20}\text{-}C^{21}$	121,27	121,42	121,38	121,27	121,25	121,30	-0,15	-0,11	-0,01	0,01	-0,03
$N^3\text{-}C^{20}\text{-}C^{22}$	118,59	119,47	119,45	119,32	118,63	119,16	-0,88	-0,87	-0,74	-0,04	-0,58
$C^{20}\text{-}C^{21}\text{-}C^{23}$	119,98	120,11	120,07	119,92	119,52	119,85	-0,13	-0,09	0,06	0,46	0,13
$C^{20}\text{-}C^{22}\text{-}C^{25}$	119,23	120,33	120,34	120,14	119,82	120,12	-1,10	-1,11	-0,91	-0,59	-0,89
$C^{23}\text{-}C^{27}\text{-}C^{25}$	117,51	117,14	117,18	117,25	118,13	117,48	0,37	0,33	0,26	-0,62	0,03
$C^{21}\text{-}C^{20}\text{-}C^{22}$	120,13	119,08	119,14	119,41	120,11	119,52	1,05	0,99	0,73	0,02	0,61
$C^{21}\text{-}C^{23}\text{-}C^{27}$	121,09	121,80	121,76	121,76	121,36	121,66	-0,70	-0,67	-0,67	-0,27	-0,56
$C^{22}\text{-}C^{25}\text{-}C^{27}$	121,99	121,55	121,50	121,51	121,04	121,37	0,44	0,49	0,47	0,94	0,61
$C^1\text{-}N^2\text{-}C^9$	122,18	122,48	122,46	122,34	122,21	122,30	-0,30	-0,28	-0,16	-0,03	-0,12
$C^1\text{-}N^4\text{-}C^{13}$	121,49	122,41	122,41	121,87	121,88	122,23	-0,92	-0,92	-0,38	-0,39	-0,74
$C^1\text{-}N^4\text{-}C^{16}$	123,17	122,12	122,05	121,95	121,56	121,88	1,05	1,12	1,22	1,61	1,29
$C^{13}\text{-}N^4\text{-}C^{16}$	115,01	114,75	114,80	114,90	115,37	114,99	0,25	0,21	0,10	-0,37	0,01
$C^1\text{-}N^3\text{-}C^{20}$	119,36	119,68	119,72	119,77	118,60	119,37	-0,33	-0,36	-0,42	0,75	-0,01
$C^{23}\text{-}C^{27}\text{-}C^{31}$	122,37	121,46	121,43	121,49	121,07	121,36	0,91	0,94	0,88	1,30	1,01
$C^{25}\text{-}C^{27}\text{-}C^{31}$	120,12	121,40	121,39	121,26	120,81	121,16	-1,28	-1,27	-1,14	-0,68	-1,04
$C^{27}\text{-}C^{31}\text{-}C^{32}$	122,17	121,29	121,33	121,27	120,84	121,17	0,89	0,84	0,90	1,34	1,00

C^{27}-C^{31}-C^{33}	120,60	121,16	121,08	121,07	120,73	120,90	-0,55	-0,47	-0,46	-0,12	-0,29
C^{31}-C^{32}-C^{34}	121,89	121,79	121,80	121,75	121,32	121,61	0,10	0,09	0,14	0,57	0,28
C^{31}-C^{33}-C^{36}	120,96	121,38	121,34	121,40	120,78	121,10	-0,42	-0,38	-0,44	0,18	-0,14
C^{34}-C^{38}-C^{36}	119,88	119,32	119,37	119,51	119,72	119,49	0,56	0,51	0,37	0,16	0,39
C^{32}-C^{31}-C^{33}	117,21	117,56	117,59	117,67	118,43	117,93	-0,34	-0,38	-0,45	-1,22	-0,72
C^{32}-C^{34}-C^{38}	119,37	119,67	119,66	119,61	119,50	119,62	-0,31	-0,29	-0,24	-0,14	-0,26
C^{33}-C^{36}-C^{38}	120,59	120,28	120,24	120,06	120,24	120,25	0,31	0,35	0,53	0,35	0,34
C^{34}-C^{38}-O^{41}	125,20	124,92	124,91	124,96	125,02	124,99	0,28	0,29	0,24	0,18	0,22
C^{36}-C^{38}-O^{41}	114,89	115,76	115,71	115,53	115,26	115,52	-0,87	-0,82	-0,63	-0,37	-0,63
C^{38}-O^{41}-C^{42}	119,98	118,75	118,66	117,92	117,05	118,03	1,23	1,32	2,06	2,93	1,95
C^{1}-N^{3}-C^{46}	119,66	121,76	121,70	120,62	121,93	121,79	-2,10	-2,03	-0,95	-2,27	-2,13
N^{2}-C^{1}-N^{3}	118,60	120,47	120,46	120,13	120,49	120,42	-1,86	-1,86	-1,53	-1,89	-1,82
N^{2}-C^{1}-N^{4}	121,46	119,09	119,09	119,24	119,28	119,20	2,37	2,36	2,22	2,18	2,25
N^{3}-C^{1}-N^{4}	119,94	120,44	120,44	120,63	120,23	120,37	-0,50	-0,50	-0,69	-0,29	-0,43
C^{5}-N^{2}-C^{9}	114,91	115,18	115,19	115,45	115,87	115,52	-0,27	-0,28	-0,54	-0,96	-0,61
C^{20}-N^{3}-C^{46}	120,70	118,53	118,57	119,37	119,46	118,84	2,17	2,13	1,33	1,24	1,86
C^{46}-C^{49}-C^{52}	113,72	115,18	115,02	113,72	113,98	114,53	-1,46	-1,30	0,00	-0,26	-0,82
N^{3}-C^{46}-C^{49}	114,31	114,84	114,72	112,90	113,20	114,12	-0,53	-0,41	1,41	1,11	0,19

Torsionswinkel [°]	**exp.**	**B3LYP**	**X3LYP**	**B97D**	**MP2**	**B2 PLYP**	Abweichungen				
							exp. - B3LYP	**exp. - X3LYP**	**exp. - B97D**	**exp. - MP2**	**exp. - B2PLYP**
N^{3}-C^{1}-N^{2}-C^{5}	146,69	144,15	144,21	145,15	145,68	144,82	2,54	2,48	1,54	1,01	1,87
N^{4}-C^{1}-N^{2}-C^{5}	33,10	35,60	35,46	34,26	33,74	34,76	-2,50	-2,36	-1,16	-0,64	-1,66
N^{3}-C^{1}-N^{2}-C^{9}	34,05	35,77	35,66	33,85	34,75	35,48	-1,73	-1,61	0,19	-0,70	-1,43
N^{4}-C^{1}-N^{2}-C^{9}	146,17	144,48	144,67	146,74	145,84	144,94	1,69	1,49	-0,57	0,33	1,22
N^{4}-C^{1}-N^{3}-C^{20}	45,06	42,38	42,15	40,03	40,38	41,66	2,68	2,91	5,02	4,67	3,39
C^{22}-C^{20}-C^{21}-C^{23}	1,36	0,42	0,36	0,39	0,82	0,39	0,95	1,00	0,97	0,54	0,97
C^{22}-C^{25}-C^{27}-C^{23}	0,66	0,10	0,06	0,11	0,05	0,04	0,56	0,60	0,55	0,62	0,62
C^{22}-C^{25}-C^{27}-C^{31}	179,09	179,76	179,73	179,91	179,70	179,64	-0,67	-0,64	-0,82	-0,61	-0,55
C^{23}-C^{27}-C^{31}-C^{32}	35,62	33,78	33,64	30,42	40,76	36,59	1,84	1,99	5,20	-5,14	-0,97
C^{25}-C^{27}-C^{31}-C^{32}	144,64	146,08	146,15	149,36	138,97	143,08	-1,44	-1,51	-4,72	5,66	1,56
C^{23}-C^{27}-C^{31}-C^{33}	143,13	146,18	146,34	149,60	139,29	143,48	-3,05	-3,21	-6,47	3,84	-0,36
C^{25}-C^{27}-C^{31}-C^{33}	36,61	33,96	33,87	30,62	40,98	36,85	2,65	2,74	6,00	-4,37	-0,24
C^{27}-C^{31}-C^{32}-C^{34}	178,09	179,98	179,97	179,93	179,98	179,93	-1,90	-1,88	-1,85	-1,89	-1,85
C^{33}-C^{31}-C^{32}-C^{34}	3,13	0,02	0,06	0,05	0,02	0,00	3,10	3,07	3,08	3,10	3,13
C^{27}-C^{31}-C^{33}-C^{36}	177,93	179,77	179,82	179,79	179,92	179,92	-1,84	-1,89	-1,86	-1,99	-1,99
C^{32}-C^{31}-C^{33}-C^{36}	3,26	0,19	0,15	0,23	0,04	0,15	3,07	3,11	3,03	3,22	3,12
C^{32}-C^{34}-C^{38}-C^{36}	1,61	0,12	0,18	0,10	0,06	0,07	1,49	1,43	1,52	1,55	1,54
C^{31}-C^{32}-C^{34}-C^{38}	0,74	0,17	0,22	0,21	0,07	0,11	0,57	0,52	0,53	0,67	0,64
C^{31}-C^{33}-C^{36}-C^{38}	1,05	0,24	0,20	0,35	0,05	0,18	0,80	0,85	0,70	1,00	0,86
C^{32}-C^{34}-C^{38}-O^{41}	179,94	179,85	179,85	179,90	179,98	179,93	0,09	0,09	0,03	-0,04	0,01
C^{33}-C^{36}-C^{38}-C^{34}	1,47	0,09	0,03	0,18	0,00	0,07	1,38	1,44	1,29	1,46	1,39
C^{33}-C^{36}-C^{38}-O^{41}	179,96	179,94	179,95	179,82	179,92	179,93	0,01	0,01	0,13	0,03	0,03
C^{34}-C^{38}-O^{41}-C^{42}	9,37	0,23	0,24	0,14	0,26	0,21	9,14	9,13	9,23	9,11	9,16
C^{36}-C^{38}-O^{41}-C^{42}	172,23	179,74	179,79	179,86	179,66	179,79	-7,51	-7,56	-7,63	-7,43	-7,56
N^{4}-C^{1}-N^{3}-C^{46}	128,90	139,33	139,13	134,35	138,51	138,89	-10,43	-10,23	-5,45	-9,62	-10,00
C^{21}-C^{20}-N^{3}-C^{46}	28,75	43,19	42,77	33,93	41,66	42,50	-14,44	-14,01	-5,17	-12,91	-13,74
C^{22}-C^{20}-N^{3}-C^{46}	149,79	134,75	135,33	145,98	137,14	135,84	15,04	14,46	3,81	12,65	13,95
N^{2}-C^{1}-N^{4}-C^{13}	155,52	153,39	153,51	153,84	154,42	153,95	2,12	2,01	1,68	1,10	1,56
N^{3}-C^{1}-N^{4}-C^{13}	24,27	26,36	26,16	25,57	25,00	25,63	-2,09	-1,89	-1,30	-0,73	-1,36
N^{2}-C^{1}-N^{4}-C^{16}	31,45	36,84	36,86	39,74	38,65	37,40	-5,39	-5,41	-8,29	-7,20	-5,95
N^{3}-C^{1}-N^{4}-C^{16}	148,77	143,41	143,47	140,86	141,93	143,03	5,36	5,29	7,91	6,84	5,74
N^{2}-C^{1}-N^{3}-C^{20}	135,15	137,88	138,19	140,56	140,20	138,77	-2,72	-3,04	-5,41	-5,05	-3,61
C^{1}-N^{3}-C^{20}-C^{21}	145,13	138,46	138,47	140,53	137,27	138,04	6,67	6,66	4,61	7,87	7,09
C^{1}-N^{3}-C^{20}-C^{22}	36,32	43,60	43,44	39,57	43,94	43,62	-7,27	-7,11	-3,24	-7,61	-7,30
N^{3}-C^{20}-C^{21}-C^{23}	179,88	178,36	178,46	179,70	179,60	178,72	1,52	1,42	0,18	0,28	1,16
N^{3}-C^{20}-C^{22}-C^{25}	178,68	178,98	179,10	179,08	179,73	179,36	-0,29	-0,42	-0,40	-1,05	-0,68
C^{21}-C^{20}-C^{22}-C^{25}	2,76	0,99	0,96	1,01	1,46	0,99	1,77	1,80	1,75	1,30	1,77
C^{21}-C^{23}-C^{27}-C^{25}	2,10	0,48	0,55	0,75	0,60	0,57	1,62	1,56	1,35	1,50	1,53
C^{20}-C^{21}-C^{23}-C^{27}	1,13	0,32	0,40	0,50	0,22	0,40	0,81	0,73	0,63	0,91	0,73
C^{20}-N^{3}-C^{46}-C^{49}	95,67	100,38	100,65	98,31	101,62	101,35	-4,71	-4,98	-2,64	-5,95	-5,68
N^{3}-C^{46}-C^{49}-C^{52}	68,05	68,48	67,98	67,32	65,79	67,15	-0,43	0,07	0,72	2,26	0,90

Tabelle A4: Geometrische Parameter und die jeweiligen Abweichungen für **1b-I**, **1b**, **5.1** und **5.2**.



1b $R^2 = C^{43}H_2\text{-}C_{11}H_{23}$

5.1 und **5.2** $R^2 = C^{43}H_3$

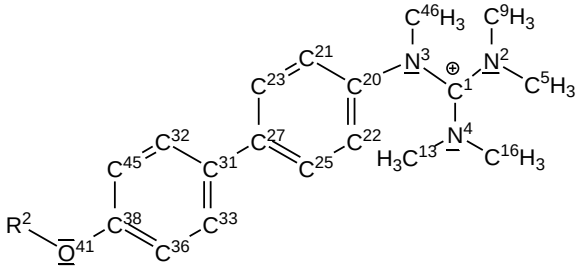
Bindungslänge [Å]	**1b-I (exp)**	**1b-I (opt)**	**1b (opt)**	**5.1**	**5.2**	Abweichungen **1b-I (exp) vs. 1b-I (opt)**	**1b-I (exp) vs. 1b (opt)**	**1b-I (exp) vs. 5.1**	**1b-I (exp) vs. 5.2**
$C^1\text{-}N^2$	1,33	1,35	1,35	1,35	1,35	-0,02	-0,02	-0,02	-0,02
$C^1\text{-}N^3$	1,34	1,34	1,35	1,35	1,35	0,00	-0,01	-0,01	-0,01
$C^1\text{-}N^4$	1,34	1,36	1,35	1,35	1,35	-0,02	-0,01	-0,01	-0,01
$N^2\text{-}C^5$	1,46	1,47	1,47	1,47	1,47	0,00	-0,01	-0,01	-0,01
$N^2\text{-}C^9$	1,47	1,47	1,47	1,47	1,47	0,00	0,00	0,00	0,00
$N^3\text{-}C^{20}$	1,42	1,42	1,44	1,44	1,43	0,00	-0,02	-0,02	-0,02
$N^4\text{-}C^{13}$	1,45	1,46	1,47	1,47	1,47	-0,01	-0,01	-0,01	-0,01
$N^4\text{-}C^{16}$	1,47	1,46	1,47	1,47	1,47	0,01	0,00	0,00	0,00
$C^{20}\text{-}C^{21}$	1,39	1,40	1,40	1,40	1,40	-0,01	-0,01	0,00	-0,01
$C^{20}\text{-}C^{22}$	1,38	1,40	1,40	1,40	1,40	-0,02	-0,02	-0,02	-0,02
$C^{21}\text{-}C^{23}$	1,37	1,39	1,39	1,39	1,39	-0,02	-0,02	-0,02	-0,02
$C^{22}\text{-}C^{25}$	1,37	1,39	1,39	1,39	1,39	-0,02	-0,02	-0,02	-0,02
$C^{23}\text{-}C^{27}$	1,40	1,41	1,41	1,41	1,41	-0,01	-0,01	-0,01	-0,01
$C^{25}\text{-}C^{27}$	1,40	1,41	1,41	1,41	1,41	0,00	-0,01	-0,01	-0,01
$C^{27}\text{-}C^{32}$	1,48	1,48	1,48	1,48	1,48	-0,01	0,00	0,00	0,00
$C^{32}\text{-}C^{33}$	1,40	1,40	1,40	1,40	1,41	-0,01	-0,01	-0,01	-0,01
$C^{32}\text{-}C^{34}$	1,39	1,41	1,41	1,41	1,40	-0,02	-0,02	-0,02	-0,01
$C^{33}\text{-}C^{35}$	1,36	1,40	1,39	1,39	1,38	-0,03	-0,03	-0,03	-0,02
$C^{34}\text{-}C^{37}$	1,37	1,39	1,38	1,38	1,39	-0,02	-0,01	-0,01	-0,02
$C^{35}\text{-}C^{39}$	1,39	1,40	1,40	1,40	1,41	-0,01	-0,01	-0,01	-0,02
$C^{37}\text{-}C^{39}$	1,37	1,40	1,41	1,41	1,40	-0,03	-0,03	-0,03	-0,03
$C^{39}\text{-}O^{42}$	1,37	1,36	1,35	1,35	1,35	0,01	0,02	0,02	0,01
$O^{42}\text{-}C^{43}$	1,41	1,43	1,44	1,42	1,42	-0,02	-0,02	-0,01	-0,01

Bindungswinkel [°]	**1b-I (exp)**	**1b-I (opt)**	**1b (opt)**	**5.1**	**5.2**	Abweichungen **1b-I (exp) vs. 1b-I (opt)**	**1b-I (exp) vs. 1b (opt)**	**1b-I (exp) vs. 5.1**	**1b-I (exp) vs. 5.2**
$C^1\text{-}N^2\text{-}C^5$	123,63	121,25	122,22	122,28	122,23	2,38	1,41	1,35	1,40
$N^3\text{-}C^{20}\text{-}C^21$	118,21	117,82	118,91	118,92	118,77	0,38	-0,70	-0,71	-0,56
$N^3\text{-}C^{20}\text{-}C^{22}$	122,73	122,46	121,08	121,02	121,18	0,27	1,65	1,71	1,55
$C^{20}\text{-}C^{21}\text{-}C^{23}$	120,32	119,77	119,79	119,77	121,90	0,55	0,53	0,55	-1,58
$C^{20}\text{-}C^{22}\text{-}C^{25}$	120,07	119,87	119,63	119,60	122,24	0,21	0,44	0,47	-2,17
$C^{23}\text{-}C^{27}\text{-}C^{25}$	116,24	117,48	117,33	117,34	122,14	-1,24	-1,09	-1,10	-5,90
$C^{21}\text{-}C^{20}\text{-}C^{22}$	119,03	119,63	119,97	120,02	115,22	-0,60	-0,93	-0,99	3,81
$C^{21}\text{-}C^{23}\text{-}C^{27}$	121,77	121,69	121,59	121,59	127,72	0,08	0,19	0,18	-5,94
$C^{22}\text{-}C^{25}\text{-}C^{27}$	122,40	121,56	121,69	121,67	119,79	0,84	0,71	0,73	2,61
$C^1\text{-}N^2\text{-}C^9$	120,13	120,96	121,91	121,88	119,63	-0,83	-1,77	-1,74	0,50
$C^1\text{-}N^4\text{-}C^{13}$	121,43	121,71	122,21	122,26	117,41	-0,28	-0,79	-0,83	4,01
$C^1\text{-}N^4\text{-}C^{16}$	122,88	122,22	122,16	122,14	120,00	0,67	0,72	0,74	2,89
$C^{13}\text{-}N^4\text{-}C^{16}$	115,65	116,04	115,22	115,19	121,53	-0,39	0,43	0,46	-5,88
$C^1\text{-}N^3\text{-}C^{20}$	126,86	128,48	127,53	127,54	121,63	-1,62	-0,67	-0,68	5,23
$N^2\text{-}C^1\text{-}N^3$	119,92	118,09	118,32	118,42	118,29	1,83	1,61	1,50	1,63
$N^2\text{-}C^1\text{-}N^4$	120,12	119,36	120,58	120,60	120,65	0,76	-0,46	-0,48	-0,53
$N^3\text{-}C^1\text{-}N^4$	119,87	122,54	121,09	120,97	121,04	-2,67	-1,22	-1,10	-1,17
$C^5\text{-}N^2\text{-}C^9$	115,98	114,29	115,33	115,35	115,32	1,69	0,65	0,63	0,65
$C^{23}\text{-}C^{27}\text{-}C^{32}$	121,82	121,43	121,42	121,42	121,26	0,39	0,40	0,40	0,56
$C^{25}\text{-}C^{27}\text{-}C^{32}$	121,90	121,09	121,25	121,24	121,33	0,81	0,66	0,66	0,58
$C^{27}\text{-}C^{32}\text{-}C^{33}$	122,02	121,41	121,23	121,30	121,12	0,60	0,79	0,71	0,90
$C^{27}\text{-}C^{32}\text{-}C^{34}$	122,53	121,21	121,20	121,13	121,27	1,33	1,34	1,41	1,26
$C^{32}\text{-}C^{33}\text{-}C^{35}$	123,56	121,88	121,75	121,76	121,34	1,68	1,81	1,80	2,22

C^{32}-C^{34}-C^{37}	121,80	121,46	121,36	121,40	121,77	0,34	0,44	0,41	0,04
C^{35}-C^{39}-C^{37}	118,51	119,28	119,17	119,33	119,35	-0,77	-0,66	-0,82	-0,84
C^{33}-C^{32}-C^{34}	115,44	117,38	117,58	117,57	117,61	-1,95	-2,14	-2,14	-2,18
C^{33}-C^{35}-C^{39}	119,45	119,73	119,79	119,70	120,25	-0,29	-0,34	-0,26	-0,81
C^{34}-C^{37}-C^{39}	121,24	120,26	120,35	120,24	119,68	0,98	0,89	1,00	1,56
C^{35}-C^{39}-O^{42}	124,68	124,89	125,00	124,90	115,74	-0,21	-0,32	-0,22	8,94
C^{37}-C^{39}-O^{42}	116,81	115,83	115,83	115,77	124,91	0,98	0,97	1,04	-8,11
C^{39}-O^{42}-C^{43}	118,79	118,84	119,29	118,79	118,76	-0,05	-0,50	0,00	0,04

Torsionswinkel [°]	**1b-I (exp)**	**1b-I (opt)**	**1b (opt)**	**5.1**	**5.2**	Abweichungen			
						1b-I (exp) vs. 1b-I (opt)	**1b-I (exp) vs. 1b (opt)**	**1b-I (exp) vs. 5.1**	**1b-I (exp) vs. 5.2**
N^{3}-C^{1}-N^{2}-C^{5}	147,10	134,46	145,34	145,64	145,35	12,63	1,76	1,45	1,75
N^{4}-C^{1}-N^{2}-C^{5}	29,51	44,22	33,64	33,26	33,51	-14,71	-4,13	-3,75	-4,00
N^{3}-C^{1}-N^{2}-C^{9}	26,84	23,25	25,82	25,87	25,79	3,60	1,03	0,97	1,05
N^{4}-C^{1}-N^{2}-C^{9}	156,55	158,07	155,20	155,22	155,34	-1,52	1,35	1,33	1,21
C^{22}-C^{20}-C^{21}-C^{23}	4,52	0,79	0,39	0,37	151,26	3,73	4,13	4,15	-146,74
N^{4}-C^{1}-N^{3}-C^{20}	43,16	28,79	33,57	33,81	147,73	14,37	9,58	9,35	-104,57
C^{20}-C^{21}-C^{23}-C^{27}	1,99	0,02	0,23	0,29	33,41	1,97	1,76	1,70	-31,42
C^{20}-C^{22}-C^{25}-C^{27}	0,09	0,56	0,79	0,75	0,42	-0,48	-0,70	-0,66	-0,34
N^{2}-C^{1}-N^{4}-C^{13}	150,39	148,29	151,28	151,17	0,97	2,11	-0,89	-0,78	149,42
N^{3}-C^{1}-N^{4}-C^{13}	26,22	30,34	27,67	27,71	27,57	-4,12	-1,46	-1,49	-1,35
N^{2}-C^{1}-N^{4}-C^{16}	31,99	33,90	36,40	36,52	36,32	-1,91	-4,42	-4,54	-4,34
N^{3}-C^{1}-N^{4}-C^{16}	151,41	147,48	144,64	144,60	144,84	3,93	6,76	6,80	6,56
N^{2}-C^{1}-N^{3}-C^{20}	140,23	152,57	147,45	147,29	177,83	-12,34	-7,22	-7,06	-37,60
C^{1}-N^{3}-C^{20}-C^{21}	156,82	148,46	143,52	143,22	178,31	8,35	13,30	13,60	-21,50
C^{1}-N^{3}-C^{20}-C^{22}	25,25	34,99	38,93	39,29	0,34	-9,74	-13,68	-14,04	24,92
N^{3}-C^{20}-C^{21}-C^{23}	173,49	177,43	177,97	177,89	0,78	-3,94	-4,48	-4,40	172,71
N^{3}-C^{20}-C^{22}-C^{25}	174,34	177,54	178,42	178,34	143,55	-3,20	-4,08	-4,01	30,79
C^{22}-C^{25}-C^{27}-C^{23}	2,40	0,20	0,17	0,10	39,08	2,21	2,23	2,30	-36,67
C^{21}-C^{20}-C^{22}-C^{25}	3,58	1,05	0,89	0,88	0,03	2,52	2,69	2,70	3,54
C^{21}-C^{23}-C^{27}-C^{25}	1,43	0,47	0,34	0,43	0,53	0,96	1,10	1,01	0,91
C^{21}-C^{23}-C^{27}-C^{32}	176,33	179,96	179,98	179,97	179,83	-3,63	-3,65	-3,64	-3,50
C^{22}-C^{25}-C^{27}-C^{32}	175,36	179,69	179,47	179,51	179,61	-4,33	-4,11	-4,15	-4,25
C^{23}-C^{27}-C^{32}-C^{33}	22,36	36,05	33,83	34,07	33,76	-13,69	-11,47	-11,71	-11,40
C^{25}-C^{27}-C^{32}-C^{33}	155,27	143,42	145,79	145,52	145,87	11,86	9,48	9,75	9,41
C^{23}-C^{27}-C^{32}-C^{34}	159,15	144,23	146,28	146,17	146,07	14,92	12,87	12,98	13,07
C^{25}-C^{27}-C^{32}-C^{34}	23,22	36,31	34,09	34,24	34,30	-13,09	-10,88	-11,02	-11,08
C^{27}-C^{32}-C^{33}-C^{35}	178,47	179,70	179,68	179,69	179,98	-1,22	-1,21	-1,21	-1,50
C^{34}-C^{32}-C^{33}-C^{35}	0,12	0,04	0,21	0,08	0,18	0,08	-0,09	0,03	-0,07
C^{27}-C^{32}-C^{34}-C^{37}	178,65	179,66	179,95	179,99	179,78	-1,00	-1,30	-1,33	-1,12
C^{33}-C^{32}-C^{34}-C^{37}	0,07	0,08	0,06	0,22	0,07	0,00	0,01	-0,14	0,01
C^{33}-C^{35}-C^{39}-C^{37}	1,02	0,17	0,15	0,08	0,17	0,85	0,88	0,95	0,86
C^{32}-C^{33}-C^{35}-C^{39}	0,67	0,09	0,32	0,23	0,30	0,59	0,36	0,45	0,37
C^{32}-C^{34}-C^{37}-C^{39}	0,31	0,01	0,23	0,37	0,19	0,31	0,08	-0,06	0,12
C^{34}-C^{37}-C^{39}-C^{35}	0,86	0,13	0,12	0,22	179,78	0,73	0,74	0,64	-178,92
C^{33}-C^{35}-C^{39}-O^{42}	179,69	179,72	179,93	179,92	0,08	-0,03	-0,23	-0,23	179,62
C^{34}-C^{37}-C^{39}-O^{42}	179,80	179,77	179,81	179,79	179,99	0,03	-0,01	0,02	-0,19
C^{35}-C^{39}-O^{42}-C^{43}	1,10	0,09	0,21	0,29	179,50	1,01	0,89	0,81	-178,40
C^{37}-C^{39}-O^{42}-C^{43}	178,20	179,98	179,72	179,71	0,56	-1,79	-1,52	-1,52	177,63

Tabelle A5: Geometrische Parameter und die jeweiligen Abweichungen für **2a-I**, **2a**, **6.1** und **6.2**.



2a $R^2 = C^{43}H_2\text{-}C_9H_{23}$

6.1 und **6.2** $R^2 = C^{43}H_3$

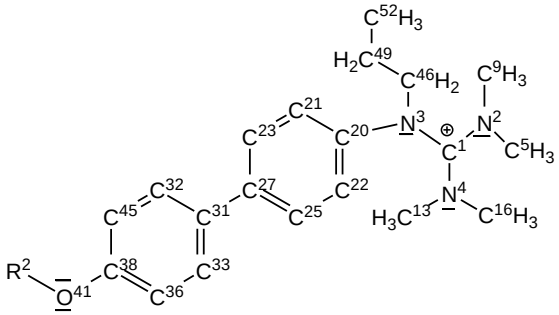
Bindungslänge [Å]	**2a-I (exp)**	**2a-I (opt)**	**2a (opt)**	**6.1**	**6.2**	Abweichungen **2a-I (exp) vs. 2a-I (opt)**	**2a-I (exp) vs. 2a (opt)**	**2a-I (exp) vs. 6.1**	**2a-I (exp) vs. 6.2**
$C^1\text{-}N^2$	1,33	1,34	1,35	1,35	1,35	-0,01	-0,03	-0,03	-0,03
$C^1\text{-}N^3$	1,36	1,37	1,36	1,36	1,36	-0,01	0,00	0,00	0,00
$C^1\text{-}N^4$	1,33	1,36	1,35	1,35	1,35	-0,03	-0,02	-0,02	-0,02
$N^2\text{-}C^5$	1,47	1,47	1,47	1,47	1,47	0,00	0,01	0,00	0,01
$N^2\text{-}C^9$	1,46	1,47	1,47	1,47	1,47	-0,01	-0,01	-0,01	-0,01
$N^3\text{-}C^{20}$	1,42	1,43	1,45	1,45	1,44	-0,02	-0,03	-0,03	-0,03
$N^3\text{-}C^{46}$	1,49	1,48	1,47	1,47	1,47	0,01	0,01	0,01	0,01
$N^4\text{-}C^{13}$	1,46	1,46	1,47	1,47	1,47	0,00	-0,01	-0,01	-0,01
$N^4\text{-}C^{16}$	1,45	1,46	1,47	1,47	1,47	-0,01	-0,02	-0,02	-0,02
$C^{20}\text{-}C^{21}$	1,37	1,40	1,40	1,40	1,40	-0,03	-0,02	-0,02	-0,02
$C^{20}\text{-}C^{22}$	1,39	1,40	1,40	1,40	1,40	-0,01	-0,01	-0,01	-0,01
$C^{21}\text{-}C^{23}$	1,38	1,39	1,39	1,39	1,39	-0,01	-0,01	-0,01	-0,01
$C^{22}\text{-}C^{25}$	1,38	1,39	1,39	1,39	1,39	-0,01	-0,01	-0,01	-0,01
$C^{23}\text{-}C^{27}$	1,38	1,41	1,41	1,41	1,41	-0,03	-0,03	-0,03	-0,03
$C^{25}\text{-}C^{27}$	1,39	1,41	1,41	1,41	1,41	-0,01	-0,02	-0,01	-0,01
$C^{27}\text{-}C^{31}$	1,49	1,48	1,48	1,48	1,48	0,01	0,02	0,02	0,02
$C^{31}\text{-}C^{32}$	1,40	1,40	1,40	1,40	1,41	-0,01	-0,01	-0,01	-0,01
$C^{31}\text{-}C^{33}$	1,39	1,41	1,41	1,41	1,40	-0,02	-0,02	-0,02	-0,01
$C^{32}\text{-}C^{34}$	1,39	1,40	1,39	1,39	1,38	0,00	0,00	0,00	0,01
$C^{33}\text{-}C^{36}$	1,38	1,39	1,38	1,38	1,39	-0,01	-0,01	-0,01	-0,01
$C^{34}\text{-}C^{38}$	1,38	1,40	1,40	1,40	1,41	-0,03	-0,03	-0,03	-0,03
$C^{36}\text{-}C^{38}$	1,38	1,40	1,41	1,40	1,40	-0,02	-0,02	-0,02	-0,02
$C^{38}\text{-}O^{41}$	1,38	1,36	1,35	1,35	1,35	0,02	0,03	0,03	0,03
$O^{41}\text{-}C^{42}$	1,42	1,43	1,44	1,42	1,42	-0,01	-0,02	-0,01	-0,01

Bindungswinkel [°]	**2a-I (exp)**	**2a-I (opt)**	**2a (opt)**	**6.1**	**6.2**	Abweichungen **2a-I (exp) vs. 2a-I (opt)**	**2a-I (exp) vs. 2a (opt)**	**2a-I (exp) vs. 6.1**	**2a-I (exp) vs. 6.2**
$C^1\text{-}N^2\text{-}C^5$	123,30	122,47	122,36	122,28	122,31	0,83	0,94	1,02	0,99
$N^3\text{-}C^{20}\text{-}C^{21}$	122,06	121,20	120,89	120,85	120,89	0,85	1,17	1,20	1,17
$N^3\text{-}C^{20}\text{-}C^{22}$	119,32	120,09	119,63	119,67	119,63	-0,77	-0,31	-0,35	-0,31
$C^{20}\text{-}C^{21}\text{-}C^{23}$	120,86	120,29	119,94	119,98	122,28	0,57	0,92	0,88	-1,42
$C^{20}\text{-}C^{22}\text{-}C^{25}$	120,52	120,54	120,15	120,12	122,27	-0,03	0,37	0,40	-1,75
$C^{23}\text{-}C^{27}\text{-}C^{25}$	117,82	117,17	117,19	117,29	122,07	0,65	0,63	0,53	-4,25
$C^{21}\text{-}C^{20}\text{-}C^{22}$	118,50	118,68	119,46	119,46	115,10	-0,18	-0,96	-0,95	3,40
$C^{21}\text{-}C^{23}\text{-}C^{27}$	121,36	121,77	121,75	121,65	120,94	-0,41	-0,39	-0,29	0,42
$C^{22}\text{-}C^{25}\text{-}C^{27}$	120,85	121,53	121,50	121,50	120,01	-0,68	-0,65	-0,65	0,84
$C^1\text{-}N^2\text{-}C^9$	122,63	122,67	122,28	122,33	120,10	-0,04	0,35	0,30	2,54
$C^1\text{-}N^4\text{-}C^{13}$	121,08	121,92	122,33	122,36	117,26	-0,84	-1,25	-1,28	3,82
$C^1\text{-}N^4\text{-}C^{16}$	122,01	122,30	122,11	122,00	119,46	-0,29	-0,10	0,00	2,55
$C^{13}\text{-}N^4\text{-}C^{16}$	116,22	115,48	114,99	115,04	121,65	0,75	1,24	1,18	-5,42
$C^1\text{-}N^3\text{-}C^{20}$	119,69	120,06	120,87	120,89	121,52	-0,36	-1,17	-1,20	-1,82
$C^{23}\text{-}C^{27}\text{-}C^{31}$	121,65	121,40	121,48	121,37	121,32	0,25	0,17	0,28	0,33
$C^{25}\text{-}C^{27}\text{-}C^{31}$	120,49	121,42	121,33	121,33	121,41	-0,93	-0,83	-0,84	-0,92
$C^{27}\text{-}C^{31}\text{-}C^{32}$	122,38	121,30	121,26	121,23	121,04	1,08	1,12	1,15	1,34
$C^{27}\text{-}C^{31}\text{-}C^{33}$	119,66	121,30	121,25	121,13	121,37	-1,64	-1,58	-1,46	-1,71
$C^{31}\text{-}C^{32}\text{-}C^{34}$	121,53	121,90	121,83	121,73	121,32	-0,37	-0,31	-0,20	0,21
$C^{31}\text{-}C^{33}\text{-}C^{36}$	120,86	121,47	121,45	121,32	121,82	-0,61	-0,59	-0,46	-0,96
$C^{34}\text{-}C^{38}\text{-}C^{36}$	120,61	119,19	119,21	119,34	119,33	1,42	1,41	1,27	1,28
$C^{32}\text{-}C^{31}\text{-}C^{33}$	117,95	117,39	117,49	117,64	117,59	0,56	0,46	0,31	0,36

C^{32}-C^{34}-C^{38}	118,89	119,74	119,72	119,70	120,28	-0,85	-0,84	-0,81	-1,40
C^{33}-C^{36}-C^{38}	120,15	120,31	120,30	120,26	119,66	-0,16	-0,15	-0,11	0,49
C^{34}-C^{38}-O^{41}	123,46	124,90	124,95	124,88	115,75	-1,43	-1,49	-1,42	7,71
C^{36}-C^{38}-O^{41}	115,92	115,91	115,84	115,78	124,91	0,00	0,08	0,14	-8,99
C^{38}-O^{41}-C^{42}	120,58	118,84	119,46	118,81	118,75	1,74	1,12	1,76	1,82
C^{1}-N^{3}-C^{46}	121,26	121,03	121,34	121,35	121,32	0,24	-0,07	-0,09	-0,06
N^{2}-C^{1}-N^{3}	118,12	121,38	120,07	120,03	120,14	-3,26	-1,95	-1,91	-2,02
N^{2}-C^{1}-N^{4}	121,65	119,69	119,53	119,58	119,49	1,96	2,12	2,07	2,15
N^{3}-C^{1}-N^{4}	120,23	118,92	120,38	120,38	120,35	1,31	-0,15	-0,15	-0,12
C^{5}-N^{2}-C^{9}	114,05	113,63	115,35	115,38	115,41	0,42	-1,31	-1,34	-1,36
C^{20}-N^{3}-C^{46}	119,01	118,91	117,59	117,57	117,54	0,10	1,43	1,44	1,47

Torsionswinkel [°]	**2a-I (exp)**	**2a-I (opt)**	**2a (opt)**	**6.1**	**6.2**	Abweichungen			
						2a-I (exp) vs. 2a-I (opt)	**2a-I (exp) vs. 2a (opt)**	**2a-I (exp) vs. 6.1**	**2a-I (exp) vs. 6.2**
N^{3}-C^{1}-N^{2}-C^{5}	150,64	144,12	144,34	144,29	144,40	6,52	6,30	6,35	6,24
N^{4}-C^{1}-N^{2}-C^{5}	28,79	36,64	34,29	34,28	34,18	-7,85	-5,50	-5,49	-5,39
N^{3}-C^{1}-N^{2}-C^{9}	31,16	22,38	35,73	35,73	35,64	8,78	-4,57	-4,57	-4,48
N^{4}-C^{1}-N^{2}-C^{9}	149,42	156,86	145,65	145,71	145,78	-7,45	3,77	3,71	3,63
C^{22}-C^{20}-C^{21}-C^{23}	2,88	0,52	0,26	0,28	150,74	2,37	2,63	2,61	-147,86
C^{22}-C^{25}-C^{27}-C^{23}	1,41	0,29	0,19	0,31	27,83	1,13	1,22	1,10	-26,42
C^{22}-C^{25}-C^{27}-C^{31}	179,47	179,20	179,74	179,55	38,25	0,28	-0,27	-0,07	141,23
C^{23}-C^{27}-C^{31}-C^{32}	31,62	34,94	32,68	33,93	143,18	-3,32	-1,05	-2,31	-111,56
C^{25}-C^{27}-C^{31}-C^{32}	150,39	144,52	147,25	145,92	140,82	5,87	3,14	4,47	9,57
C^{23}-C^{27}-C^{31}-C^{33}	148,87	145,20	147,37	146,16	40,61	3,66	1,49	2,71	108,25
C^{25}-C^{27}-C^{31}-C^{33}	29,12	35,34	32,70	33,99	0,14	-6,22	-3,58	-4,88	28,97
C^{27}-C^{31}-C^{32}-C^{34}	178,54	179,91	179,98	179,82	0,22	-1,37	-1,44	-1,28	178,32
C^{33}-C^{31}-C^{32}-C^{34}	0,98	0,05	0,03	0,10	179,49	0,93	0,95	0,88	-178,51
C^{27}-C^{31}-C^{33}-C^{36}	178,13	179,85	179,84	179,94	33,47	-1,72	-1,71	-1,81	144,66
C^{32}-C^{31}-C^{33}-C^{36}	1,40	0,01	0,21	0,14	146,23	1,39	1,19	1,26	-144,83
C^{32}-C^{34}-C^{38}-C^{36}	0,34	0,09	0,19	0,11	146,50	0,25	0,15	0,23	-146,16
C^{31}-C^{32}-C^{34}-C^{38}	0,12	0,10	0,17	0,22	33,80	0,02	-0,04	-0,10	-33,68
C^{31}-C^{33}-C^{36}-C^{38}	0,98	0,02	0,19	0,26	179,89	0,96	0,79	0,72	-178,92
C^{33}-C^{36}-C^{38}-C^{34}	0,08	0,03	0,01	0,13	0,14	0,05	0,07	-0,05	-0,06
C^{32}-C^{34}-C^{38}-O^{41}	178,56	179,82	179,82	179,89	179,86	-1,26	-1,26	-1,33	-1,30
C^{33}-C^{36}-C^{38}-O^{41}	179,06	179,89	180,00	179,87	0,11	-0,83	-0,94	-0,82	178,95
C^{34}-C^{38}-O^{41}-C^{42}	0,44	1,52	2,02	0,36	0,29	-1,08	-1,59	0,07	0,15
C^{36}-C^{38}-O^{41}-C^{42}	178,51	178,57	177,98	179,64	0,21	-0,06	0,52	-1,13	178,30
C^{21}-C^{20}-N^{3}-C^{46}	28,23	39,66	53,14	52,22	0,06	-11,43	-24,92	-23,99	28,17
C^{22}-C^{20}-N^{3}-C^{46}	147,73	138,46	125,38	126,22	0,19	9,26	22,34	21,51	147,54
N^{2}-C^{1}-N^{4}-C^{13}	153,45	149,56	150,96	151,14	179,83	3,88	2,49	2,31	-26,38
N^{2}-C^{1}-N^{4}-C^{16}	36,42	37,00	38,16	38,11	179,92	-0,58	-1,74	-1,70	-143,51
N^{2}-C^{1}-N^{3}-C^{20}	134,41	136,45	140,74	140,92	179,40	-2,03	-6,33	-6,50	-44,99
N^{4}-C^{1}-N^{3}-C^{20}	46,15	42,80	40,65	40,53	0,58	3,35	5,50	5,62	45,57
C^{21}-C^{20}-C^{22}-C^{25}	3,27	0,93	0,49	0,62	144,69	2,33	2,78	2,65	-141,42
C^{21}-C^{23}-C^{27}-C^{25}	1,02	0,13	0,04	0,04	125,05	0,89	0,98	0,99	-124,03
C^{20}-C^{21}-C^{23}-C^{27}	1,82	0,01	0,00	0,05	131,91	1,81	1,82	1,77	-130,09
C^{20}-C^{22}-C^{25}-C^{27}	2,58	0,83	0,46	0,65	49,84	1,75	2,13	1,94	-47,26
C^{21}-C^{23}-C^{27}-C^{31}	179,06	179,62	179,97	179,90	178,40	-0,56	-0,92	-0,84	0,66
N^{2}-C^{1}-N^{3}-C^{46}	47,60	42,79	33,87	33,99	178,72	4,81	13,73	13,61	-131,12
N^{4}-C^{1}-N^{3}-C^{46}	131,84	137,96	144,74	144,56	0,44	-6,13	-12,91	-12,72	131,40
N^{3}-C^{1}-N^{4}-C^{13}	25,97	31,17	27,66	27,42	0,08	-5,21	-1,69	-1,45	25,88
N^{3}-C^{1}-N^{4}-C^{16}	144,17	142,26	143,22	143,33	0,12	1,91	0,95	0,84	144,05
C^{1}-N^{3}-C^{20}-C^{21}	149,81	141,09	132,05	132,69	0,49	8,72	17,76	17,12	149,32
C^{1}-N^{3}-C^{20}-C^{22}	34,24	40,79	49,42	48,88	179,79	-6,55	-15,18	-14,64	-145,55
N^{3}-C^{20}-C^{21}-C^{23}	178,87	178,67	178,79	178,71	33,88	0,20	0,08	0,15	144,99
N^{3}-C^{20}-C^{22}-C^{25}	179,36	179,10	179,03	179,08	53,20	0,26	0,33	0,29	126,16

Tabelle A6: Geometrische Parameter und die jeweiligen Abweichungen für **4a-I**, **4a**, **8.1** und **8.2**.



4a $R^2 = C^{42}H_2\text{-}C_9H_{23}$
8.1 und **8.2** $R^2 = C^{42}H_3$

Bindungslänge [Å]	**4a I (exp.)**	**4a I (opt.)**	**4a (opt.)**	**8.1**	**8.2**	Abweichungen			
						4a-I (exp.) vs. 4a-I (opt.)	**4a-I (exp.) vs. 4a (opt.)**	**4a-I (exp.) vs. 8.1**	**4a-I (exp) vs. 8.2**
$C^1\text{-}N^2$	1,33	1,34	1,36	1,36	1,36	-0,01	-0,03	-0,03	-0,03
$C^1\text{-}N^3$	1,37	1,38	1,36	1,36	1,36	-0,01	0,01	0,01	0,01
$C^1\text{-}N^4$	1,34	1,35	1,35	1,35	1,35	-0,01	-0,01	-0,01	-0,01
$N^2\text{-}C^5$	1,45	1,46	1,47	1,47	1,47	-0,01	-0,01	-0,01	-0,01
$N^2\text{-}C^9$	1,46	1,47	1,46	1,47	1,47	-0,01	0	0	-0,01
$N^3\text{-}C^{20}$	1,44	1,44	1,44	1,44	1,45	0	0	0	-0,01
$N^3\text{-}C^{46}$	1,48	1,48	1,49	1,49	1,49	0	-0,01	-0,01	-0,01
$N^4\text{-}C^{13}$	1,46	1,46	1,47	1,47	1,47	0	0	0	0
$N^4\text{-}C^{16}$	1,46	1,47	1,47	1,47	1,47	-0,01	-0,01	-0,01	-0,01
$C^{20}\text{-}C^{21}$	1,38	1,4	1,4	1,4	1,4	-0,02	-0,02	-0,02	-0,02
$C^{20}\text{-}C^{22}$	1,38	1,4	1,4	1,4	1,4	-0,02	-0,02	-0,02	-0,02
$C^{21}\text{-}C^{23}$	1,39	1,39	1,39	1,39	1,39	0	0	0	0
$C^{22}\text{-}C^{25}$	1,38	1,39	1,39	1,39	1,39	-0,01	-0,01	-0,01	-0,01
$C^{23}\text{-}C^{27}$	1,38	1,41	1,41	1,41	1,41	-0,02	-0,02	-0,02	-0,03
$C^{25}\text{-}C^{27}$	1,39	1,41	1,41	1,41	1,41	-0,01	-0,01	-0,01	-0,01
$C^{27}\text{-}C^{31}$	1,48	1,48	1,48	1,48	1,48	0	0,01	0,01	0,01
$C^{31}\text{-}C^{32}$	1,38	1,4	1,4	1,4	1,41	-0,02	-0,02	-0,02	-0,03
$C^{31}\text{-}C^{33}$	1,39	1,41	1,41	1,41	1,4	-0,02	-0,02	-0,02	-0,02
$C^{32}\text{-}C^{34}$	1,39	1,4	1,39	1,39	1,38	-0,01	-0,01	-0,01	0
$C^{33}\text{-}C^{36}$	1,38	1,39	1,38	1,38	1,39	-0,01	-0,01	-0,01	-0,01
$C^{34}\text{-}C^{38}$	1,37	1,4	1,4	1,4	1,41	-0,03	-0,04	-0,03	-0,04
$C^{36}\text{-}C^{38}$	1,37	1,4	1,41	1,4	1,4	-0,04	-0,04	-0,04	-0,04
$C^{38}\text{-}O^{41}$	1,37	1,36	1,35	1,36	1,35	0,01	0,02	0,02	0,02
$O^{41}\text{-}C^{42}$	1,37	1,43	1,44	1,42	1,42	-0,06	-0,06	-0,05	-0,05
$C^{46}\text{-}C^{49}$	1,5	1,54	1,54	1,54	1,53	-0,04	-0,04	-0,04	-0,03
$C^{49}\text{-}C^{52}$	1,53	1,53	1,53	1,53	1,53	0	0	0	0

Bindungswinkel [°]	**4a I (exp.)**	**4a I (opt.)**	**4a (opt.)**	**8.1**	**8.2**	Abweichungen			
						4a-I (exp.) vs. 4a-I (opt.)	**4a-I (exp.) vs. 4a (opt.)**	**4a-I (exp.) vs. 8.1**	**4a-I (exp) vs. 8.2**
$C^1\text{-}N^2\text{-}C^5$	122,9	123,09	122,32	122,34	122,17	-0,18	0,59	0,56	0,73
$N^3\text{-}C^{20}\text{-}C^{21}$	121,27	120,94	121,45	121,42	122,08	0,33	-0,19	-0,15	-0,81
$N^3\text{-}C^{20}\text{-}C^{22}$	118,59	119,53	119,38	119,47	118,74	-0,94	-0,79	-0,88	-0,16
$C^{20}\text{-}C^{21}\text{-}C^{23}$	119,98	120,14	120,07	120,11	120,03	-0,16	-0,09	-0,13	-0,05
$C^{20}\text{-}C^{22}\text{-}C^{25}$	119,23	119,62	120,32	120,33	120,44	-0,39	-1,08	-1,1	-1,2
$C^{23}\text{-}C^{27}\text{-}C^{25}$	117,51	117,42	117,13	117,14	117,28	0,08	0,38	0,37	0,23
$C^{21}\text{-}C^{20}\text{-}C^{22}$	120,13	119,51	119,14	119,08	119,17	0,62	1	1,05	0,97
$C^{21}\text{-}C^{23}\text{-}C^{27}$	121,09	121,43	121,82	121,8	121,72	-0,34	-0,73	-0,7	-0,63
$C^{22}\text{-}C^{25}\text{-}C^{27}$	121,99	121,87	121,52	121,55	121,36	0,11	0,46	0,44	0,62
$C^1\text{-}N^2\text{-}C^9$	122,18	122	122,51	122,48	122,67	0,18	-0,33	-0,3	-0,49
$C^1\text{-}N^4\text{-}C^{13}$	121,49	121,02	122,32	122,41	122,51	0,47	-0,83	-0,92	-1,02
$C^1\text{-}N^4\text{-}C^{16}$	123,17	123,31	122,13	122,12	122,08	-0,14	1,04	1,05	1,09
$C^{13}\text{-}N^4\text{-}C^{16}$	115,01	114,34	114,77	114,75	114,99	0,67	0,24	0,25	0,02
$C^1\text{-}N^3\text{-}C^{20}$	119,36	118,33	119,64	119,68	118,87	1,03	-0,29	-0,33	0,49
$C^{23}\text{-}C^{27}\text{-}C^{31}$	122,37	121,35	121,54	121,46	121,29	1,02	0,83	0,91	1,08
$C^{25}\text{-}C^{27}\text{-}C^{31}$	120,12	121,23	121,33	121,4	121,43	-1,1	-1,21	-1,28	-1,31
$C^{27}\text{-}C^{31}\text{-}C^{32}$	122,17	121,35	121,34	121,29	121,08	0,82	0,83	0,89	1,09
$C^{27}\text{-}C^{31}\text{-}C^{33}$	120,6	121,24	121,13	121,16	121,31	-0,64	-0,52	-0,55	-0,71

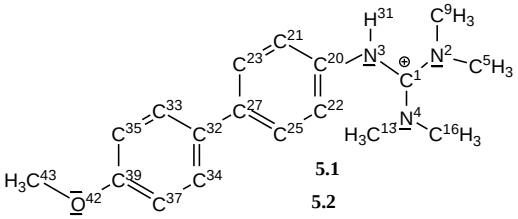
C^{31}-C^{32}-C^{34}	121,89	121,91	121,82	121,79	121,31	-0,01	0,07	0,1	0,58
C^{31}-C^{33}-C^{36}	120,96	121,41	121,33	121,38	121,81	-0,45	-0,37	-0,42	-0,85
C^{34}-C^{38}-C^{36}	119,88	119,27	119,17	119,32	119,37	0,61	0,71	0,56	0,51
C^{32}-C^{31}-C^{33}	117,21	117,4	117,53	117,56	117,61	-0,19	-0,32	-0,34	-0,39
C^{32}-C^{34}-C^{38}	119,37	119,69	119,76	119,67	120,28	-0,33	-0,39	-0,31	-0,91
C^{33}-C^{36}-C^{38}	120,59	120,31	120,39	120,28	119,63	0,28	0,2	0,31	0,96
C^{34}-C^{38}-O^{41}	125,2	124,87	125,01	124,92	115,74	0,33	0,19	0,28	9,47
C^{36}-C^{38}-O^{41}	114,89	115,86	115,81	115,76	124,89	-0,96	-0,92	-0,87	-10
C^{38}-O^{41}-C^{42}	119,98	118,83	119,39	118,75	118,81	1,15	0,59	1,23	1,17
C^{1}-N^{3}-C^{46}	119,66	121,84	121,75	121,76	121,27	-2,17	-2,09	-2,1	-1,6
N^{2}-C^{1}-N^{3}	118,6	119,55	120,42	120,47	120,97	-0,95	-1,81	-1,86	-2,37
N^{2}-C^{1}-N^{4}	121,46	121,96	119,14	119,09	118,93	-0,51	2,31	2,37	2,53
N^{3}-C^{1}-N^{4}	119,94	118,42	120,44	120,44	120,1	1,52	-0,5	-0,5	-0,16
C^{5}-N^{2}-C^{9}	114,91	113,29	115,18	115,18	115,14	1,62	-0,27	-0,27	-0,23
C^{20}-N^{3}-C^{46}	120,7	119,4	118,58	118,53	118,67	1,3	2,12	2,17	2,02
C^{46}-C^{49}-C^{52}	113,72	114,65	115,17	115,18	110,73	-0,93	-1,45	-1,46	2,99
N^{3}-C^{46}-C^{49}	114,31	114,78	114,81	114,84	114,72	-0,47	-0,5	-0,53	-0,41

Torsionswinkel [°]	**4a I (exp.)**	**4a I (opt.)**	**4a (opt.)**	**8.1**	**8.2**	Abweichungen			
						4a-I (exp.) vs. 4a-I (opt.)	**4a-I (exp.) vs. 4a (opt.)**	**4a-I (exp.) vs. 8.1**	**4a-I (exp) vs. 8.2**
N^{3}-C^{1}-N^{2}-C^{5}	146,69	160,26	144,32	144,15	144,3	-13,57	2,37	2,54	2,38
N^{4}-C^{1}-N^{2}-C^{5}	33,1	16,78	35,39	35,6	34,67	16,32	-2,29	-2,5	-1,57
N^{3}-C^{1}-N^{2}-C^{9}	34,05	35,22	35,62	35,77	37,08	-1,18	-1,57	-1,73	-3,04
N^{4}-C^{1}-N^{2}-C^{9}	146,17	147,75	144,67	144,48	143,94	-1,58	1,49	1,69	2,23
N^{4}-C^{1}-N^{3}-C^{20}	45,06	53,76	42,83	42,38	45,06	-8,71	2,23	2,68	0
C^{22}-C^{20}-C^{21}-C^{23}	1,36	0,39	0,42	0,42	0,46	0,97	0,94	0,95	0,9
C^{22}-C^{25}-C^{27}-C^{23}	0,66	0,64	0,09	0,1	0,35	0,02	0,57	0,56	0,32
C^{22}-C^{25}-C^{27}-C^{31}	179,09	178,76	179,78	179,76	179,7	0,33	-0,69	-0,67	-0,61
C^{23}-C^{27}-C^{31}-C^{32}	35,62	35,17	33,79	33,78	34	0,45	1,84	1,84	1,62
C^{25}-C^{27}-C^{31}-C^{32}	144,64	144,2	146,08	146,08	146,04	0,43	-1,44	-1,44	-1,41
C^{23}-C^{27}-C^{31}-C^{33}	143,13	145,31	146,15	146,18	145,98	-2,19	-3,02	-3,05	-2,85
C^{25}-C^{27}-C^{31}-C^{33}	36,61	35,31	33,98	33,96	33,98	1,3	2,63	2,65	2,64
C^{27}-C^{31}-C^{32}-C^{34}	178,09	179,39	179,97	179,98	179,9	-1,3	-1,89	-1,9	-1,81
C^{33}-C^{31}-C^{32}-C^{34}	3,13	0,15	0,04	0,02	0,12	2,98	3,09	3,1	3,01
C^{27}-C^{31}-C^{33}-C^{36}	177,93	179,38	179,72	179,77	179,79	-1,45	-1,8	-1,84	-1,86
C^{32}-C^{31}-C^{33}-C^{36}	3,26	0,16	0,21	0,19	0,19	3,11	3,05	3,07	3,07
C^{32}-C^{34}-C^{38}-C^{36}	1,61	0,38	0,17	0,12	0,06	1,23	1,45	1,49	1,55
C^{31}-C^{32}-C^{34}-C^{38}	0,74	0,12	0,22	0,17	0,24	0,62	0,52	0,57	0,5
C^{31}-C^{33}-C^{36}-C^{38}	1,05	0,11	0,27	0,24	0,37	0,94	0,77	0,8	0,68
C^{32}-C^{34}-C^{38}-O^{41}	179,94	179,48	179,75	179,85	179,89	0,45	0,19	0,09	0,05
C^{33}-C^{36}-C^{38}-C^{34}	1,47	0,38	0,08	0,09	0,24	1,09	1,39	1,38	1,22
C^{33}-C^{36}-C^{38}-O^{41}	179,96	179,5	180	179,94	179,82	0,46	-0,04	0,01	0,14
C^{34}-C^{38}-O^{41}-C^{42}	9,37	2,07	0,77	0,23	179,34	7,3	8,6	9,14	-169,97
C^{36}-C^{38}-O^{41}-C^{42}	172,23	177,8	179,15	179,74	0,71	-5,57	-6,91	-7,51	171,52
N^{4}-C^{1}-N^{3}-C^{46}	128,9	133,87	138,96	139,33	147,57	-4,97	-10,07	-10,43	-18,67
C^{21}-C^{20}-N^{3}-C^{46}	28,75	42,76	43,44	43,19	70,78	-14,01	-14,68	-14,44	-42,03
C^{22}-C^{20}-N^{3}-C^{46}	149,79	135,41	134,51	134,75	107,98	14,38	15,28	15,04	41,8
N^{2}-C^{1}-N^{4}-C^{13}	155,52	153,8	153,63	153,39	150,02	1,72	1,88	2,12	5,5
N^{3}-C^{1}-N^{4}-C^{13}	24,27	23,27	26,07	26,36	28,97	1	-1,81	-2,09	-4,7
N^{2}-C^{1}-N^{4}-C^{16}	31,45	40,11	37,03	36,84	37,81	-8,66	-5,58	-5,39	-6,36
N^{3}-C^{1}-N^{4}-C^{16}	148,77	142,82	143,26	143,41	143,2	5,94	5,51	5,36	5,56
N^{2}-C^{1}-N^{3}-C^{20}	135,15	129,1	137,47	137,88	135,98	6,06	-2,31	-2,72	-0,82
C^{1}-N^{3}-C^{20}-C^{21}	145,13	144,68	138,3	138,46	121,51	0,45	6,84	6,67	23,62
C^{1}-N^{3}-C^{20}-C^{22}	36,32	37,15	43,76	43,6	59,72	-0,83	-7,43	-7,27	-23,4
N^{3}-C^{20}-C^{21}-C^{23}	179,88	177,77	178,37	178,36	178,29	2,11	1,51	1,52	1,59
N^{3}-C^{20}-C^{22}-C^{25}	178,68	178,57	178,99	178,98	178,5	0,11	-0,31	-0,29	0,18
C^{21}-C^{20}-C^{22}-C^{25}	2,76	0,38	1	0,99	0,3	2,38	1,76	1,77	2,46
C^{21}-C^{23}-C^{27}-C^{25}	2,1	0,15	0,5	0,48	0,18	1,95	1,61	1,62	1,92
C^{20}-C^{21}-C^{23}-C^{27}	1,13	0,67	0,33	0,32	0,22	0,46	0,8	0,81	0,91
C^{20}-C^{22}-C^{25}-C^{27}	1,75	0,91	0,84	0,84	0,11	0,84	0,91	0,91	1,65
C^{21}-C^{23}-C^{27}-C^{31}	177,65	179,55	179,63	179,66	179,86	-1,9	-1,99	-2,01	-2,22
N^{2}-C^{1}-N^{3}-C^{46}	50,89	43,27	40,74	40,42	31,4	7,62	10,15	10,48	19,5
C^{1}-N^{3}-C^{46}-C^{49}	78,2	83,57	81,38	81,31	123,34	-5,37	-3,18	-3,11	-45,14
C^{20}-N^{3}-C^{46}-C^{49}	95,67	104,14	100,39	100,38	69,26	-8,47	-4,72	-4,71	26,41
N^{3}-C^{46}-C^{49}-C^{52}	68,05	71,62	68,93	68,48	173,67	-3,58	-0,89	-0,43	-105,63

Anhang B: NBO- und NLMO-Analyse

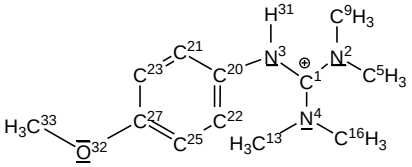
Tabelle B1: Mit der NBO-Analyse berechnete Ladungsverteilung für N^3-H-substituierte Modellsysteme **5.1**, **5.1-I**, **5.2**, **9** und **11** (Geometrie optimiert mit B3LYP bzw. B97D).

	5.1		**5.1-I**		**5.2**		**9**		**11**
	B3LYP	B97D	B3LYP	B97D	B3LYP		B3LYP		B3LYP
C^1	0,70	0,70	0,70	0,70	0,70	C^1	0,70	C^1	0,70
N^2	-0,44	-0,44	-0,44	-0,44	-0,43	N^2	-0,43	N^2	-0,43
N^3	-0,61	-0,61	-0,61	-0,61	-0,61	N^3	-0,61	N^3	-0,62
N^4	-0,43	-0,44	-0,43	-0,43	-0,43	N^4	-0,43	N^4	-0,45
C^5	-0,49	-0,49	-0,49	-0,49	-0,49	C^5	-0,49	C^5	-0,49
H^6	0,26	0,26	0,25	0,24	0,25	H^6	0,25	H^6	0,26
H^7	0,25	0,25	0,25	0,26	0,25	H^7	0,25	H^7	0,25
H^8	0,25	0,26	0,25	0,25	0,25	H^8	0,25	H^8	0,25
C^9	-0,50	-0,50	-0,49	-0,50	-0,50	C^9	-0,50	C^9	-0,50
H^{10}	0,26	0,26	0,26	0,26	0,26	H^{10}	0,25	H^{10}	0,26
H^{11}	0,24	0,25	0,23	0,23	0,24	H^{11}	0,24	H^{11}	0,25
H^{12}	0,26	0,26	0,26	0,26	0,26	H^{12}	0,26	H^{12}	0,26
C^{13}	-0,49	-0,49	-0,49	-0,49	-0,48	C^{13}	-0,48	C^{13}	-0,49
H^{14}	0,25	0,25	0,25	0,26	0,26	H^{14}	0,25	H^{14}	0,25
H^{15}	0,25	0,26	0,25	0,26	0,25	H^{15}	0,25	H^{15}	0,25
C^{16}	-0,49	-0,49	-0,49	-0,49	-0,48	C^{16}	-0,48	C^{16}	-0,49
H^{17}	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	H^{17}	0,25	H^{17}	0,25
H^{18}	0,25	0,25	0,26	0,26	0,24	H^{18}	0,24	H^{18}	0,25
H^{19}	0,26	0,26	0,26	0,26	0,25	H^{19}	0,25	H^{19}	0,26
C^{20}	0,10	0,10	0,10	0,10	0,09	C^{20}	0,07	H^{20}	0,26
C^{21}	-0,25	-0,25	-0,25	-0,25	-0,24	C^{21}	-0,23	H^{21}	0,45
C^{22}	-0,25	-0,26	-0,26	-0,26	-0,25	C^{22}	-0,23	C^{22}	-0,50
C^{23}	-0,20	-0,20	-0,20	-0,20	-0,20	C^{23}	-0,25	H^{23}	0,26
H^{24}	0,25	0,25	0,24	0,24	0,25	H^{24}	0,25	H^{24}	0,25
C^{25}	-0,21	-0,21	-0,20	-0,20	-0,21	C^{25}	-0,31	H^{25}	0,25
H^{26}	0,24	0,24	0,25	0,25	0,24	H^{26}	0,25		
C^{27}	-0,02	-0,02	-0,02	-0,02	-0,01	C^{27}	0,35		
H^{28}	0,26	0,26	0,26	0,26	0,26	H^{28}	0,27		
H^{29}	0,26	0,26	0,26	0,26	0,26	H^{29}	0,26		
H^{30}	0,26	0,26	0,26	0,26	0,26	H^{30}	0,25		
H^{31}	0,45	0,45	0,45	0,45	0,44	H^{31}	0,44		
C^{32}	-0,10	-0,10	-0,10	-0,10	-0,10	O^{32}	-0,50		
C^{33}	-0,20	-0,19	-0,20	-0,20	-0,21	C^{33}	-0,33		
C^{34}	-0,21	-0,21	-0,21	-0,21	-0,20	H^{34}	0,21		
C^{35}	-0,31	-0,32	-0,31	-0,31	-0,26	H^{35}	0,25		
H^{36}	0,24	0,24	0,24	0,24	0,24	H^{36}	0,21		
C^{37}	-0,26	-0,27	-0,26	-0,27	-0,31				
H^{38}	0,24	0,24	0,24	0,24	0,24				
C^{39}	0,34	0,34	0,34	0,34	0,34				
H^{40}	0,25	0,25	0,25	0,25	0,26				
H^{41}	0,26	0,26	0,26	0,26	0,25				
O^{42}	-0,51	-0,51	-0,51	-0,51	-0,51				
C^{43}	-0,33	-0,34	-0,33	-0,34	-0,32				
H^{44}	0,21	0,21	0,21	0,21	0,24				
H^{45}	0,21	0,21	0,21	0,21	0,21				
H^{46}	0,24	0,24	0,24	0,24	0,21				

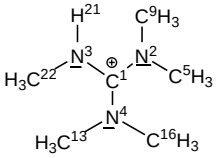


5.1

5.2



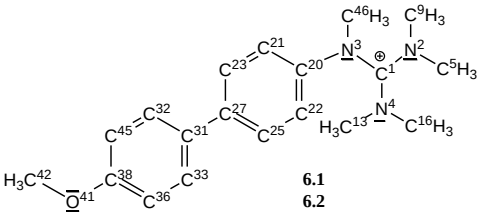
9



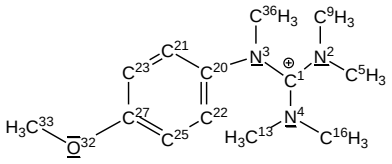
11

Tabelle B2: Mit der NBO-Analyse berechnete Ladungsverteilung für N^3-Me-substituierte Modellsysteme **6.1**, **6.1-I**, **6.2**, **10** und **12** (Geometrie optimiert mit B3LYP bzw. B97D).

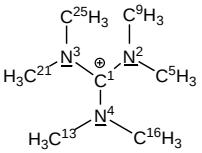
	6.1		**6.1-I**		**6.2**		**10**		**12**
	B3LYP	B97D	B3LYP	B97D	B3LYP		B3LYP		B3LYP
C^1	0,70	0,70	0,70	0,70	0,70	C^1	0,70	C^1	0,70
N^2	-0,44	-0,44	-0,42	-0,42	-0,44	N^2	-0,44	N^2	-0,43
N^3	-0,44	-0,44	-0,44	-0,44	-0,43	N^3	-0,43	N^3	-0,43
N^4	-0,43	-0,43	-0,43	-0,44	-0,42	N^4	-0,42	N^4	-0,43
C^5	-0,49	-0,49	-0,49	-0,49	-0,49	C^5	-0,49	C^5	-0,49
H^6	0,26	0,26	0,25	0,25	0,25	H^6	0,25	H^6	0,26
H^7	0,25	0,26	0,25	0,26	0,25	H^7	0,25	H^7	0,25
H^8	0,24	0,24	0,25	0,25	0,24	H^8	0,24	H^8	0,24
C^9	-0,49	-0,49	-0,49	-0,49	-0,49	C^9	-0,49	C^9	-0,49
H^{10}	0,25	0,25	0,26	0,26	0,25	H^{10}	0,25	H^{10}	0,25
H^{11}	0,25	0,25	0,24	0,24	0,24	H^{11}	0,24	H^{11}	0,24
H^{12}	0,26	0,26	0,26	0,26	0,25	H^{12}	0,25	H^{12}	0,26
C^{13}	-0,49	-0,49	-0,49	-0,49	-0,48	C^{13}	-0,48	C^{13}	-0,49
H^{14}	0,25	0,26	0,25	0,25	0,25	H^{14}	0,25	H^{14}	0,25
H^{15}	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	H^{15}	0,25	H^{15}	0,24
C^{16}	-0,49	-0,49	-0,49	-0,49	-0,48	C^{16}	-0,48	C^{16}	-0,49
H^{17}	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	H^{17}	0,25	H^{17}	0,25
H^{18}	0,25	0,25	0,25	0,25	0,24	H^{18}	0,24	H^{18}	0,24
H^{19}	0,25	0,26	0,25	0,25	0,25	H^{19}	0,25	H^{19}	0,26
C^{20}	0,10	0,10	0,11	0,11	0,10	C^{20}	0,08	H^{20}	0,26
C^{21}	-0,24	-0,24	-0,24	-0,25	-0,24	C^{21}	-0,24	C^{21}	-0,49
C^{22}	-0,25	-0,25	-0,25	-0,25	-0,24	C^{22}	-0,22	H^{22}	0,26
C^{23}	-0,21	-0,21	-0,21	-0,21	-0,21	C^{23}	-0,25	H^{23}	0,25
H^{24}	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	H^{24}	0,25	H^{24}	0,24
C^{25}	-0,21	-0,21	-0,21	-0,21	-0,21	C^{25}	-0,31	C^{25}	-0,49
H^{26}	0,24	0,24	0,24	0,24	0,24	H^{26}	0,24	H^{26}	0,25
C^{27}	-0,01	-0,02	-0,02	-0,02	-0,01	C^{27}	0,35	H^{27}	0,24
H^{28}	0,26	0,26	0,26	0,26	0,26	H^{28}	0,27	H^{28}	0,26
H^{29}	0,26	0,26	0,26	0,26	0,26	H^{29}	0,26		
H^{30}	0,26	0,25	0,26	0,25	0,25	H^{30}	0,25		
C^{31}	-0,10	-0,10	-0,10	-0,10	-0,10	O^{31}	-0,50		
C^{32}	-0,20	-0,19	-0,20	-0,20	-0,21	C^{32}	-0,33		
C^{33}	-0,21	-0,21	-0,21	-0,21	-0,20	H^{33}	0,21		
C^{34}	-0,31	-0,32	-0,31	-0,31	-0,26	H^{34}	0,25		
H^{35}	0,24	0,24	0,24	0,24	0,24	H^{35}	0,21		
C^{36}	-0,27	-0,27	-0,26	-0,27	-0,31	C^{36}	-0,48		
H^{37}	0,24	0,24	0,24	0,24	0,24	H^{37}	0,25		
C^{38}	0,34	0,34	0,34	0,34	0,34	H^{38}	0,24		
H^{39}	0,25	0,25	0,25	0,25	0,26	H^{39}	0,26		
H^{40}	0,26	0,26	0,26	0,26	0,25				
O^{41}	-0,51	-0,51	-0,51	-0,51	-0,51				
C^{42}	-0,33	-0,34	-0,33	-0,34	-0,32				
H^{43}	0,21	0,21	0,21	0,21	0,24				
H^{44}	0,21	0,21	0,21	0,21	0,21				
H^{45}	0,24	0,24	0,24	0,24	0,21				
C^{46}	-0,48	-0,48	-0,48	-0,48	-0,48				
H^{47}	0,26	0,26	0,25	0,25	0,25				
H^{48}	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25				
H^{49}	0,25	0,25	0,25	0,25	0,26				



6.1
6.2



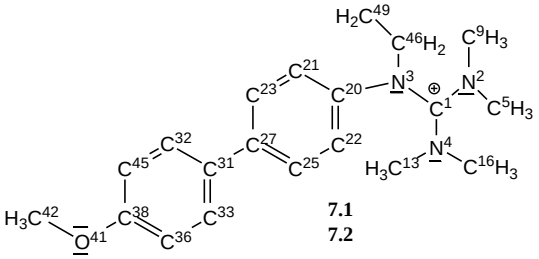
10



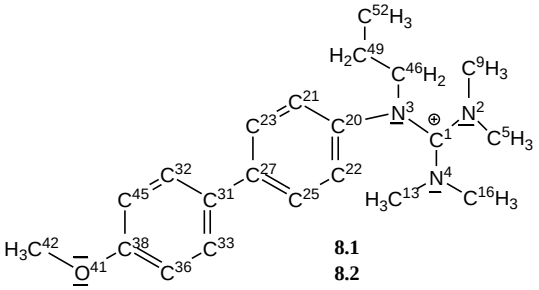
12

Tabelle B3: Mit der NBO-Analyse berechnete Ladungsverteilung für N^3-Et und N^3-*n*-Pr-substituierte Modellsysteme **7.1**, **7.2**, **8.1**, **8.1-I** und **8.2** (Geometrie optimiert mit B3LYP bzw. B97D).

	7.1	**7.2**		**8.1**		**8.1-I**		**8.2**
	B3LYP	B3LYP		B3LYP	B97D	B3LYP	B97D	B3LYP
C^1	0,70	0,71	C^1	0,70	0,70	0,70	0,70	0,71
N^2	-0,44	-0,44	N^2	-0,44	-0,44	-0,42	-0,42	-0,44
N^3	-0,44	-0,45	N^3	-0,45	-0,44	-0,46	-0,46	-0,45
N^4	-0,42	-0,43	N^4	-0,42	-0,43	-0,42	-0,43	-0,43
C^5	-0,49	-0,49	C^5	-0,49	-0,49	-0,49	-0,49	-0,49
H^6	0,26	0,26	H^6	0,25	0,25	0,26	0,26	0,25
H^7	0,25	0,25	H^7	0,25	0,26	0,26	0,26	0,25
H^8	0,24	0,24	H^8	0,24	0,25	0,24	0,24	0,24
C^9	-0,49	-0,49	C^9	-0,49	-0,49	-0,49	-0,49	-0,49
H^{10}	0,26	0,25	H^{10}	0,26	0,26	0,26	0,26	0,25
H^{11}	0,24	0,25	H^{11}	0,24	0,24	0,25	0,25	0,25
H^{12}	0,26	0,25	H^{12}	0,26	0,26	0,25	0,25	0,25
C^{13}	-0,49	-0,49	C^{13}	-0,49	-0,49	-0,49	-0,49	-0,49
H^{14}	0,25	0,25	H^{14}	0,25	0,25	0,26	0,25	0,25
H^{15}	0,25	0,25	H^{15}	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
C^{16}	-0,49	-0,49	C^{16}	-0,49	-0,49	-0,49	-0,49	-0,49
H^{17}	0,25	0,25	H^{17}	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
H^{18}	0,25	0,25	H^{18}	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
H^{19}	0,25	0,25	H^{19}	0,25	0,26	0,25	0,26	0,25
C^{20}	0,11	0,10	C^{20}	0,11	0,11	0,12	0,12	0,10
C^{21}	-0,25	-0,24	C^{21}	-0,25	-0,25	-0,25	-0,26	-0,24
C^{22}	-0,25	-0,24	C^{22}	-0,25	-0,26	-0,26	-0,26	-0,24
C^{23}	-0,20	-0,21	C^{23}	-0,20	-0,20	-0,20	-0,20	-0,21
H^{24}	0,25	0,25	H^{24}	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
C^{25}	-0,21	-0,21	C^{25}	-0,21	-0,21	-0,21	-0,21	-0,21
H^{26}	0,24	0,24	H^{26}	0,24	0,24	0,24	0,24	0,24
C^{27}	-0,02	-0,01	C^{27}	-0,02	-0,02	-0,02	-0,03	-0,01
H^{28}	0,26	0,26	H^{28}	0,26	0,26	0,26	0,26	0,26
H^{29}	0,26	0,26	H^{29}	0,25	0,26	0,25	0,26	0,26
H^{30}	0,26	0,26	H^{30}	0,26	0,25	0,26	0,26	0,26
C^{31}	-0,10	-0,10	C^{31}	-0,10	-0,10	-0,10	-0,10	-0,10
C^{32}	-0,20	-0,20	C^{32}	-0,20	-0,20	-0,20	-0,20	-0,20
C^{33}	-0,20	-0,20	C^{33}	-0,20	-0,21	-0,21	-0,21	-0,20
C^{34}	-0,26	-0,26	C^{34}	-0,26	-0,32	-0,31	-0,31	-0,26
H^{35}	0,24	0,24	H^{35}	0,24	0,24	0,24	0,24	0,24
C^{36}	-0,31	-0,31	C^{36}	-0,31	-0,27	-0,26	-0,27	-0,31
H^{37}	0,24	0,24	H^{37}	0,24	0,24	0,24	0,24	0,24
C^{38}	0,34	0,34	C^{38}	0,34	0,34	0,34	0,34	0,34
H^{39}	0,26	0,26	H^{39}	0,26	0,25	0,25	0,25	0,26
H^{40}	0,25	0,25	H^{40}	0,25	0,26	0,26	0,26	0,25
O^{41}	-0,51	-0,51	O^{41}	-0,51	-0,51	-0,51	-0,51	-0,51
C^{42}	-0,33	-0,33	C^{42}	-0,33	-0,34	-0,33	-0,34	-0,33
H^{43}	0,24	0,24	H^{43}	0,24	0,21	0,21	0,21	0,24
H^{44}	0,21	0,21	H^{44}	0,21	0,21	0,21	0,21	0,21
H^{45}	0,21	0,21	H^{45}	0,21	0,24	0,24	0,24	0,21
C^{46}	-0,26	-0,26	C^{46}	-0,26	-0,26	-0,26	-0,27	-0,26
H^{47}	0,24	0,25	H^{47}	0,24	0,24	0,24	0,24	0,24
H^{48}	0,27	0,25	H^{48}	0,27	0,27	0,27	0,27	0,25
C^{49}	-0,71	-0,71	C^{49}	-0,48	-0,48	-0,48	-0,48	-0,48
H^{50}	0,27	0,25	H^{50}	0,26	0,26	0,26	0,26	0,25
H^{51}	0,24	0,24	H^{51}	0,24	0,24	0,24	0,24	0,24
H^{52}	0,24	0,26	C^{52}	-0,70	-0,70	-0,70	-0,70	-0,69
			H^{53}	0,23	0,23	0,24	0,24	0,24
			H^{54}	0,26	0,26	0,26	0,26	0,26
			H^{55}	0,22	0,22	0,22	0,22	0,23



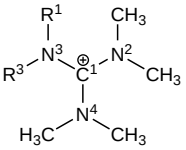
7.1
7.2



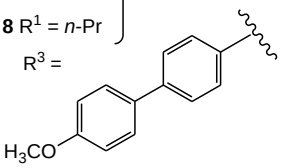
8.1
8.2

Tabelle B4: Wiberg-Bindungsindizes (Wiberg Bond Index WBI) für Modellsysteme **5** – **12**.

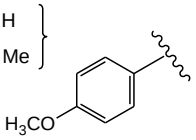
5		**6**		**7**		**8**		**9**		**10**		**11**		**12**	
C^{1}	3,90	C^{1}	3,90	C^{1}	3,90	C^{1}	3,90	C^{1}	3,90	C^{1}	3,90	C^{1}	3,90	C^{1}	3,90
N^{2}	3,39	N^{2}	3,38	N^{2}	3,38	N^{2}	3,38	N^{2}	3,38	N^{2}	3,38	N^{2}	3,39	N^{2}	3,39
N^{3}	3,24	N^{3}	3,39	N^{3}	3,38	N^{3}	3,38	N^{3}	3,24	N^{3}	3,39	N^{3}	3,23	N^{3}	3,39
N^{4}	3,39	N^{4}	3,40	N^{4}	3,41	N^{4}	3,41	N^{4}	3,38	N^{4}	3,40	N^{4}	3,37	N^{4}	3,39
C^{5}	3,74	C^{5}	3,75	C^{5}	3,75	C^{5}	3,75	C^{5}	3,75	C^{5}	3,75	C^{5}	3,74	C^{5}	3,75
H^{6}	0,94	H^{6}	0,94	H^{6}	0,94	H^{6}	0,94	H^{6}	0,94	H^{6}	0,94	H^{6}	0,93	H^{6}	0,94
H^{7}	0,94	H^{7}	0,94	H^{7}	0,94	H^{7}	0,94	H^{7}	0,94	H^{7}	0,94	H^{7}	0,94	H^{7}	0,94
H^{8}	0,94	H^{8}	0,94	H^{8}	0,94	H^{8}	0,94	H^{8}	0,94	H^{8}	0,94	H^{8}	0,94	H^{8}	0,94
C^{9}	3,74	C^{9}	3,75	C^{9}	3,75	C^{9}	3,75	C^{9}	3,74	C^{9}	3,75	C^{9}	3,74	C^{9}	3,75
H^{10}	0,93	H^{10}	0,94	H^{10}	0,94	H^{10}	0,94	H^{10}	0,94	H^{10}	0,94	H^{10}	0,94	H^{10}	0,94
H^{11}	0,94	H^{11}	0,94	H^{11}	0,94	H^{11}	0,94	H^{11}	0,94	H^{11}	0,94	H^{11}	0,94	H^{11}	0,94
H^{12}	0,93	H^{12}	0,94	H^{12}	0,94	H^{12}	0,94	H^{12}	0,93	H^{12}	0,94	H^{12}	0,93	H^{12}	0,94
C^{13}	3,74	C^{13}	3,74	C^{13}	3,74	C^{13}	3,74	C^{13}	3,74	C^{13}	3,75	C^{13}	3,74	C^{13}	3,75
H^{14}	0,94	H^{14}	0,94	H^{14}	0,94	H^{14}	0,94	H^{14}	0,94	H^{14}	0,94	H^{14}	0,94	H^{14}	0,94
H^{15}	0,94	H^{15}	0,94	H^{15}	0,94	H^{15}	0,94	H^{15}	0,94	H^{15}	0,94	H^{15}	0,94	H^{15}	0,94
C^{16}	3,75	C^{16}	3,75	C^{16}	3,75	C^{16}	3,75	C^{16}	3,75	C^{16}	3,75	C^{16}	3,74	C^{16}	3,75
H^{17}	0,94	H^{17}	0,94	H^{17}	0,94	H^{17}	0,94	H^{17}	0,94	H^{17}	0,94	H^{17}	0,94	H^{17}	0,94
H^{18}	0,94	H^{18}	0,94	H^{18}	0,94	H^{18}	0,94	H^{18}	0,94	H^{18}	0,94	H^{18}	0,94	H^{18}	0,94
H^{19}	0,93	H^{19}	0,94	H^{19}	0,94	H^{19}	0,94	H^{19}	0,94	H^{19}	0,94	H^{19}	0,93	H^{19}	0,94
C^{20}	3,94	C^{20}	3,94	C^{20}	3,94	C^{20}	3,94	C^{20}	3,93	C^{20}	3,93	H^{20}	0,93	H^{20}	0,94
C^{21}	3,94	C^{21}	3,94	C^{21}	3,94	C^{21}	3,94	C^{21}	3,94	C^{21}	3,94	H^{21}	0,80	C^{21}	3,75
C^{22}	3,94	C^{22}	3,94	C^{22}	3,94	C^{22}	3,94	C^{22}	3,94	C^{22}	3,94	C^{22}	3,74	H^{22}	0,94
C^{23}	3,94	C^{23}	3,94	C^{23}	3,94	C^{23}	3,94	C^{23}	3,94	C^{23}	3,94	H^{23}	0,93	H^{23}	0,94
H^{24}	0,94	H^{24}	0,94	H^{24}	0,94	H^{24}	0,94	H^{24}	0,94	H^{24}	0,94	H^{24}	0,94	H^{24}	0,94
C^{25}	3,94	C^{25}	3,94	C^{25}	3,94	C^{25}	3,94	C^{25}	3,93	C^{25}	3,93	H^{25}	0,94	C^{25}	3,75
H^{26}	0,94	H^{26}	0,94	H^{26}	0,94	H^{26}	0,94	H^{26}	0,94	H^{26}	0,94			H^{26}	0,94
C^{27}	4,00	C^{27}	4,00	C^{27}	4,00	C^{27}	4,00	C^{27}	3,91	C^{27}	3,91			H^{27}	0,94
H^{28}	0,94	H^{28}	0,94	H^{28}	0,94	H^{28}	0,94	H^{28}	0,93	H^{28}	0,93			H^{28}	0,94
H^{29}	0,94	H^{29}	0,94	H^{29}	0,94	H^{29}	0,94	H^{29}	0,94	H^{29}	0,94				
H^{30}	0,94	H^{30}	0,94	H^{30}	0,94	H^{30}	0,94	H^{30}	0,94	H^{30}	0,94				
H^{31}	0,80	C^{31}	3,99	C^{31}	3,99	C^{31}	3,99	H^{31}	0,81	O^{31}	2,17				
C^{32}	3,99	C^{32}	3,94	C^{32}	3,94	C^{32}	3,94	O^{32}	2,17	C^{32}	3,71				
C^{33}	3,94	C^{33}	3,94	C^{33}	3,95	C^{33}	3,94	C^{33}	3,71	H^{33}	0,96				
C^{34}	3,94	C^{34}	3,94	C^{34}	3,94	C^{34}	3,94	H^{34}	0,96	H^{34}	0,94				
C^{35}	3,94	H^{35}	0,94	H^{35}	0,94	H^{35}	0,94	H^{35}	0,94	H^{35}	0,96				
H^{36}	0,94	C^{36}	3,94	C^{36}	3,94	C^{36}	3,94	H^{36}	0,96	C^{36}	3,75				
C^{37}	3,94	H^{37}	0,94	H^{37}	0,95	H^{37}	0,94			H^{37}	0,94				
H^{38}	0,94	C^{38}	3,91	C^{38}	3,91	C^{38}	3,91			H^{38}	0,94				
C^{39}	3,91	H^{39}	0,94	H^{39}	0,93	H^{39}	0,94			H^{39}	0,94				
H^{40}	0,94	H^{40}	0,93	H^{40}	0,94	H^{40}	0,93								
H^{41}	0,93	O^{41}	2,15	O^{41}	2,15	O^{41}	2,15								
O^{42}	2,15	C^{42}	3,71	C^{42}	3,72	C^{42}	3,72								
C^{43}	3,71	H^{43}	0,96	H^{43}	0,94	H^{43}	0,96								
H^{44}	0,96	H^{44}	0,96	H^{44}	0,96	H^{44}	0,96								
H^{45}	0,96	H^{45}	0,94	H^{45}	0,96	H^{45}	0,94								
H^{46}	0,94	C^{46}	3,75	C^{46}	3,81	C^{46}	3,81								
		H^{47}	0,94	H^{47}	0,94	H^{47}	0,95								
		H^{48}	0,94	H^{48}	0,93	H^{48}	0,93								
		H^{49}	0,94	C^{49}	3,83	C^{49}	3,89								
				H^{50}	0,93	H^{50}	0,93								
				H^{51}	0,94	H^{51}	0,95								
				H^{52}	0,95	C^{52}	3,84								
						H^{53}	0,95								
						H^{54}	0,93								
						H^{55}	0,95								



5 R^1 = H
6 R^1 = Me
7 R^1 = Et
8 R^1 = *n*-Pr
R^3 =



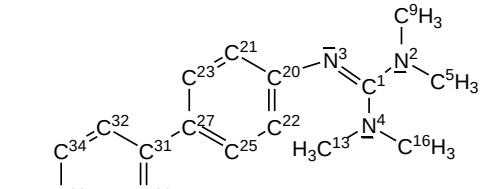
9 R^1 = H
10 R^1 = Me
R^3 =



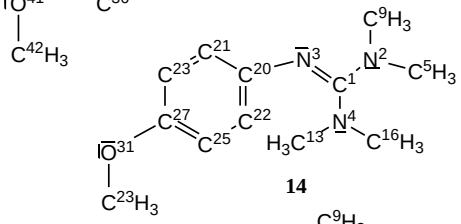
11 R^1 = H
12 R^1 = Me
R^3 = CH_3

Tabelle B5: Mit der NBO-Analyse berechnete Ladungsverteilung (natural charge) für neutrale Guanidine **13**, **14** und **15** (Geometrie optimiert mit B3LYP).

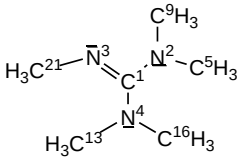
13		**14**		**15**	
C^{1}	0,65	C^{1}	0,64	C^{1}	0,62
N^{2}	-0,48	N^{2}	-0,48	N^{2}	-0,49
N^{3}	-0,57	N^{3}	-0,56	N^{3}	-0,56
N^{4}	-0,50	N^{4}	-0,51	N^{4}	-0,52
C^{5}	-0,48	C^{5}	-0,47	C^{5}	-0,47
H^{6}	0,22	H^{6}	0,21	H^{6}	0,21
H^{7}	0,24	H^{7}	0,24	H^{7}	0,23
H^{8}	0,23	H^{8}	0,22	H^{8}	0,23
C^{9}	-0,48	C^{9}	-0,47	C^{9}	-0,47
H^{10}	0,25	H^{10}	0,25	H^{10}	0,25
H^{11}	0,22	H^{11}	0,22	H^{11}	0,21
H^{12}	0,22	H^{12}	0,22	H^{12}	0,22
C^{13}	-0,48	C^{13}	-0,47	C^{13}	-0,47
H^{14}	0,25	H^{14}	0,25	H^{14}	0,24
H^{15}	0,22	H^{15}	0,22	H^{15}	0,21
C^{16}	-0,48	C^{16}	-0,47	C^{16}	-0,47
H^{17}	0,25	H^{17}	0,25	H^{17}	0,25
H^{18}	0,22	H^{18}	0,22	H^{18}	0,20
H^{19}	0,22	H^{19}	0,22	H^{19}	0,21
C^{20}	0,14	C^{20}	0,12	H^{20}	0,22
C^{21}	-0,25	C^{21}	-0,24	C^{21}	-0,49
C^{22}	-0,27	C^{22}	-0,26	H^{22}	0,23
C^{23}	-0,22	C^{23}	-0,27	H^{23}	0,20
H^{24}	0,24	H^{24}	0,24	H^{24}	0,22
C^{25}	-0,22	C^{25}	-0,32		
H^{26}	0,23	H^{26}	0,23		
C^{27}	-0,07	C^{27}	0,30		
H^{28}	0,24	H^{28}	0,24		
H^{29}	0,24	H^{29}	0,24		
H^{30}	0,22	H^{30}	0,21		
C^{31}	-0,07	O^{31}	-0,52		
C^{32}	-0,21	C^{32}	-0,32		
C^{33}	-0,21	H^{33}	0,20		
C^{34}	-0,27	H^{34}	0,23		
H^{35}	0,24	H^{35}	0,20		
C^{36}	-0,32				
H^{37}	0,24				
C^{38}	0,32				
H^{39}	0,25				
H^{40}	0,24				
O^{41}	-0,52				
C^{42}	-0,33				
H^{43}	0,23				
H^{44}	0,20				
H^{45}	0,20				



13



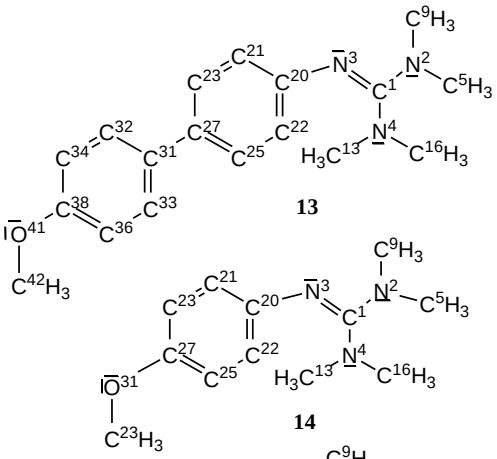
14



15

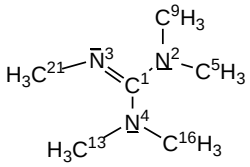
Tabelle B6: Wiberg-Bindungsindizes (Wiberg Bond Index WBI) für neutrale Guanidine **13** – **15**.

13		**14**		**15**	
C^{1}	3,92	C^{1}	3,92	C^{1}	3,93
N^{2}	3,28	N^{2}	3,26	N^{2}	3,24
N^{3}	3,11	N^{3}	3,12	N^{3}	3,07
N^{4}	3,27	N^{4}	3,24	N^{4}	3,23
C^{5}	3,79	C^{5}	3,80	C^{5}	3,80
H^{6}	0,96	H^{6}	0,96	H^{6}	0,96
H^{7}	0,94	H^{7}	0,94	H^{7}	0,95
H^{8}	0,95	H^{8}	0,95	H^{8}	0,95
C^{9}	3,78	C^{9}	3,79	C^{9}	3,79
H^{10}	0,94	H^{10}	0,94	H^{10}	0,94
H^{11}	0,96	H^{11}	0,96	H^{11}	0,96
H^{12}	0,95	H^{12}	0,95	H^{12}	0,95
C^{13}	3,78	C^{13}	3,79	C^{13}	3,79
H^{14}	0,94	H^{14}	0,94	H^{14}	0,94
H^{15}	0,95	H^{15}	0,96	H^{15}	0,96
C^{16}	3,79	C^{16}	3,79	C^{16}	3,79
H^{17}	0,94	H^{17}	0,94	H^{17}	0,94
H^{18}	0,95	H^{18}	0,96	H^{18}	0,96
H^{19}	0,95	H^{19}	0,95	H^{19}	0,96
C^{20}	3,99	C^{20}	3,98	H^{20}	0,96
C^{21}	3,95	C^{21}	3,95	C^{21}	3,83
C^{22}	3,95	C^{22}	3,95	H^{22}	0,95
C^{23}	3,95	C^{23}	3,94	H^{23}	0,97
H^{24}	0,94	H^{24}	0,94	H^{24}	0,96
C^{25}	3,95	C^{25}	3,94		
H^{26}	0,95	H^{26}	0,95		
C^{27}	4,00	C^{27}	3,91		
H^{28}	0,95	H^{28}	0,94		
H^{29}	0,95	H^{29}	0,95		
H^{30}	0,95	H^{30}	0,96		
C^{31}	4,00	O^{31}	2,12		
C^{32}	3,94	C^{32}	3,74		
C^{33}	3,95	H^{33}	0,96		
C^{34}	3,94	H^{34}	0,95		
H^{35}	0,94	H^{35}	0,96		
C^{36}	3,94				
H^{37}	0,95				
C^{38}	3,91				
H^{39}	0,94				
H^{40}	0,94				
O^{41}	2,12				
C^{42}	3,73				
H^{43}	0,95				
H^{44}	0,96				
H^{45}	0,96				



13

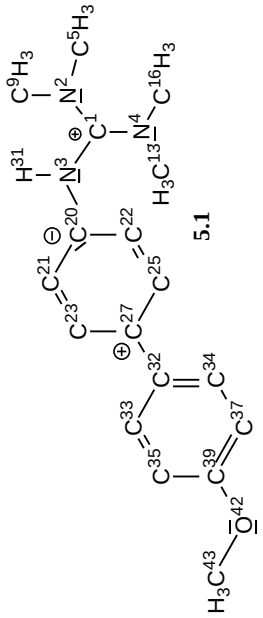
14



15

Tabelle B7: BD-NLMOs für das Modellsystem **5.1**.

NLMO		Polarisierung [%]	Hybrid 1 [%] *s:p:d*-Anteil	Hybrid 2 [%] *s:p:d*-Anteil
1	C^1–N^2	38,5 : 60,9	30 : 70 : 0	34 : 66 : 0
2	C^1–N^3	39,0 : 60,3	30 : 70 : 0	35 : 65 : 0
3	C^1–N^4	38,7 : 60,7	30 : 70 : 0	34 : 66 : 0
4	N^2–C^5	63,4 : 35,8	30 : 70 : 0	22 : 78 : 0
5	N^2–C^9	63,4 : 35,9	30 : 70 : 0	22 : 78 : 0
6	N^3–C^{20}	62,5 : 36,7	35 : 65 : 0	24 : 76 : 0
7	N^3–H^{31}	72,3 : 26,7	26 : 74 : 0	100 : 0 : 0
8	N^4–C^{13}	63,7 : 35,5	30 : 70 : 0	22 : 78 : 0
9	N^4–C^{16}	63,3 : 35,8	30 : 70 : 0	22 : 78 : 0
10	C^{20}–C^{21}	50,9 : 48,0	33 : 67 : 0	30 : 70 : 0
11	C^{20}–C^{22}	50,7 : 48,2	33 : 67 : 0	30 : 70 : 0
12 (BD1)	C^{21}–C^{23}	50,2 : 48,8	32 : 68 : 0	32 : 68 : 0
13 (BD2)	C^{21}–C^{23}	40,0 : 40,7	0 : 100 : 0	0 : 100 : 0
14 (BD1)	C^{22}–C^{25}	50,3 : 48,7	32 : 68 : 0	32 : 68 : 0
15 (BD2)	C^{22}–C^{25}	42,3 : 41,4	0 : 100 : 0	0 : 100 : 0
16	C^{23}–C^{27}	48,6 : 50,3	31 : 69 : 0	29 : 71 : 0
17	C^{25}–C^{27}	48,7 : 50,2	31 : 69 : 0	29 : 71 : 0
18	C^{27}–C^{32}	50,2 : 48,6	29 : 71 : 0	28 : 72 : 0
19 (BD1)	C^{32}–C^{33}	50,6 : 48,3	29 : 71 : 0	31 : 69 : 0
20 (BD2)	C^{32}–C^{33}	44,0 : 38,5	0 : 100 : 0	0 : 100 : 0
21	C^{32}–C^{34}	50,6 : 48,2	29 : 71 : 0	31 : 69 : 0
22	C^{33}–C^{35}	49,4 : 49,6	32 : 68 : 0	32 : 68 : 0
23 (BD1)	C^{34}–C^{37}	49,8 : 49,3	32 : 68 : 0	32 : 68 : 0
24 (BD2)	C^{34}–C^{37}	39,6 : 44,5	0 : 100 : 0	0 : 100 : 0
25 (BD1)	C^{35}–C^{39}	49,6 : 49,7	30 : 70 : 0	35 : 65 : 0
26 (BD2)	C^{35}–C^{39}	45,2 : 34,4	0 : 100 : 0	0 : 100 : 0
27	C^{37}–C^{39}	49,0 : 49,9	30 : 70 : 0	33 : 67 : 0
28	C^{39}–O^{42}	32,7 : 66,9	24 : 76 : 0	33 : 67 : 0
29	O^{42}–C^{43}	68,3 : 31,3	28 : 72 : 0	21 : 79 : 0



5.1

Tabelle B8: BD-NLMOs für das Modellsystem **5.1-I**.

NLMO		Polarisierung [%]	Hybrid 1 [%] *s:p:d*-Anteil	Hybrid 2 [%] *s:p:d*-Anteil
1	C^1–N^2	38,6 : 60,7	30 : 70 : 0	34 : 66 : 0
2	C^1–N^3	38,5 : 60,8	31 : 69 : 0	35 : 65 : 0
3	C^1–N^4	38,5 : 60,8	30 : 70 : 0	34 : 66 : 0
4	N^2–C^5	63,1 : 35,9	29 : 70 : 0	22 : 78 : 0
5	N^2–C^9	63,3 : 36,7	36 : 64 : 0	24 : 76 : 0
6	N^3–C^{20}	62,6 : 36,7	36 : 64 : 0	24 : 76 : 0
7	N^3–H^{31}	72,1 : 26,2	23 : 77 : 0	100 : 0 : 0
8	N^4–C^{13}	63,5 : 35,7	30 : 70 : 0	22 : 78 : 0
9	N^4–C^{16}	63,4 : 35,9	30 : 70 : 0	22 : 78 : 0
10	C^{20}–C^{21}	51,0 : 47,9	32 : 68 : 0	30 : 70 : 0
11	C^{20}–C^{22}	50,9 : 48,0	33 : 67 : 0	30 : 70 : 0
12 (BD1)	C^{21}–C^{23}	50,2 : 48,8	32 : 68 : 0	31 : 69 : 0
13 (BD2)	C^{21}–C^{23}	40,3 : 40,5	0 : 100 : 0	0 : 100 : 0
14 (BD1)	C^{22}–C^{25}	50,3 : 48,7	32 : 68 : 0	31 : 69 : 0
15 (BD2)	C^{22}–C^{25}	42,3 : 41,2	0 : 100 : 0	0 : 100 : 0
16	C^{23}–C^{27}	48,7 : 50,2	31 : 69 : 0	29 : 71 : 0
17	C^{25}–C^{27}	48,7 : 50,2	31 : 69 : 0	29 : 71 : 0
18	C^{27}–C^{32}	50,2 : 48,6	29 : 71 : 0	28 : 72 : 0
19 (BD1)	C^{32}–C^{33}	50,6 : 48,3	29 : 71 : 0	31 : 69 : 0
20 (BD2)	C^{32}–C^{33}	44,0 : 38,9	0 : 100 : 0	0 : 100 : 0
21	C^{32}–C^{34}	50,6 : 48,2	29 : 71 : 0	31 : 69 : 0
22	C^{33}–C^{35}	49,4 : 49,5	32 : 68 : 0	32 : 68 : 0
23 (BD1)	C^{34}–C^{37}	49,7 : 49,3	32 : 68 : 0	32 : 68 : 0
24 (BD2)	C^{34}–C^{37}	39,6 : 44,5	0 : 100 : 0	0 : 100 : 0
25 (BD1)	C^{35}–C^{39}	49,6 : 49,6	30 : 70 : 0	35 : 65 : 0
26 (BD2)	C^{35}–C^{39}	45,0 : 34,9	0 : 100 : 0	0 : 100 : 0
27	C^{37}–C^{39}	49,0 : 49,9	30 : 70 : 0	33 : 67 : 0
28	C^{39}–O^{42}	32,7 : 66,9	24 : 76 : 0	33 : 67 : 0
29	O^{42}–C^{43}	68,2 : 31,4	29 : 71 : 0	21 : 79 : 0

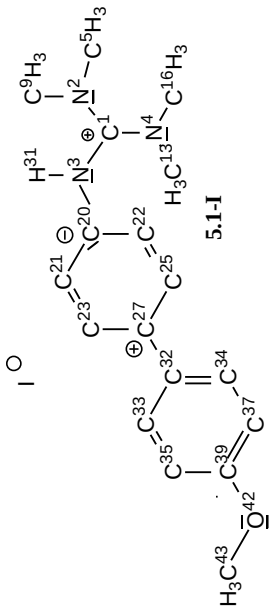
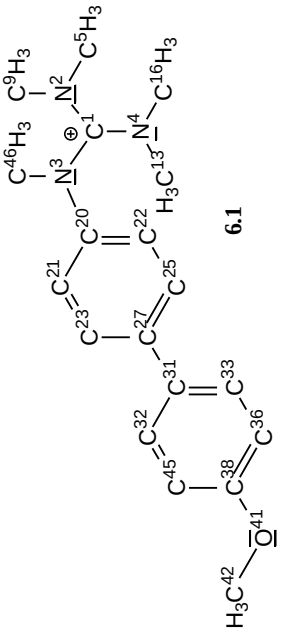


Tabelle B9: BD-NLMOs für das Modellsystem **6.1**.

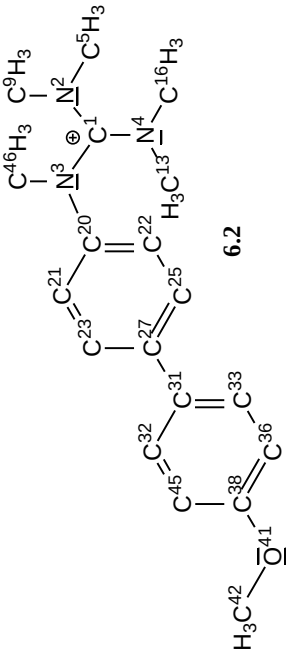
NLMO		Polarisierung [%]	Hybrid 1 [%] *s:p:d*-Anteil	Hybrid 2 [%] *s:p:d*-Anteil
1	C^1–N^2	38,3 : 61,0	30 : 70 : 0	34 : 66 : 0
2	C^1–N^3	38,2 : 61,0	30 : 70 : 0	33 : 67 : 0
3	C^1–N^4	38,4 : 60,9	30 : 70 : 0	33 : 67 : 0
4	N^2–C^5	63,3 : 35,9	30 : 70 : 0	22 : 78 : 0
5	N^2–C^9	63,2 : 36,0	30 : 70 : 0	22 : 78 : 0
6	N^3–C^{20}	62,6 : 36,4	31 : 69 : 0	24 : 76 : 0
7	N^3–C^{46}	63,4 : 35,6	29 : 71 : 0	22 : 78 : 0
8	N^4–C^{13}	63,5 : 35,7	30 : 70 : 0	22 : 78 : 0
9	N^4–C^{16}	63,2 : 35,9	30 : 70 : 0	22 : 78 : 0
10	C^{20}–C^{21}	50,6 : 48,3	33 : 67 : 0	30 : 70 : 0
11 (BD1)	C^{20}–C^{22}	50,6 : 48,3	32 : 68 : 0	31 : 69 : 0
12 (BD2)	C^{20}–C^{22}	44,1 : 40,1	0 : 100 : 0	0 : 100 : 0
13 (BD1)	C^{21}–C^{23}	50,2 : 48,8	32 : 68 : 0	31 : 69 : 0
14 (BD2)	C^{21}–C^{23}	40,5 : 42,2	0 : 100 : 0	0 : 100 : 0
15	C^{22}–C^{25}	50,2 : 48,8	32 : 68 : 0	31 : 69 : 0
16	C^{23}–C^{27}	48,6 : 50,3	31 : 69 : 0	29 : 71 : 0
17 (BD1)	C^{25}–C^{27}	48,7 : 50,2	31 : 69 : 0	29 : 71 : 0
18 (BD2)	C^{25}–C^{27}	41,2 : 36,7	0 : 100 : 0	0 : 100 : 0
19	C^{27}–C^{31}	50,2 : 48,6	29 : 71 : 0	28 : 72 : 0
20 (BD1)	C^{31}–C^{32}	50,6 : 48,3	29 : 71 : 0	31 : 69 : 0
21 (BD2)	C^{31}–C^{32}	44,0 : 38,7	0 : 100 : 0	0 : 100 : 0
22	C^{31}–C^{33}	50,6 : 48,2	29 : 71 : 0	31 : 69 : 0
23	C^{32}–C^{34}	49,4 : 49,5	32 : 68 : 0	32 : 68 : 0
24 (BD1)	C^{33}–C^{36}	49,7 : 49,3	32 : 68 : 0	32 : 68 : 0
25 (BD2)	C^{33}–C^{36}	39,6 : 44,6	0 : 100 : 0	0 : 100 : 0
26 (BD1)	C^{34}–C^{38}	49,6 : 49,6	30 : 70 : 0	35 : 65 : 0
27 (BD2)	C^{34}–C^{38}	45,1 : 34,6	0 : 100 : 0	0 : 100 : 0
28	C^{36}–C^{38}	49,0 : 49,9	30 : 70 : 0	33 : 67 : 0
29	C^{38}–O^{41}	32,7 : 67,0	24 : 76 : 0	34 : 66 : 0
30	O^{41}–C^{42}	68,3 : 31,4	28 : 72 : 0	21 : 79 : 0



6.1

Tabelle B10: BD-NLMOs für das Modellsystem **6.2**.

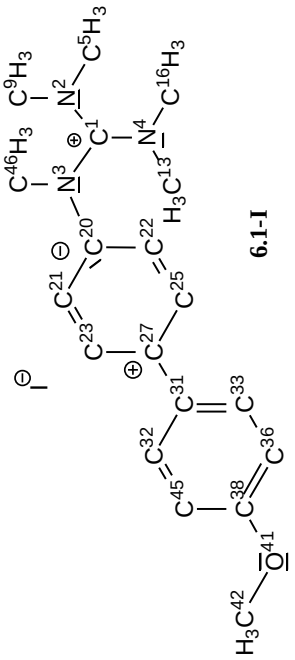
NLMO		Polarisierung [%]	Hybrid 1 [%] *s:p:d*-Anteil	Hybrid 2 [%] *s:p:d*-Anteil
1	C^1–N^2	38,4 : 60,9	29 : 71 : 0	35 : 65 : 0
2	C^1–N^3	38,3 : 60,8	30 : 70 : 0	33 : 67 : 0
3	C^1–N^4	38,5 : 60,8	30 : 70 : 0	35 : 65 : 0
4	N^2–C^5	63,2 : 36,0	30 : 70 : 0	22 : 78 : 0
5	N^2–C^9	63,2 : 36,0	30 : 70 : 0	22 : 78 : 0
6	N^3–C^{20}	62,5 : 36,5	31 : 69 : 0	23 : 77 : 0
7	N^3–C^{46}	63,4 : 35,6	29 : 71 : 0	22 : 78 : 0
8	N^4–C^{13}	63,5 : 35,7	30 : 70 : 0	22 : 78 : 0
9	N^4–C^{16}	63,1 : 35,7	30 : 70 : 0	22 : 78 : 0
10	C^{20}–C^{21}	50,5 : 48,4	32 : 68 : 0	30 : 70 : 0
11 (BD1)	C^{20}–C^{22}	50,5 : 48,4	32 : 68 : 0	31 : 69 : 0
12 (BD2)	C^{20}–C^{22}	44,6 : 40,0	0 : 100 : 0	0 : 100 : 0
13 (BD1)	C^{21}–C^{23}	50,2 : 48,8	32 : 68 : 0	31 : 69 : 0
14 (BD2)	C^{21}–C^{23}	40,5 : 42,2	0 : 100 : 0	0 : 100 : 0
15	C^{22}–C^{25}	50,2 : 48,8	32 : 68 : 0	31 : 69 : 0
16	C^{23}–C^{27}	48,7 : 50,2	31 : 69 : 0	29 : 71 : 0
17 (BD1)	C^{25}–C^{27}	48,7 : 50,2	31 : 69 : 0	29 : 71 : 0
18 (BD2)	C^{25}–C^{27}	41,3 : 37,1	0 : 100 : 0	0 : 100 : 0
19	C^{27}–C^{31}	50,3 : 48,4	29 : 71 : 0	27 : 73 : 0
20	C^{31}–C^{32}	50,6 : 48,2	29 : 71 : 0	31 : 69 : 0
21 (BD1)	C^{31}–C^{33}	50,5 : 48,4	30 : 70 : 0	31 : 69 : 0
22 (BD2)	C^{31}–C^{33}	44,2 : 39,4	0 : 100 : 0	0 : 100 : 0
23 (BD1)	C^{32}–C^{34}	49,7 : 49,3	32 : 68 : 0	32 : 68 : 0
24 (BD2)	C^{32}–C^{34}	39,7 : 44,6	0 : 100 : 0	0 : 100 : 0
25	C^{33}–C^{36}	49,4 : 49,5	31 : 69 : 0	31 : 69 : 0
26	C^{34}–C^{38}	48,9 : 50,0	30 : 70 : 0	32 : 68 : 0
27 (BD1)	C^{36}–C^{38}	49,6 : 49,6	30 : 70 : 0	34 : 66 : 0
28 (BD2)	C^{36}–C^{38}	45,4 : 34,9	0 : 100 : 0	0 : 100 : 0
29	C^{38}–O^{41}	32,6 : 67,0	24 : 76 : 0	35 : 65 : 0
30	O^{41}–C^{42}	68,3 : 31,4	30 : 70 : 0	21 : 79 : 0



6.2

Tabelle B11: BD-NLMOs für das Modellsystem **6.1-I**.

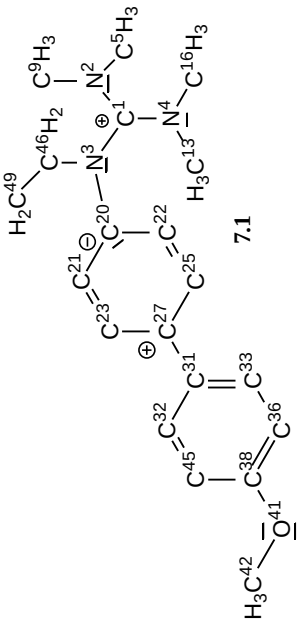
NLMO		Polarisierung [%]	Hybrid 1 [%] *s:p:d*-Anteil	Hybrid 2 [%] *s:p:d*-Anteil
1	C^1–N^2	38,1 : 60,2	31 : 69 : 0	35 : 65 : 0
2	C^1–N^3	38,3 : 60,8	30 : 70 : 0	32 : 68 : 0
3	C^1–N^4	38,5 : 60,8	30 : 70 : 0	34 : 66 : 0
4	N^2–C^5	63,4 : 35,6	29 : 71 : 0	22 : 78 : 0
5	N^2–C^9	63,5 : 35,8	29 : 71 : 0	22 : 78 : 0
6	N^3–C^{20}	62,5 : 36,5	32 : 68 : 0	24 : 76 : 0
7	N^3–C^{46}	63,4 : 35,7	29 : 71 : 0	22 : 78 : 0
8	N^4–C^{13}	63,4 : 35,8	30 : 70 : 0	22 : 78 : 0
9	N^4–C^{16}	63,1 : 36,9	30 : 70 : 0	23 : 77 : 0
10	C^{20}–C^{21}	50,7 : 48,2	32 : 68 : 0	30 : 70 : 0
11	C^{20}–C^{22}	50,7 : 48,2	32 : 68 : 0	30 : 70 : 0
12 (BD1)	C^{21}–C^{23}	50,2 : 48,8	32 : 68 : 0	31 : 69 : 0
13 (BD2)	C^{21}–C^{23}	39,4 : 40,7	0 : 100 : 0	0 : 100 : 0
14 (BD1)	C^{22}–C^{25}	50,2 : 48,8	32 : 68 : 0	31 : 69 : 0
15 (BD2)	C^{22}–C^{25}	41,9 : 41,8	0 : 100 : 0	0 : 100 : 0
16	C^{23}–C^{27}	48,6 : 50,3	31 : 69 : 0	29 : 71 : 0
17	C^{25}–C^{27}	48,7 : 50,2	31 : 69 : 0	29 : 71 : 0
18	C^{27}–C^{31}	50,2 : 48,6	29 : 71 : 0	28 : 72 : 0
19 (BD1)	C^{31}–C^{32}	50,6 : 48,3	29 : 71 : 0	31 : 69 : 0
20 (BD2)	C^{31}–C^{32}	44,0 : 38,9	0 : 100 : 0	0 : 100 : 0
21	C^{31}–C^{33}	50,6 : 48,2	29 : 71 : 0	31 : 69 : 0
22	C^{32}–C^{34}	49,4 : 49,5	32 : 68 : 0	32 : 68 : 0
23 (BD1)	C^{33}–C^{36}	49,7 : 49,3	32 : 68 : 0	32 : 68 : 0
24 (BD2)	C^{33}–C^{36}	39,6 : 44,5	0 : 100 : 0	0 : 100 : 0
25 (BD1)	C^{34}–C^{38}	49,6 : 49,6	30 : 70 : 0	35 : 65 : 0
26 (BD2)	C^{34}–C^{38}	45,0 : 34,9	0 : 100 : 0	0 : 100 : 0
27	C^{36}–C^{38}	49,0 : 49,9	30 : 70 : 0	33 : 67 : 0
28	C^{38}–O^{41}	32,7 : 66,9	24 : 76 : 0	33 : 67 : 0
29	O^{41}–C^{42}	68,2 : 31,4	29 : 71 : 0	21 : 79 : 0



6.1-I

Tabelle B12: BD-NLMOs für das Modellsystem **7.1**.

NLMO		Polarisierung [%]	Hybrid 1 [%] *s:p:d*-Anteil	Hybrid 2 [%] *s:p:d*-Anteil
1	C^1–N^2	38,3 : 61,0	30 : 70 : 0	34 : 66 : 0
2	C^1–N^3	38,4 : 60,8	31 : 69 : 0	32 : 68 : 0
3	C^1–N^4	38,3 : 61,0	30 : 70 : 0	34 : 66 : 0
4	N^2–C^5	63,2 : 36,0	30 : 70 : 0	22 : 78 : 0
5	N^2–C^9	63,2 : 36,0	30 : 70 : 0	22 : 78 : 0
6	N^3–C^{20}	62,5 : 36,5	32 : 68 : 0	24 : 76 : 0
7	N^3–C^{46}	63,8 : 35,1	30 : 70 : 0	20 : 80 : 0
8	N^4–C^{13}	63,5 : 35,7	30 : 70 : 0	22 : 78 : 0
9	N^4–C^{16}	63,2 : 36,0	29 : 71 : 0	22 : 78 : 0
10	C^{20}–C^{21}	50,6 : 48,3	33 : 67 : 0	30 : 70 : 0
11	C^{20}–C^{22}	50,6 : 48,3	32 : 68 : 0	31 : 69 : 0
12 (BD1)	C^{21}–C^{23}	50,2 : 48,8	32 : 68 : 0	31 : 69 : 0
13 (BD2)	C^{21}–C^{23}	39,9 : 40,8	0 : 100 : 0	0 : 100 : 0
14 (BD1)	C^{22}–C^{25}	50,2 : 48,8	32 : 68 : 0	31 : 69 : 0
15 (BD2)	C^{22}–C^{25}	41,8 : 41,6	0 : 100 : 0	0 : 100 : 0
16	C^{23}–C^{27}	48,6 : 50,3	31 : 69 : 0	29 : 71 : 0
17	C^{25}–C^{27}	48,7 : 50,2	31 : 69 : 0	29 : 71 : 0
18	C^{27}–C^{31}	50,2 : 48,6	29 : 71 : 0	28 : 72 : 0
19	C^{31}–C^{32}	50,6 : 48,2	29 : 71 : 0	31 : 69 : 0
20 (BD1)	C^{31}–C^{33}	50,5 : 48,3	29 : 71 : 0	31 : 69 : 0
21 (BD2)	C^{31}–C^{33}	43,9 : 38,9	0 : 100 : 0	0 : 100 : 0
22 (BD1)	C^{32}–C^{34}	49,7 : 49,3	32 : 68 : 0	32 : 68 : 0
23 (BD2)	C^{32}–C^{34}	39,5 : 44,6	0 : 100 : 0	0 : 100 : 0
24	C^{33}–C^{36}	49,4 : 49,5	32 : 68 : 0	32 : 68 : 0
25	C^{34}–C^{38}	48,9 : 50,0	30 : 70 : 0	33 : 67 : 0
26 (BD1)	C^{36}–C^{38}	49,6 : 49,6	30 : 70 : 0	35 : 65 : 0
27 (BD2)	C^{36}–C^{38}	45,2 : 34,5	0 : 100 : 0	0 : 100 : 0
28	C^{38}–O^{41}	32,6 : 67,0	24 : 76 : 0	34 : 66 : 0
29	O^{41}–C^{42}	68,2 : 31,4	28 : 72 : 0	21 : 79 : 0
30	C^{46}–C^{49}	50,9 : 48,6	28 : 72 : 0	26 : 74 : 0



7.1

Tabelle B13: BD-NLMOs für das Modellsystem **7.2**.

NLMO		Polarisierung [%]	Hybrid 1 [%] *s:p:d*-Anteil	Hybrid 2 [%] *s:p:d*-Anteil
1	C^1–N^2	38,2 : 61,1	30 : 70 : 0	35 : 65 : 0
2	C^1–N^3	38,4 : 60,7	31 : 69 : 0	33 : 67 : 0
3	C^1–N^4	38,3 : 61,0	30 : 70 : 0	34 : 66 : 0
4	N^2–C^5	63,2 : 35,9	30 : 70 : 0	22 : 78 : 0
5	N^2–C^9	63,2 : 36,0	30 : 70 : 0	22 : 78 : 0
6	N^3–C^{20}	62,4 : 36,5	31 : 69 : 0	24 : 76 : 0
7	N^3–C^{46}	63,7 : 35,2	30 : 70 : 0	21 : 79 : 0
8	N^4–C^{13}	63,5 : 35,7	30 : 70 : 0	22 : 78 : 0
9	N^4–C^{16}	63,2 : 36,0	30 : 70 : 0	22 : 78 : 0
10	C^{20}–C^{21}	50,5 : 48,5	33 : 67 : 0	30 : 70 : 0
11	C^{20}–C^{22}	50,4 : 48,5	32 : 68 : 0	31 : 69 : 0
12 (BD1)	C^{21}–C^{23}	50,1 : 48,8	32 : 68 : 0	31 : 69 : 0
13 (BD2)	C^{21}–C^{23}	39,3 : 41,1	0 : 100 : 0	0 : 100 : 0
14 (BD1)	C^{22}–C^{25}	50,1 : 48,8	32 : 68 : 0	31 : 69 : 0
15 (BD2)	C^{22}–C^{25}	41,4 : 41,9	0 : 100 : 0	0 : 100 : 0
16	C^{23}–C^{27}	48,6 : 50,3	31 : 69 : 0	29 : 71 : 0
17	C^{25}-C^{27}	48,6 : 50,3	31 : 69 : 0	29 : 71 : 0
18	C^{27}–C^{31}	50,2 : 48,6	29 : 71 : 0	28 : 72 : 0
19	C^{31}–C^{32}	50,6 : 48,2	29 : 71 : 0	31 : 69 : 0
20 (BD1)	C^{31}–C^{33}	50,5 : 48,3	29 : 71 : 0	31 : 69 : 0
21 (BD2)	C^{31}–C^{33}	44,0 : 38,8	0 : 100 : 0	0 : 100 : 0
22 (BD1)	C^{32}–C^{34}	49,7 : 49,3	32 : 68 : 0	32 : 68 : 0
23 (BD2)	C^{32}–C^{34}	39,5 : 44,6	0 : 100 : 0	0 : 100 : 0
24	C^{33}–C^{36}	49,4 : 49,5	32 : 68 : 0	32 : 68 : 0
25	C^{34}–C^{38}	48,9 : 50,0	30 : 70 : 0	33 : 67 : 0
26 (BD1)	C^{36}–C^{38}	49,6 : 49,6	30 : 70 : 0	35 : 65 : 0
27 (BD2)	C^{36}–C^{38}	45,2 : 34,5	0 : 100 : 0	0 : 100 : 0
28	C^{38}–O^{41}	32,7 : 67,0	24 : 76 : 0	34 : 66 : 0
29	O^{41}–C^{42}	68,3 : 31,4	28 : 72 : 0	21 : 79 : 0
30	C^{46}–C^{49}	51,3 : 48,1	28 : 72 : 0	26 : 74 : 0

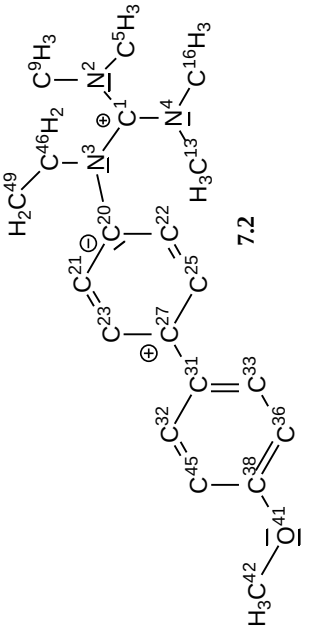
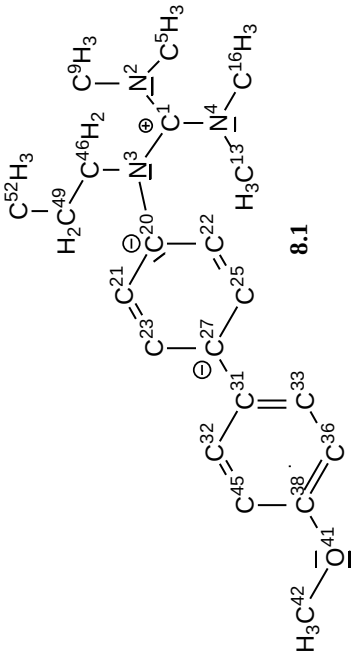


Tabelle B14: BD-NLMOs für das Modellsystem **8.1**.

NLMO		Polarisierung [%]	Hybrid 1 [%] *s:p:d*-Anteil	Hybrid 2 [%] *s:p:d*-Anteil
1	C^1–N^2	38,2 : 61,0	30 : 70 : 0	34 : 66 : 0
2	C^1–N^3	38,4 : 60,8	31 : 69 : 0	32 : 68 : 0
3	C^1–N^4	38,3 : 61,0	30 : 70 : 0	34 : 66 : 0
4	N^2–C^5	63,2 : 36,0	30 : 70 : 0	22 : 78 : 0
5	N^2–C^9	63,2 : 36,0	30 : 70 : 0	22 : 78 : 0
6	N^3–C^{20}	62,4 : 36,5	31 : 69 : 0	24 : 76 : 0
7	N^3–C^{46}	63,8 : 35,1	30 : 70 : 0	21 : 79 : 0
8	N^4–C^{13}	63,5 : 35,7	30 : 70 : 0	22 : 78 : 0
9	N^4–C^{16}	63,2 : 36,0	29 : 71 : 0	22 : 78 : 0
10	C^{20}–C^{21}	50,7 : 48,3	33 : 67 : 0	30 : 70 : 0
11	C^{20}–C^{22}	50,6 : 48,3	32 : 68 : 0	31 : 69 : 0
12 (BD1)	C^{21}–C^{23}	50,2 : 48,8	32 : 68 : 0	31 : 69 : 0
13 (BD2)	C^{21}–C^{23}	39,8 : 40,8	0 : 100 : 0	0 : 100 : 0
14 (BD1)	C^{22}–C^{25}	50,2 : 48,8	32 : 68 : 0	32 : 68 : 0
15 (BD2)	C^{22}–C^{25}	42,0 : 41,6	0 : 100 : 0	0 : 100 : 0
16	C^{23}–C^{27}	48,6 : 50,3	31 : 69 : 0	29 : 71 : 0
17	C^{25}–C^{27}	48,7 : 50,2	31 : 69 : 0	29 : 71 : 0
18	C^{27}–C^{31}	50,2 : 48,6	29 : 71 : 0	28 : 72 : 0
19 (BD1)	C^{31}–C^{32}	50,6 : 48,3	29 : 71 : 0	31 : 69 : 0
20 (BD2)	C^{31}–C^{32}	44,0 : 38,8	0 : 100 : 0	0 : 100 : 0
21	C^{31}–C^{33}	50,6 : 48,3	29 : 71 : 0	31 : 69 : 0
22	C^{32}–C^{34}	49,4 : 49,6	32 : 68 : 0	32 : 68 : 0
23 (BD1)	C^{33}–C^{36}	49,7 : 49,3	32 : 68 : 0	32 : 68 : 0
24 (BD2)	C^{33}–C^{36}	39,6 : 44,6	0 : 100 : 0	0 : 100 : 0
25 (BD1)	C^{34}–C^{38}	49,6 : 49,6	30 : 70 : 0	35 : 65 : 0
26 (BD2)	C^{34}–C^{38}	45,1 : 34,6	0 : 100 : 0	0 : 100 : 0
27	C^{36}–C^{38}	49,0 : 49,9	30 : 70 : 0	33 : 67 : 0
28	C^{38}–O^{41}	32,6 : 67,0	24 : 76 : 0	34 : 66 : 0
29	O^{41}–C^{42}	68,3 : 31,4	28 : 72 : 0	21 : 79 : 0
30	C^{46}–C^{49}	50,8 : 48,4	28 : 72 : 0	25 : 75 : 0
31	C^{49}–C^{52}	50,4 : 49,2	26 : 74 : 0	26 : 74 : 0



8.1

Tabelle B15: BD-NLMOs für das Modellsystem **8.2**.

NLMO		Polarisierung [%]	Hybrid 1 [%] *s:p:d*-Anteil	Hybrid 2 [%] *s:p:d*-Anteil
1	C^1–N^2	38,2 : 61,2	30 : 70 : 0	35 : 65 : 0
2	C^1–N^3	38,4 : 60,7	31 : 69 : 0	32 : 68 : 0
3	C^1–N^4	38,3 : 61,0	30 : 70 : 0	34 : 66 : 0
4	N^2–C^5	63,2 : 35,9	30 : 70 : 0	22 : 78 : 0
5	N^2–C^9	63,2 : 36,0	30 : 70 : 0	22 : 78 : 0
6	N^3–C^{20}	62,4 : 36,5	31 : 69 : 0	24 : 76 : 0
7	N^3–C^{46}	63,7 : 35,2	30 : 70 : 0	21 : 79 : 0
8	N^4–C^{13}	63,5 : 35,7	30 : 70 : 0	22 : 78 : 0
9	N^4–C^{16}	63,1 : 35,9	30 : 70 : 0	22 : 78 : 0
10	C^{20}–C^{21}	50,5 : 48,5	33 : 67 : 0	30 : 70 : 0
11	C^{20}–C^{22}	50,4 : 48,5	32 : 68 : 0	31 : 69 : 0
12 (BD1)	C^{21}–C^{23}	50,1 : 48,8	32 : 68 : 0	31 : 69 : 0
13 (BD2)	C^{21}–C^{23}	39,3 : 41,1	0 : 100 : 0	0 : 100 : 0
14 (BD1)	C^{22}–C^{25}	50,1 : 48,8	32 : 68 : 0	31 : 69 : 0
15 (BD2)	C^{22}–C^{25}	41,4 : 41,8	0 : 100 : 0	0 : 100 : 0
16	C^{23}–C^{27}	48,6 : 50,3	31 : 69 : 0	29 : 71 : 0
17	C^{25}–C^{27}	48,6 : 50,3	31 : 69 : 0	29 : 71 : 0
18	C^{27}–C^{31}	50,2 : 48,6	29 : 71 : 0	28 : 72 : 0
19	C^{31}–C^{32}	50,6 : 48,2	29 : 71 : 0	31 : 69 : 0
20 (BD1)	C^{31}–C^{33}	50,5 : 48,3	29 : 71 : 0	31 : 69 : 0
21 (BD2)	C^{31}–C^{33}	44,0 : 38,9	0 : 100 : 0	0 : 100 : 0
22 (BD1)	C^{32}–C^{34}	49,7 : 49,3	32 : 68 : 0	32 : 68 : 0
23 (BD2)	C^{32}–C^{34}	39,5 : 44,6	0 : 100 : 0	0 : 100 : 0
24	C^{33}–C^{36}	49,4 : 49,5	32 : 68 : 0	32 : 68 : 0
25	C^{34}–C^{38}	48,9 : 50,0	30 : 70 : 0	33 : 67 : 0
26 (BD1)	C^{36}–C^{38}	49,6 : 49,6	30 : 70 : 0	35 : 65 : 0
27 (BD2)	C^{36}–C^{38}	45,2 : 34,5	0 : 100 : 0	0 : 100 : 0
28	C^{38}–O^{41}	32,6 : 67,0	24 : 76 : 0	34 : 66 : 0
29	O^{41}–C^{42}	68,3 : 31,4	28 : 72 : 0	21 : 79 : 0
30	C^{46}–C^{49}	51,2 : 48,0	28 : 72 : 0	24 : 76 : 0
31	C^{49}–C^{52}	51,0 : 48,2	25 : 75 : 0	26 : 74 : 0

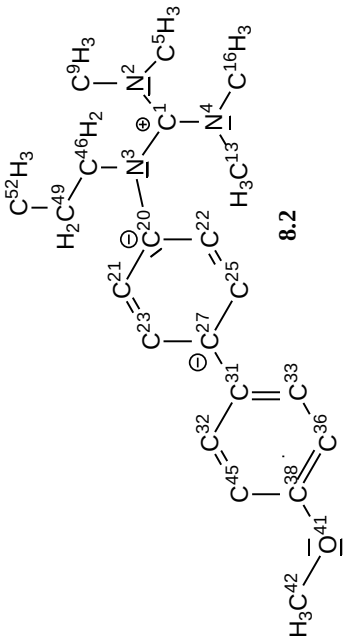


Tabelle B16: BD-NLMOs für das Modellsystem **8.1-I**.

NLMO		Polarisierung [%]	Hybrid 1 [%] *s:p:d*-Anteil	Hybrid 2 [%] *s:p:d*-Anteil
1	C^1–N^2	38,2 : 60,2	31 : 69 : 0	35 : 65 : 0
2	C^1–N^3	38,6 : 60,5	30 : 70 : 0	31 : 69 : 0
3	C^1–N^4	38,4 : 61,0	31 : 69 : 0	34 : 66 : 0
4	N^2–C^5	63,3 : 36,0	30 : 70 : 0	22 : 78 : 0
5	N^2–C^9	63,3 : 35,7	29 : 71 : 0	22 : 78 : 0
6	N^3–C^{20}	62,3 : 36,6	31 : 69 : 0	24 : 76 : 0
7	N^3–C^{46}	63,6 : 35,3	31 : 69 : 0	21 : 79 : 0
8	N^4–C^{13}	63,6 : 35,7	30 : 70 : 0	22 : 78 : 0
9	N^4–C^{16}	63,2 : 36,0	29 : 71 : 0	22 : 78 : 0
10	C^{20}–C^{21}	50,7 : 48,2	33 : 67 : 0	30 : 70 : 0
11	C^{20}–C^{22}	50,5 : 48,4	32 : 68 : 0	31 : 69 : 0
12 (BD1)	C^{21}–C^{23}	50,1 : 48,8	32 : 68 : 0	31 : 69 : 0
13 (BD2)	C^{21}–C^{23}	39,7 : 40,4	0 : 100 : 0	0 : 100 : 0
14 (BD1)	C^{22}–C^{25}	50,2 : 48,8	32 : 68 : 0	31 : 69 : 0
15 (BD2)	C^{22}–C^{25}	42,3 : 41,4	0 : 100 : 0	0 : 100 : 0
16	C^{23}–C^{27}	48,6 : 50,3	31 : 69 : 0	29 : 71 : 0
17	C^{25}–C^{27}	48,7 : 50,2	31 : 69 : 0	29 : 71 : 0
18	C^{27}–C^{31}	50,2 : 48,6	29 : 71 : 0	28 : 72 : 0
19 (BD1)	C^{31}–C^{32}	50,6 : 48,3	29 : 71 : 0	31 : 69 : 0
20 (BD2)	C^{31}–C^{32}	43,8 : 39,0	0 : 100 : 0	0 : 100 : 0
21	C^{31}–C^{33}	50,6 : 48,3	29 : 71 : 0	31 : 69 : 0
22	C^{32}–C^{34}	49,4 : 49,5	32 : 68 : 0	32 : 68 : 0
23 (BD1)	C^{33}–C^{36}	49,7 : 49,3	32 : 68 : 0	32 : 68 : 0
24 (BD2)	C^{33}–C^{36}	39,6 : 44,5	0 : 100 : 0	0 : 100 : 0
25 (BD1)	C^{34}–C^{38}	49,6 : 49,6	30 : 70 : 0	35 : 65 : 0
26 (BD2)	C^{34}–C^{38}	45,0 : 35,0	0 : 100 : 0	0 : 100 : 0
27	C^{36}–C^{38}	49,0 : 49,9	30 : 70 : 0	33 : 67 : 0
28	C^{38}–O^{41}	32,7 : 66,9	24 : 76 : 0	33 : 67 : 0
29	O^{41}–C^{42}	68,2 : 31,5	29 : 71 : 0	22 : 78 : 0
30	C^{46}–C^{49}	50,8 : 40,4	28 : 72 : 0	25 : 75 : 0
31	C^{49}–C^{52}	50,4 : 49,1	26 : 74 : 0	26 : 74 : 0

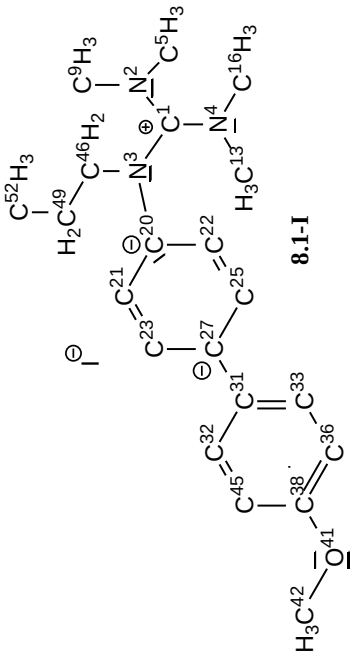
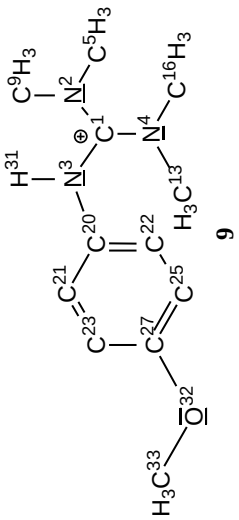


Tabelle B17: BD-NLMOs für das Modellsystem **9**.

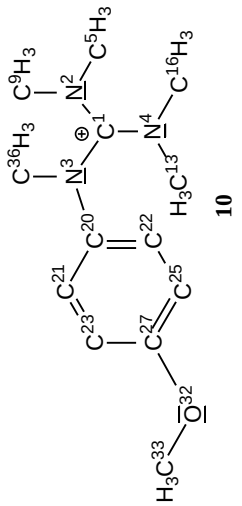
NLMO		Polarisierung [%]	Hybrid 1 [%] *s:p:d*-Anteil	Hybrid 2 [%] *s:p:d*-Anteil
1	C^1–N^2	38,6 : 60,7	30 : 70 : 0	35 : 65 : 0
2	C^1–N^3	39,0 : 60,3	30 : 70 : 0	35 : 65 : 0
3	C^1–N^4	38,8 : 60,5	30 : 70 : 0	34 : 66 : 0
4	N^2–C^5	63,3 : 35,8	30 : 70 : 0	22 : 78 : 0
5	N^2–C^9	63,1 : 36,2	30 : 70 : 0	22 : 78 : 0
6	N^3–C^{20}	62,4 : 36,9	34 : 66 : 0	23 : 77 : 0
7	N^3–H^{31}	71,8 : 27,0	25 : 75 : 0	100 : 0 : 0
8	N^4–C^{13}	63,5 : 35,6	30 : 70 : 0	22 : 78 : 0
9	N^4–C^{16}	63,2 : 35,9	29 : 71 : 0	22 : 78 : 0
10	C^{20}–C^{21}	50,5 : 48,4	32 : 68 : 0	31 : 69 : 0
11 (BD1)	C^{20}–C^{22}	50,3 : 48,6	33 : 67 : 0	31 : 69 : 0
12 (BD2)	C^{20}–C^{22}	47,1 : 38,9	0 : 100 : 0	0 : 100 : 0
13 (BD1)	C^{21}–C^{23}	50,0 : 48,9	32 : 68 : 0	32 : 68 : 0
14 (BD2)	C^{21}–C^{23}	40,5 : 43,6	0 : 100 : 0	0 : 100 : 0
15	C^{22}–C^{25}	49,7 : 49,0	31 : 69 : 0	31 : 69 : 0
16	C^{23}–C^{27}	48,9 : 49,9	30 : 70 : 0	32 : 68 : 0
17 (BD1)	C^{25}–C^{27}	49,7 : 49,5	30 : 70 : 0	34 : 66 : 0
18 (BD2)	C^{25}–C^{27}	45,5 : 34,3	0 : 100 : 0	0 : 100 : 0
19	C^{27}–O^{32}	32,8 : 66,8	24 : 76 : 0	35 : 65 : 0
20	O^{32}–C^{33}	68,6 : 31,0	30 : 70 : 0	21 : 79 : 0



9

Tabelle B18: BD-NLMOs für das Modellsystem **10**.

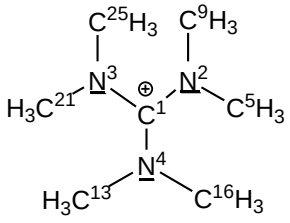
NLMO		Polarisierung [%]	Hybrid 1 [%] *s:p:d*-Anteil	Hybrid 2 [%] *s:p:d*-Anteil
1	C^1–N^2	38,4 : 60,9	29 : 71 : 0	35 : 65 : 0
2	C^1–N^3	38,3 : 60,8	30 : 70 : 0	33 : 67 : 0
3	C^1–N^4	38,5 : 60,8	30 : 70 : 0	35 : 65 : 0
4	N^2–C^5	63,2 : 36,0	30 : 70 : 0	22 : 78 : 0
5	N^2–C^9	63,1 : 36,0	30 : 70 : 0	22 : 78 : 0
6	N^3–C^{20}	62,4 : 36,5	31 : 69 : 0	23 : 77 : 0
7	N^3–C^{36}	63,4 : 35,7	29 : 71 : 0	22 : 78 : 0
8	N^4–C^{13}	63,5 : 35,7	30 : 70 : 0	22 : 78 : 0
9	N^4–C^{16}	63,1 : 36,0	30 : 70 : 0	22 : 78 : 0
10	C^{20}–C^{21}	50,4 : 48,5	32 : 68 : 0	30 : 70 : 0
11 (BD1)	C^{20}–C^{22}	50,3 : 48,6	32 : 68 : 0	31 : 69 : 0
12 (BD2)	C^{20}–C^{22}	46,9 : 39,1	0 : 100 : 0	0 : 100 : 0
13 (BD1)	C^{21}–C^{23}	50,0 : 48,8	32 : 68 : 0	31 : 69 : 0
14 (BD2)	C^{21}–C^{23}	40,6 : 43,7	0 : 100 : 0	0 : 100 : 0
15	C^{22}–C^{25}	49,7 : 49,0	31 : 69 : 0	31 : 69 : 0
16	C^{23}–C^{27}	49,0 : 49,9	30 : 70 : 0	32 : 68 : 0
17 (BD1)	C^{25}–C^{27}	49,7 : 49,5	30 : 70 : 0	34 : 66 : 0
18 (BD2)	C^{25}–C^{27}	45,5 : 34,4	0 : 100 : 0	0 : 100 : 0
19	C^{27}–O^{31}	32,8 : 66,8	24 : 76 : 0	35 : 65 : 0
20	O^{31}–C^{32}	68,6 : 31,0	30 : 70 : 0	21 : 79 : 0



10

Tabelle B19: BD-NLMOs für das Modellsystem **12**.

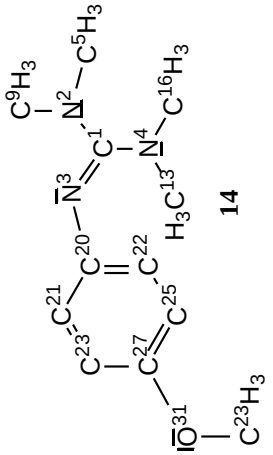
NLMO		Polarisierung [%]	Hybrid 1 [%] *s:p:d*-Anteil	Hybrid 2 [%] *s:p:d*-Anteil
1 (BD1)	C^1–N^2	38,5 : 60,8	30 : 70 : 0	35 : 65 : 0
2 (BD2)	C^1–N^2	20,8 : 76,5	0 : 100 : 0	0 : 100 : 0
3	C^1–N^3	38,5 : 60,7	30 : 70 : 0	35 : 65 : 0
4	C^1–N^4	38,5 : 60,7	30 : 70 : 0	35 : 65 : 0
5	N^2–C^5	63,4 : 35,9	30 : 70 : 0	22 : 78 : 0
6	N^2–C^9	63,4 : 35,9	30 : 70 : 0	22 : 78 : 0
7	N^3–C^{21}	63,4 : 35,8	30 : 70 : 0	22 : 78 : 0
8	N^3–C^{25}	63,4 : 35,8	29 : 71 : 0	22 : 78 : 0
9	N^4–C^{13}	63,4 : 35,8	30 : 70 : 0	22 : 78 : 0
10	N^4–C^{16}	63,4 : 35,8	30 : 70 : 0	22 : 78 : 0



12

Tabelle B20: BD-NLMOs für das Modellsystem **14**.

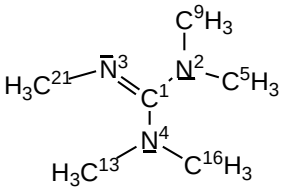
NLMO		Polarisierung [%]	Hybrid 1 [%] *s:p:d*-Anteil	Hybrid 2 [%] *s:p:d*-Anteil
1	C^1–N^2	38,0 : 61,0	28 : 72 : 0	32 : 68 : 0
2 (BD1)	C^1–N^3	40,6 : 58,7	33 : 67 : 0	39 : 61 : 0
3 (BD2)	C^1–N^3	34,9 : 62,1	0 : 100 : 0	0 : 100 : 0
4	C^1–N^4	37,8 : 61,4	30 : 70 : 0	33 : 67 : 0
5	N^2–C^5	61,1 : 38,0	28 : 72 : 0	23 : 77 : 0
6	N^2–C^9	61,6 : 37,6	29 : 71 : 0	23 : 77 : 0
7	N^3–C^{20}	58,1 : 40,8	33 : 67 : 0	26 : 74 : 0
8	N^4–C^{13}	61,8 : 37,6	30 : 70 : 0	23 : 77 : 0
9	N^4–C^{16}	61,4 : 37,7	30 : 70 : 0	23 : 77 : 0
10	C^{20}–C^{21}	50,1 : 48,8	30 : 70 : 0	31 : 69 : 0
11 (BD1)	C^{20}–C^{22}	49,9 : 49,0	32 : 68 : 0	31 : 69 : 0
12 (BD2)	C^{20}–C^{22}	39,5 : 42,3	0 : 100 : 0	0 : 100 : 0
13 (BD1)	C^{21}–C^{23}	49,3 : 49,6	32 : 68 : 0	32 : 68 : 0
14 (BD2)	C^{21}–C^{23}	42,2 : 43,1	0 : 100 : 0	0 : 100 : 0
15	C^{22}–C^{25}	49,1 : 49,7	31 : 69 : 0	31 : 69 : 0
16	C^{23}–C^{27}	49,0 : 49,9	30 : 70 : 0	32 : 68 : 0
17 (BD1)	C^{25}–C^{27}	49,6 : 49,5	30 : 70 : 0	34 : 66 : 0
18 (BD2)	C^{25}–C^{27}	46,8 : 36,7	0 : 100 : 0	0 : 100 : 0
19	C^{27}–O^{31}	32,4 : 67,2	24 : 76 : 0	34 : 66 : 0
20	O^{31}–C^{32}	67,6 : 32,1	30 : 70 : 0	22 : 78 : 0



14

Tabelle B21: BD-NLMOs für das Modellsystem **15**.

NLMO		Polarisierung [%]	Hybrid 1 [%] *s:p:d*-Anteil	Hybrid 2 [%] *s:p:d*-Anteil
1	C^1–N^2	38,0 : 61,0	28 : 72 : 0	32 : 68 : 0
2 (BD1)	C^1–N^3	41,1 : 58,4	34 : 66 : 0	41 : 59 : 0
3 (BD2)	C^1–N^3	37,6 : 60,4	0 : 100 : 0	0 : 100 : 0
4	C^1–N^4	37,4 : 61,9	29 : 71 : 0	34 : 66 : 0
5	N^2–C^5	61,3 : 37,8	29 : 71 : 0	23 : 77 : 0
6	N^2–C^9	61,4 : 37,8	29 : 71 : 0	23 : 77 : 0
7	N^3–C^{21}	58,5 : 40,7	30 : 70 : 0	24 : 76 : 0
8	N^4–C^{13}	61,4 : 37,9	30 : 70 : 0	23 : 77 : 0
9	N^4–C^{16}	61,5 : 37,8	30 : 70 : 0	23 : 77 : 0



15

Tabelle B22: MO- Koeffizienten des Benzylkations.

		Bindende Orbitale					Antibindende Orbitale				
MO-Nummer		**20**	**21**	**22**	**23**	**24**	**25**	**26**	**27**	**28**	**29**
Energie [Hartree]		-0.55	-0.53	-0.52	-0.46	-0.43	-0.29	-0.13	-0.12	0.01	0.12
C^1	1s	0.00	-0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.03
	2s	0.00	0.05	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.20
	$2p_x$	0.00	-0.32	-0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.07
	$2p_y$	0.00	-0.02	0.30	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.25
	$2p_z$	**0.27**	0.00	0.00	**0.32**	**-0.44**	0.02	**-0.58**	**-0.36**	**0.51**	0.00
C^2	1s	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.05
	2s	0.00	-0.04	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.28
	$2p_x$	0.00	0.31	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.04
	$2p_y$	0.00	0.00	-0.28	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.47
	$2p_z$	**0.32**	0.00	0.00	-0.02	**-0.47**	**-0.41**	**0.56**	**-0.17**	**-0.50**	0.00
C^3	1s	0.00	-0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	2s	0.00	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	$2p_x$	0.00	-0.19	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	$2p_y$	0.00	0.00	0.34	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.61
	$2p_z$	**0.44**	0.00	0.00	**-0.43**	0.00	-0.08	0.00	**0.66**	**0.55**	0.00
C^4	1s	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.05
	2s	0.00	-0.04	-0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.28
	$2p_x$	0.00	0.31	-0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04
	$2p_y$	0.00	0.00	-0.28	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.47
	$2p_z$	**0.32**	0.00	0.00	-0.02	**0.47**	**-0.41**	**-0.56**	**-0.17**	**-0.50**	0.00
C^5	1s	0.00	-0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03
	2s	0.00	0.05	-0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.20
	$2p_x$	0.00	-0.32	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.07
	$2p_y$	0.00	0.02	0.30	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.25
	$2p_z$	**0.27**	0.00	0.00	**0.32**	**0.44**	0.02	**0.58**	**-0.36**	**0.51**	0.00
C^6	1s	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	2s	0.00	-0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	$2p_x$	0.00	0.35	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	$2p_y$	0.00	0.00	-0.31	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.21
	$2p_z$	**0.26**	0.00	0.00	**0.48**	0.00	**0.47**	0.00	**0.58**	**-0.48**	0.00
H^7	1s	0.00	0.16	0.26	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.34
H^8	1s	0.00	0.13	-0.22	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.25
H^9	1s	0.00	0.13	0.22	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.25
H^{10}	1s	0.00	0.16	-0.26	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.34
H^{11}	1s	0.00	-0.33	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
C^{12}	1s	0.00	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	2s	0.00	-0.09	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	$2p_x$	0.00	0.20	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	$2p_y$	0.00	0.00	-0.11	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.57
	$2p_z$	**0.25**	0.00	0.00	**-0.44**	0.00	**0.68**	0.00	**-0.51**	**-0.25**	0.00
H^{13}	1s	0.00	0.06	-0.12	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.52
H^{14}	1s	0.00	0.06	0.12	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.52

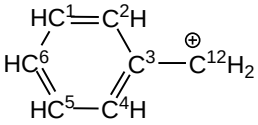
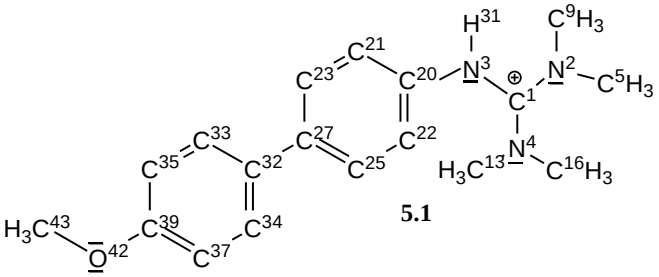


Tabelle B23: MO- Koeffizienten des Modellsystems **5.1**.



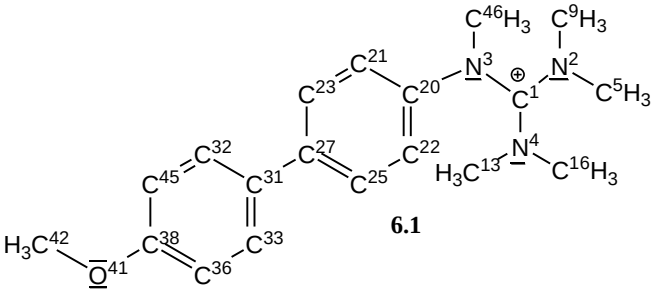
5.1

		Bindende Orbitale					Antibindende Orbitale				
MO-Nummer		**76**	**77**	**78**	**79**	**80**	**81**	**82**	**83**	**84**	**85**
Energie [Hartree]		-0.32	-0.31	-0.29	-0.27	-0.21	-0.10	-0.04	-0.03	0.02	0.04
C^1	1s	0.00	0.00	-0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	-0.01
	2s	0.00	0.00	0.03	0.00	-0.02	0.02	-0.07	-0.01	-0.01	0.06
	$2p_x$	0.00	0.00	-0.01	0.00	0.00	**0.24**	0.13	0.01	0.00	-0.06
	$2p_y$	0.00	0.00	-0.02	0.00	0.02	**-0.19**	-0.03	0.01	0.00	-0.01
	$2p_z$	0.00	0.00	0.09	0.00	-0.06	**0.70**	**0.21**	-0.02	0.01	-0.05
N^2	1s	0.00	0.00	-0.01	0.00	0.00	-0.01	0.00	0.00	0.00	0.00
	2s	0.00	0.00	0.04	0.00	-0.01	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00
	$2p_x$	0.00	0.00	-0.04	0.00	0.01	-0.02	0.00	0.00	0.00	0.00
	$2p_y$	0.01	0.00	**0.11**	0.00	-0.03	**0.30**	0.09	-0.01	0.00	-0.03
	$2p_z$	-0.01	0.00	**-0.12**	0.00	0.04	**-0.32**	-0.07	0.01	0.00	0.00
N^3	1s	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00
	2s	-0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.03	-0.02	0.03	0.01	0.02
	$2p_x$	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.03	0.00	-0.01	-0.02
	$2p_y$	0.01	0.00	0.05	0.00	-0.01	-0.07	-0.01	-0.01	0.00	-0.04
	$2p_z$	0.01	0.01	**0.27**	-0.01	-0.05	**-0.38**	**-0.28**	0.01	-0.01	**0.12**
N^4	1s	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00
	2s	-0.01	0.00	-0.05	0.00	0.01	-0.04	0.01	0.02	0.00	0.00
	$2p_x$	0.01	0.00	**-0.11**	0.01	0.04	**-0.36**	-0.09	0.00	0.00	0.02
	$2p_y$	0.00	0.00	0.05	0.00	-0.01	0.03	-0.02	0.00	0.00	0.01
	$2p_z$	0.01	0.00	-0.08	0.00	0.03	**-0.24**	-0.08	0.00	0.00	0.02
C^5	1s	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00
	2s	0.00	0.00	-0.01	0.00	0.00	-0.07	-0.03	0.00	0.00	0.02
	$2p_x$	0.00	0.00	0.02	0.00	-0.01	0.09	0.04	0.00	0.00	-0.02
	$2p_y$	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04	0.02	0.00	0.00	-0.01
	$2p_z$	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00
H^6	1s	0.00	0.00	0.04	0.00	-0.01	0.10	0.03	0.00	0.00	-0.01
H^7	1s	0.00	0.00	-0.03	0.00	0.01	-0.08	-0.02	0.00	0.00	0.00
H^8	1s	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00
C^9	1s	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.01	0.00	0.00	0.00	0.00
	2s	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.04	0.01	0.00	0.00	-0.01
	$2p_x$	0.00	0.00	-0.01	0.00	0.00	-0.01	0.00	0.00	0.00	0.00
	$2p_y$	0.00	0.00	-0.02	0.00	0.00	0.05	0.04	0.00	0.00	-0.02
	$2p_z$	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.02	0.00	0.00	-0.02
H^{10}	1s	0.00	0.00	-0.01	0.00	0.00	-0.03	-0.01	0.00	0.00	0.00
H^{11}	1s	0.00	0.00	0.04	0.00	-0.01	0.10	0.02	0.00	0.00	0.00
H^{12}	1s	0.00	0.00	-0.04	0.00	0.01	-0.08	-0.01	0.00	0.00	0.00
C^{13}	1s	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00
	2s	-0.01	0.00	0.01	0.00	0.00	-0.06	-0.02	0.01	0.00	0.00
	$2p_x$	0.02	0.00	-0.01	0.00	0.00	-0.05	-0.02	-0.01	0.00	0.01
	$2p_y$	-0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.01	0.02	0.00	0.00
	$2p_z$	0.02	0.00	0.00	0.00	-0.01	0.05	0.00	-0.01	0.00	0.01
H^{14}	1s	0.00	0.00	-0.02	0.00	0.01	-0.08	-0.04	-0.01	0.00	0.02
H^{15}	1s	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.08	0.05	-0.01	0.00	-0.02

C^{16}	1s	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.02	0.00	0.00	0.00	0.00
	2s	0.00	0.00	0.02	0.00	-0.01	0.08	0.02	-0.01	0.00	0.00
	$2p_x$	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.05	-0.02	0.00	0.00	0.00
	$2p_y$	0.00	0.00	-0.03	0.00	0.01	-0.09	-0.02	0.01	0.00	0.00
	$2p_z$	0.00	0.00	0.03	0.00	-0.01	0.05	0.00	-0.01	0.00	0.00
H^{17}	1s	0.00	0.00	0.02	0.00	-0.01	0.07	0.02	0.00	0.00	-0.01
H^{18}	1s	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.01	-0.01	0.00	0.00	0.00
H^{19}	1s	0.00	0.00	0.02	0.00	-0.01	0.03	0.00	0.01	0.00	0.00
C^{20}	1s	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.01	-0.01	0.00	0.00	0.00
	2s	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.07	0.04	0.00	-0.01	-0.02
	$2p_x$	0.00	0.00	-0.03	0.00	0.01	0.07	0.08	-0.01	0.00	-0.05
	$2p_y$	-0.01	0.00	**-0.28**	0.02	**0.13**	**-0.11**	**0.41**	-0.01	0.01	**-0.30**
	$2p_z$	0.00	-0.01	**-0.27**	0.01	**0.12**	-0.09	**0.35**	-0.01	0.01	**-0.22**
C^{21}	1s	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	-0.01	-0.01	0.00	0.00	0.00
	2s	0.01	0.00	-0.02	0.00	0.02	0.03	0.03	-0.01	0.01	0.01
	$2p_x$	-0.03	0.00	-0.03	0.01	-0.01	0.03	-0.01	0.04	-0.01	-0.01
	$2p_y$	**-0.36**	0.02	**-0.15**	0.01	0.01	**0.14**	**-0.16**	**0.42**	0.00	**0.21**
	$2p_z$	**-0.31**	0.02	**-0.10**	0.01	0.00	**0.11**	**-0.16**	**0.36**	0.00	**0.19**
C^{22}	1s	0.00	0.00	-0.01	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00
	2s	0.00	0.00	0.02	-0.01	-0.02	-0.03	-0.04	-0.01	0.01	0.01
	$2p_x$	0.05	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01	-0.04	-0.05	-0.01	0.05
	$2p_y$	**0.36**	-0.03	**-0.16**	0.00	0.01	**0.17**	**-0.17**	**-0.42**	-0.01	**0.19**
	$2p_z$	**0.30**	-0.02	-0.09	0.00	0.00	0.07	**-0.19**	**-0.34**	-0.01	**0.20**
C^{23}	1s	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01
	2s	0.01	0.00	0.01	0.01	-0.04	0.00	-0.02	0.01	-0.01	-0.06
	$2p_x$	-0.04	0.00	0.02	-0.01	0.00	0.00	-0.03	-0.06	0.00	0.01
	$2p_y$	**-0.33**	0.03	**0.18**	-0.02	**-0.14**	0.03	**-0.25**	**-0.43**	0.00	-0.07
	$2p_z$	**-0.29**	0.00	**0.14**	0.00	-0.08	0.02	**-0.18**	**-0.37**	-0.02	0.01
H^{24}	1s	0.00	0.01	0.01	0.00	-0.01	-0.01	-0.02	0.01	0.01	-0.02
C^{25}	1s	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.01	0.00	-0.01	0.00	0.00	-0.01
	2s	0.01	0.00	-0.01	0.01	0.04	0.02	0.02	0.02	-0.02	0.05
	$2p_x$	0.03	0.00	0.02	-0.01	-0.04	0.02	-0.02	0.05	0.00	-0.04
	$2p_y$	**0.33**	-0.01	**0.19**	-0.01	**-0.14**	0.03	**-0.22**	**0.46**	0.00	-0.06
	$2p_z$	**0.28**	-0.02	**0.15**	-0.02	-0.08	0.03	**-0.15**	**0.38**	0.02	0.02
H^{26}	1s	0.00	0.00	-0.01	0.00	0.01	-0.01	0.01	0.01	0.01	0.02
C^{27}	1s	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	2s	0.00	-0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	-0.01	0.00
	$2p_x$	0.00	0.02	0.03	0.00	0.00	-0.01	0.04	-0.02	0.00	-0.03
	$2p_y$	0.00	0.00	**0.29**	-0.01	-0.03	**-0.15**	**0.38**	-0.02	0.01	**-0.21**
	$2p_z$	0.00	0.01	**0.27**	-0.01	-0.04	**-0.14**	**0.34**	-0.01	0.01	**-0.13**
H^{28}	1s	0.00	-0.01	-0.01	0.00	0.01	0.00	0.00	-0.01	0.01	-0.01
H^{29}	1s	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	-0.02	-0.01	-0.01	0.01	0.01
H^{30}	1s	0.00	0.00	-0.04	0.00	0.01	-0.10	-0.03	0.00	0.00	0.01
H^{31}	1s	0.00	0.00	-0.05	0.00	0.03	-0.10	0.07	-0.02	0.00	-0.09
C^{32}	1s	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	2s	0.00	-0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.01	0.00	0.00
	$2p_x$	0.00	0.01	-0.01	-0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	-0.01
	$2p_y$	0.01	0.07	-0.07	0.01	**0.11**	0.00	0.06	0.00	-0.01	**0.14**
	$2p_z$	0.00	-0.02	-0.09	0.02	**0.40**	0.00	**0.19**	-0.01	-0.02	**0.56**
C^{33}	1s	0.00	0.01	-0.01	0.00	0.00	0.00	-0.01	0.00	0.00	0.01
	2s	-0.01	-0.05	0.03	-0.01	0.00	-0.02	0.04	-0.02	0.01	-0.03
	$2p_x$	0.00	0.08	0.04	0.00	0.00	-0.01	0.03	0.00	0.00	-0.01
	$2p_y$	0.01	-0.08	-0.03	**-0.11**	0.04	0.01	-0.03	0.02	**0.14**	-0.08
	$2p_z$	0.00	0.02	**-0.22**	**-0.43**	**0.14**	0.08	**-0.26**	0.00	**0.55**	**-0.24**
C^{34}	1s	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	-0.01
	2s	-0.01	0.02	-0.03	-0.01	0.00	0.02	-0.04	-0.01	0.01	0.03
	$2p_x$	-0.01	-0.01	-0.02	-0.01	0.00	0.01	-0.01	-0.01	0.02	0.02
	$2p_y$	-0.01	-0.06	-0.01	**0.12**	0.02	0.00	-0.02	-0.01	-0.14	-0.09
	$2p_z$	0.01	0.01	**-0.18**	**0.47**	0.09	0.07	**-0.24**	0.02	**-0.55**	**-0.26**

C^{35}	1s	0.00	-0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	2s	0.01	0.10	-0.01	0.00	0.00	0.01	-0.01	0.01	0.00	0.01
	$2p_x$	0.00	-0.10	-0.02	0.01	0.01	0.01	-0.01	0.01	0.01	0.02
	$2p_y$	0.01	0.22	-0.05	**-0.12**	-0.08	0.00	-0.01	0.00	**-0.14**	-0.07
	$2p_z$	0.00	-0.06	**-0.14**	**-0.45**	**-0.31**	-0.01	-0.03	0.01	**-0.54**	**-0.26**
H^{36}	1s	0.00	0.12	-0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	-0.01	0.01
C^{37}	1s	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	2s	0.00	-0.07	0.01	0.00	0.00	-0.01	0.01	0.01	0.00	-0.01
	$2p_x$	0.01	0.06	0.02	0.00	0.00	-0.01	0.01	0.01	-0.01	-0.01
	$2p_y$	0.01	0.11	-0.04	**0.11**	-0.08	0.00	-0.01	0.00	**0.15**	-0.06
	$2p_z$	0.00	-0.03	-0.08	**0.44**	**-0.32**	-0.01	-0.04	-0.01	**0.56**	**-0.23**
H^{38}	1s	-0.01	-0.06	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	-0.01	-0.01
C^{39}	1s	0.00	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	2s	-0.01	-0.11	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.01	0.00	0.00
	$2p_x$	0.01	0.17	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.01
	$2p_y$	-0.01	-0.16	0.04	-0.01	-0.07	-0.02	0.08	0.00	0.00	**0.14**
	$2p_z$	0.00	0.05	0.10	-0.03	**-0.25**	-0.07	**0.27**	-0.01	0.00	**0.54**
H^{40}	1s	0.00	-0.05	0.02	0.00	0.00	-0.01	0.02	0.00	0.00	-0.01
H^{41}	1s	0.01	0.09	-0.02	0.00	0.00	0.01	-0.02	0.00	0.00	0.01
O^{42}	1s	-0.01	-0.09	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	2s	0.03	0.43	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	$2p_x$	-0.01	-0.20	0.00	0.00	-0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	$2p_y$	0.04	**0.67**	0.09	-0.01	0.16	0.02	-0.05	0.00	0.00	-0.07
	$2p_z$	-0.02	-0.18	**0.36**	0.00	**0.60**	0.06	**-0.17**	0.01	-0.02	**-0.26**
C^{43}	1s	0.00	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	2s	-0.01	-0.11	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	$2p_x$	-0.01	-0.07	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	$2p_y$	-0.02	-0.24	-0.01	0.01	-0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.01
	$2p_z$	0.01	0.06	-0.06	0.02	-0.02	0.00	-0.02	0.00	0.02	-0.04
H^{44}	1s	0.01	0.14	-0.10	0.01	-0.14	-0.01	0.04	0.00	0.00	0.07
H^{45}	1s	0.01	0.14	0.10	-0.01	0.14	0.01	-0.04	0.00	0.00	-0.07
H^{46}	1s	-0.01	-0.16	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

Tabelle B24: MO- Koeffizienten des Modellsystems **6.1**.



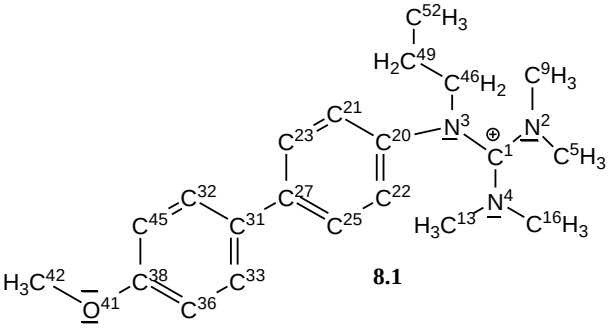
6.1

		Bindende Orbitale					Antibindende Orbitale				
MO-Nummer		**80**	**81**	**82**	**83**	**84**	**85**	**86**	**87**	**88**	**89**
Energie [Hartree]		-0.32	-0.31	-0.29	-0.27	-0.21	-0.10	-0.04	-0.03	0.02	0.03
C^1	1s	0.00	0.00	-0.01	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	-0.01
	2s	0.00	0.00	0.03	0.00	-0.02	0.01	-0.08	-0.01	-0.01	0.07
	$2p_x$	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	**-0.35**	**-0.15**	0.00	0.00	0.06
	$2p_y$	0.00	0.00	-0.04	0.00	0.03	**-0.28**	-0.04	0.01	0.00	-0.02
	$2p_z$	0.00	0.00	0.08	0.00	-0.04	**0.62**	**0.17**	-0.02	0.00	-0.04
N^2	1s	0.00	0.00	-0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	2s	0.01	0.00	0.04	0.00	-0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.02
	$2p_x$	-0.01	0.00	0.07	0.00	-0.01	0.09	0.02	0.00	0.00	0.00
	$2p_y$	-0.04	0.00	**0.15**	-0.01	-0.04	**0.38**	0.09	-0.01	0.00	-0.02
	$2p_z$	0.03	0.00	-0.08	0.00	0.02	**-0.21**	-0.03	0.00	0.00	-0.01
N^3	1s	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	2s	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.01	-0.01	0.03	0.01	0.02
	$2p_x$	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.01	-0.03	0.00	0.01	0.02
	$2p_y$	-0.01	0.00	0.03	0.00	0.00	-0.03	0.03	0.00	0.00	-0.05
	$2p_z$	0.00	0.01	**0.30**	-0.01	-0.04	**-0.40**	**-0.24**	0.01	-0.01	0.09
N^4	1s	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00
	2s	0.01	0.00	-0.06	0.00	0.01	-0.04	0.00	0.01	0.00	0.00
	$2p_x$	0.05	0.01	0.14	-0.01	-0.04	**0.39**	0.08	0.00	0.00	-0.01
	$2p_y$	0.00	0.00	0.06	0.00	-0.01	0.02	-0.01	0.00	0.00	0.01
	$2p_z$	-0.03	0.00	-0.06	0.00	0.02	**-0.21**	-0.07	0.00	0.00	0.02
C^5	1s	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00
	2s	0.00	0.00	-0.01	0.00	0.00	-0.06	-0.03	0.00	0.00	0.02
	$2p_x$	0.00	0.00	-0.02	0.00	0.01	-0.08	-0.03	0.00	0.00	0.02
	$2p_y$	0.01	0.00	-0.01	0.00	0.00	0.05	0.02	0.00	0.00	-0.01
	$2p_z$	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.02	0.01	0.00	0.00	-0.01
H^6	1s	-0.01	0.00	0.04	0.00	-0.01	0.10	0.03	0.00	0.00	-0.01
H^7	1s	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00
H^8	1s	0.01	0.00	-0.04	0.00	0.01	-0.08	-0.02	0.00	0.00	0.00
C^9	1s	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.01	-0.01	0.00	0.00	0.00
	2s	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.07	0.03	-0.01	0.00	-0.01
	$2p_x$	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.02	0.00	-0.01	0.00	0.00
	$2p_y$	0.00	0.00	-0.01	0.00	0.00	0.05	0.02	0.00	0.00	-0.01
	$2p_z$	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.07	0.03	0.00	0.00	-0.02
H^{10}	1s	0.00	0.00	-0.01	0.00	0.00	-0.02	0.00	0.01	0.00	0.00
H^{11}	1s	-0.01	0.00	0.04	0.00	-0.01	0.08	0.01	0.00	0.00	0.00
H^{12}	1s	0.01	0.00	-0.04	0.00	0.01	-0.10	-0.02	0.00	0.00	0.00
C^{13}	1s	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00
	2s	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	-0.05	-0.02	-0.01	0.00	0.00
	$2p_x$	0.00	0.00	0.01	0.00	-0.01	0.04	0.01	0.00	0.00	0.00
	$2p_y$	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	-0.01	0.02	0.00	0.01
	$2p_z$	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.05	0.00	-0.01	0.00	0.01
H^{14}	1s	0.00	0.00	0.02	0.00	-0.01	0.03	-0.01	0.01	0.00	0.01

H^{15}	1s	-0.02	0.00	-0.03	0.00	0.01	-0.09	-0.03	-0.01	0.00	0.01
C^{16}	1s	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.02	0.00	0.00	0.00	0.00
	2s	0.00	0.00	0.02	0.00	-0.01	0.08	0.02	-0.01	0.00	-0.01
	$2p_x$	-0.01	0.00	-0.01	0.00	0.00	0.03	0.01	0.00	0.00	0.00
	$2p_y$	0.00	0.00	-0.03	0.00	0.01	**-0.10**	-0.02	0.01	0.00	0.00
	$2p_z$	0.00	0.00	0.02	0.00	-0.01	0.03	0.00	-0.01	0.00	0.00
H^{17}	1s	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.01	-0.01	0.00	0.00	0.01
H^{18}	1s	0.01	0.00	0.03	0.00	-0.01	0.08	0.02	0.00	0.00	0.00
H^{19}	1s	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.08	0.05	0.00	0.00	-0.02
C^{20}	1s	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.02	-0.01	0.00	0.00	0.00
	2s	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.08	0.04	0.00	-0.01	-0.03
	$2p_x$	0.00	0.00	0.04	0.00	-0.01	-0.08	-0.09	0.02	0.00	0.06
	$2p_y$	0.00	0.00	**-0.28**	0.02	**0.13**	**-0.10**	**0.44**	0.00	0.01	**-0.29**
	$2p_z$	0.00	-0.01	**-0.25**	0.01	**0.11**	-0.07	**0.34**	-0.01	0.01	**-0.21**
C^{21}	1s	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	2s	-0.01	0.00	-0.02	0.00	0.02	0.02	0.02	-0.01	0.01	0.01
	$2p_x$	-0.04	0.00	0.04	-0.01	0.01	-0.03	0.02	-0.05	0.01	0.00
	$2p_y$	**0.38**	0.02	**-0.16**	0.01	0.01	**0.14**	**-0.19**	**0.44**	0.00	**0.22**
	$2p_z$	**0.29**	0.02	-0.08	0.01	0.00	0.08	**-0.16**	**0.34**	0.00	**0.18**
C^{22}	1s	0.00	0.00	-0.01	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00
	2s	0.00	0.00	0.03	-0.01	-0.02	-0.03	-0.04	-0.01	0.01	0.00
	$2p_x$	0.06	0.00	0.00	-0.01	-0.01	-0.01	0.04	0.06	0.01	-0.05
	$2p_y$	**-0.37**	-0.03	**-0.16**	0.00	0.01	**0.16**	**-0.19**	**-0.44**	-0.02	**0.20**
	$2p_z$	**-0.28**	-0.02	-0.08	0.00	0.00	0.04	**-0.19**	**-0.33**	-0.01	**0.19**
C^{23}	1s	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01
	2s	-0.01	0.00	0.01	0.01	-0.04	0.00	-0.01	0.01	-0.01	-0.06
	$2p_x$	-0.05	-0.01	-0.03	0.01	0.00	-0.01	0.03	0.07	0.00	-0.01
	$2p_y$	**0.35**	0.03	**0.18**	-0.02	**-0.15**	0.02	**-0.25**	**-0.45**	0.00	-0.07
	$2p_z$	**0.27**	0.00	**0.13**	0.00	-0.07	0.02	**-0.16**	**-0.35**	-0.02	0.01
H^{24}	1s	0.00	0.01	0.01	0.00	-0.01	-0.02	-0.02	0.01	0.01	-0.01
C^{25}	1s	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.01
	2s	-0.01	0.00	-0.01	0.01	0.04	0.02	0.02	0.02	-0.02	0.05
	$2p_x$	0.03	0.00	-0.02	0.01	0.04	-0.02	0.02	-0.05	0.00	0.04
	$2p_y$	**-0.35**	-0.02	**0.19**	-0.01	**-0.14**	0.03	**-0.22**	**0.47**	0.00	-0.07
	$2p_z$	**-0.26**	-0.03	**0.13**	-0.02	-0.08	0.03	**-0.15**	**0.36**	0.02	0.01
H^{26}	1s	0.00	0.00	-0.01	0.00	0.01	-0.01	0.01	0.01	0.01	0.02
C^{27}	1s	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	2s	0.00	-0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	-0.01	0.00
	$2p_x$	0.00	-0.02	-0.04	0.00	0.00	0.01	-0.05	0.01	0.00	0.03
	$2p_y$	0.00	0.00	**0.29**	-0.01	-0.03	**-0.14**	**0.40**	-0.01	0.01	**-0.20**
	$2p_z$	0.00	0.01	**0.25**	-0.01	-0.04	**-0.12**	**0.32**	-0.01	0.01	**-0.11**
H^{28}	1s	0.00	-0.01	-0.02	0.00	0.01	0.00	0.00	-0.01	0.01	-0.01
H^{29}	1s	0.00	0.01	0.02	0.00	0.00	-0.02	-0.01	-0.01	0.01	0.01
H^{30}	1s	-0.01	0.00	-0.04	0.00	0.01	-0.10	-0.02	0.00	0.00	0.00
C^{31}	1s	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	2s	0.00	-0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.01	0.00	0.00
	$2p_x$	0.00	-0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.01	0.00
	$2p_y$	-0.01	0.06	-0.07	0.01	**0.13**	0.00	0.06	0.00	-0.01	**0.17**
	$2p_z$	0.00	-0.02	-0.08	0.02	**0.39**	0.00	**0.17**	-0.01	-0.02	**0.55**
C^{32}	1s	0.00	0.01	-0.01	0.00	0.00	0.00	-0.01	0.00	0.00	0.01
	2s	0.01	-0.05	0.03	-0.01	0.00	-0.01	0.04	-0.02	0.01	-0.03
	$2p_x$	0.00	-0.08	-0.04	0.01	0.00	0.01	-0.03	0.00	-0.01	0.02
	$2p_y$	-0.01	-0.08	-0.04	**-0.13**	0.04	0.01	-0.04	0.01	**0.17**	-0.09
	$2p_z$	0.00	0.02	**-0.22**	**-0.42**	**0.14**	0.07	**-0.26**	-0.01	**0.54**	**-0.24**
C^{33}	1s	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	-0.01
	2s	0.01	0.02	-0.03	-0.01	0.00	0.02	-0.04	-0.01	0.01	0.03
	$2p_x$	-0.01	0.01	0.03	0.00	0.00	-0.01	0.01	0.01	0.00	-0.01
	$2p_y$	0.01	-0.05	-0.02	**0.14**	0.03	0.01	-0.03	-0.01	**-0.17**	-0.10
	$2p_z$	-0.01	0.02	**-0.18**	**0.46**	0.09	0.06	**-0.24**	0.02	**-0.54**	**-0.26**

C^{34}	1s	0.00	-0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	2s	-0.01	0.10	-0.01	0.00	0.00	0.00	-0.01	0.01	0.00	0.01
	$2p_x$	0.00	0.10	0.02	0.00	0.00	-0.01	0.01	-0.01	0.00	-0.01
	$2p_y$	-0.01	**0.22**	-0.05	**-0.14**	**-0.10**	0.00	-0.01	0.00	**-0.17**	-0.08
	$2p_z$	0.01	-0.07	-0.14	**-0.44**	**-0.31**	-0.01	-0.02	0.01	**-0.54**	**-0.26**
H^{35}	1s	0.00	0.12	-0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	-0.01	0.01
C^{36}	1s	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	2s	0.00	-0.07	0.01	0.00	0.00	-0.01	0.01	0.01	0.00	-0.01
	$2p_x$	0.01	-0.06	-0.02	0.00	0.00	0.01	-0.01	-0.01	-0.01	0.01
	$2p_y$	-0.01	**0.11**	-0.04	**0.14**	**-0.10**	0.00	-0.01	0.00	**0.18**	-0.07
	$2p_z$	0.00	-0.03	-0.08	**0.43**	**-0.32**	-0.01	-0.04	-0.01	**0.56**	**-0.23**
H^{37}	1s	0.01	-0.06	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	-0.01	-0.01
C^{38}	1s	0.00	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	2s	0.01	-0.10	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.01	0.00	0.00
	$2p_x$	0.01	**-0.17**	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	$2p_y$	0.01	**-0.16**	0.04	-0.01	-0.08	-0.02	0.09	0.00	0.00	**0.17**
	$2p_z$	0.00	0.06	0.09	-0.03	**-0.25**	-0.06	**0.26**	-0.01	0.00	**0.54**
H^{39}	1s	0.00	-0.05	0.02	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00
H^{40}	1s	-0.01	0.09	-0.02	0.00	0.00	0.00	-0.02	0.00	0.00	0.01
O^{41}	1s	0.01	-0.09	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	2s	-0.03	**0.43**	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	$2p_x$	-0.01	**0.20**	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	$2p_y$	-0.04	**0.66**	**0.11**	-0.01	**0.19**	0.02	-0.05	0.00	-0.01	-0.09
	$2p_z$	0.02	**-0.21**	**0.34**	0.00	**0.60**	0.05	**-0.17**	0.01	-0.02	**-0.26**
C^{42}	1s	0.00	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	2s	0.01	-0.11	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	$2p_x$	-0.01	0.07	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	$2p_y$	0.02	**-0.24**	-0.02	0.01	-0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	-0.01
	$2p_z$	-0.01	0.08	-0.06	0.02	-0.02	0.00	-0.02	0.00	0.02	-0.04
H^{43}	1s	-0.01	0.14	0.10	-0.01	0.14	0.01	-0.04	0.00	0.00	-0.07
H^{44}	1s	-0.01	0.14	-0.10	0.01	-0.14	-0.01	0.04	0.00	0.00	0.07
H^{45}	1s	0.01	-0.16	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
C^{46}	1s	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.02	-0.01	0.00	0.00	0.01
	2s	0.01	0.00	-0.04	0.00	0.02	-0.07	0.05	0.00	0.00	-0.05
	$2p_x$	0.01	0.00	-0.03	0.00	0.01	-0.02	0.01	0.00	0.00	0.00
	$2p_y$	-0.01	0.00	-0.05	0.00	0.03	-0.10	0.07	-0.02	0.00	-0.08
	$2p_z$	0.01	0.00	-0.03	0.00	0.00	0.00	-0.02	0.01	0.00	0.03
H^{47}	1s	0.01	0.00	-0.06	0.00	0.01	0.08	0.06	0.00	0.00	-0.04
H^{48}	1s	0.00	0.00	0.07	0.00	-0.01	-0.07	-0.05	0.01	0.00	0.02
H^{49}	1s	-0.01	0.00	0.02	0.00	-0.01	0.02	-0.03	-0.01	0.00	0.03

Tabelle B25: MO- Koeffizienten des Modellsystems **8.1**.



8.1

		Bindende Orbitale					Antibindende Orbitale				
MO-Nummer		**88**	**89**	**90**	**91**	**92**	**93**	**94**	**95**	**96**	**97**
Energie [Hartree]		-0.31	-0.31	-0.29	-0.27	-0.21	-0.10	-0.04	-0.02	0.02	0.04
C^1	1s	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	-0.01	0.00	0.00	0.01
	2s	0.00	0.00	-0.03	0.00	0.02	-0.02	0.07	0.01	0.01	-0.06
	$2p_x$	0.00	0.00	-0.01	0.00	0.02	**-0.42**	-0.17	0.01	-0.01	0.07
	$2p_y$	0.00	0.00	-0.07	0.00	0.04	**-0.43**	-0.08	0.02	0.00	0.00
	$2p_z$	0.00	0.00	0.07	-0.01	-0.04	**0.46**	**0.12**	-0.02	0.00	-0.04
N^2	1s	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	2s	-0.01	0.00	-0.04	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01
	$2p_x$	-0.01	0.00	**0.10**	-0.01	-0.02	**0.13**	0.02	0.00	0.00	0.00
	$2p_y$	-0.04	0.00	**0.16**	-0.01	-0.05	**0.41**	0.09	-0.02	0.00	-0.02
	$2p_z$	0.01	0.00	-0.01	0.00	0.01	-0.05	0.00	0.00	0.00	-0.01
N^3	1s	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	2s	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.03	-0.01	-0.02
	$2p_x$	0.01	0.00	-0.01	0.00	0.00	0.00	-0.02	0.00	0.01	0.02
	$2p_y$	-0.01	0.00	-0.08	0.00	0.01	0.09	**0.10**	-0.01	0.00	-0.08
	$2p_z$	0.01	0.01	**0.34**	-0.02	-0.05	**-0.36**	**-0.23**	0.02	0.00	0.09
N^4	1s	0.00	0.00	-0.01	0.00	0.00	-0.01	0.00	0.00	0.00	0.00
	2s	0.00	0.00	0.07	0.00	-0.02	0.05	-0.01	-0.01	0.00	0.01
	$2p_x$	0.06	0.01	**0.16**	-0.01	-0.05	**0.41**	0.09	0.00	0.00	-0.02
	$2p_y$	0.01	0.00	0.07	0.00	-0.02	0.06	0.00	0.00	0.00	0.00
	$2p_z$	-0.03	0.00	-0.03	0.00	0.01	**-0.18**	-0.07	0.00	0.00	0.03
C^5	1s	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.01	-0.01	0.00	0.00	0.00
	2s	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.06	0.03	0.00	0.00	-0.02
	$2p_x$	0.00	0.00	-0.03	0.00	0.01	-0.08	-0.03	0.00	0.00	0.02
	$2p_y$	0.00	0.00	-0.01	0.00	0.00	0.04	0.02	0.00	0.00	-0.01
	$2p_z$	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.03	0.01	0.00	0.00	-0.01
H^6	1s	0.01	0.00	-0.04	0.00	0.01	-0.09	-0.03	0.00	0.00	0.01
H^7	1s	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.01	0.00	0.00	0.00	0.00
H^8	1s	-0.01	0.00	0.04	0.00	-0.01	0.08	0.02	0.00	0.00	0.00
C^9	1s	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00
	2s	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.07	-0.03	0.01	0.00	0.01
	$2p_x$	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01	-0.01	-0.01	0.00	0.01
	$2p_y$	0.00	0.00	-0.01	0.00	0.00	0.02	0.01	0.00	0.00	0.00
	$2p_z$	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.09	0.04	0.00	0.00	-0.02
H^{10}	1s	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00	-0.01	0.00	0.00
H^{11}	1s	0.01	0.00	-0.04	0.00	0.01	-0.08	-0.01	0.00	0.00	0.00
H^{12}	1s	-0.01	0.00	0.03	0.00	-0.01	0.10	0.03	0.00	0.00	-0.01
C^{13}	1s	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.01	0.00	0.00	0.00	0.00
	2s	0.00	0.00	-0.01	0.00	0.00	0.04	0.01	0.00	0.00	0.00
	$2p_x$	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.04	0.01	0.01	0.00	-0.01
	$2p_y$	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.01	-0.01	0.02	0.00	0.01
	$2p_z$	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.05	0.00	0.00	0.00	0.01
H^{14}	1s	0.00	0.00	-0.02	0.00	0.01	-0.03	0.01	-0.01	0.00	-0.01

H^{15}	1s	0.02	0.00	0.03	0.00	-0.01	0.09	0.04	0.01	0.00	-0.02
C^{16}	1s	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00
	2s	0.00	0.00	-0.02	0.00	0.01	-0.07	-0.02	0.01	0.00	0.00
	$2p_x$	0.00	0.00	-0.01	0.00	0.00	0.02	0.01	0.00	0.00	0.00
	$2p_y$	0.00	0.00	-0.04	0.00	0.01	**-0.11**	-0.02	0.01	0.00	0.00
	$2p_z$	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	-0.01	0.00	0.00	0.00
H^{17}	1s	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	-0.01
H^{18}	1s	-0.01	0.00	-0.03	0.00	0.01	-0.08	-0.02	0.00	0.00	0.01
H^{19}	1s	-0.01	0.00	-0.01	0.00	0.00	-0.08	-0.05	0.00	0.00	0.03
C^{20}	1s	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.01	0.00	0.00	-0.01
	2s	0.00	0.00	0.00	-0.01	0.00	-0.08	-0.05	0.01	0.01	0.03
	$2p_x$	0.00	0.00	0.03	0.00	-0.01	-0.08	-0.08	0.02	0.00	0.06
	$2p_y$	0.01	0.01	**-0.15**	0.01	0.08	-0.05	**0.26**	-0.01	0.01	**-0.19**
	$2p_z$	0.01	0.00	**-0.34**	0.02	**0.16**	**-0.11**	**0.48**	-0.02	0.01	**-0.32**
C^{21}	1s	0.00	0.00	-0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	2s	0.01	0.00	0.03	0.00	-0.02	-0.02	-0.03	0.01	-0.01	-0.01
	$2p_x$	-0.03	0.00	0.04	-0.01	0.01	-0.02	0.01	-0.03	0.01	0.01
	$2p_y$	**0.22**	0.02	**-0.12**	0.01	0.01	0.09	-0.09	**0.26**	0.00	**0.13**
	$2p_z$	**0.42**	0.04	**-0.15**	0.01	0.01	**0.15**	**-0.20**	**0.49**	0.00	**0.26**
C^{22}	1s	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	-0.01	0.00	0.00	0.00
	2s	0.00	0.00	-0.03	0.01	0.02	0.02	0.04	0.01	-0.01	0.00
	$2p_x$	0.05	0.00	0.00	-0.01	-0.01	-0.01	0.03	0.05	0.01	-0.05
	$2p_y$	**-0.23**	-0.03	**-0.13**	0.00	0.01	**0.13**	**-0.10**	**-0.27**	-0.01	**0.10**
	$2p_z$	**-0.41**	-0.04	**-0.16**	0.01	0.01	**0.11**	**-0.25**	**-0.47**	-0.02	**0.25**
C^{23}	1s	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.01
	2s	0.01	0.00	-0.01	-0.01	0.04	0.00	0.01	-0.01	0.01	0.06
	$2p_x$	-0.04	0.00	-0.03	0.01	-0.01	-0.01	0.02	0.05	0.00	-0.02
	$2p_y$	**0.20**	0.03	**0.11**	-0.02	**-0.10**	0.01	**-0.17**	**-0.26**	0.01	-0.06
	$2p_z$	**0.38**	0.02	**0.19**	-0.01	**-0.13**	0.02	**-0.27**	**-0.50**	-0.02	-0.01
H^{24}	1s	0.00	-0.01	-0.01	0.00	0.01	0.01	0.02	-0.01	-0.01	0.01
C^{25}	1s	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01
	2s	0.01	0.00	0.01	-0.01	-0.04	-0.01	-0.02	-0.02	0.02	-0.05
	$2p_x$	0.03	0.00	-0.01	0.01	0.04	-0.02	0.01	-0.04	0.00	0.04
	$2p_y$	**-0.21**	-0.01	**0.11**	0.00	**-0.10**	0.02	**-0.14**	**0.29**	-0.01	-0.06
	$2p_z$	**-0.39**	-0.04	**0.18**	-0.02	**-0.13**	0.04	**-0.21**	**0.53**	0.02	0.00
H^{26}	1s	0.00	0.00	0.01	0.00	-0.01	0.01	-0.01	-0.01	-0.01	-0.02
C^{27}	1s	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	2s	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	-0.01	-0.01	0.00	0.01	0.00
	$2p_x$	0.00	-0.02	-0.03	0.00	0.00	0.01	-0.04	0.02	0.00	0.02
	$2p_y$	0.00	0.00	**0.17**	-0.01	-0.01	-0.08	**0.23**	-0.01	0.01	**-0.15**
	$2p_z$	0.00	0.01	**0.35**	-0.02	-0.05	**-0.17**	**0.46**	-0.02	0.01	**-0.20**
H^{28}	1s	0.00	0.01	0.02	0.00	-0.01	0.00	0.00	0.01	-0.01	0.00
H^{29}	1s	0.00	-0.01	-0.02	0.00	0.01	0.02	0.01	0.01	-0.01	-0.01
H^{30}	1s	0.01	0.00	0.04	0.00	-0.01	0.10	0.02	0.00	0.00	0.00
C^{31}	1s	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	2s	-0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00
	$2p_x$	0.00	0.00	0.01	0.00	-0.01	0.00	0.00	0.00	-0.01	-0.01
	$2p_y$	-0.01	0.07	-0.03	0.00	-0.05	0.00	-0.02	0.00	0.00	-0.08
	$2p_z$	0.00	0.01	-0.08	0.02	**0.41**	0.00	0.20	-0.01	-0.02	**0.57**
C^{32}	1s	0.00	-0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	-0.01
	2s	-0.01	0.05	-0.03	0.01	0.00	0.01	-0.04	0.02	-0.01	0.04
	$2p_x$	0.00	-0.09	-0.03	0.02	0.00	0.01	-0.02	0.00	-0.02	0.02
	$2p_y$	-0.01	-0.08	0.06	0.06	-0.02	-0.02	0.07	0.01	-0.08	0.02
	$2p_z$	0.01	-0.02	-0.20	**-0.43**	**0.15**	0.07	**-0.26**	0.01	**0.56**	**-0.25**
C^{33}	1s	0.00	0.00	-0.01	0.00	0.00	0.00	-0.01	0.00	0.00	0.01
	2s	-0.01	-0.02	0.03	0.01	0.00	-0.02	0.04	0.01	-0.01	-0.03
	$2p_x$	-0.01	0.00	0.03	-0.01	-0.01	-0.01	0.02	0.01	0.01	-0.01
	$2p_y$	0.02	-0.06	0.05	-0.07	-0.01	-0.02	0.07	-0.02	0.08	0.01
	$2p_z$	0.00	-0.01	**-0.15**	**0.48**	0.10	0.06	**-0.23**	0.02	**-0.56**	**-0.27**

C^{34}	1s	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	2s	0.01	-0.10	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	-0.01	0.00	-0.01
	$2p_x$	0.00	0.11	0.02	0.01	0.00	0.00	0.01	-0.01	0.01	-0.01
	$2p_y$	-0.02	**0.22**	0.01	0.06	0.04	0.00	0.01	0.00	0.07	0.03
	$2p_z$	0.00	0.03	**-0.15**	**-0.46**	**-0.32**	-0.01	-0.03	0.01	**-0.56**	**-0.27**
H^{35}	1s	0.00	-0.12	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.01	0.01	-0.01
C^{36}	1s	0.00	-0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	2s	0.00	0.07	-0.01	0.00	0.00	0.01	-0.01	-0.01	0.00	0.01
	$2p_x$	0.01	-0.06	-0.02	-0.01	0.01	0.01	-0.01	-0.01	-0.02	0.02
	$2p_y$	-0.01	**0.12**	0.00	-0.06	0.04	0.00	0.00	0.00	-0.07	0.03
	$2p_z$	0.00	0.02	-0.09	**0.45**	**-0.33**	-0.01	-0.05	-0.01	**0.58**	**-0.24**
H^{37}	1s	-0.01	0.06	-0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.01	0.01	0.01
C^{38}	1s	0.00	-0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	2s	-0.02	0.10	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00
	$2p_x$	0.01	**-0.18**	0.00	0.00	0.01	0.00	-0.01	0.00	0.00	-0.01
	$2p_y$	0.02	**-0.16**	0.00	0.00	0.03	0.01	-0.03	0.00	0.00	-0.07
	$2p_z$	0.00	-0.02	0.08	-0.03	**-0.26**	-0.07	**0.28**	-0.02	0.00	**0.56**
H^{39}	1s	0.00	0.05	-0.02	0.00	0.00	0.00	-0.02	0.00	0.00	0.01
H^{40}	1s	0.01	-0.09	0.02	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	-0.01
O^{41}	1s	-0.01	0.09	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	2s	0.04	-0.43	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	$2p_x$	-0.02	**0.24**	-0.01	0.00	-0.02	0.00	0.00	-0.01	0.00	0.01
	$2p_y$	-0.06	**0.67**	-0.04	0.00	-0.07	-0.01	0.02	0.00	0.00	0.03
	$2p_z$	-0.01	0.09	0.34	-0.01	**0.62**	0.06	**-0.18**	0.01	-0.02	**-0.27**
C^{42}	1s	0.00	-0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	2s	-0.01	0.11	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	$2p_x$	-0.01	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	$2p_y$	0.02	**-0.25**	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	$2p_z$	0.00	-0.03	-0.05	0.02	-0.02	0.00	-0.02	0.00	0.02	-0.04
H^{43}	1s	0.01	-0.14	0.09	-0.01	0.14	0.01	-0.04	0.00	0.00	-0.07
H^{44}	1s	0.01	-0.14	-0.09	0.01	-0.14	-0.01	0.04	0.00	0.00	0.07
H^{45}	1s	-0.01	0.16	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
C^{46}	1s	0.00	0.00	-0.01	0.00	0.00	-0.02	0.01	0.00	0.00	-0.01
	2s	-0.01	0.00	0.04	0.00	-0.02	0.08	-0.04	-0.01	0.00	0.05
	$2p_x$	0.02	0.00	-0.04	0.00	0.02	-0.05	0.02	0.01	0.00	-0.02
	$2p_y$	-0.01	0.00	-0.02	0.00	0.02	-0.10	0.04	-0.03	0.00	-0.07
	$2p_z$	-0.01	0.00	-0.04	0.00	0.01	-0.05	-0.01	-0.02	0.00	-0.01
H^{47}	1s	0.01	0.00	-0.08	0.01	0.02	0.05	0.07	0.01	0.00	-0.04
H^{48}	1s	-0.01	0.00	-0.03	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.01
C^{49}	1s	0.00	0.00	-0.01	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00
	2s	0.00	0.00	0.04	0.00	-0.01	-0.06	-0.03	0.01	0.00	0.01
	$2p_x$	-0.01	0.00	-0.02	0.00	0.00	0.03	0.02	0.00	0.00	-0.01
	$2p_y$	0.00	0.00	-0.04	0.00	0.00	0.05	0.02	0.00	0.00	-0.01
	$2p_z$	0.00	0.00	0.05	0.00	0.00	-0.06	-0.03	0.00	0.00	0.01
H^{50}	1s	0.00	0.00	-0.01	0.00	0.00	0.05	0.01	0.00	0.00	0.01
H^{51}	1s	0.00	0.00	-0.02	0.00	0.01	-0.01	0.01	0.00	0.00	-0.01
C^{52}	1s	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	2s	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.02	0.00	-0.01	0.00	0.00
	$2p_x$	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.01	0.00	0.00	0.00	0.00
	$2p_y$	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.02	0.00	0.00	0.00	0.00
	$2p_z$	0.00	0.00	-0.01	0.00	0.00	-0.01	0.00	0.00	0.00	0.00
H^{53}	1s	0.00	0.00	-0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
H^{54}	1s	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	-0.03	-0.01	0.00	0.00	0.00
H^{55}	1s	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00

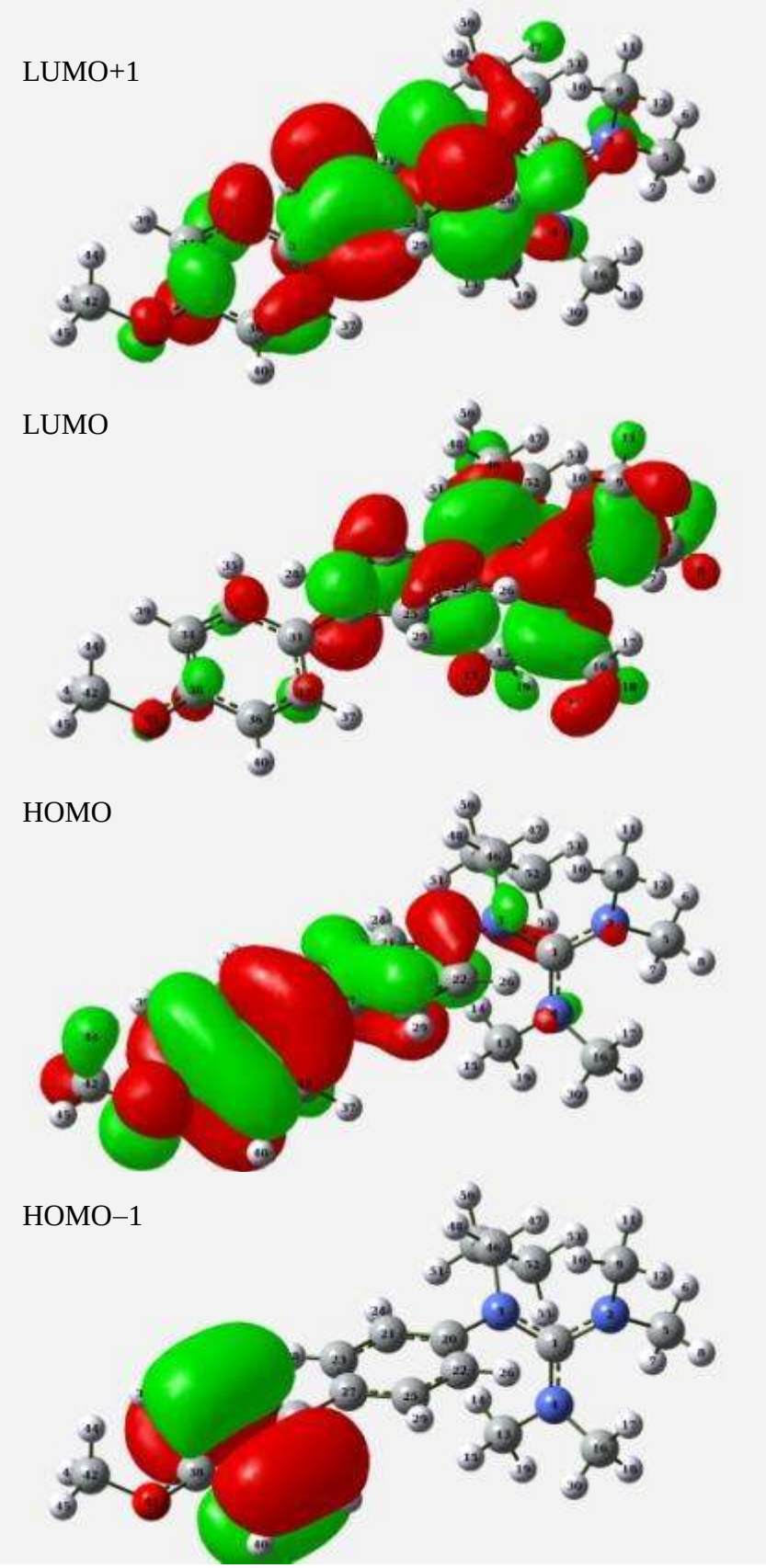


Abbildung B1: Visualisierung der Molekülorbitale von Modellsystem **8.1**.

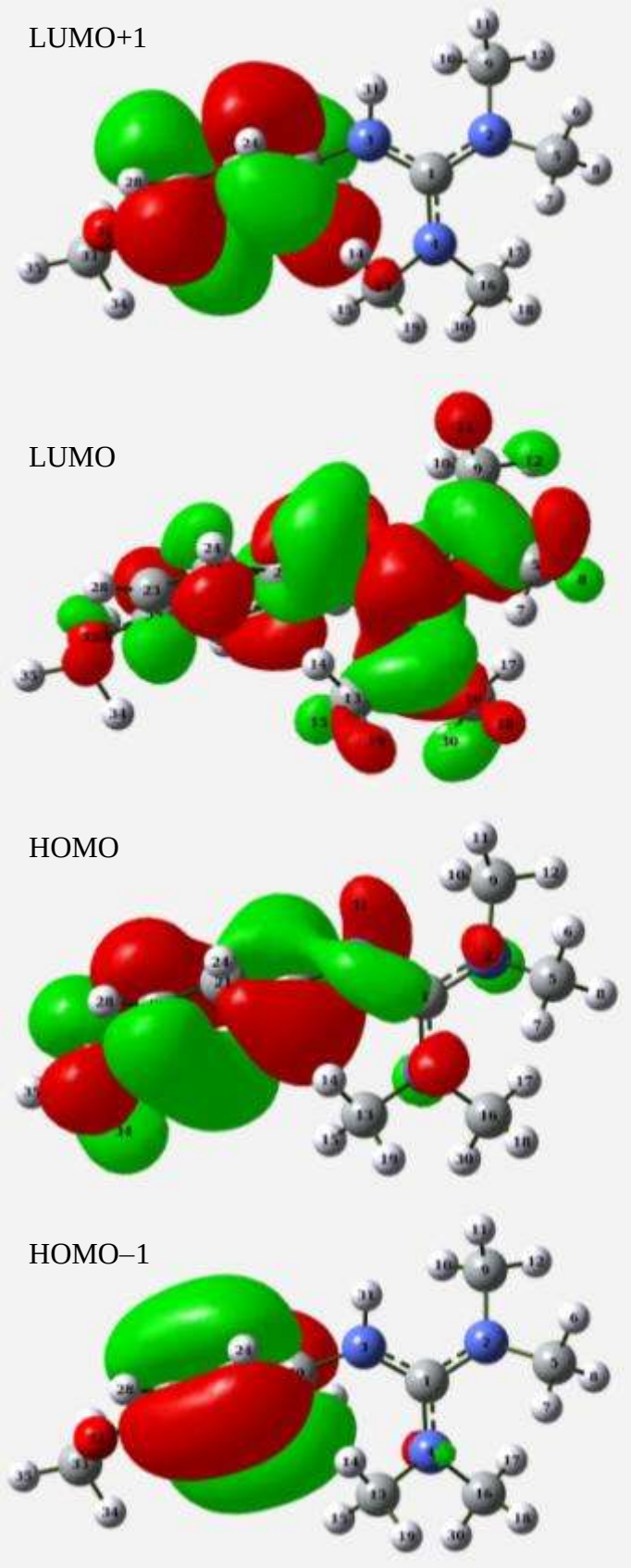


Abbildung B2: Visualisierung der Molekülorbitale von Modellsystem **9**.

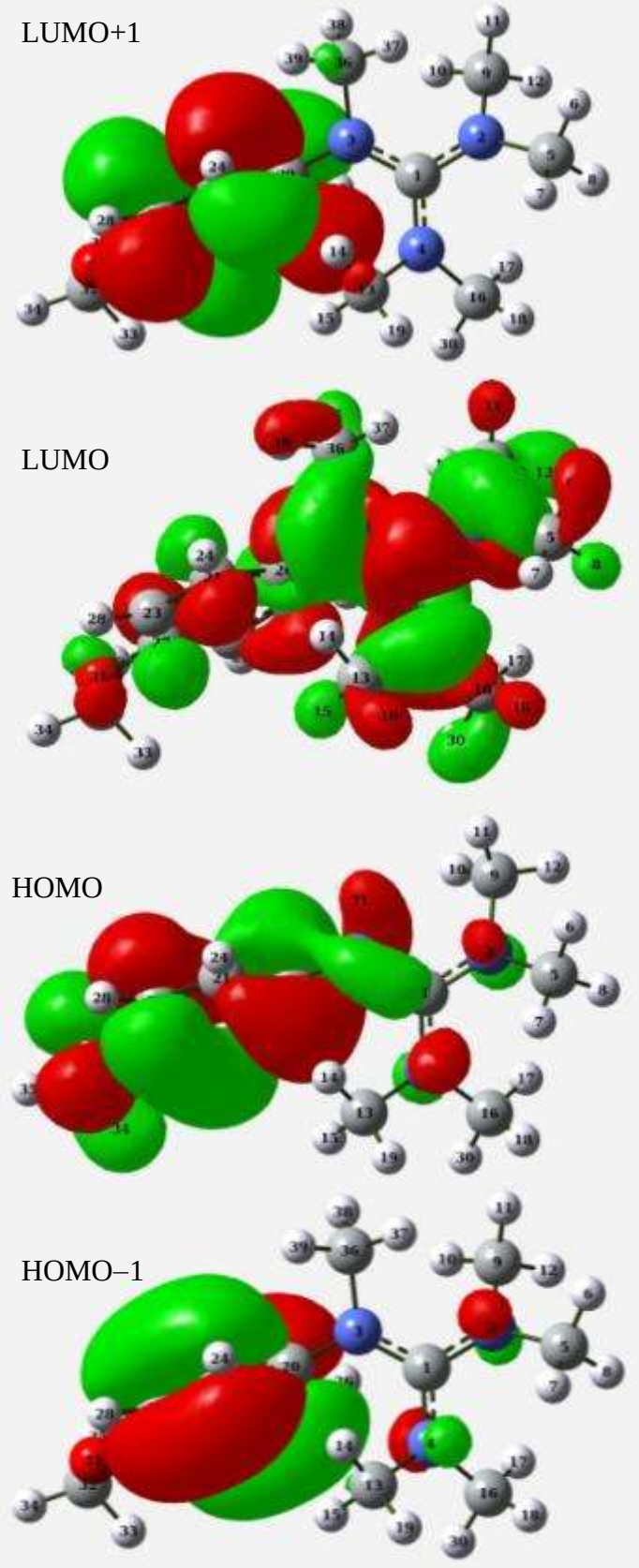


Abbildung B3: Visualisierung der Molekülorbitale von Modellsystem **10**.

Anhang C: NMR und Rotationsbarrieren

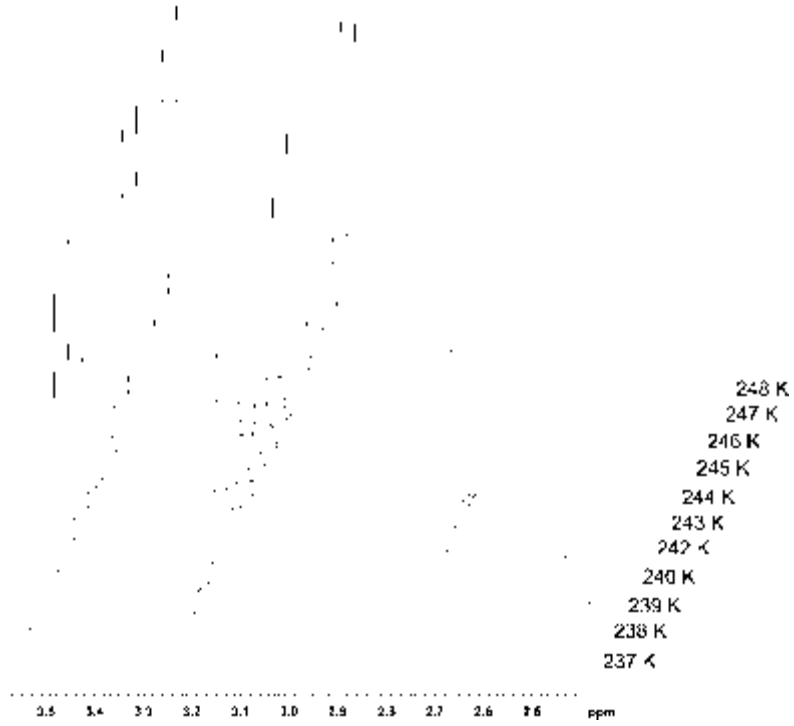
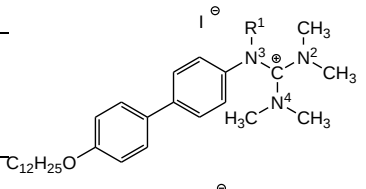


Abbildung C1: Ausschnitt aus dem temperaturabhängigen ^{1}H-NMR-Spektrum für **1b-I** in 1K Abständen(500 MHz, CD_2Cl_2, 2.4 – 3.6 ppm).

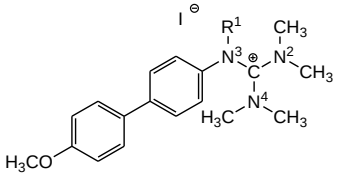
Tabelle C1: GIAO-berechnete ^{1}H-NMR-chemischen Verschiebungen der einzelnen H-Atome für untersuchten Modelle und Kristallstrukturen [ppm].

	1b-I	**5.1**		**5.1-I**		**2a-I**	**6.1**		**6.1-I**	
	X-ray	B3LYP	B97D	B3LYP	B97D	**X-ray**	B3LYP	B97D	B3LYP	B97D
H^{10}	2.87	3.35	3.34	3.07	3.15	3.18	3.15	3.13	2.89	2.90
H^{11}	5.20	3.16	3.11	5.06	4.67	4.84	3.15	3.13	5.63	5.31
H^{12}	2.09	3.04	3.02	2.63	2.57	2.79	3.05	2.99	2.65	2.61
2_S-CH_3	3.38	3.19	3.16	3.58	3.47	3.61	3.12	3.08	3.72	3.61
H^{6}	2.57	2.92	2.91	3.31	3.82	3.55	2.98	2.99	6.06	6.04
H^{7}	4.06	3.06	3.11	2.94	2.80	2.99	3.05	3.13	2.65	2.76
H^{8}	2.70	3.16	3.11	3.07	2.94	3.18	3.15	3.13	2.78	2.76
2_A-CH_3	3.11	3.05	3.04	3.10	3.19	3.24	3.06	3.08	3.83	3.85
H^{17}	3.97	3.16	3.11	3.07	3.02	3.18	2.98	2.99	3.01	3.05
H^{18}	2.70	3.16	3.11	3.18	3.15	3.18	3.05	2.99	3.01	2.98
H^{30}	2.57	2.83	2.80	2.84	2.80	2.60	2.59	2.50	2.52	2.42
4_A-CH_3	3.08	3.05	3.01	3.03	2.99	2.99	2.87	2.83	2.85	2.81
H^{14}	3.20	2.75	2.36	2.51	2.49	2.99	2.82	2.65	2.78	2.61
H^{15}	2.03	2.34	2.65	2.63	2.49	2.01	1.86	1.61	1.82	1.62
H^{19}	2.57	2.68	2.60	2.74	2.70	2.66	2.59	2.50	2.52	2.42
4_S-CH_3	2.60	2.59	2.53	2.63	2.56	2.55	2.42	2.25	2.37	2.21

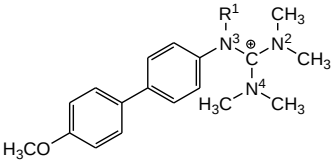
	7.1	**4a-I**	**8.1**		**8.1-I**	
	B3LYP	**X-ray**	B3LYP	B97D	B3LYP	B97D
H^{10}	3.13	3.36	3.13	3.07	2.85	2.87
H^{11}	3.13	2.93	3.13	3.07	2.85	2.87
H^{12}	3.13	3.75	3.13	3.07	5.72	5.37
2_S-CH_3	3.13	3.35	3.13	3.07	3.81	3.71
H^{6}	2.96	2.75	2.85	2.84	2.69	2.62
H^{7}	3.03	2.93	3.01	3.07	2.96	2.97
H^{8}	3.13	3.36	3.13	3.07	3.98	4.22
2_A-CH_3	3.04	3.01	3.00	2.99	3.21	3.27
H^{17}	3.03	5.34	3.01	3.07	7.16	7.36
H^{18}	3.13	3.07	3.13	3.07	3.01	2.97
H^{30}	2.61	2.42	2.62	2.54	2.14	2.03
4_A-CH_3	2.92	3.61	2.92	2.89	4.10	4.12
H^{14}	2.81	2.93	2.85	2.64	3.12	2.97
H^{15}	1.82	2.01	1.88	1.73	2.03	1.86
H^{19}	2.61	2.53	2.62	2.54	2.64	2.54
4_S-CH_3	2.41	2.49	2.45	2.30	2.60	2.46



1b-I R^1 = H
2b-I R^1 = Me
3b-I R^1 = Et
4b-I R^1 = *n*-Pr



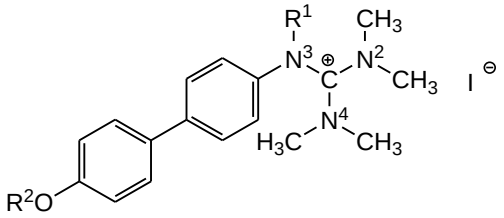
5.1-I R^1 = H
6.1-I R^1 = Me
7.1-I R^1 = Et
8.1-I R^1 = *n*-Pr



5.1 R^1 = H
6.1 R^1 = Me
7.1 R^1 = Et
8.1 R^1 = *n*-Pr

Tabelle C2: Abstand der einzelnen H-Atome zum Iodid-Anion [Å].

		1b-I	**5.1-I**		**2a-I**	**6.1-I**		**4a-I**	**8.1-I**	
		X-ray	B3LYP	B97D	**X-ray**	B3LYP	B97D	**X-ray**	B3LYP	B97D
2_S-CH_3	H^{10}	4,4	4,2	4,2	4,7	4,5	4,5	4,2	3,9	3,8
	H^{11}	3,0	2,9	3,0	3,2	2,9	2,9	5,0	4,6	4,6
	H^{12}	4,5	4,7	4,7	4,4	4,5	4,5	3,5	2,8	2,8
2_A-CH_3	H^{6}	5,6	3,7	3,2	3,7	2,8	2,8	5,3	4,8	4,7
	H^{7}	6,2	5,2	4,9	5,1	4,1	4,0	5,1	4,8	4,7
	H^{8}	5,2	4,7	4,4	5,2	4,5	4,6	4,0	3,3	3,2
4_A-CH_3	H^{17}	6,9	6,5	6,1	7,0	6,2	6,1	3,0	2,7	2,6
	H^{18}	7,0	6,3	6,0	7,4	6,4	6,3	4,5	4,4	4,4
	H^{30}	7,5	7,0	6,8	8,3	7,3	7,1	4,0	4,1	4,0
4_S-CH_3	H^{14}	5,7	6,1	5,8	7,4	5,5	5,2	6,3	6,3	6,2
	H^{15}	6,9	5,9	5,5	8,4	6,9	6,7	5,7	5,6	5,5
	H^{19}	5,7	4,6	4,2	8,0	6,3	6,1	6,4	6,2	6,1



	R^1	R^2
1b-I	H	$C_{12}H_{25}$
2a-I	Me	$C_{10}H_{21}$
4a-I	*n*-Pr	$C_{10}H_{21}$
5.1-I	H	CH_3
6.1-I	Me	CH_3
7.1-I	Et	CH_3
8.1-I	*n*-Pr	CH_3

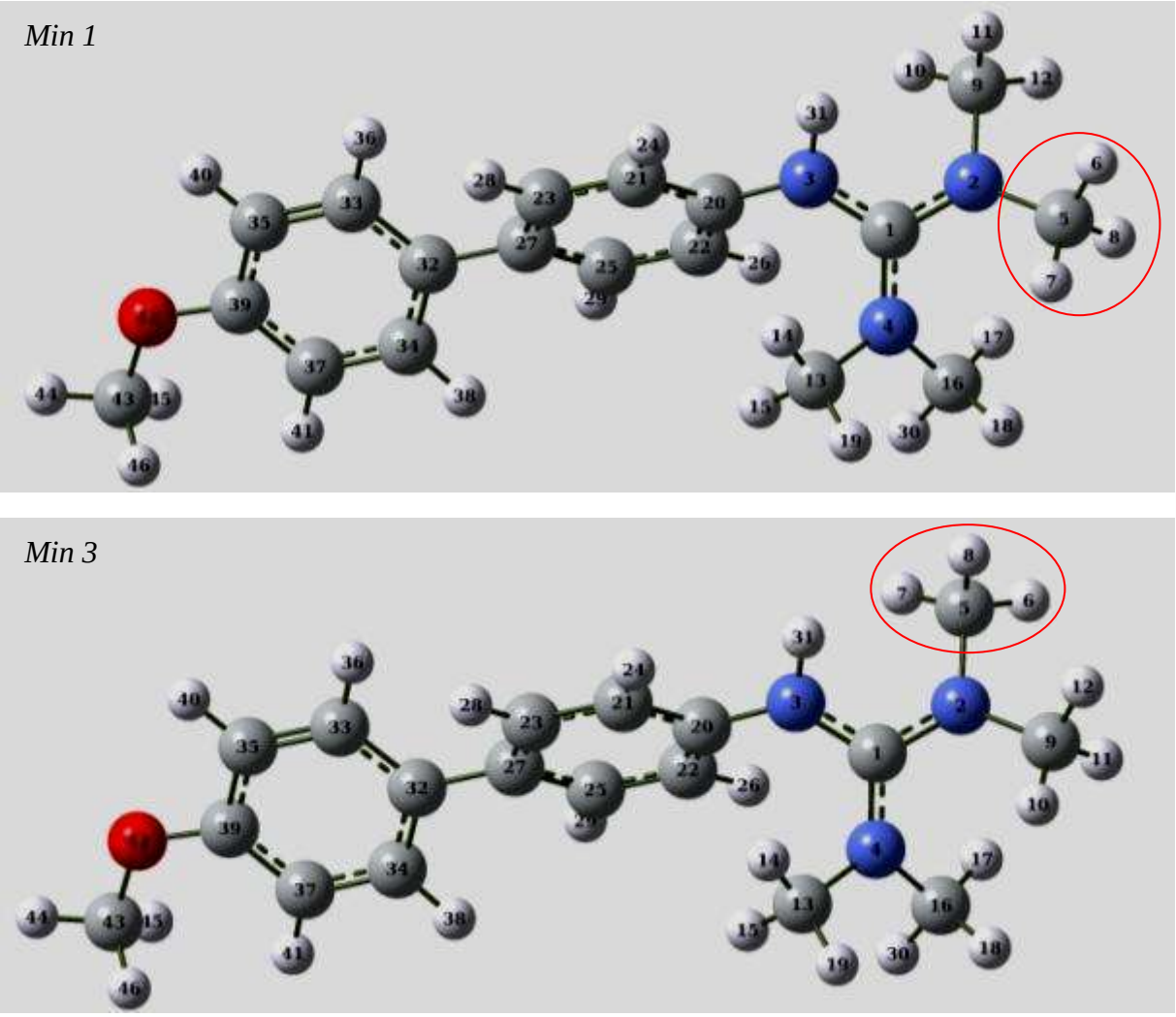


Abbildung C2: Minima *Min 1* und *Min 3* für **Rotation 2** für das N^3-H-substituiertes Modellsystem **5.1**.

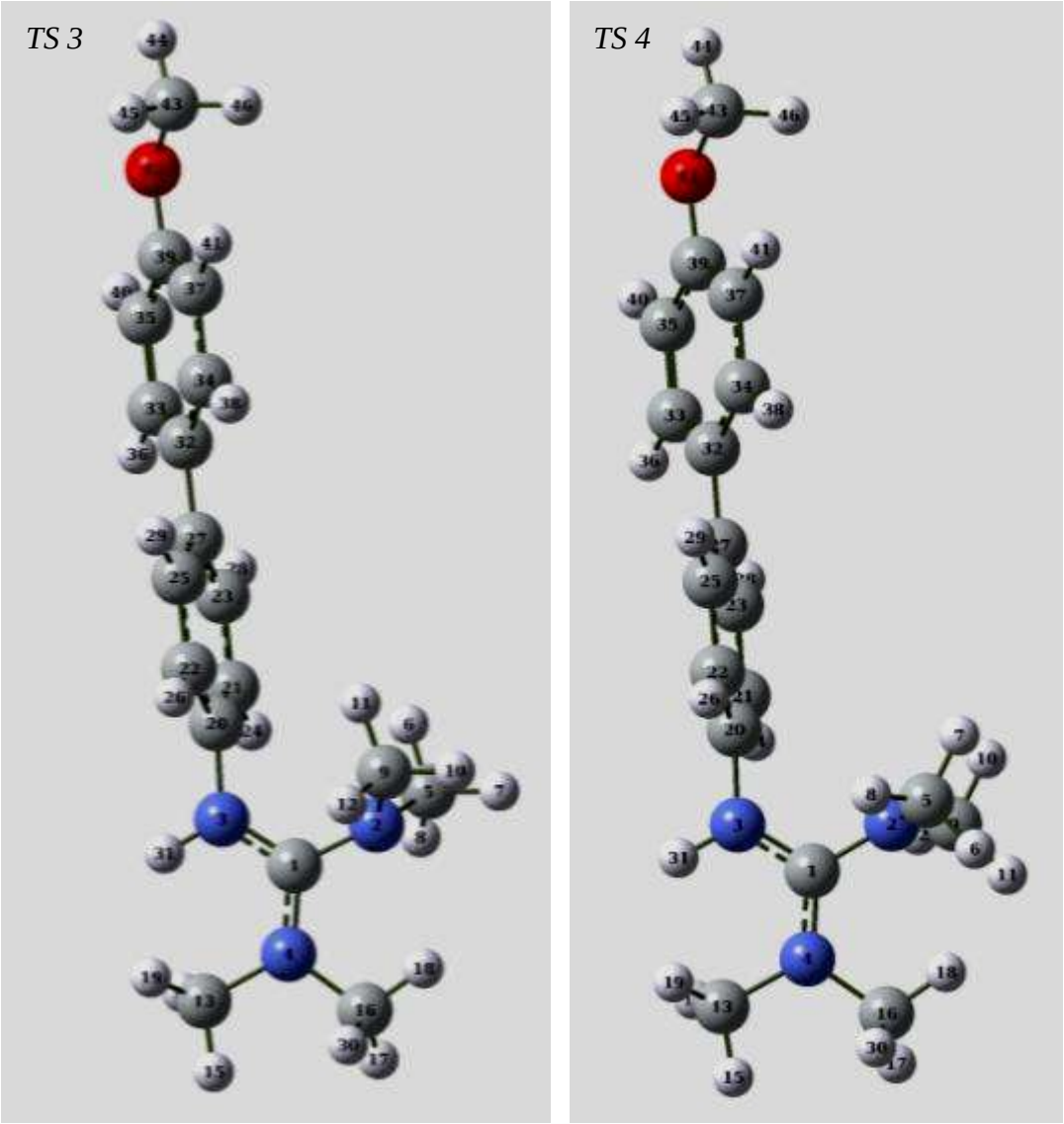
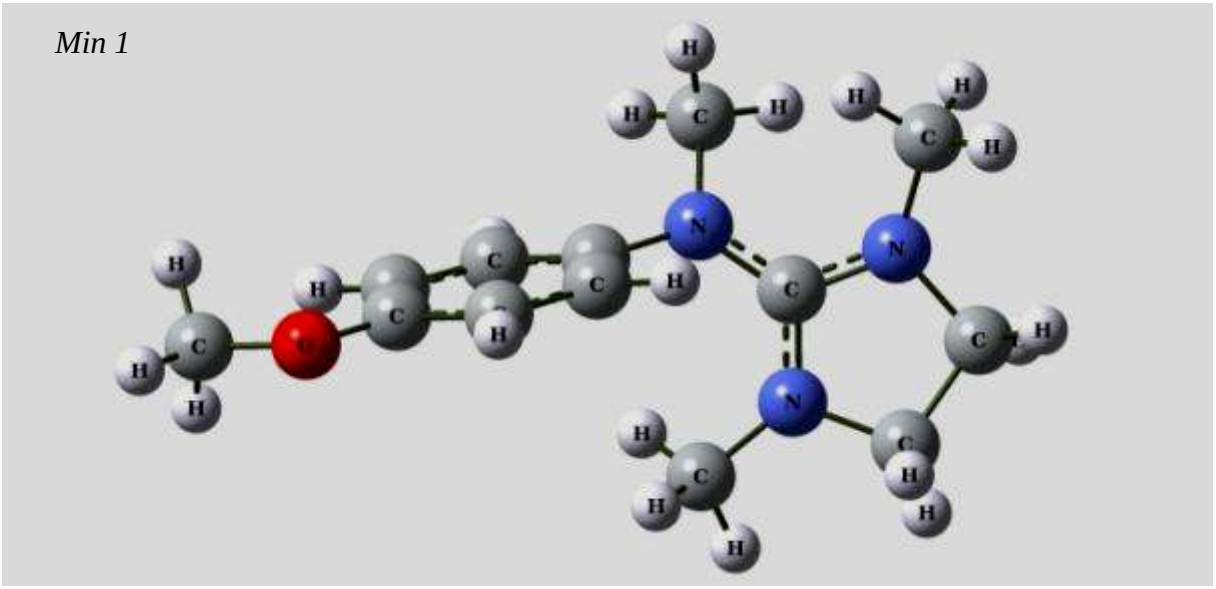


Abbildung C3: Übergangszustände *TS 3* und *TS 4* für **Rotation 2** für das N^3-H-substituiertes Modellsystem **5.1**.

Min 1



Min 2

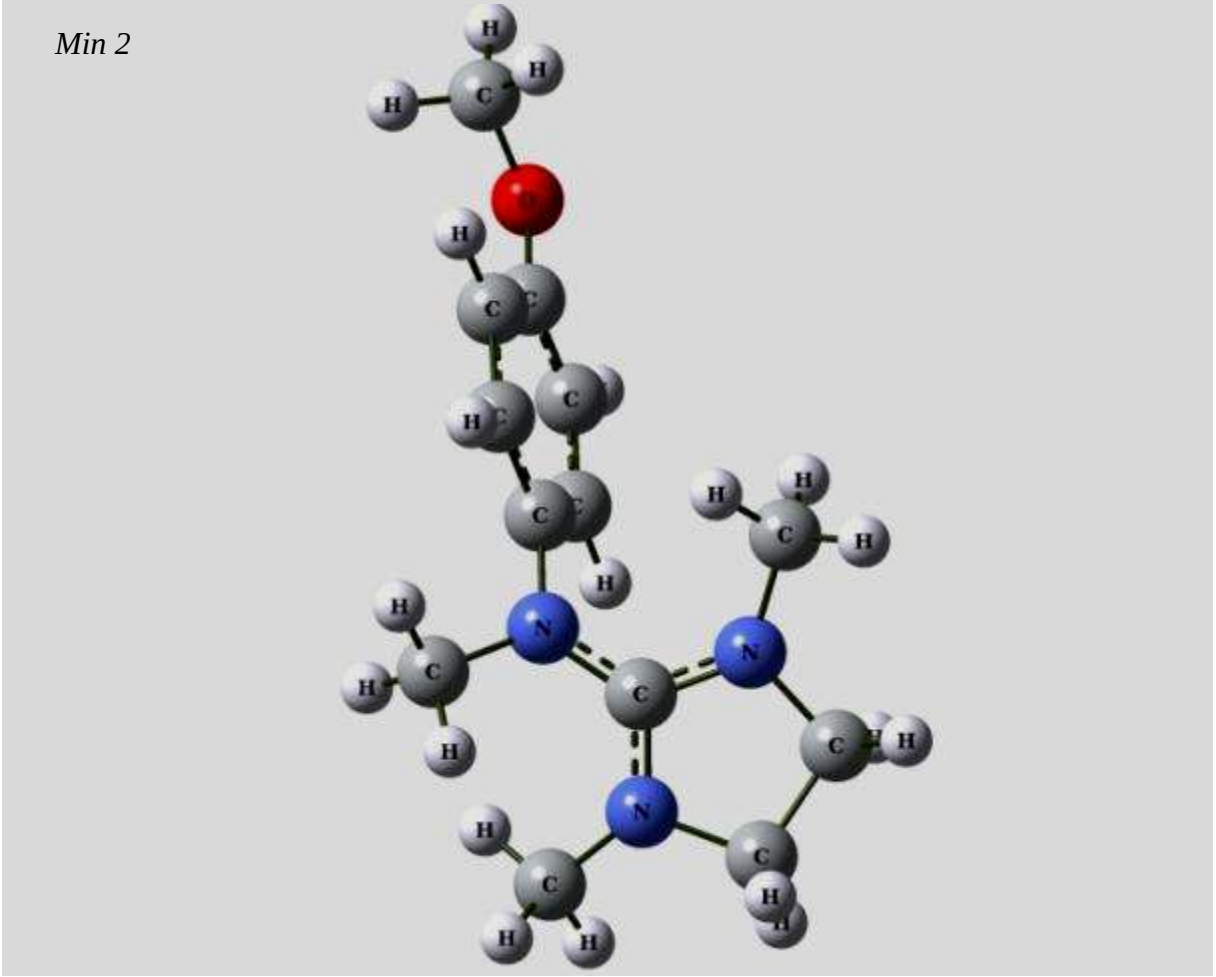


Abbildung C4: Minima *Min 1* und *Min 2* für **Rotation 3** für das Imidazolidinium-Kation **17**.

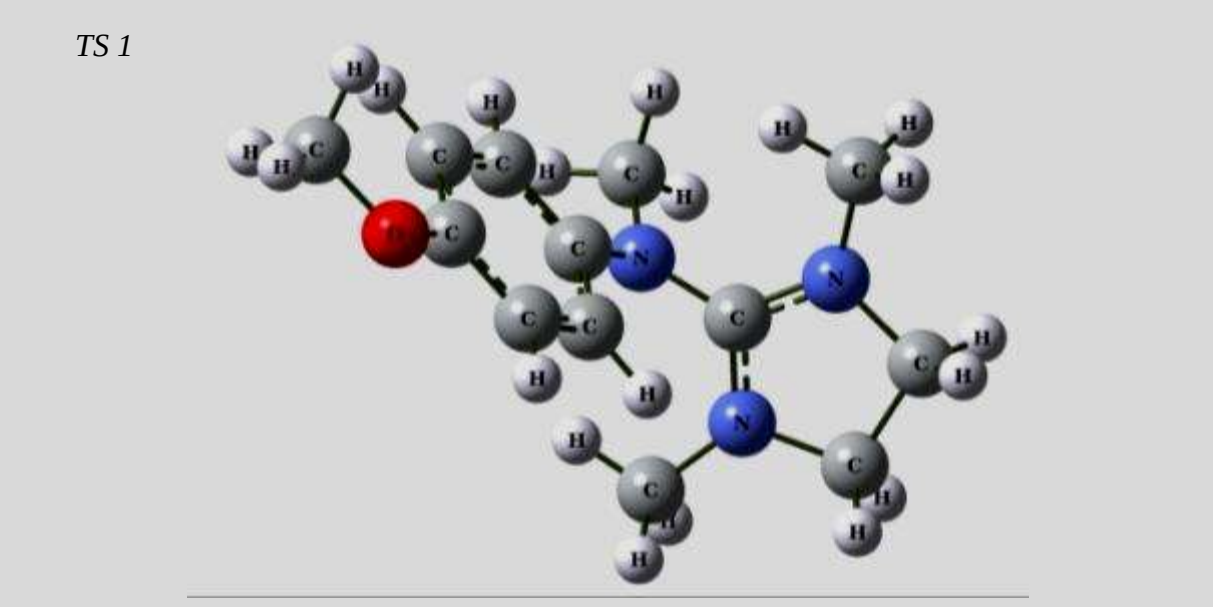


Abbildung C5: Übergangszustand *TS 1* für **Rotation 3** für das Imidazolidinium-Kation **17**.

8 Literaturverzeichnis

[1] W. Kantlehner, R. Kreß, U. Jäger, O. Scherr, *Horizonte 31* **2007**, 35.

[2] P. Wasserscheid, W. Keim, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3926.

[3] P. Wasserscheid, T. Welton, *Ionic Liquids in Synthesis* **2008**, Wiley–VCH.

[4] W. Sundermeyer, *Angew. Chem.* **1965**, *77*, 241.

[5] W. Sundermeyer, *Chemie in unserer Zeit* **1967**, *1*, 150.

[6] R. D. Rogers, K. R. Seddon, *Science* **2003**, *302*, 792.

[7] G. Laus, G. Bentivoglio, H. Schottenberger, V. Kahlenberg, H. Kopacka, T. Röder, H. Sixta, *Lenzinger Berichte* **2005**, *84*, 71.

[8] J. S. Wilkes, *Green Chem.* **2002**, *4*, 73.

[9] W. Ramsay, *Phil. Mag.* **1876**, *2*, 269.

[10] P. Murrill, *J. Am. Chem. Soc.* **1899**, *21*, 828.

[11] C. Friedel, J. M. Crafts, *J. Prakt. Chem.* **1877**, *16*, 233.

[12] H. O. Jones, *J. Chem. Soc. Trans.* **1903**, *83*, 1400.

[13] H. O. Jones, *J. Chem. Soc. Trans.* **1904**, *85*, 223.

[14] E. Wedekind, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1899**, *32*, 517.

[15] E. Wedekind, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1903**, *36*, 3791.

[16] A. W. Harvey, *J. Chem. Soc. Trans.* **1904**, *85*, 412.

[17] R. W. Everatt, *J. Chem. Soc. Trans.* **1908**, *93*, 1225.

[18] P. Walden, *Bull. Acad. Imper. Sci. (St. Petersburg)* **1914**, *1800*, 405.

[19] F. H. Hurley, Jr. Wier, *J. Electrochem. Soc.* **1951**, *98*, 207.

[20] C. G. Swain, A. Ohno, D.K. Roe, R. Brown, T. Maugh, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 2648.

[21] T. B. Scheffler, C. L. Hussey, K. R. Seddon, C. M. Kear, P. D. Armitage, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 2099.

[22] J. A. Boon, J. A. Levisky, J. L. Pflug, J. S. Wilkes, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 480.

[23] Y. Chauvin, B. Gilbert, I. Guibard, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 1715.

[24] J. S. Wilkes, M. J. Zaworotko, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 965.

[25] J. H. Davis, Jr., *Chem. Lett.* **2004**, *33*, 1072.

[26] T. J. S. Schubert, *Nachrichten aus der Chemie* **2005**, *53*, 1222.

[27] Z. Guo, B.-M. Lue, K. Thomasen, A. S. Meyer, X. Xu, *Green Chem.* **2007**, *9*, 1362.

[28] M. Gnahm, C. Berger, M. Arkhipova, H. Kunkel, T. Pajkossy, G. Maas, D. M. Kolb, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 10647.

[29] V. V. Singh, A. K. Nigam, A. Batra, M. Boopathi, B. Singh, R. Vijayaraghavan, *International Journal of Electrochemistry* **2012**, *2012*, 1.

[30] F. Endres, D. MacFarlane, A. Abbott, *Electrodeposition from Ionic Liquids* **2008**, Wiley–VCH Verlag GmbH.

[31] H. Ohno, *Electrochemical Aspects of Ionic Liquids* **2008**, John Wiley & Sons, Inc.

[32] S. Zein El Abedin, K. S. Ryder, O Höfft, H. K. Farag, *International Journal of Electrochemistry* **2012**, *2012*, 1.

[33] B. O'Regan, M. Grätzel, *Nature* **1991**, *353*, 737.

[34] H. Zhao, S. Xia, P. Ma, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2005**, *80*, 1089.

[35] C. A. Angell, Y. Ansari, Z. Zhao, *Faraday Discuss.* **2012**, *154*, 9.

[36] P. Dominguez de Maria, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 7066.

[37] M. Krossing, J. M. Slattery, C. Daguenet, P. J. Dyson, A. Oleinikova, H. Weingärtner, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13427.

[38] A. Bagno, F. D´Amico, G. Saielli, *J. Phys. Chem. B.* **2006**, *110*, 23004.

[39] A. Bagno, F. D'Amico, G. Saielli, *ChemPhysChem* **2007**, *8 (6)*, 873.

[40] A. Bagno, G. Saielli, *Theor. Chem. Acc.* **2007**, *117*, 603.

[41] J. C. Freudenberger, *Dissertation*, **2003**, Universität Ulm.

[42] J. M. Slattery, C. Daguenet, P. J. Dyson, P. J. Schubert, I. Krossing, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 5480.

[43] E. I. Izgorodina, M. Forsyth, D. R. MacFarlane, *Aust. J. Chem.* **2007**, *60*, 15.

[44] M. Butschies, S. Sauer, E. Kessler, H.-U. Siehl, B. Claasen, P. Fischer, W. Frey, S. Laschat, *ChemPhysChem* **2010**, *11*, 3752.

[45] K. Drandarov, I. Tritiris, O. Wassiljew, H-.U. Siehl, W. Kantlehner, *Chemistry* **2012**, *18 (23)*, 7224.

[46] K. Dong, S. Zhang, D. Wang, X. Yao, *J. Phys. Chem. A.* **2006**, *110*, 9775.

[47] X. Liu, S. Zhang, G. Zhou, G. Wu, X. Yuan, X. Yao, *J. Phys. Chem.* **2006**, *110*, 12062.

[48] O. Wassiljew, *Diplomarbeit*, **2011**, Universität Ulm.

[49] E. Kessler, *Diplomarbeit*, **2009**, Universität Ulm.

[50] S. T. Handy, *Ionic Liquids - Classes and Properties* **2011**, InTech, Chapter 5, 6.

[51] H. Kunkel, G. Maas, *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 3746.

[52] P. Wang, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, W. Kantlehner, J. Mezger, E. V. Stoyanov, O. Scherr, *Appl. Phys. A* **2004**, *79*, 73.

[53] H. Stegemeyer, *Lyotrope Flüssigkristalle: Grundlagen, Entwicklung, Anwendung*, **1999**, Horst Stegemeyer, Hrsg.

[54] L. Bergmann, C. Schäfer, *Gase, Nanosysteme, Flüssigkeiten*, **2006**, Walter de Gruyter, Berlin.

[55] G. Heppke, C. Bahr, *Lehrbuch der Experimentalphysik*, **1992**, Walter de Gruyter, Berlin, New York.

[56] S. Sauer, N. Steinke, A. Baro, S. Laschat, F. Giesselmann, W. Kantlehner, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 1909.

[57] S. Sauer, S. Saliba, S. Tussetschläger, A. Baro, W. Frey, F. Giesselmann, S. Laschat, W. Kantlehner, *Liq. Cryst.* **2009**, *36*, 275.

[58] M. Butschies, *Diplomarbeit*, **2009**, Universität Stuttgart.

[59] M. Butschies, M. N. Neidhardt, M. Mansueto, S. Laschat, S. Tussetschläger, *Beilstein J. Org. Chem.* **2013**, *9*, 1093.

[60] C. Tschierske, G. Pelzl, S. Diele, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 6340.

[61] G. W. H. Höhne, W. F. Hemminger, H. J. Flammersheim, *Differential scanning calorimetry, 2. Aufl.*, **2003**, Springer, Berlin.

[62] W. F. Hemminger, H. K. Cammenga, *Methoden der thermischen Analyse*, **1989**, Springer-Verlag, Berlin.

[63] J. B. Foresman, Æ. Frisch, *Exploring Chemistry With Electronic Structure Methods*, **1996**, Gaussian, Inc. Pittsburg, PA.

[64] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* **1964**, *136*, B864.

[65] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev.* **1965**, *140*, A1133.

[66] R. G. Parr, W. Yang, *Density-functional theory of atoms and molecules*, **1989**, Oxford Univ. Press.

[67] Ed. D. R. Salahub, M. C. Zerner, *The Challenge of d and f Electrons*, **1989**, ACS, Washington.

[68] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098.

[69] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785.

[70] B. Miehlich, A. Savin, H. Stoll, H. Preuss, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *157*, 200.

[71] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.

[72] X. Xu and W. A. Goddard III, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2004**, *101*, 2673.

[73] S. Grimme, *J. Comp. Chem.* **2006**, *27*, 1787.

[74] S. Grimme, *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 034108.

[75] M. Head-Gordon, J. A. Pople, and M. J. Frisch, *Chem. Phys. Lett.* **1988**, *153*, 503.

[76] S. Saebø and J. Almlöf, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *154*, 83.

[77] M. J. Frisch, M. Head-Gordon, and J. A. Pople, *Chem. Phys. Lett.* **1990**, *166*, 275.

[78] M. J. Frisch, M. Head-Gordon, and J. A. Pople, *Chem. Phys. Lett.* **1990**, *166*, 281.

[79] M. Head-Gordon and T. Head-Gordon, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *220*, 21.

[80] R. Ditchfield, W. J. Hehre, and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1971**, *54*, 724.

[81] W. J. Hehre, R. Ditchfield, and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 2257.

[82] P. C. Hariharan and J. A. Pople, *Theor. Chem. Acc.* **1973**, *28*, 213.

[83] P. C. Hariharan and J. A. Pople, *Mol. Phys.* **1974**, *27*, 209.

[84] M.S. Gordon, *Chem. Phys. Lett.* **1980**, *76*, 163.

[85] M. M. Francl, W. J. Pietro, W. J. Hehre, J. S. Binkley, D. J. DeFrees, J. A. Pople, and M. S. Gordon, *J. Chem. Phys.* **1982**, *77*, 3654.

[86] R. C. Binning Jr. and L. A. Curtiss, *J. Comp. Chem.* **1990**, *11*, 1206.

[87] J.-P. Blaudeau, M. P. McGrath, L. A. Curtiss, and L. Radom, *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 5016.

[88] V. A. Rassolov, J. A. Pople, M. A. Ratner, and T. L. Windus, *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 1223.

[89] V. A. Rassolov, M. A. Ratner, J. A. Pople, P. C. Redfern, and L. A. Curtiss, *J. Comp. Chem.* **2001**, *22*, 976.

[90] R. E. Easton, D. J. Giesen, A. Welch, C. J. Cramer, and D. G. Truhlar, *Theor. Chem. Acc.* **1996**, *93*, 281.

[91] *Æ.* Frisch, M. J. Frisch, F. R. Clemente, G. W. Trucks, *Gaussian 09 User´s Reference,* **2009**, Gaussian, Inc.

[92] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, 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, C. Gonzalez, and J. A. Pople, *Gaussian 09, Revision C.01,* **2009**, Gaussian, Inc., Wallingford CT.

[93] http://www.ccdc.cam.ac.uk/products/mercury/, *Mercury 3.0*, **2011**, CCDC.

[94] F. Weinhold, C.R. Landis, *CERP* **2001**, *2*, 91.

[95] E. D. Glendening, J, K. Badenhoop, A. E. Reed, J. E. Carpenter, J. A. Bohmann, C. M. Morales, and F. Weinhold, *NBO 5.0,* **2001**, Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison.

[96] K. B. Wiberg, *Tetrahedron* **1968**, *24*, 1083.

[97] A. E. Reed, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 1736.

[98] M. L. Martin, J.-J. Delpuech, G. J. Martin, *Practical NMR Spectroscopy* **1980**, Heyden & Son Ltd.

[99] J. Sandström, *Dynamic NMR Spectroscopy* **1982**, Academic Press.

[100] H. Günter, *NMR Spektroskopie* **1992**, Georg Thieme Verlag Stuttgart – Neu York.

[101] H. Kessler, *Angew. Chem.* **1970**, *82*, 237.

[102] G. Young, *Computational Chemistry*, **2001**, Wiley–Interscience.

[103] C. J. Cramer, *Essentials of Computational Chemistry*, **2002**, John Wiley & Sons, LTD.

[104] K. Wolinski, J. F. Hinton, P. Pulay, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8251.

[105] R. Ditchfield, *Mol. Phys.* **1974**, *27*, 789.

[106] R. Ditchfield, *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 5688.

[107] F. A. Hamprecht, A. Cohen, D. J. Tozer, and N. C. Handy, *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 6264.

[108] A. D. Boese, N. L. Doltsinis, N. C. Handy, and M. Sprik, *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 1670.

[109] A. D. Boese and N. C. Handy, *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 5497.

[110] A. Kostenko, B. Müller, F.-P. Kaufmann, Y. Apeloig, H.-U. Siehl, *Eur. J. Org. Chem.* **2012**, 1730.

[111] E. Jose, *Diplomarbeit*, **2012**, Universität Ulm.

[112] A. D. McLean and G. S. Chandler, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 5639.

[113] K. Raghavachari, J. S. Binkley, R. Seeger, and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 650.

[114] T. Clark, J. Chandrasekhar, G. W. Spitznagel, and P. v. R. Schleyer, *J. Comp. Chem.* **1983**, *4*, 294.

[115] M. J. Frisch, J. A. Pople, and J. S. Binkley, *J. Chem. Phys.* **1984**, *80*, 3265.

[116] A. Schaefer, H. Horn, and R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571.

[117] A. Schaefer, C. Huber, and R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 5829.

[118] T. H. Dunning Jr., *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 1007.

[119] R. A. Kendall, T. H. Dunning Jr., and R. J. Harrison, *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 6796.

[120] D. E. Woon and T. H. Dunning Jr., *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1358.

[121] K. A. Peterson, D. E. Woon, and T. H. Dunning Jr., *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 7410.

[122] A. K. Wilson, T. van Mourik, and T. H. Dunning Jr., *J. Mol. Struct.* **1996**, *388*, 339.

[123] D. G. Fedorov, K. Kitaura, H. Li, J. H. Jensen, M. S. Gordon, *J. Comp. Chem.* **2006**, *27*, 976.

[124] M. Chiba, D. G Fedorov, K. Kitaura, *J. Comp. Chem.* **2008**, *29*, 2667.

[125] M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, V. Barone, *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 43.

[126] M. Cossi, V. Barone, B. Mennucci, J. Tomasi, *Chemical Physics Letters* **1998**, *286*, 253.

[127] G. A. Webb, *Nuclear Magnetic Resonance* **1999**, The Royal Society of Chemistry, 45.

[128] F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry,* **2008**, John Wiley & Sons, Chichester, UK.

[129] H. B. Schlegel, *J. Comp. Chem.* **1982**, *3*, 214.

[130] H. B. Schlegel, *Modern electronic structure theory* **1995**, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., Chapter 8.

[131] K. Peter, C. Vollhard, N. E. Schore, *Organische Chemie*, **2011**, Wiley VCH Verlag GmbH, 92.

[132] http://www.cup.uni-muenchen.de/ch/compchem/pop/orb_output.html,

[133] W. J. Hehre, R. F. Stewart, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1969**, *51*, 2657.

Lebenslauf

aus datenschutzrechtlichen Gründen entfernt

aus datenschutzrechtlichen Gründen entfernt

Wissenschaftliche Publikationen und Präsentationen

"Rotational Barriers of Guanidinium-Based Ionic Liquids: Experiment and Quantum Chemical Calculations", MOLMOD, **2011**, Posterpräsentation

„Influence of N-Alkyl Substituents and Counterions on the Structural and Mesomorphic Properties of Guanidinium Salts: Experiment and Quantum Chemical Calculations",
M. Butschies, Dr. S. Sauer, E. Kessler, Prof. Dr. H.-U. Siehl, Dr. B. Claasen, Dr. P. Fischer, Dr. W. Frey, Prof. Dr. S. Laschat, ChemPhysChem **2010**, *11*, 3752–3765

"Modelling Rotational Barriers of Guanidinium Salt-Based Ionic Liquids", Summer school – Leipzig (Castle Oppurg), **2010**, Posterpräsentation

„Berechnung der Ladungsverteilung in Guanidinium-basierten Ionischen Flüssigkeiten", BMBF Treffen, **2009**, Vortrag

„Berechnung von 13C-NMR chemischen Verschiebungen Guanidinium-basierter Ionischer Flüssigkeiten", BMBF Treffen, **2008**, Vortrag

Danksagung

aus datenschutzrechtlichen Gründen entfernt

Erklärung

Ich versichere hiermit, dass ich die Arbeit selbständig angefertigt habe und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt sowie die wörtlich oder inhaltlich übernommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

_____

Elena Kessler